



HAL
open science

Synthèse inothermale de réseaux hybrides multiferroïques

Pierre Farger

► **To cite this version:**

Pierre Farger. Synthèse inothermale de réseaux hybrides multiferroïques. Matériaux. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAE029 . tel-01469245

HAL Id: tel-01469245

<https://theses.hal.science/tel-01469245>

Submitted on 16 Feb 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.

THÈSE

Présentée par

Pierre FARGER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Spécialité : Chimie des Matériaux et Polymères

**Synthèse ionothermale de réseaux hybrides
multiferroïques**

Soutenue le 20 octobre 2016

THÈSE dirigée par :

M RABU Pierre

Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

M LUNEAU Dominique

Professeur, LMI, Lyon

M GARCIA Yann

Professeur, IMCN, Louvain-La-Neuve

EXAMINATEURS :

M PEREZ Olivier

Directeur de recherche, CRISMAT, Caen

M SERRE Christian

Directeur de recherche, ILV, Versailles

M BAUDRON Stéphane

Chargé de recherche, CMC, Strasbourg

MEMBRE INVITE :

Mme DELAHAYE Emilie

Chargée de recherche, IPCMS, Strasbourg

REMERCIEMENTS

Je tiens ici à exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit.

Tout d'abord je tiens à remercier Stefan Haacke et Carlo Massobrio pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg ainsi que Geneviève Pourroy et Pierre Rabu pour leur accueil au sein du Département des Chimie des Matériaux Inorganiques.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse, Pierre Rabu, ainsi qu'à mon encadrante, Emilie Delahaye. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé pendant ces trois années, pour toutes les connaissances et l'aide que vous m'avez apporté. Merci Pierre d'avoir pris le temps de m'initier au magnétisme et d'avoir suggéré l'idée de travailler avec des lanthanides.

Merci beaucoup Emilie pour m'avoir emmené avec toi dans cette folle aventure qu'est la cristallographie, je suis impatient de connaître la suite. J'espère simplement que tu auras plus de chance avec les hôtels...

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres de mon jury qui ont accepté de juger ce travail. Christian Serre qui a accepté de présider le jury, Dominique Luneau et Yann Garcia qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Olivier Pérez et Stéphane Baudron qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Merci à Guillaume Rogez pour les mesures magnétiques, les discussions lors des réunions de groupe et surtout pour le rugby.

Merci enfin à l'ensemble des personnes qui ont permis à ce travail d'avancer. Au sein de l'institut, je remercie Didier Burger pour les ATD/ATG, Honorat Dorkenoo et Grégory Taupier pour toutes les mesures de GSH, Benoit Heinrich pour les analyses calorimétriques, Mathieu Gallart pour les mesures de luminescence, Driss Ihiwakrim pour la préparation d'échantillon pour des mesures de ferroélectricité, Salia Chérifi pour les mesures de ferroélectricité. Je remercie Emilie Couzigné pour m'avoir formé à la RMN, Laurent Douce

pour la formation microonde et Marie-Noëlle Laloz qui a travaillé sur le développement de composés imidazolium.

Cédric tu as toute ma gratitude pour les images MEB qu'elles soient belles ou non, j'aurai au moins traversé le tableau périodique grâce à toi.

Un remerciement particulier pour Sylvie Maingé. Ton efficacité, ta disponibilité m'auront permis de partir en congrès l'esprit tranquille.

Ce travail est aussi le fruit de nombreuse collaboration externe à l'IPCMS, en particulier Régis Guillot et Michel François qui auront résolus les premières structures. Merci Michel de m'avoir fait découvrir et de m'avoir initié à la résolution structurale sur poudre.

Merci à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail, Nathalie Parizel pour les mesures de RPE, Fabrice Leroux pour la RMN à l'état solide, Thierry Dintzer et Jean-louis Paillaud pour la diffraction en température, Matthieu Chessé pour les mesures de pouvoir rotatoire, Joao Rocha pour les études de luminescence en température et Jean-Michel Rueff pour les études DSC.

Pour terminer il me reste à remercier Yanhui qui a partagé le labo avec moi pendant quelque temps avant que Quentin n'arrive. Ça aura été un plaisir de travailler avec vous deux, merci pour votre bonne humeur. A Mathias, ma flaque préférée, tu m'auras fait courir... un peu.

Une pensée pour tous mes camarades thésards et l'ensemble des membres du DCMI, grâce à vous j'ai passé trois belles années.

Je remercie du fond du cœur ceux qui ont toujours été là pour moi : mes parents qui m'ont toujours soutenu, mes frères qui m'ont encouragé à leur façon et mes grand-mères qui ont toujours été présentes. Merci à toi, Andra, pour ta présence et ton soutien.

SOMMAIRE

Liste des abréviations	vi
Introduction	1
I. Bibliographie	4
I.1. La synthèse de réseaux hybrides	5
I.1.1. Influence de la température sur la synthèse de réseaux hybrides	6
I.1.2. Effet du solvant utilisé pour la synthèse solvothermale	8
I.1.3. Effet du pH pour la synthèse solvothermale	11
I.1.4. Effet du précurseur métallique sur la synthèse de réseaux hybrides	13
I.2. Le magnétisme dans les réseaux hybrides	15
I.2.1. Effet du ligand sur les propriétés magnétiques	15
I.2.2. Influence du solvant sur les propriétés magnétiques	17
I.2.3. Effet « spin crossover »	19
I.2.4. Synthèse ionothermale et propriétés magnétiques	20
I.3. La ferroélectricité et les réseaux hybrides	22
I.3.1. Définition	22
I.3.2. Historique de la ferroélectricité	22
I.3.3. Les premiers réseaux hybrides ferroélectriques : les réseaux formates	23
I.3.4. Synthèse ionothermale de réseaux hybrides ferroélectriques	27
I.3.5. Emploi d'un agent chiral pour l'obtention de réseaux hybrides ferroélectriques	27
I.3.6. Résolution spontanée pour l'obtention de composés ferroélectriques	29
I.4. Conclusions	30
I.5. Objectifs de la thèse	32
Références	34
II. Synthèse et caractérisation des différents ligands utilisés pour l'obtention de matériaux hybrides	39
II.1. Stratégie de synthèse des différents ligands	40
II.1.1. Synthèse de H ₂ L1Cl	40
II.1.2. Synthèse des ligands HL1, HL2 et H ₃ L3	40
II.2. Purification et caractérisation des ligands synthétisés	42
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie RMN	43
II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	49
II.2.3. Analyses élémentaires	52
II.2.4. Analyses par microscopie électronique à balayage	52
II.3. Activités optiques des ligands chiraux HL2 et H ₃ L3 : Génération de second harmonique et mesure du pouvoir rotatoire	53
II.4. Etude infrarouge des composés H ₂ L1CL, HL1 et L1K	55
II.4.1. Etude de la région 2900 – 3500 cm ⁻¹	56
II.4.2. Etude de la région 2000 – 1000 cm ⁻¹	56
II.5. Etude infrarouge des ligands HL2 et H ₃ L3	57
Conclusions	59
Références	60

III. Synthèse de réseaux de coordination à base de ligand H₂L1Cl et de sels de métaux de transition	61
III.1. Synthèse et identification des réseaux obtenus par diffraction des rayons X	64
III.1.1. Utilisation d'un mélange eau/éthanol	64
III.1.1.1. Cas des ions de métaux de transition : Ni ²⁺ et Co ²⁺	64
III.1.1.1.a. Utilisation des acétates de cobalt ou de nickel	64
III.1.1.1.b. Utilisation des nitrates de cobalt ou de nickel	68
III.1.1.2. Cas des ions de métaux de transition : Mn ²⁺ , Cu ²⁺ et Zn ²⁺	71
III.1.1.2.a. Cas des sels de manganèse et de zinc	71
III.1.1.2.b. Cas des sels de cuivre	76
III.1.2. Utilisation du DMF comme solvant	77
III.1.2.1. Cas des sels de cobalt et de zinc	77
III.1.2.2. Cas des sels de manganèse et nickel	80
III.1.2.3. Cas des sels de cuivre	82
III.2. Discussions	82
III.3. Caractérisations des réseaux de coordination obtenus avec le ligand H ₂ L1Cl	87
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	87
III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	90
III.3.2.1. Etude de la région 3500 – 2900 cm ⁻¹	92
III.3.2.2. Etude de la région 2000 – 1000 cm ⁻¹	94
III.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	96
III.3.4. Analyses thermiques	98
III.3.5. Analyses élémentaires	100
III.3.6. Microscopie électronique à balayage	101
III.3.7. Cas particulier du zinc : caractérisation par RMN ¹³ C à l'état solide	102
III.4. Etude de cas particuliers	104
III.4.1. Etude du composé à base de nickel II	104
III.4.2. Etude de diffraction en température des composés [M(L1)(H ₂ O) ₄][Cl].H ₂ O (M = Ni ²⁺ , Co ²⁺)	108
III.5. Etudes des propriétés magnétiques	113
III.6. Propriétés de luminescence du matériau à base de zinc	125
Conclusions	126
Références	128
IV. Synthèse et caractérisation de nouveaux réseaux de coordination à base des ligands chiraux HL2 et H₃L3	131
IV.1. Synthèse et caractérisation des réseaux obtenus avec le ligand HL2	131
IV.1.1. Effet du solvant	131
IV.1.2. Synthèse et caractérisation de réseaux de coordination à base de ligand HL2 et de cation Ni ²⁺ et Co ²⁺	132
IV.1.2.1. synthèse des réseaux et résolution structurale	132
IV.1.2.2. Caractérisations	137
IV.1.2.2.a. Diffraction des rayons X sur poudre	137
IV.1.2.2.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	138
IV.1.2.2.c. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	139
IV.1.2.2.d. Analyses thermiques	141

IV.1.2.2.e. Analyses élémentaires	142
IV.1.2.2.f. Microscopie électronique à balayage	143
IV.1.2.3. Propriétés magnétiques	143
IV.1.3. Synthèse et caractérisation de réseaux de coordination à base de ligand HL2 et de cation Cu ²⁺	145
IV.1.3.1. Impact de l'anion du sel métallique	145
IV.1.3.1.a. Utilisation de l'acétate de cuivre (II)	145
IV.1.3.1.b. Utilisation du nitrate de cuivre (II)	145
IV.1.3.1.c. Utilisation du chlorure de cuivre (II)	149
IV.1.3.2. Caractérisation des réseaux à base de cuivre obtenus	152
IV.1.3.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	153
IV.1.3.2.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	155
IV.1.3.2.c. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	157
IV.1.3.2.d. Analyses thermiques	158
IV.1.3.2.e. Analyses élémentaires	160
IV.1.3.2.f. Microscopie électronique à balayage	160
IV.1.3.3. Etudes des propriétés magnétiques	161
IV.4. Conclusions	163
IV.2. Synthèse de réseaux hybrides à base de ligand tétracarboxylate H ₃ L3	164
IV.2.1. Résolution structurale	166
IV.2.2. Caractérisation du réseau à base d'ion Cu ²⁺ et de ligand H ₃ L3	168
IV.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	168
IV.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	169
IV.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	170
IV.2.2.4. Analyses thermiques	171
IV.2.2.5. Analyses élémentaires	171
IV.2.2.6. Microscopie électronique à balayage	172
IV.2.3. études des propriétés magnétiques du composé Cu ₂ (L3) ₂ (H ₂ O) ₂ [Cu(H ₂ O) ₆].4H ₂ O	172
Conclusions	174
Références	176
V. Synthèse de réseaux de coordination à base de H₂L1Cl, HL2, H₃L3 et de lanthanides	177
V.1. Synthèse de réseau de coordination à base de lanthanide et de H ₂ L1Cl	177
V.1.1. Avec les sels de gadolinium, europium, dysprosium, terbium, holmium et ytterbium	177
V.1.2. Cas particuliers du samarium et du néodyme	183
V.1.3. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de H ₂ L1Cl	193
V.1.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	193
V.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	195
V.1.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	197
V.1.3.4. Analyses thermiques	200
V.1.3.5. Analyses élémentaires	203
V.1.3.6. Microscopie électronique à balayage	203
V.2. Synthèse de réseaux avec le ligand HL2 et les lanthanides	205

V.2.1. Résolution structurale	205
V.2.2. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de HL2	209
V.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	209
V.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	210
V.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	211
V.2.2.4. Analyses thermiques	212
V.2.2.5. Analyses élémentaires	213
V.2.2.6. Microscopie électronique à balayage	214
V.3. Synthèse de réseau de coordination à base de lanthanide et de H ₃ L3	215
V.3.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal	215
V.3.2. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de H ₃ L3	218
V.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	218
V.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	219
V.3.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge	220
V.3.2.4. Analyses thermiques	221
V.3.2.5. Analyses élémentaires	223
V.3.2.6. Analyses par microscopie électronique à balayage	223
V.4. Propriétés physiques des composés obtenus avec H ₂ L1Cl et HL2	225
V.4.1. Propriétés de luminescence	225
V.4.1.1. Luminescence des composés à base d'ion Eu ³⁺	225
V.4.1.2. Luminescence des composés à base d'ion Tb ³⁺	226
V.4.1.3. Luminescence des composés à base d'ion Dy ³⁺	227
V.4.1.4. Luminescence des composés à base d'ion Yb ³⁺	228
V.4.1.5. Luminescence des composés à base d'ion Gd ³⁺	228
V.4.1.6. Luminescence des composés à base d'ion Ho ³⁺	229
V.4.1.7. Luminescence des composés à base d'ion Sm ³⁺	230
V.4.2. Propriétés magnétiques	231
V.4.1.1. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Gd ³⁺	233
V.4.1.2. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Eu ³⁺	234
V.4.1.3. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Sm ³⁺	236
V.4.1.4. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Dy ³⁺	239
V.4.1.5. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Yb ³⁺	240
V.4.1.6. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Ho ³⁺	241
V.4.1.7. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Tb ³⁺	242
Conclusions	244
Références	245
VI. Vers des matériaux multiferroïques	247
VI.1. Des réseaux ferroélectriques	247
VI.1.1. Le protocole de vérification	248
VI.1.2. La mise en forme et les mesures de ferroélectricité	249
VI.1.3. La ferroélectricité pour les composés qui cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique	253
VI.2. Des réseaux magnétiques	255
VI.2.1. Avec le précurseur H ₂ L1Cl	255
VI.2.2. Avec le ligand H ₃ L3	257
VI.3. Conclusions et perspectives pour l'obtention de matériaux multiferroïques	258

Références	260
Conclusions	261
Partie expérimentale	265

Liste des abréviations

ATD	analyse thermodifférentielle
ATG	analyse thermogravimétrique
BDC	benzene dicarboxylic acid
DEF	diéthylformamide
DMF	diméthylformamide
DRX	diffraction des rayons X
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	infrarouge à transformée de Fourier
GSH	génération de seconde harmonique
HKUST	Hong Kong university of science and technology
LI	liquide ionique
MEB	microscopie électronique à balayage
MIL	matériaux de l'institut Lavoisier
MOF	metal organic framework
OAc	acétate
Ox	oxalate
RMN	résonance paramagnétique nucléaire
RPE	resonance paramagnétique électronique
TIP	temperature independant paramagnetic
ZFS	zero field splitting

Introduction

Par opposition aux matériaux de structure, un matériau est dit fonctionnel lorsqu'il présente une propriété physique de type magnétisme, optique, électronique donnant lieu à de possibles applications dans des domaines variés. Si un même matériau possède plusieurs propriétés potentiellement applicables on parle alors de matériaux multifonctionnels. Un exemple actuel d'application des matériaux multifonctionnels concerne les matériaux multiferroïques qui montrent à la fois des propriétés d'ordres magnétiques, électriques et/ou élastiques, éventuellement couplées.¹ Ce type de matériaux concentre aujourd'hui une grande attention car ils peuvent trouver d'importantes applications technologiques, en électronique en particulier.^{2,3} Le terme multiferroïque couvre aussi bien des propriétés ferroélectriques/ferromagnétiques/ferroélastiques que les propriétés antiferroélectriques /antiferromagnétiques/antiferroélastiques bien que seules les premières soient véritablement recherchées pour des applications en microélectronique. La phase PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) est l'un des matériaux multiferroïques le plus connu.⁴ Il s'agit d'un oxyde qui présente à la fois des propriétés ferroélectriques et ferroélastiques dont les applications se situent dans le domaine des capteurs infrarouges ou dans certains composants électroniques (mémoire RAM). L'un des défis majeur dans la recherche de composés multiferroïques reste de parvenir à associer dans un même matériau les propriétés de ferroélectricité et de ferromagnétisme. A ce jour, très peu de matériaux présentant ces caractéristiques ont été décrits dans la littérature et le contrôle du couplage entre ces deux propriétés (on parle alors de matériau magnétoélectrique) reste encore délicat malgré les applications possibles et notamment pour les mémoires à quatre états.⁵ D'une manière générale, les oxydes sont aujourd'hui les matériaux de référence pour la multiferroïcité et sont privilégiés pour l'étude des mécanismes à l'origine des propriétés observées.⁶ Cependant les oxydes utilisés, à l'exception de BiFeO_3 et BiMnO_3 , souffrent de la difficulté intrinsèque à associer ces deux propriétés dans une seule phase (multiferroïques intrinsèques). Ceci est lié au fait qu'on recherche deux ordres ayant des spécificités opposées (des électrons célibataires pour le magnétisme et des électrons appariés pour la ferroélectricité, avec une invariabilité inverse vis-à-vis de l'inversion du temps ou de l'espace). Cette difficulté a été en partie palliée par l'élaboration de systèmes (toujours des oxydes) à deux phases, multicouches,² chacune apportant sa propriété au matériau final, avec le souci de contrôler l'interaction entre les composantes (aux interfaces). D'autres alternatives

ont été développées pour offrir une solution à cette problématique comme par exemple des matériaux composites⁷ ou plus récemment, des réseaux hybrides organiques/inorganiques.⁸

Ces réseaux hybrides organiques/inorganiques sont peu développés dans le domaine magnétoélectrique mais restent néanmoins très prometteurs. En effet, l'apport d'une composante inorganique et d'une composante organique possédant chacune des propriétés intrinsèques laisse entrevoir la possibilité d'obtenir des matériaux multiferroïques. De plus, les réseaux hybrides se caractérisent par la présence d'interactions entre composantes organiques et inorganiques qui sont ajustables en fonctions de leurs interfaces (liaisons faibles vs liaisons fortes). Les matériaux développés dans ce manuscrit appartiennent à cette catégorie et s'inscrivent dans la recherche de nouveaux matériaux multiferroïques.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre est un chapitre bibliographique. Il décrit les différentes stratégies de synthèse et le rôle des paramètres de synthèse pour l'obtention de réseaux hybrides par voie solvothermale. Le rôle des composantes organiques et inorganiques ainsi que les stratégies développées pour l'obtention de réseaux hybrides multiferroïques y sont également discutés.
- Le second chapitre décrit les synthèses des différents sels d'imidazolium qui constituent la partie organique. Le choix de ces ligands pour l'obtention de réseaux multiferroïques seront expliqués ainsi que les adaptations des protocoles de synthèses décrits dans la littérature.
- Le chapitre 3 présente les résultats obtenus avec les métaux de transition de la première série et un premier sel d'imidazolium qui comporte deux fonctions carboxylate. Le rôle crucial des paramètres de synthèse (solvant et nature du contre ion du sel métallique) est mis en évidence. La caractérisation complète de tous les réseaux obtenus est décrite ainsi que leurs propriétés magnétiques.
- Le chapitre 4 montre des réseaux également à base de cations métalliques de la première série mais avec deux autres sels d'imidazolium. L'un comporte deux fonctions carboxylate et deux centres chiraux tandis que le second comporte quatre fonctions carboxylate et deux centres chiraux.

L'influence des paramètres de synthèse est de nouveau mise en avant et montre que la partie organique de ces réseaux influe sur la nature du réseau obtenu mais aussi sur la possibilité d'obtenir des matériaux pouvant avoir des propriétés électriques.

- Le chapitre 5 montre que l'utilisation d'ions lanthanides en présence des sels d'imidazolium précédents permet d'obtenir des composés très différents de ceux obtenus avec les cations métalliques. Il est montré en particulier que les propriétés intrinsèques des ions lanthanides se retrouvent dans le composé hybride quel que soit la nature du ligand organique.
- Le chapitre 6 met en perspective l'aspect ferroïque des matériaux décrits dans les chapitres précédents. Ce chapitre présente la mise en œuvre des mesures de ferroélectricité sur certains composés obtenus au cours de cette thèse. Le protocole de vérification par des mesures optiques complémentaires et la mise en forme pour les mesures de ferroélectricité sont présentés. Il met également en avant les stratégies pouvant favoriser la présence d'un ordre magnétique et d'un ordre électrique.
- Une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail de thèse est apportée. Des perspectives seront également apportées.

I. Bibliographie

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont répartis en deux classes en fonction de la nature des interactions existantes entre la composante organique et la composante inorganique. Si les interactions sont faibles (de type Van der Waals, liaisons hydrogènes...), on parle alors de matériaux hybrides de classe I. Si ces interactions sont fortes, c'est-à-dire de type liaison covalente ou iono-covalente, on parle de matériaux hybrides de classe II.⁹ Les réseaux de coordination (également appelés Metal Organic Frameworks) auxquels s'apparentent les composés présentés dans ce manuscrit appartiennent à cette seconde classe de matériaux hybrides.

La dénomination de Metal Organic Frameworks (MOFs) ou réseaux métal-organique a été introduite par O. M. Yaghi en 1998.¹⁰ Un réseau de coordination est construit par interaction entre une composante inorganique et une composante organique qui possède généralement plusieurs fonctions d'accroche (ou de coordination) telles que les fonctions carboxylate, phosphonate, sulfonate.¹¹⁻¹³ Dans ces réseaux de coordination, l'espèce inorganique est formée de briques constituées d'ions isolés¹⁴ ou de polyèdres de coordination tels que des dimères¹⁵ ou des clusters^{16,17} et sont reliées les unes aux autres par des ligands organiques. Une telle combinaison organique/inorganique présente de nombreux avantages puisqu'il est possible de moduler à souhait la nature des composantes et par conséquent les propriétés qui y sont associées (réactivité, coordination, propriétés physiques). Ainsi le choix de la partie inorganique peut avoir un impact sur les propriétés magnétiques voire optiques du matériau final. En effet, la valence des éléments introduits et par conséquent la configuration électronique de l'ion inséré dans le réseau est une variable qui permet d'obtenir des réseaux hybrides présentant des propriétés différentes. Par exemple, dans le cas de la série des MIL-53 la partie inorganique est constituée soit de cation Al^{3+} (fluorescence)^{18,19} soit de Cr^{3+} (magnétisme)²⁰ ou de Ga^{3+} (catalyse).^{21,22} Le choix de la partie organique, qui relie les composantes inorganiques entre elles, permet d'apporter la rigidité aux réseaux. Le choix du ligand organique peut aussi avoir une influence sur les propriétés physiques du réseau (optique : effet antenne,²³ radical : magnétisme²⁴) et notamment celles associées à la porosité.²⁵⁻²⁷ Cette porosité confère notamment de nombreuses propriétés aux MOFs telles que l'absorption/le stockage^{17,28} ou la séparation de gaz,²⁹ des propriétés catalytiques³⁰ ou la délivrance de médicaments.^{31,32}

Outre ces propriétés associées à la porosité des réseaux, la présence des deux composantes organiques et inorganiques permet aux réseaux hybrides métal/organique de présenter de nombreuses autres propriétés physiques. Ainsi, ces réseaux sont également étudiés pour leurs propriétés optiques et en particulier de luminescence avec des applications potentielles pour la détection³³ ou la thermométrie.³⁴

Ce n'est que récemment que la possibilité d'obtenir des réseaux hybrides combinant un ordre électrique et un ordre magnétique, ou réseaux multiferroïques, a été démontrée.³⁵ Si l'origine des propriétés magnétiques est bien identifiée il n'en est pas de même pour les propriétés électriques. En effet, contrairement aux oxydes pour lesquels les mécanismes et l'origine de la ferroélectricité ont été étudiés,⁶ les réseaux hybrides organiques/inorganiques n'ont pas été étudiés aussi intensément.

Par conséquent, le défi de parvenir à la formation de réseaux hybrides multiferroïques reste entier puisqu'il s'agit de trouver les paramètres de synthèse qui permettront de former des réseaux hybrides organiques/inorganiques qui possèdent à la fois des propriétés magnétiques et des propriétés électriques.

Ce chapitre bibliographique décrit dans une première partie quels sont les paramètres de synthèse qui peuvent avoir une influence sur la nature des réseaux formés. Dans une seconde partie nous aborderons les différentes stratégies présentées dans la littérature pour induire les propriétés souhaitées aux réseaux hybrides. Enfin, la troisième partie présente la stratégie employée lors de cette thèse pour générer des réseaux hybrides métal-organique multifonctionnels et plus particulièrement multiferroïques.

I.1. La synthèse de réseaux hybrides

La faible stabilité thermique du ligand organique impose que la préparation des matériaux se fasse en conditions douces (température de réaction inférieure à 300°C) ce qui nécessite l'utilisation d'un solvant. La méthode de synthèse la plus couramment employée pour la formation de réseaux hybrides est la synthèse solvothermale. Cette voie de synthèse est réalisée dans un système fermé (une chemise en téflon insérée dans un corps en acier) ce qui permet d'augmenter significativement la température d'ébullition des solvants tels que l'eau, les mélanges eau/alcool... Il est par exemple possible d'effectuer la synthèse de réseaux hybrides en milieu aqueux à des températures de chauffage supérieures à 100°C.^{18,25} Néanmoins, cette méthode de synthèse rend difficile le suivi de formation des réseaux

hybrides ce qui limite la compréhension des mécanismes de synthèse. Or, il a été démontré que de nombreux paramètres de synthèse pouvaient avoir une influence considérable sur le type de réseau hybride obtenu à l'issue de la synthèse. La partie suivante a pour objectif de discuter les principaux paramètres ayant une influence sur la synthèse de réseaux hybrides et d'essayer d'en extraire leurs principaux effets pour la formation de réseaux. Les paramètres mis en avant dans ce chapitre sont la température de chauffage, le pH, la nature du solvant et la nature du précurseur métallique.^{12,36} Cette liste n'est cependant pas exhaustive puisque l'effet de la concentration en réactifs ou le ratio métal/ligand ne seront pas détaillés bien que leur influence ait été démontrée.^{10,30}

I.1.1. Influence de la température sur la synthèse de réseaux hybrides

Le facteur température a été largement étudié pour la synthèse de réseaux de coordination et plusieurs effets ont pu être mis en évidence (figure 1).

Le premier exemple décrit par Cheetam *et al* concerne le degré d'hydratation de la sphère de coordination d'un cation cobalt.^{37,38} Pour des réseaux construits entre le ligand succinate et des cations cobalt II, l'augmentation de la température de synthèse de 60°C à 250°C a pour conséquence de diminuer le nombre de molécules d'eau coordonnées au centre métallique. Pour ce même exemple, un second effet de la température est mis en évidence sur la dimensionnalité des réseaux obtenus. L'augmentation de la température va de pair avec l'augmentation de la dimensionnalité du réseau.

Un comportement identique, diminution de la présence d'eau dans la sphère de coordination du métal et augmentation de la dimensionnalité du réseau avec l'augmentation de la température de réaction, a été mis en évidence lors de réactions hydrothermales entre l'acétate de manganèse II ($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et le ligand acide 4,4'-oxi(bisbenzoïque).³⁹

Ces effets n'ont pas uniquement été observés dans le cas de réseaux de coordination à base de métaux de transition mais également dans le cas de réseaux à base d'ions lanthanides. L'exemple choisi fait de nouveau intervenir le ligand succinate pour la partie organique avec cette fois-ci un cation holmium au degré d'oxydation III pour la composante inorganique.⁴⁰ Les auteurs montrent à nouveau qu'une augmentation de la température de chauffage entraîne une diminution du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination des cations Ho^{3+} . De même, la dimensionnalité du réseau se trouve affectée par l'augmentation de la température puisqu'à basse température le réseau obtenu est bidimensionnel alors qu'à haute température le réseau est tridimensionnel.

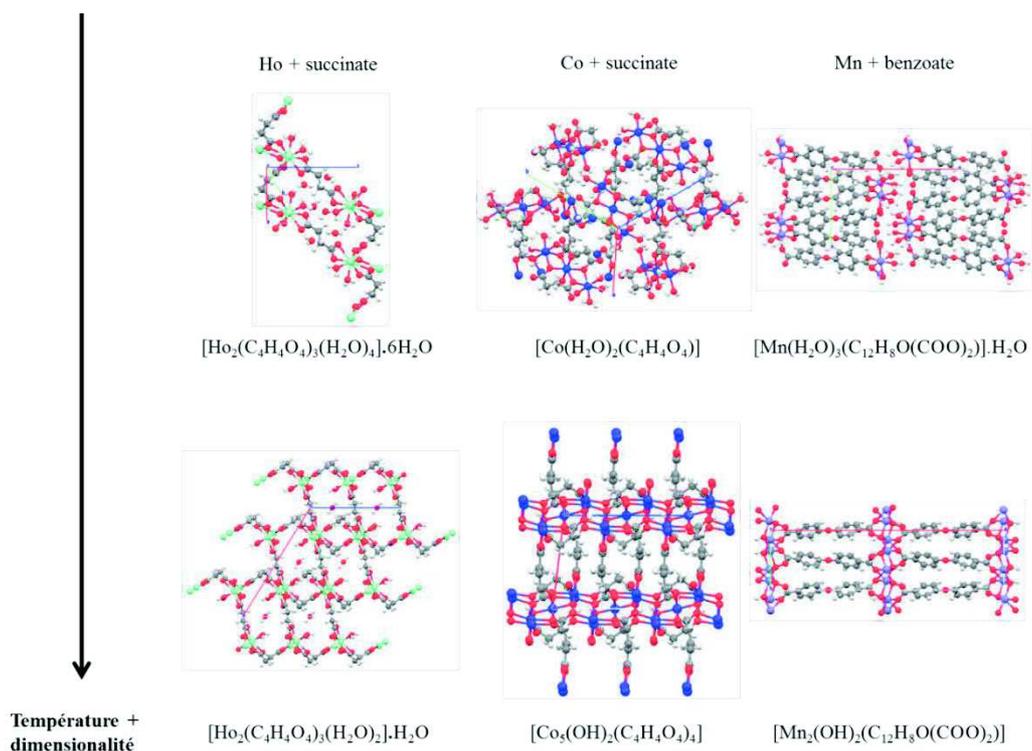


Figure 1 : effet de la température sur l'hydratation de la sphère de coordination et sur la dimensionnalité des réseaux de coordination.³⁷⁻⁴⁰

Il arrive néanmoins que dans certaines situations, la température n'ait pas d'effet sur la dimensionnalité du réseau ni même sur le degré d'hydratation. C'est le cas des systèmes Co^{2+} /acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylique⁴¹ et Cu^{2+} /acide 1,3,5-benzenetricarboxylique⁴² pour lesquels l'augmentation de la température de chauffage n'a pas d'effet sur la dimensionnalité ou le degré d'hydratation du composé mais seulement sur la morphologie⁴¹ ou la cristallinité⁴² du produit obtenu.

La température de chauffage est un paramètre important dans la synthèse solvothermale de MOFs et son effet se fait principalement ressentir sur le nombre de molécules d'eau présent dans la sphère de coordination des cations métalliques et sur la dimensionnalité du réseau. L'augmentation de la température de chauffage entraîne ainsi une diminution du degré d'hydratation et une augmentation de la dimensionnalité du réseau. Il n'est cependant pas rare de rencontrer des cas pour lesquels l'effet de la température n'est pas aussi marqué puisqu'un même composé est obtenu quelle que soit la température à laquelle est effectuée la synthèse. En revanche, dans ces cas-là, la température a un impact sur la morphologie ou la cristallinité des composés.

I.1.2. Effet du solvant utilisé pour la synthèse solvothermale

L'eau, les alcools, les composés formamides (diméthylformamide ou DMF, diéthylformamide ou DEF), l'acétonitrile sont les solvants les plus couramment utilisés lors de synthèses solvothermales. La fonction première du solvant est tout d'abord de permettre la solubilisation des réactifs de départ (ligand organique + sel métallique) et de favoriser ainsi la formation des réseaux hybrides. Cependant, il a été montré que le solvant pouvait avoir différents effets et que son intérêt ne se limitait pas à celui de milieu réactionnel.

L'effet du solvant a été particulièrement étudié pour les systèmes cation métallique (Fe^{3+} , Cr^{3+} ou Al^{3+})/ acide 2-amino-1,4-benzendicarboxylique ($\text{H}_2\text{N-BDC}$). Dans le cas du système $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{N-BDC}$, des résultats différents sont obtenus selon le solvant choisi (méthanol, éthanol, DMF ou acétonitrile).⁴³ Pour un ratio ligand/métal de 1/1, l'utilisation d'acétonitrile mène à la recristallisation du ligand, l'éthanol conduit à la formation de la phase MIL-53-Al-NH₂ tandis que le méthanol et le DMF conduisent à des mélanges de phase. Dans cet exemple, la nature du solvant et par conséquent la polarité du milieu et la solubilité du ligand dans ce milieu sont à l'origine des différences de résultats observées.

Des solvants de même type peuvent donner des résultats différents. Ainsi, l'utilisation de formamides (DMF ou DEF) a ainsi montré qu'un changement de la longueur de la chaîne carbonée peut avoir un impact considérable sur le résultat de synthèse.⁴⁴ Par exemple, la réaction entre le nitrate de cadmium (II) et l'acide biphenyl-3,4',5-tricarboxylique (BPT) dans le DMF ou le DEF conduit à deux réseaux tridimensionnels différents de formule $[\text{Cd}_3(\text{BPT})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cd}(\text{BPT})][(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et qui cristallisent dans les groupes d'espace *P*-1 et *C*2/c, respectivement. Pour le composé $[\text{Cd}_3(\text{BPT})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on retrouve une molécule de solvant coordonnée sur la moitié des cations Cd^{2+} indiquant que le solvant peut remplir le rôle de ligand.

Les quelques exemples présentés ci-dessus mettent en évidence le caractère « agent structurant » ou template que peut posséder le solvant.

Il est également possible que le solvant ait un autre rôle plus direct sur la formation du réseau. Le cas le plus connu provient sans doute de l'hydrolyse du DMF qui conduit à la formation de réseaux formates à base de métaux de transition ou de lanthanides.⁴⁵⁻⁴⁷

Le rôle de template joué par le solvant a incité les chercheurs à utiliser de nouveaux solvants afin d'induire de nouvelles structures. De ce point de vue, les liquides ioniques (LIs) sont peu étudiés comme substituant des solvants classiques pour la synthèse de réseaux hybrides.

Les LIs sont des composés ioniques dont la température de fusion est inférieure à 100°C et un certain nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante.⁴⁸ Ils possèdent l'avantage d'avoir une faible pression de vapeur saturante, une bonne stabilité thermique et une large gamme de stabilité électrochimique. Ces caractéristiques en font donc de bons candidats en tant que solvants. On parle alors de synthèse ionothermale. Ils sont constitués d'un cation le plus souvent organique (les familles de cation les plus connues étant les imidazoliums, les ammoniums, les pyridiniums ou les phosphoniums) et d'un anion inorganique (halogénure, NO₃⁻, BF₄⁻, CuCl₂⁻) ou organique (acétate, composé sulfonate...)⁴⁹

L'utilisation de liquides ioniques comme solvant de synthèse a déjà permis d'obtenir des composés différents de ceux obtenus par la même synthèse dans un solvant classique (figure 2). La réaction entre l'acétate de zinc (II), le ligand 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique (1,2,4,5-BTC) en présence de soude dans l'acétonitrile (MeCN) mène à la formation d'un réseau dans lequel les cations Zn²⁺ sont en géométrie bipyramidale et sont pentacoordinés par des oxygènes dont deux proviennent de molécules d'eau et les trois autres proviennent des fonctions carboxylate du ligand.⁵⁰ Cette synthèse (nitrate de zinc II + 1,2,4,5-BTC) réalisée dans le liquide ionique bromure 1-éthyle-3-méthylimidazolium ([EMIM][Br]) donne cette fois-ci un réseau dans lequel les cations Zn²⁺ sont coordonnés par quatre oxygènes en géométrie tétraédrique et ces oxygènes proviennent uniquement du ligand organique. De plus, on retrouve à l'intérieur du réseau la partie cationique [EMIM] du solvant qui sert de compensateur de charge au réseau anionique et une molécule d'eau.⁵¹

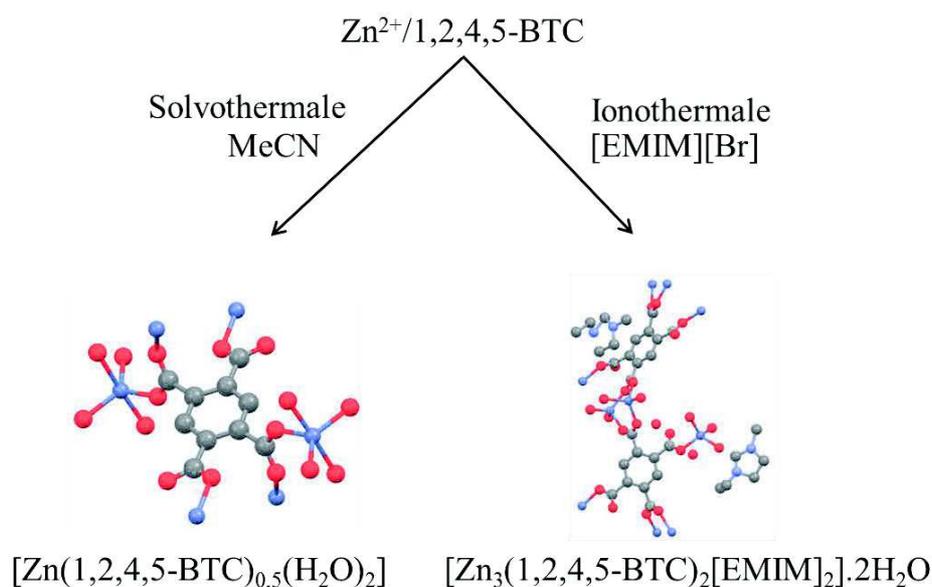


Figure 2 : influence du solvant sur la formation du réseau construit lors de la réaction entre un sel de Zn²⁺ et le ligand 1,2,4,5-BTC d'après ⁵⁰ et ⁵¹.

Le changement d'un solvant classique (acétonitrile) à un LI permet de modifier le nombre de coordination autour du cation métallique tout en limitant la présence d'eau dans la sphère de coordination. De plus, la synthèse ionothermale forme un réseau dont la charge négative est compensée par la présence de la partie cationique du LI.

La modification de la partie anionique ou cationique du liquide ionique peut également induire des changements importants sur le produit obtenu à l'issue de la synthèse ionothermale. Xu *et al* ont étudié l'influence sur la réaction entre l'acétate de nickel (II) et l'acide trimésique (BTC) qu'exercent l'anion et la longueur de la chaîne alkyle d'un LI de type imidazolium ayant pour formule [RMI][X] (halogénure de 1-méthyl-3-alkylimidazolium) avec R = ethyl, propyl ou butyl et X = Cl⁻, Br⁻ ou I⁻.⁵² Deux structures types [RMI]₂[Ni₃(BTC)₂(OAc)₂] (1) ou [RMI]₂[Ni₃(BTC)₄(H₂O)₂] (2) ont été obtenues en fonction du LI utilisé. Les auteurs ont ainsi montré que lorsque X = Cl⁻ seule la structure (1) est observée indépendamment de la longueur de chaîne du groupement R (figure 3). Ils ont également montré que lorsque R = éthyl, la nature de l'anion n'avait pas d'influence sur le produit obtenu à l'issue de la synthèse puisqu'un seul composé est obtenu, [EMI]₂[Ni₃(BTC)₂(OAc)₂]. En revanche, lorsque R = propyl ou butyl, l'influence de l'anion est plus importante puisque les deux structures types sont obtenues. Avec R = propyl, la structure (1) est ainsi obtenue pour X = Cl⁻ et Br⁻ tandis que la structure (2) est obtenue quand X = I⁻. Lorsque R = butyl, les auteurs ont observé la formation de la structure (1) pour X = Cl⁻ et la formation de la structure 2 pour X = Br⁻ ou I⁻ (figure 3). Il semble donc que l'augmentation de la taille de l'anion et/ou de la longueur de la chaîne alkyl favorise l'obtention de la structure (2).

Il est intéressant de noter que l'anion halogénure n'apparaît pas à l'issue de la synthèse dans le réseau final. L'anion halogénure possède donc seulement un rôle d'agent directeur ou de « template ».

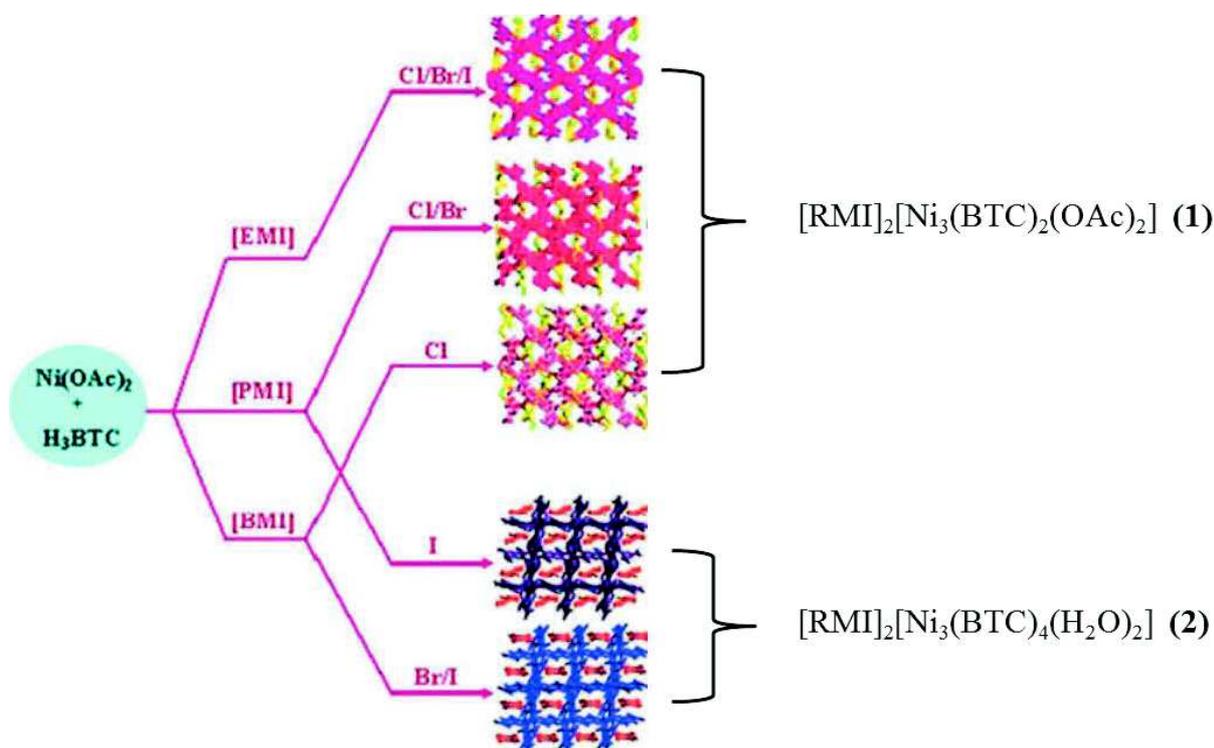


Figure 3 : résultat de la réaction entre l'acétate de nickel et l'acide trimésique en fonction du liquide ionique choisi.⁵²

I.1.3. Effet du pH pour la synthèse solvothermale

Le pH ou à défaut l'ajout d'une espèce basique parmi les réactifs est souvent présenté comme un paramètre influençant fortement la synthèse de réseaux de coordination par voie solvothermale.

Cet effet a été étudié pour le système $\text{Fe}^{3+}/(\text{NH}_2\text{-BDC})$ pour lequel le rapport $\text{NaOH}/\text{FeCl}_3$ varie entre 0 et 1,5 dans plusieurs solvants et à différentes températures. Indépendamment du solvant et de la température, il apparaît que la présence ou non d'hydroxyde de sodium ait un effet à la fois sur la cristallinité et sur la nature du produit obtenu.⁵³ En milieu aqueux à 110°C , il est par exemple possible de favoriser la formation de la phase Fe-MIL-101_ NH_2 ou de la phase Fe-MIL-53_ NH_2 en ajustant le rapport $\text{NaOH}/\text{FeCl}_3$. Pour un rapport égal à 0 ou 0,5 la phase Fe-MIL-101_ NH_2 est obtenue, pour un rapport supérieur à 0,5 la phase Fe-MIL-53_ NH_2 est obtenue.

L'effet du pH a également été étudié pour des systèmes faisant intervenir plus d'un ligand organique. Pour le système $\text{Co}^{2+}/\text{acide 5-tert-butyl isophthalique (tbip)}/1,3\text{-bi(4-pyridyl)propane (bpp)}$,⁵⁴ l'augmentation du pH permet l'insertion des deux ligands organiques

dans le réseau final alors qu'un pH trop bas mène à la formation d'un réseau hybride uniquement à base de cation cobalt et de ligand bpp.

Dans le cas de synthèses de réseaux de coordination à base d'ions lanthanides, il n'est pas rare de lire dans la partie expérimentale que le pH du milieu réactionnel est ajusté à une certaine valeur sans que l'effet réel du pH sur la synthèse ne soit bien explicité. Ces études montrent cependant que le pH, comme dans le cas des métaux de transition, a une influence sur la topologie des réseaux obtenus.^{55,56}

Les synthèses de réseaux à base d'actinides sont aussi dépendantes du pH.^{57,58} Dans un travail récent auquel nous avons collaboré, Loiseau *et al* ont mis en évidence l'influence de l'ajout de NaOH lors de la réaction entre $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le ligand chlorure de N,N-bis(carboxyméthyl)-imidazolium (qui sera appelé $\text{H}_2\text{L1Cl}$ dans les prochains chapitres).⁵⁴ En effet, en balayant le pH de 0,8 jusqu'à 13, les auteurs ont obtenu quatre composés différents. De plus, les auteurs ont mis en évidence que la nucléarité de la partie inorganique augmente lorsque le pH augmente (figure 4). Pour des pH faibles (entre 0,8 et 3,1), le composé est constitué de dimère d'oxalate d'uranium qui sont reliés les uns aux autres par le ligand imidazolium. Lorsque le pH est compris entre 1,9 et 3,9, un mélange biphasique est obtenu. La première phase est constituée de monomères d'uranium reliés les uns aux autres par le ligand imidazolium alors que le second composé est constitué de complexes hexanucléaires d'uranium reliés par le ligand imidazolium. A pH élevé (supérieur à 4), le composé obtenu est constitué de plans d'uranium.

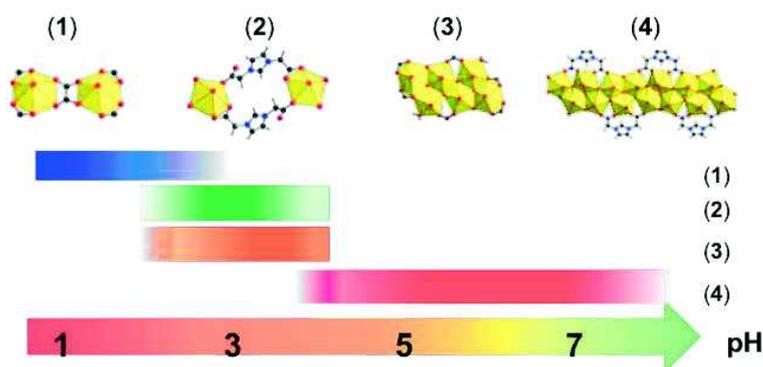


Figure 4 : influence du pH pour la réaction entre $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le ligand chlorure de N,N-bis(carboxyméthyl)-imidazolium

D'autres études permettent de corrélérer la valeur du pH à la dimensionnalité du réseau et ont montré qu'une valeur de pH plus élevée entraînait la formation d'un réseau hybride de plus haute dimensionnalité.^{59,60}

I.1.4. Effet du précurseur métallique sur la synthèse de réseaux hybrides

La nature du précurseur métallique peut avoir une influence non négligeable lors de la synthèse de réseaux de coordination mais reste peu discutée dans la littérature. L'étude de l'influence de la nature du sel métallique a été étudiée pour des réseaux connus tels que le HKUST-1 et le MOF-5.⁶¹ La phase HKUST-1 est construite à partir du couple Cu^{2+} /acide trimésique et le MOF-5 à partir du couple Zn^{2+} /acide téréphtalique.

Lors de l'étude, les auteurs ont montré que la source de cation métallique avait une influence à la fois sur la pureté du produit obtenu mais aussi sur la taille et la morphologie du réseau obtenu. La formation de MOF-5 pur n'est possible qu'à partir de nitrate ou d'acétate de zinc (II). De plus, l'acétate de zinc (II) donne des cristaux de petite taille à l'inverse du nitrate de zinc (II) qui génère de gros cristaux. L'utilisation d'oxyde zinc en tant que précurseur métallique conduit également à la formation de MOF-5 mais une partie de l'oxyde de zinc de départ est aussi récupérée. Le chlorure de zinc (II) ne donne pas de réseau hybride tandis que l'emploi de sulfate de zinc (II) mène à la formation d'une phase inconnue.

Dans le cas de la synthèse du composé HKUST-1, l'utilisation de nitrate ou d'acétate de cuivre (II) conduit à la formation de la phase HKUST-1. Si la température de chauffage est augmentée de 348 K à 423 K, les auteurs observent la formation d'oxyde de cuivre Cu_2O et dans le cas particulier de l'acétate de cuivre (II), ils observent la formation d'une phase inconnue supplémentaire. En revanche, l'emploi du chlorure de cuivre (II) ne mène à aucun réseau.

Une étude similaire a été effectuée pour la synthèse des MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Al})$ et MIL-53- $\text{NH}_2(\text{Al})$.^{62,63} Lors de ces études, les auteurs ont montré que l'utilisation de nitrate d'aluminium (III) ne permettait pas d'obtenir la phase MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Al})$ et que seule l'utilisation du chlorure d'aluminium (III) le permettait. L'une des raisons invoquée par les auteurs ne met pas en cause directement la nature de l'anion du sel métallique mais plutôt le taux d'hydratation du sel métallique utilisé. En effet, le nitrate d'aluminium est neuf fois hydraté alors que le chlorure d'aluminium ne l'est que six fois. Or, d'après ces études, même une très faible quantité d'eau ne permettrait pas de former la phase MIL-101- $\text{NH}_2(\text{Al})$ car l'intermédiaire réactionnel serait dissout dans l'eau conduisant alors à la formation de la phase MIL-53- $\text{NH}_2(\text{Al})$.

Parfois l'effet de l'anion se fait ressentir sur la nucléarité du composé final⁶⁴ (figure 5) ou sur l'arrangement de chaînes unidimensionnelles (zig-zag, hélice...)^{65,66}

Dans le premier exemple cité ci-dessus,⁶⁴ les réactions entre le ligand 1H-benzimidazole-2-méthanol et trois sels de cobalt (II) (acétate, chlorure et perchlorate) dans le propan-1-ol ont été étudiées. L'emploi des sels d'acétate et de chlorure mène à deux composés différents dont la composante inorganique est constituée de clusters tétranucléaires de cobalt. En revanche, l'utilisation de perchlorate de cobalt (II) mène à un autre composé dont la partie inorganique est constituée cette fois-ci de clusters heptanucléaires de cobalt.

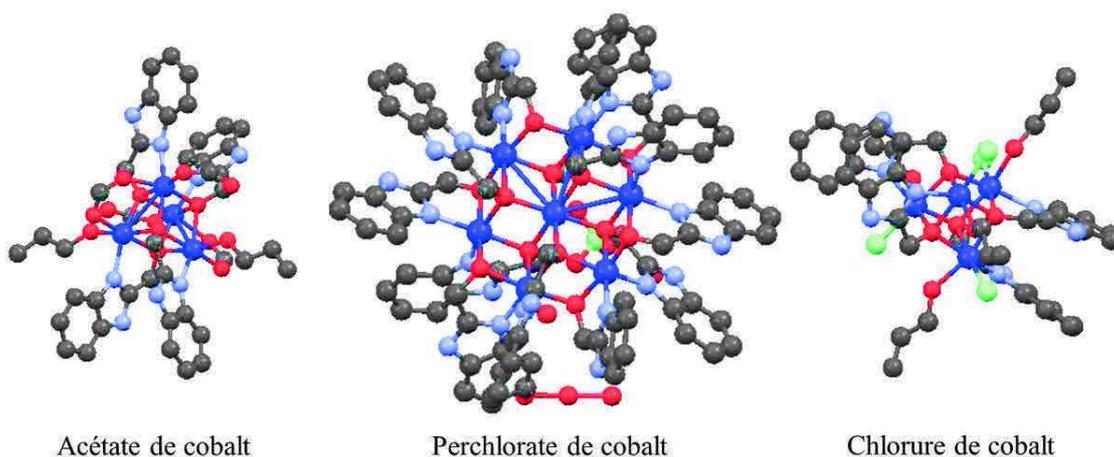


Figure 5 : représentation des complexes obtenus par réaction entre les sels de cobalt (II) et le ligand 1H-benzimidazole-2-méthanol.⁶⁴

Conclusions

Les réseaux de coordination hybrides organiques/inorganiques sont des composés qui continuent d'intéresser fortement les chimistes des matériaux car leur synthèse est très versatile et permet d'induire de nombreuses propriétés. Néanmoins, la méthode de synthèse couramment utilisée et qui a été également employée au cours de cette thèse présente un inconvénient pour la rationalisation des mécanismes de synthèse. En effet, la synthèse solvothermale se fait dans un système fermé et beaucoup de paramètres (température, solvant, précurseurs métalliques, pH, ratio et concentration en réactifs) ont une influence sur la synthèse. L'étude bibliographique a porté sur les paramètres température, solvant, nature du précurseur métallique et sur le pH et a montré qu'il est difficile de pouvoir associer un effet à un paramètre, ni même de pouvoir tirer une tendance pour chaque paramètre. La température est le seul paramètre pour lequel un même effet est observé régulièrement puisqu'il est fréquemment mis en avant qu'une augmentation de la température de chauffage entraîne une diminution du nombre de molécules d'eau coordonnées aux centres métalliques. Parfois cet

effet est accompagné par une augmentation de la dimensionnalité du réseau. Pour les autres paramètres (solvant, précurseur métallique et pH), la rationalisation est plus délicate. En effet, les effets dus à la modification de l'un de ces paramètres peuvent se faire ressentir sur la nature du composé final, la nucléarité de la partie inorganique, l'arrangement des chaînes...

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'impact des paramètres solvant et nature du précurseur métallique. L'étude de ces paramètres avait pour but de favoriser la formation de réseaux possédant un ordre magnétique et un ordre électrique. La suite du chapitre montre les différentes stratégies qui existent dans la littérature pour parvenir à la formation de réseaux possédant un ordre magnétique et un ordre électrique.

I.2. Le magnétisme dans les réseaux hybrides

Initialement étudiés pour leurs propriétés dues à leur porosité, les réseaux hybrides sont maintenant étudiés pour leurs propriétés magnétiques.⁶⁷ Ces propriétés magnétiques sont généralement dues à la présence de métaux de transition ou d'ions lanthanides et sont liées à la composante inorganique du réseau hybride. La présence du ligand organique entre les unités inorganiques constitue une barrière aux interactions magnétiques entraînant la plupart du temps des températures d'ordre relativement basses.^{12,68} Cependant, il est possible de moduler les propriétés magnétiques en modifiant plusieurs paramètres.

I.2.1 effet du ligand sur les propriétés magnétiques

La première manière qui permet de modifier les propriétés magnétiques d'un réseau construit à partir d'un même cation métallique consiste à faire varier la nature du ligand organique ce qui permet d'influer sur le mode coordination des centres métalliques et donc sur les interactions magnétiques.

Dans le cas du système constitué des ligands dipyridyl triazole (bpt)/ligand benzène dicarboxylique/cation Co^{2+} par exemple, la position des azotes sur les deux cycles pyridines (3,3' ; 4,4' et 3,4') du ligand bpt ou la modification du cycle benzénique avec l'ajout d'un anion chlorure, modifie la nature des interactions magnétiques des composés ou la valeur de la constante de couplage (figure 5).⁶⁹

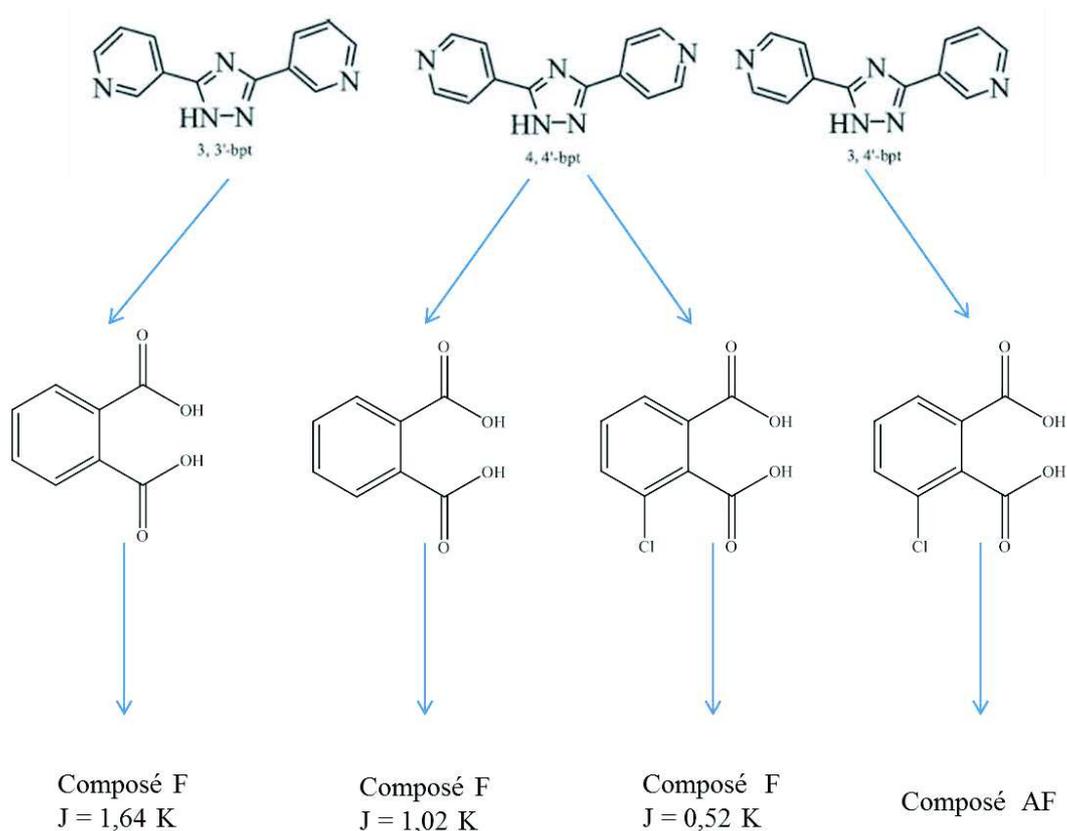


Figure 6 : effet de l'isomérisation des groupements pyridyls et de la substitution du ligand benzène dicarboxylique sur les propriétés magnétiques.⁶⁹ F = ferromagnétique, AF = antiferromagnétique.

La flexibilité du ligand peut également avoir une influence sur les propriétés magnétiques du réseau obtenu.⁷⁰ Par exemple l'emploi d'un ligand rigide bipyridine en présence de cuivre (II) mène à la formation d'un réseau bidimensionnel au sein duquel les interactions magnétiques sont de nature antiferromagnétique avec une constante de couplage estimée à $-1,85 \text{ cm}^{-1}$. L'augmentation de la flexibilité du ligand avec l'utilisation du ligand 1,2-bis(4-pyridyl)éthane permet d'obtenir un réseau tridimensionnel interpénétré dont les propriétés magnétiques sont de nature antiferromagnétique avec une constante de couplage plus faible de $-0,153 \text{ cm}^{-1}$.

Les interactions magnétiques étant dépendantes de la distance qu'il y a entre deux centres paramagnétiques, plus la distance est courte, plus l'interaction magnétique sera forte *a priori*. De ce fait, différents auteurs ont décidé de raccourcir cette distance en utilisant des ligands courts tels les ligands formates⁷¹ ou oxalates^{72,73} pour lesquels les interactions magnétiques sont beaucoup plus fortes avec des valeurs absolues de constante de couplage comprises entre 2 et 30 cm^{-1} .

L'emploi de ligand radicalaire est une approche également développée pour l'obtention de réseaux hybrides aux propriétés magnétiques intéressantes. Ces radicaux possèdent un

électron non apparié qui peut servir de relais efficace pour le couplage avec des métaux de transition ou des ions lanthanides. Certains complexes présentent des propriétés magnétiques intéressantes.^{74,24}

C'est le cas de $[\text{Gd}(\text{nitrz})_2(\text{NO}_3)_3]$ constitué d'ions gadolinium et d'un radical nitronyl nitroxyde (nitrz = 2-(4,5-diméthyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-3-oxo-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl).⁷⁵ Dans ce complexe, l'ion Gd^{3+} est entouré par trois anions nitrate et par deux radicaux nitronyl nitroxyde. Les interactions entre les ions Gd^{3+} et les radicaux sont de nature ferromagnétique avec une constante de couplage de $6,1 \text{ cm}^{-1}$ tandis que les interactions entre les radicaux sont de nature antiferromagnétique avec une constante de couplage de -7 cm^{-1} .

I.2.2. Influence du solvant sur les propriétés magnétiques

Une autre approche pour moduler les propriétés magnétiques fait intervenir le solvant. Celui-ci, qu'il soit inséré dans les cavités ou directement dans la sphère de coordination des cations métalliques peut avoir une influence sur les propriétés magnétiques. Plus précisément, c'est l'absorption ou la désorption de ces molécules de solvant qui va induire un changement structural qui est à l'origine de la modification des propriétés magnétiques.

Kahn *et al*⁷⁶ ont décrit un système bi-métallique Cu/Co à base de ligand N,N'-bis(2-carboxyphenyl)oxamido (obbz) dont les propriétés magnétiques sont dépendantes de l'absorption d'eau dans les pores du réseau (figure 7). Le réseau $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente des propriétés antiferromagnétiques mais la perte à 100°C des deux molécules d'eau libres et d'une molécule d'eau provenant de la sphère de coordination donne un réseau ayant pour formule $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_3]$ dont les interactions magnétiques sont ferrimagnétiques, le minimum du produit χT étant atteint à 74 K. La perte de deux molécules d'eau supplémentaires qui donne le réseau $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})]$ entraîne à nouveau une modification des propriétés magnétiques puisque le réseau reste ferrimagnétique mais cette fois-ci le minimum du produit χT est atteint à 130 K.

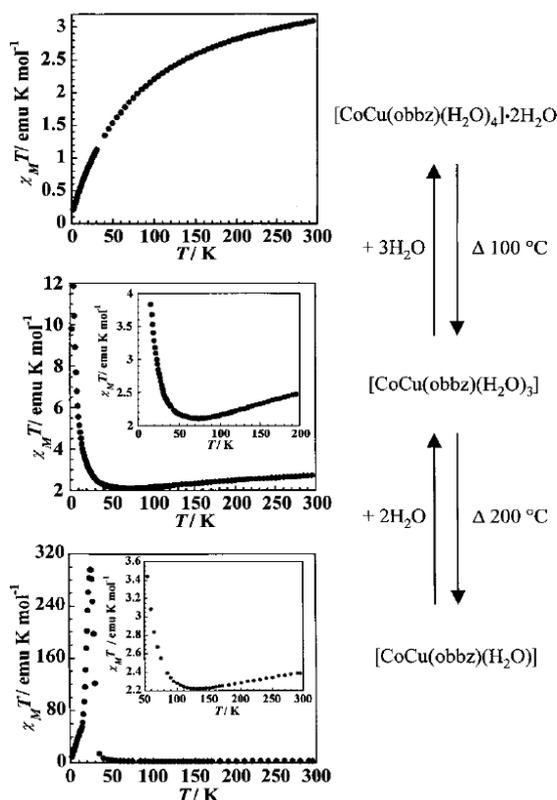


Figure 7 : effet de la désorption/absorption d'eau sur les propriétés magnétiques.⁷⁶

Cette modification du comportement magnétique liée à l'absorption ou désorption d'eau a également été décrite pour un réseau à base d'ion Dy^{3+} et de ligand oxalate.⁷⁷ Le composé $[\text{KDy}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ est ferromagnétique lorsqu'il est hydraté. Lorsque le réseau se déshydrate partiellement, la température de Weiss diminue (11,3 K pour le composé entièrement hydraté, 3,65 K pour le composé partiellement hydraté et $\theta = -3,9$ K lorsque le composé est entièrement déshydraté). Lorsque le réseau ne contient aucune molécule d'eau dans ses pores, il présente des propriétés antiferromagnétiques. Ce phénomène d'absorption/désorption est partiellement réversible (la réhydratation est incomplète).

Ces quelques exemples montrent comment la présence d'eau peut influencer sur la nature des propriétés magnétiques d'un composé. Dans d'autres cas, l'absorption de solvant peut avoir une influence sur la valeur du champ coercitif,⁷⁸ la relaxation lente de l'aimantation⁷⁹ ou encore la valeur de l'aimantation à saturation.⁸⁰

Dans ces différents exemples, la modification des interactions magnétiques est imputée au changement structural qui a lieu lors de la perte des molécules d'eau. La perte de molécules d'eau coordonnées au centre métallique peut aussi induire une modification structurale à l'origine du changement de comportement magnétique.⁷⁸

I.2.3. Effet « spin crossover »

Le phénomène de transition de spin ou « spin crossover » se rencontre pour les métaux de transition $d^4 - d^7$ de la première série en géométrie octaédrique et est associé à une transition d'un état bas spin (BS) vers un état haut spin (HS). C'est un phénomène qui touche principalement les complexes à base de cations Fe^{2+} ($S = 2$). En géométrie octaédrique, la configuration électronique de l'ion fer (II) est dépendante du champ cristallin. Si celui-ci est fort alors l'ion fer (II) est en configuration BS et est donc diamagnétique. Inversement, si le champ cristallin est faible alors l'ion fer (II) est en configuration HS et il est alors paramagnétique. L'effet spin crossover apparaît dans les cas de champs cristallins intermédiaires et une transition entre ces deux états peut être induite à l'aide d'un stimulus externe (lumière, chaleur...).

Cet effet peut également avoir pour origine l'absorption ou la désorption de molécule de solvant et plusieurs études ont montré que l'absorption de solvant pouvait entraîner ce phénomène de « spin crossover ».⁸¹

Comme exemple, citons deux complexes à base d'ions fer (II) et des ligands tri(2-pyridylmethyl)amine (tpa) et isothiocyanate (NCS) ayant pour formule $[Fe(tpa)(NCS)_2]_x \cdot (\text{solvant})$ (avec $x = 1$ ou 2).⁸² Les auteurs ont montré que l'absorption de différents solvants (alcools, acétonitrile, dichlorométhane ou trichlorométhane) dans ces deux complexes pouvait modifier le phénomène « spin crossover ». Ce phénomène est associé à un changement structural du réseau lors de l'abaissement de la température. Le solvant inséré dans la structure a une influence sur la température de transition BS-HS.

Dans certain cas, la désorption de solvant permet d'exacerber le phénomène de « spin crossover » c'est-à-dire d'augmenter la valeur du produit χT après la transition vers l'état HS.⁸³

Jusqu'ici, nous avons considéré que la modification des propriétés magnétiques provenait principalement de la capacité d'absorption/désorption de solvant dans le réseau hôte. Cependant, tous les réseaux hybrides ne sont pas poreux et certains présentent des propriétés magnétiques intéressantes sans porosité.

Coronado *et al* ont décrit un réseau à base d'ions cuivre (II) et de ligand 2-(imidazol-2-yl)pyridine (pyim) dont les propriétés magnétiques sont affectées par la chimisorption d'anion chlorure provenant d'acide chlorhydrique (figure 8).⁸⁴ Le composé $[Cu(pyim)(Cl)(MeOH)]$ présente des interactions antiferromagnétiques entre les cations Cu^{2+} qui sont pentacoordinés et reliés entre eux par l'intermédiaire du ligand pyim. L'insertion d'un équivalent d'HCl dans

la sphère de coordination du cation cuivre (II) change complètement la connectivité entre les complexes de cuivre qui sont alors reliés par les anions chlorure. Le composé obtenu $\text{CuCl}_2(\text{pyimH})$ possède des propriétés antiferromagnétiques. L'insertion de deux équivalents supplémentaires d'HCl dans la sphère de coordination mène à la formation de complexe $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ avec la présence du cation H_2pyim . Pour ce dernier composé, les interactions magnétiques entre les cations Cu^{2+} sont ferromagnétiques.

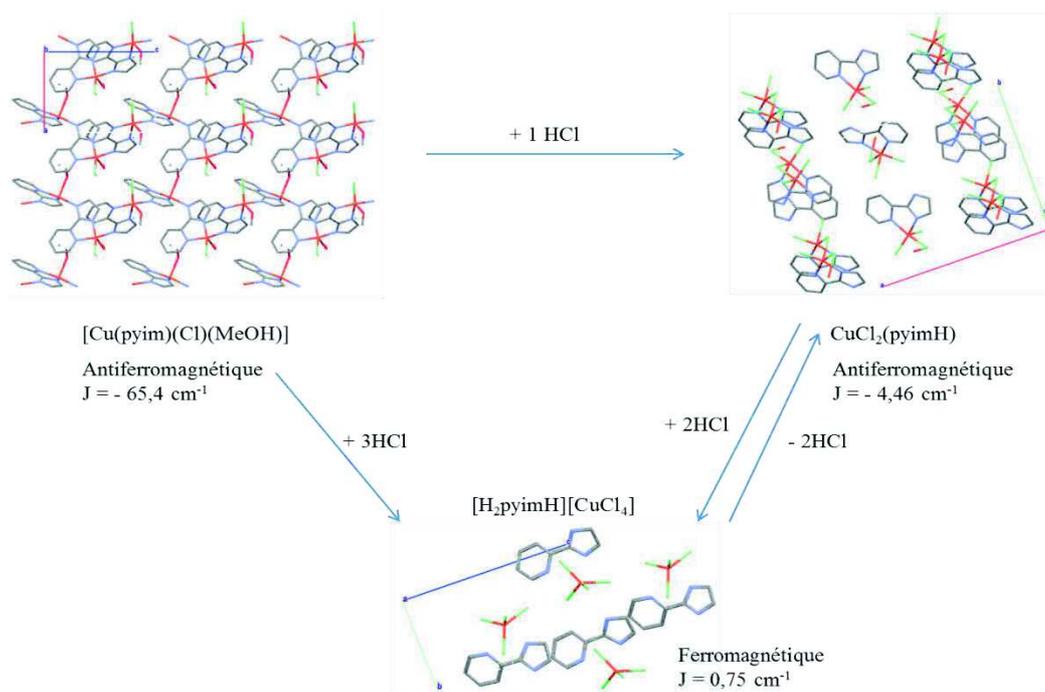


Figure 8 : chimisorption d'acide chlorhydrique dans le composé $[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{Cl})(\text{MeOH})]$ et propriétés magnétiques.⁸⁴

I.2.4. Synthèse ionothermale et propriétés magnétiques

Peu d'exemples permettent de comparer l'effet que peut avoir la synthèse ionothermale sur les propriétés magnétiques par rapport à une synthèse similaire en condition solvothermale. L'exemple le plus pertinent concerne la synthèse de réseaux hybrides à partir de sel de cobalt (II) et du ligand acide isophtalique (ip). En condition solvothermale, le solvant utilisé est un mélange DMF/méthanol⁸⁵ tandis qu'en condition ionothermale, le solvant utilisé est le bromure d'éthylméthylimidazolium $[\text{EMIM}][\text{Br}]$.⁸⁶ Les deux composés obtenus sont constitués de trimère de cobalt (figure 9) de formule $\text{Co}_3(\text{ip})_4$. Les cations cobalt d'un même trimère sont reliés les uns aux autres par les fonctions carboxylate des ligands ip (figure 9). Pour le composé issu de la synthèse solvothermale, les fonctions carboxylate coordinent deux

cations Co^{2+} d'un trimère soit dans un mode bidentate pontant, soit bidentate chélate par O3 et O4 et pontant par l'oxygène O3 (figure 9) soit un mode de coordination $\mu_2\text{O3}$; $\kappa^2\text{O3O4}$. Pour le composé issu de la synthèse ionothermale (figure 9), les ligands ip coordinent les cations Co^{2+} de la même manière (une fonction dans un mode bidentate pontant et la seconde dans un mode bidentate chélate par O5 et O6 et pontant par l'oxygène O5 soit un mode de coordination $\mu_2\text{O5}$; $\kappa^2\text{O5O6}$). Pour les deux composés, les trimères sont reliés ensemble par les fonctions carboxylate des ligands ip qui coordinent dans les modes bidentate chélate ou bidentate pontant.

Une partie issue du solvant se retrouve dans les interstices (soit un cation ammonium, soit un cation imidazolium) compensant la charge négative du réseau hôte. Le composé issu de la synthèse solvothermale présente des propriétés ferromagnétiques alors que le composé issu de la synthèse ionothermale montre des propriétés antiferromagnétiques. L'analyse des structures (distances Co-Co et angles Co-O-Co) montre qu'elles sont très proches et la différence de propriétés magnétiques a été attribuée par les auteurs à la différence des molécules insérées.

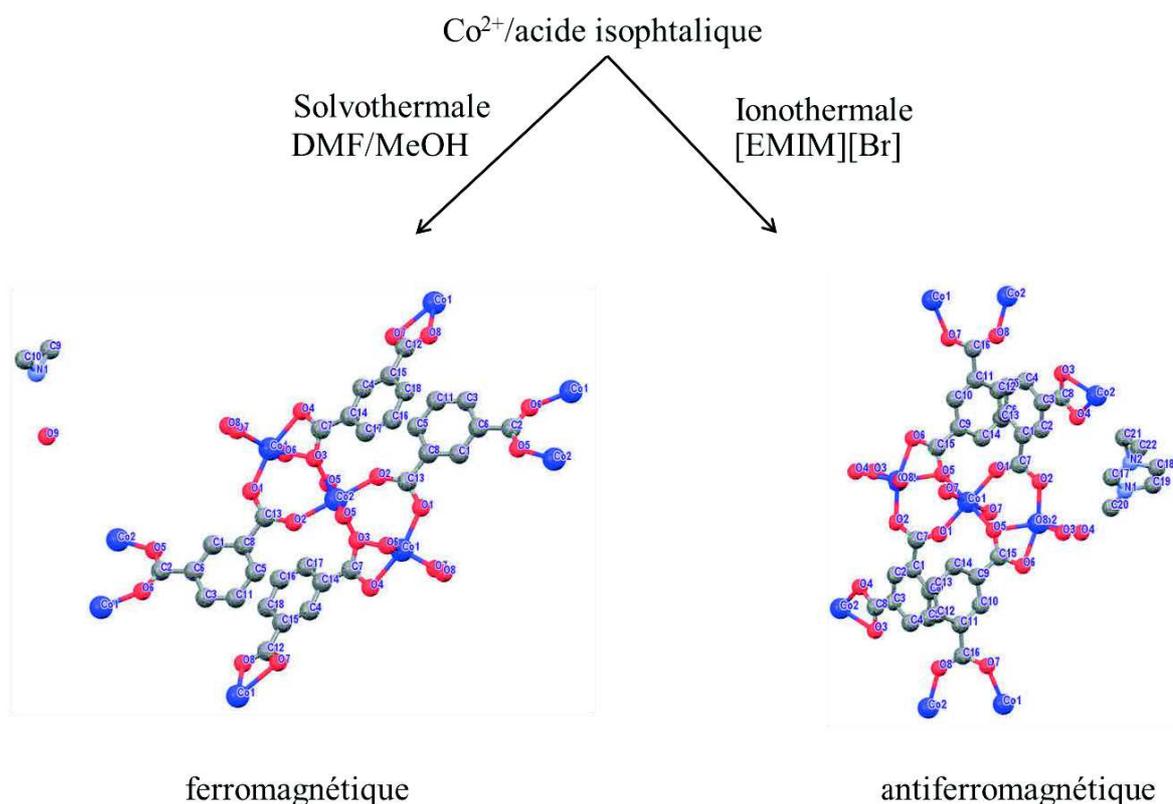


Figure 9 : représentation des unités $\text{Co}_3(\text{ip})_4$ des composés issus des réactions entre le ligand ip et sel de cobalt (II) par voie solvothermale ou voie ionothermale d'après ⁸⁵ et ⁸⁶.

I.3. La ferroélectricité et les réseaux hybrides

I.3.1. Définition

Un matériau est ferroélectrique s'il possède un moment dipolaire non nul qui peut se retourner en fonction du champ électrique appliqué. Un matériau ferroélectrique, est à la fois piézoélectrique et pyroélectrique.⁸⁷ Pour qu'un composé soit ferroélectrique il doit remplir une condition liée à sa structure cristalline. Il doit cristalliser dans un groupe ponctuel appartenant aux groupes suivants : 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm (tableau 1).

Tableau 1 : groupes ponctuels polaires et groupes d'espaces associés.

Groupe ponctuel	Groupe d'espace
1	$P1$
2	$P2, P2_1, C2$
3	$P3, P3_1, P3_2, R3$
4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
6	$P6, P6_1, P6_5, P6_2, P6_4, P6_3$
m	Pm, Pc, Cm, Cc
mm2	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Aem2, Ama2, Aea2, Fmm2, Imm2, Iba2, Ima2$
3m	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
4mm	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
6mm	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$

I.3.2. Historique de la ferroélectricité

Le tout premier composé ferroélectrique décrit dans la littérature est un tartrate de potassium et sodium (ou sel de Rochelle) de formule $[KNaC_4H_4O_6].4H_2O$ dont les propriétés ont été mises en évidence en 1921 par Valasek.⁸⁸ Ce composé présente deux transitions structurales à 255 K et 290 K. Dans cet intervalle de température (255 K – 290 K), le composé cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$ et est ferroélectrique. En dehors de cet

intervalle, le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12$ et se trouve alors dans la phase paraélectrique.

Par la suite, l'intérêt pour les matériaux ferroélectriques s'est progressivement accru et les composés de type oxyde tels que $BaTiO_3$ ont été particulièrement étudiés.⁸⁹ Il reste aujourd'hui le composé ferroélectrique le plus étudié et le plus utilisé pour des applications en électronique.

Il existe également des composés purement organiques présentant des propriétés ferroélectriques⁹⁰ mais ces composés ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

L'étude de réseaux hybrides organiques/inorganiques ferroélectriques a débuté dans les années 1960 avec la synthèse du réseau $[Cu(HCOO)(H_2O)_2].2H_2O$.

Ce réseau, présenté comme ayant des propriétés antiferroélectriques, est un formate de cuivre contenant des molécules d'eau dans ses pores. Ces molécules d'eau forment de liaisons hydrogènes désordonnées à température ambiante avec le réseau formate. Lorsque la température diminue, ces liaisons hydrogènes s'ordonnent ce qui s'accompagne d'une transition structurale entre la phase paraélectrique ($P2_1/a$) et la phase antiferroélectrique (groupe d'espace $P2_1/n$).⁹¹

I.3.3. Les premiers réseaux hybrides ferroélectriques : les réseaux formates

Un second réseau du même type a été décrit en 2005 par Cui *et al.*³⁵ Il s'agit également d'un réseau à base de ligand formate et d'ions manganèse (II) contenant des molécules de solvant (eau et méthanol ou éthanol) dans sa porosité (figure 10). Les molécules de solvants forment des liaisons hydrogènes avec le réseau formate. A température ambiante, ces liaisons hydrogènes sont désordonnées et le moment dipolaire total est nul. En revanche, la diminution de la température (150 K) mène à une organisation de ces liaisons hydrogènes ce qui a pour conséquence la formation d'un moment dipolaire non nul. La température de transition a été mise en évidence par des mesures de constante diélectrique laquelle montre une anomalie lorsque la température de transition est atteinte (figure 10c).

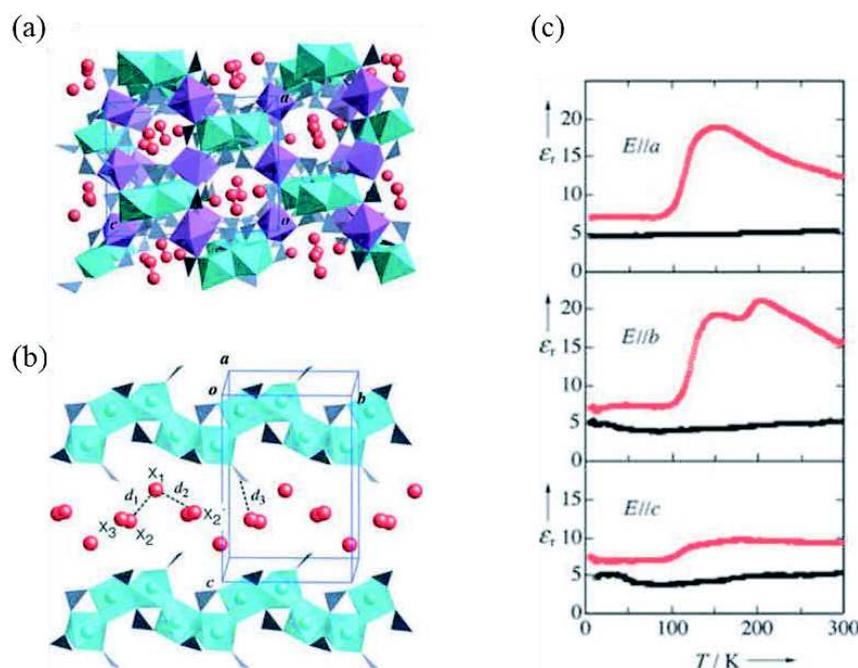


Figure 10 : (a) représentation des cavités poreuses du réseau $Mn_3(HCOO)_6$ et des molécules de solvants, (b) des liaisons hydrogènes entre le solvant et le réseau et (c) mesure de la constante diélectrique en fonction de la température.³⁵

Les études de diffraction sur monocristal réalisées à 300 K et 100 K ont montré que le réseau subit des modifications structurales importantes. En effet, à 300 K le réseau cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ c'est-à-dire dans un groupe d'espace centrosymétrique. A basse température, les auteurs indiquent que le réseau cristallise dans le groupe d'espace $P-1$. Ce résultat est contradictoire avec la présence de propriétés ferroélectriques puisqu'il est nécessaire que le composé cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique pour espérer avoir des propriétés ferroélectriques. Cependant, la présence du solvant peut rendre difficile la résolution de la structure et la détermination du groupe d'espace. Malgré tout, il est important de noter qu'une transition a lieu à basse température et qu'elle est accompagnée par la formation d'un moment dipolaire non nul à l'origine des propriétés de ferroélectricité. Cependant, les molécules insérées (eau/MeOH) sont volatiles et à température ambiante leur départ est plutôt aisé. Ce départ induit la perte des propriétés de ferroélectricité.

En jouant sur les conditions de synthèse, il est possible de changer la nature des molécules insérées. Plusieurs groupes ont ainsi réussi à obtenir des réseaux hybrides de type formate de métal dont la porosité contient des cations ammonium (figure 11a).^{45,92-94} Contrairement au réseau ci-dessus, ces réseaux-là ne sont pas neutres. Ils sont chargés négativement et la présence du cation ammonium permet d'équilibrer la charge globale. Ces réseaux cristallisent tous dans un groupe d'espace centrosymétrique à température ambiante et subissent une

transition structurale à basse température (entre 110 K et 190 K). Cette transition correspond à un changement de symétrie vers un groupe d'espace non centrosymétrique. La transition a été mise en évidence par des mesures de constante diélectrique qui montrent une anomalie à la température de transition (figure 11b). Cette anomalie indique que les réseaux sont ferroélectriques à basse température. L'analyse structurale révèle la présence d'un moment dipolaire dû aux liaisons hydrogène entre le cation ammonium et le réseau hôte. A haute température, ces liaisons hydrogènes sont désordonnées alors qu'en-dessous de la température de transition, ces liaisons hydrogènes sont organisées créant un moment dipolaire non nul.

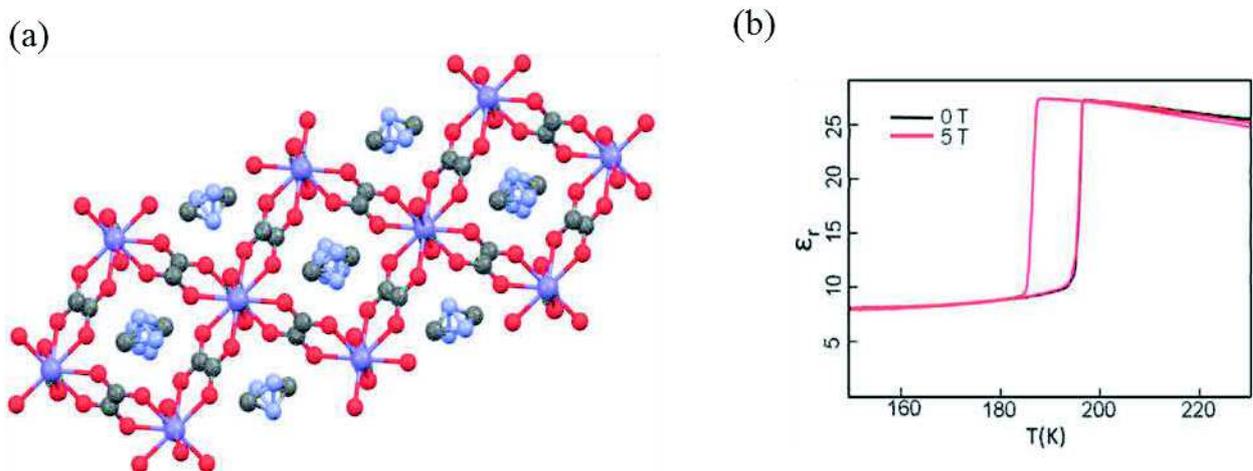


Figure 11 : (a) représentation du réseau $[\text{Mn}(\text{HCOO})_3][(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ et (b) mesure de la constante diélectrique en fonction de la température.⁴⁵

Un dernier exemple de réseau formate concerne le réseau à base d'ions Sm^{3+} de formule $[\text{Sm}(\text{HCOO})_3]$ qui cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $R3m$ et présente des propriétés antiferromagnétiques et des propriétés ferroélectriques.⁴⁷ Le cycle de polarisation en fonction de la tension montre une hystérèse et une polarisation à saturation de $0,026 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Les réseaux à base de ligands formates ne sont pas les seuls composés dont la ferroélectricité est due à la mise en ordre de liaisons hydrogènes lors de l'abaissement de la température.

En effet, un composé à base de clusters de cuivre a été décrit dans la littérature pour ses propriétés ferroélectriques.⁹⁵ Il s'agit du composé $[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec (dbco) = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octane qui cristallise dans le groupe d'espace $Pnma$ à température ambiante. La transition de phase se produit à 250 K vers une structure de groupe d'espace non centrosymétrique $Pna2_1$. En dessous de 250 K, le composé est ferroélectrique.

La transition structurale à 250 K a été attribuée à la mise en ordre des liaisons hydrogènes entre les cations H_2dbco et le complexe de cuivre.

L'utilisation de ligand de type oxalate pour l'obtention de composés multiferroïques a été décrite par Train *et al.*⁹⁶ Il s'agit d'un composé bimétallique Mn/Cr dans lequel les cations métalliques sont reliés par les ligands oxalates. Dans la porosité du réseau, on retrouve un cation pyridinium, le 1-(hydroxyéthyl)-4-(N,N-diméthylamino)pyridinium (C^+), qui est en interaction par des liaisons hydrogènes avec le réseau hôte (figure 12).

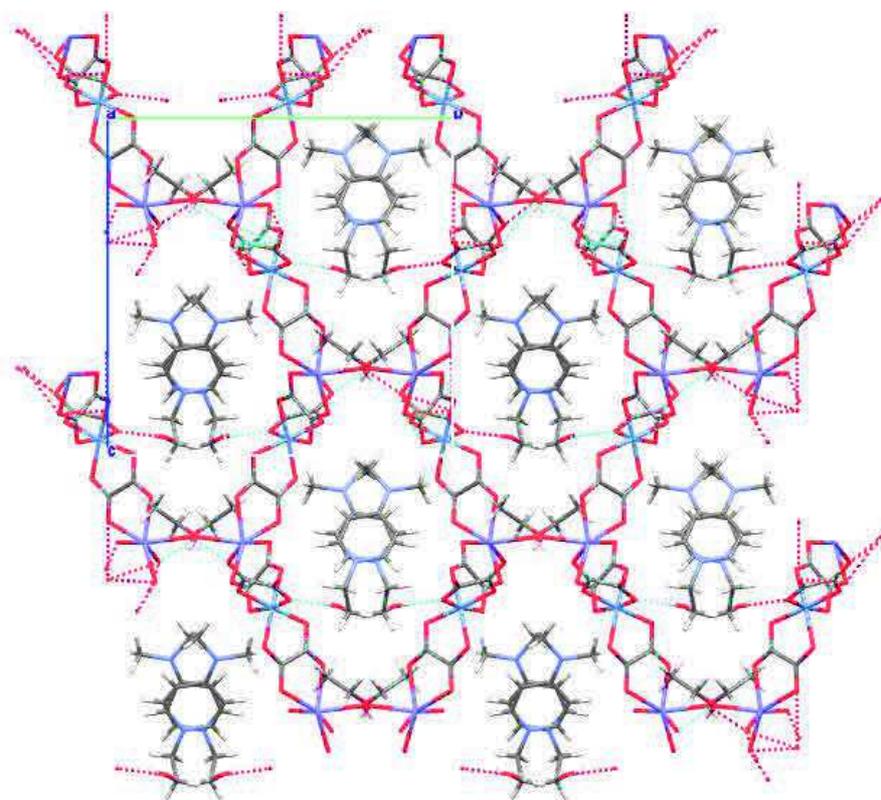


Figure 12 : représentation du réseau $[MnCr(ox)_3(CH_3CH_2OH)][C]$ suivant l'axe a et des liaisons hydrogènes entre le cation C^+ et le réseau hôte (traits en pointillé).⁹⁶

Le réseau hôte d'oxalate est ferromagnétique tandis que la ferroélectricité ($P_{max} = 0,070\mu C/cm^2$) est due à la présence du cation pyridinium qui possède un moment dipolaire entre l'azote et l'oxygène. De plus, les liaisons hydrogènes entre ces cations pyridiniums et le réseau hôte ainsi que la répartition spatiale du cation induisent un moment dipolaire non nul au composé hybride.

I.3.4. Synthèse ionothermale de réseaux hybrides ferroélectriques

Les liquides ioniques ont montré que leur utilisation permettait d'obtenir des composés nouveaux aux propriétés magnétiques intéressantes, cependant il n'existe que peu d'exemple de composés ferroélectriques obtenus en condition ionothermale. Seul le composé $[\text{Zn}_3(1,2,4,5\text{-BTC})_2][\text{EMIM}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure 2, page 9) est décrit pour ses propriétés de ferroélectricité.⁵¹ Le composé cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $Fdd2$ à température ambiante. Pour rappel, la même synthèse en condition solvothermale mène à un composé différent qui cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ et qui, par conséquent, ne peut pas avoir de propriétés de ferroélectricité.⁵⁰ Cet exemple montre à quel point la synthèse ionothermale peut être prometteuse pour l'obtention de composé ferroélectrique.

Dans ces exemples les propriétés de ferroélectricité sont dues à la présence de molécules invitées contenues dans les pores du réseau. Ces molécules invitées proviennent principalement du solvant lui-même ou d'une modification *in situ* lors de la synthèse (hydrolyse du DMF). Il existe néanmoins différentes approches qui ne nécessitent pas l'apport du solvant pour remplir la condition nécessaire mais non suffisante à l'obtention de propriétés ferroélectriques.

I.3.5. Emploi d'un agent chiral pour l'obtention de réseaux hybrides ferroélectriques

La première méthode consiste à favoriser la cristallisation de réseaux hybrides dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante pour s'affranchir de l'effet de l'abaissement de température. Pour cela, une première approche repose sur l'utilisation de ligands chiraux. L'utilisation d'un ligand chiral lors de la synthèse de réseaux hybrides permet au composé de bénéficier de la chiralité du ligand ce qui facilite la cristallisation du réseau dans un groupe d'espace non centrosymétrique. L'utilisation d'acides aminés en tant que ligands chiraux a été particulièrement étudiée. En effet, hormis la glycine, tous les acides aminés naturels possèdent un carbone asymétrique. Ainsi, l'histidine⁹⁷ et l'acide aspartique⁹⁸ ont montré que leur emploi sous leur forme énantiomériquement pure permet d'obtenir des réseaux qui cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante. Le réseau construit à partir de l'histidine et de cations Zn^{2+} a été étudié pour ses

propriétés de ferroélectricité. Celui-ci montre une transition à 300 K qui est mise en évidence par une anomalie de la constante diélectrique à cette même température.

Le réseau tridimensionnel $[(DAMP)_3(Cu_4Br_4)_2(H_2O)_3]^{99}$ a été obtenu par réaction entre le bromure de cuivre (I) (CuBr) en excès et le S-DAMP ((S)-1,4-diallyl-2-méthyl-pipérazine). Il cristallise dans le groupe d'espace $P3$ qui est non centrosymétrique. Le composé est constitué de cubane Cu_4Br_4 reliés les uns aux autres par les anions bromures selon l'axe c (figure 13a). Ces chaînes de cubanes sont reliés les unes aux autres par le ligand S-DAMP. Le composé est ferroélectrique à température ambiante avec une polarisation à saturation de $6,3\mu C/cm^2$ (figure 13b).

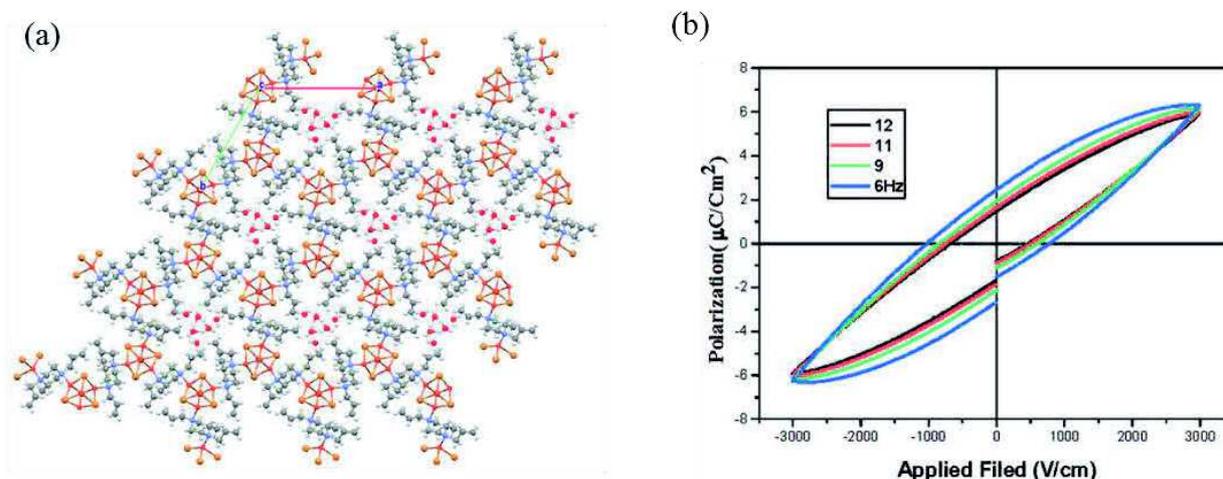


Figure 13 : (a) vue du réseau $[(DAMP)_3(Cu_4Br_4)_2(H_2O)_3]$ selon l'axe c et (b) courbe de polarisation en fonction de la tension.⁹⁹

L'utilisation d'ions lanthanides et de base de Schiff comme ligand a été rapportée pour l'obtention de composés multiferroïques.^{100,101} Long *et al*¹⁰² ont décrit un système base de Schiff/ Zn^{2+}/Dy^{3+} qui présente à la fois des propriétés magnétiques, ferroélectriques et de luminescence. La base de Schiff utilisée est énantiomériquement pure et induit la cristallisation du composé dans le groupe d'espace $P2$ qui est non centrosymétrique à température ambiante et jusqu'à 230°C. Le cycle de polarisation en fonction de la tension appliquée montre une hystérèse ce qui indique que le composé est ferroélectrique.

Une seconde approche repose sur l'utilisation d'un agent chiral (le contre anion du liquide ionique, le réactif...) qui induit la cristallisation du composé dans un groupe d'espace non centrosymétrique. L'acide aspartique (Asp) sous la forme D ou L comme contre ion du liquide ionique butylméthylimidazolium [BMIM][Asp] a ainsi été utilisé comme solvant de

synthèse lors de la réaction entre l'acide trimésique (TMA) et l'acétate de nickel tétrahydraté.⁹⁸ Cette réaction conduit à la formation du composé $(\text{BMIm})_2[\text{Ni}(\text{TMA-H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans lequel l'acide aspartique joue le rôle d'agent structurant mais n'est pas présent dans le réseau final et la partie imidazolium [BMIM] qui se trouve dans les interstices du réseau sert de compensateur de charge. Le composé cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P4_12_12$. Bien qu'il remplisse la condition sur la symétrie, les propriétés ferroélectriques n'ont pas été étudiées dans cet article.

Un autre exemple reposant sur l'utilisation d'un agent chiral a été décrit avec l'acide camphorique.¹⁰³ Dans cet exemple, l'acide camphorique sous sa forme D ou L joue le rôle d'agent directeur lors de la cristallisation du composé issu de la réaction entre le nitrate de manganèse et le ligand acide adamantane 1,3-dicarboxylique (H_2adc) dans le DMF. Ce composé est un formate de manganèse ayant pour formule $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_4(\text{adc})]$ et cristallise soit dans le groupe d'espace $P3_121$, soit dans le groupe d'espace $P3_221$ en fonction de la forme D ou L de l'acide camphorique. Ces deux groupes d'espace sont non centrosymétriques et remplissent donc la condition de symétrie pour l'obtention de matériaux ferroélectriques. En revanche, leurs propriétés ferroélectriques n'ont pas été étudiées.

Ces exemples montrent bien que la stratégie reposant sur l'utilisation d'un agent chiral permet d'obtenir des composés cristallisant dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante. Les composés obtenus de cette façon remplissent donc la condition sur la symétrie et pourraient donc être étudiés pour leurs propriétés de ferroélectricité. Il est important de noter que la présence de l'agent chiral dans le réseau final n'est pas nécessaire pour que le composé cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

I.3.6. Résolution spontanée pour l'obtention de composés ferroélectriques

L'obtention d'un composé hybride qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique est également possible en utilisant des réactifs non chiraux. La chiralité est induite dans le réseau final lors de la cristallisation grâce à la flexibilité du ligand,¹⁰⁴ à la présence de liaisons hydrogènes et peut mener à l'obtention de composés ferroélectriques.¹⁰⁴

Le réseau formé par réaction entre le carbonate de cadmium (II) $\text{Cd}(\text{CO}_3)$, l'acide téréphtalique et le 1,3,5-tris(1-imidazolyl)benzène en milieu aqueux donne deux composés homochiraux¹⁰⁵ qui cristallisent dans les groupes d'espace $P4_3$ et $P4_1$. Un tel comportement n'avait pas été observé pour des composés à base de cadmium et d'acide téréphtalique¹⁰⁶ ou

pour d'autres composés à base de métaux transition et du ligand 1,3,5-tris(1-imidazolyl)benzène.¹⁰⁷

Les composés qui cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique ont été étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques par une mesure de polarisation en fonction de la tension. Ces mesures montrent un cycle de polarisation qui indique que le composé est ferroélectrique. D'autres exemples montrent aussi que l'utilisation de précurseurs achiraux organiques¹⁰⁸ ou de sels inorganiques¹⁰⁹ permet d'obtenir des composés hybrides qui cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

I.4. Conclusions

Cette partie bibliographique a montré les différents aspects et les problématiques associés à la synthèse de réseaux hybrides possédant des propriétés physiques spécifiques comme le ferromagnétisme et la ferroélectricité. La difficulté de suivre la réaction due au système utilisé (bombes solvothermales) ajoutée à l'influence de chacun des paramètres (température, solvant, pH, précurseur métallique) rend difficile la rationalisation des synthèses et des mécanismes de formation des réseaux hybrides. L'étude bibliographique a montré qu'il est difficile de généraliser l'influence que peut avoir un paramètre de synthèse. Pour ce qui est du paramètre température une tendance semble se dessiner puisqu'une augmentation de la température semble favoriser une diminution du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination des composés formés. En revanche, pour les autres paramètres de synthèse (pH, solvant et précurseur métallique), leur effet peut se faire sentir aussi bien sur la nucléarité de la partie inorganique, que sur la taille des cristaux ou encore sur la nature des phases obtenues à l'issue de la synthèse.

Le solvant a également montré son importance et l'intérêt qu'il pouvait avoir sur les propriétés magnétiques de réseaux poreux. En effet, de nombreux exemples ont montré que la physisorption ou la désorption de solvant (eau, alcools...) dans les pores d'un réseau entraînait une modification structurale ainsi qu'une modification des propriétés magnétiques.

Une seconde stratégie s'appuie sur la chimisorption du réseau et plus particulièrement sur la coordination d'une espèce invitée sur le métal de transition. La molécule invitée entraîne une modification structurale parfois importante ainsi qu'une modification des propriétés magnétiques du composé résultant. Dans tous les cas, l'ordre magnétique est apporté par la présence d'éléments paramagnétiques comme les ions de métaux de transition ou lanthanides.

La composante organique peut, quant à elle, avoir une influence importante sur la présence d'un ordre ferroélectrique dans le composé. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence certaines stratégies possibles pour obtenir un composé ferroélectrique. L'une d'elle consiste à utiliser un ligand chiral énantiomériquement pur comme composante organique. Le réseau alors obtenu cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante et remplit donc une condition nécessaire pour l'obtention de composés ferroélectriques. Une alternative existe néanmoins à cette voie et repose à nouveau sur la porosité du réseau mais aussi sur la présence de liaisons hydrogènes entre la molécule invitée, qui est généralement du solvant ou issue du solvant, et le réseau hôte. A température ambiante, la molécule invitée et les liaisons hydrogènes entre le réseau et cette molécule sont désordonnées et par conséquent le composé cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique qui ne satisfait pas la condition de symétrie nécessaire pour l'obtention d'un ordre électrique. En revanche, en abaissant la température, les molécules invitées vont progressivement s'ordonner jusqu'à une température de transition en dessous de laquelle les liaisons hydrogènes entre le réseau et cette molécule sont parfaitement ordonnées. Cette mise en ordre des liaisons hydrogènes entraîne un changement structural et un abaissement de la symétrie. Le composé remplit alors la condition sur la symétrie. Cette température de transition peut être mise en évidence par une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui montre un événement thermique associé à la transition structurale et par une mesure de constante diélectrique qui montre une anomalie à la température de transition. Une troisième possibilité pour obtenir des réseaux remplissant la condition nécessaire de symétrie est la résolution spontanée. Cette stratégie consiste à utiliser des réactifs achiraux qui vont réagir pour former un composé qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Ce phénomène est généralement rencontré lorsque le ligand est flexible mais reste cependant peu prédictible.

En résumé, la présence de propriétés diélectriques peut être induite par l'utilisation d'un agent chiral ou bien par une mise en ordre des liaisons hydrogènes entre une molécule invitée et le réseau hôte à basse température ou par résolution spontanée.

L'influence du solvant est considérable tant pour la synthèse que pour l'obtention des propriétés désirées et c'est pour cela que depuis quelques temps une nouvelle catégorie de solvant est étudiée pour la synthèse de réseaux hybrides. Il s'agit de liquides ioniques qui ont montré qu'il était possible de pouvoir obtenir de nouveaux composés.

Cependant, le rôle du liquide ionique se limite rarement à celui du solvant et il court que'une partie de ce liquide ionique soit insérée dans la structure du réseau obtenu ce qui rend la

synthèse ionothermale intéressante et prometteuse mais difficilement rationalisable en raison des multiples rôles que peut jouer le liquide ionique en plus de son rôle initial de solvant. Pourtant l'utilisation de liquide ionique comme solvant et l'insertion d'une partie de ce liquide ionique (la partie cationique) dans la porosité du réseau hôte permet de modifier les propriétés du composé hybride obtenu.

I.5. Objectifs de la thèse

Le travail de ma thèse a pour objectif la synthèse de réseaux de coordination multifonctionnels et plus particulièrement multiferroïques par voie solvo-ionothermale. Cette approche associe la synthèse de réseaux hybrides par voie classique à la présence de liquides ioniques. La recherche bibliographique sur les différents paramètres de synthèse a montré que l'obtention de réseaux hybrides est dépendante de nombreux paramètres tels que la température, le pH, la nature du précurseur métallique, le solvant y compris les liquides ioniques. Le rôle du solvant dans les synthèses ionothermales, reste cependant peu prédictible. Par conséquent, nous avons choisi de travailler avec des liquides ioniques de type imidazolium fonctionnalisés par des groupements carboxylate. La présence de ces groupements permet de limiter le rôle des sels d'imidazolium dans la synthèse à celui de ligand organique. Au cours de cette thèse, trois ligands imidazolium possédant chacun des caractéristiques différentes ont été synthétisés et utilisés pour parvenir à la formation de réseaux hybrides multiferroïques : le premier ligand possède deux fonctions carboxylate, le second ligand possède deux fonctions carboxylate et deux centres chiraux et le troisième ligand possède deux centres de chiralité et quatre fonctions carboxylate.

Le premier sel d'imidazolium a permis d'établir les protocoles de synthèse et d'étudier l'influence des paramètres de synthèse (solvant et nature du sel métallique) lors de la formation de réseaux hybrides à base de ce premier sel d'imidazolium.

Le second sel d'imidazolium qui présente deux centres chiraux et deux fonctions carboxylate devait induire la cristallisation des réseaux dans un groupe d'espace non centrosymétrique et ainsi permettre aux composés hybrides de remplir la condition de symétrie nécessaire pour l'établissement de propriétés ferroélectriques.

Le troisième sel d'imidazolium qui possède deux centres chiraux et quatre fonctions carboxylate a été conçu pour conserver la chiralité tout en densifiant le réseau inorganique pour favoriser la présence d'un ordre magnétique dans le composé hybride.

Concernant la partie inorganique de ces réseaux, le choix s'est porté dans un premier temps sur les métaux de transition de la première série (Mn, Co, Ni, Cu et Zn) puis sur les ions lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb) car ils possèdent un nombre de coordination plus important et varié que les cations métalliques. De plus, leurs propriétés intrinsèques de luminescence et de magnétisme en font de bons candidats pour l'obtention de composés multifonctionnels (figure 14).

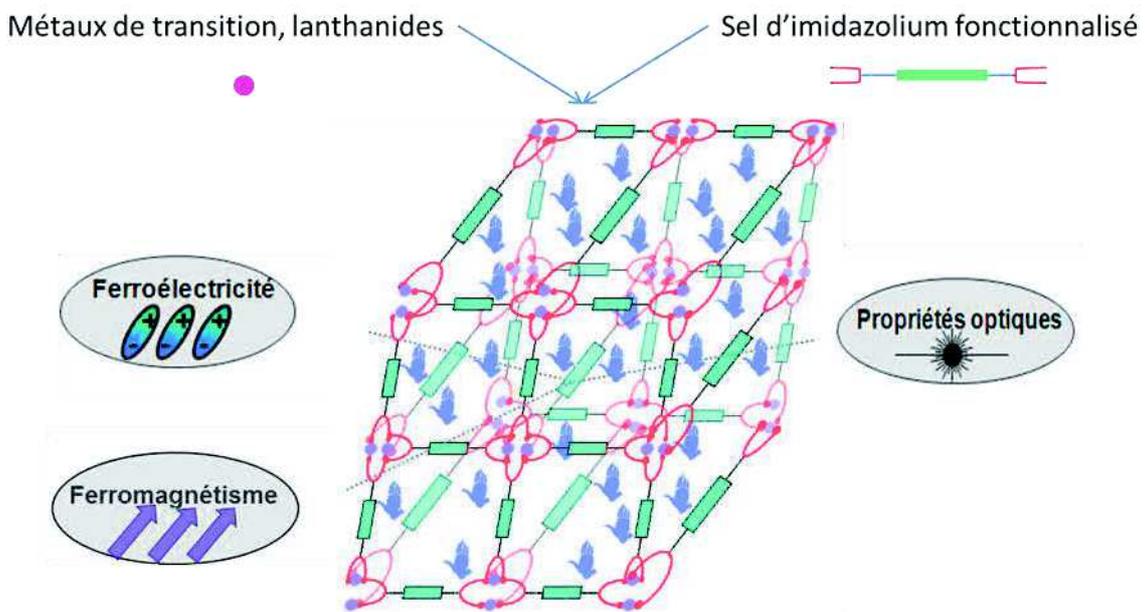


Figure 14 : stratégie utilisée pour l'obtention de réseaux multifonctionnels.

Références :

- (1) Schmid, H. *Ferroelectrics* **1994**, *162*, 317.
- (2) Ortega, N.; Ashok, K.; Scott, J. F.; Ram, S. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 504002.
- (3) Vopson, M. M. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2015**, *40*, 223.
- (4) Moazzami, R.; Hu, C.; Shepherd, W. H. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1992**, *39*, 2044.
- (5) Gajek, M.; Bibes, M.; Fusil, S.; Bouzehouane, K.; Fontcuberta, J.; Barthelemy, A.; Fert, A. *Nat Mater* **2007**, *6*, 296.
- (6) Barone, P.; Picozzi, S. *Comptes Rendus Physique* **2015**, *16*, 143.
- (7) Martins, P.; Lanceros-Méndez, S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3371.
- (8) Rogez, G.; Viart, N.; Drillon, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1921.
- (9) Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- (10) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. *JACS* **1998**, *120*, 8571.
- (11) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
- (12) Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- (13) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- (14) Tomic, E. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745.
- (15) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (16) Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700.
- (17) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (18) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- (19) Yang, C.-X.; Ren, H.-B.; Yan, X.-P. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7441.
- (20) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *JACS* **2002**, *124*, 13519.
- (21) Volklinger, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaim, E.; Vimont, A. *Dalton Trans.* **2009**, 2241.
- (22) Ravon, U.; Chaplais, G.; Chizallet, C.; Seyyedi, B.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Bats, N.; Farrusseng, D. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1235.
- (23) Heine, J.; Muller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232.
- (24) Luneau, D.; Borta, A.; Chumakov, Y.; Jacquot, J.-F.; Jeanneau, E.; Lescop, C.; Rey, P. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 3669.
- (25) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- (26) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (27) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (28) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (29) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- (30) Geng, J.; Liu, L.; Xiao, S.; Cui, G. *Transition Met Chem* **2013**, *38*, 143.
- (31) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- (32) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1232.
- (33) Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 76.
- (34) Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C. D. S.; Imaz, I.; Maspocho, D.; Rocha, J.; Carlos, L. D. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2824.

- (35) Cui, H.-B.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z.; Kobayashi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6508.
- (36) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- (37) Forster, P. M.; Burbank, A. R.; Livage, C.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *Chem. Commun.* **2004**, 368.
- (38) Livage, C.; Egger, C.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410.
- (39) Mahata, P.; Sundaresan, A.; Natarajan, S. *Chem. Commun.* **2007**, 4471.
- (40) Bernini, M. C.; Brusau, E. V.; Narda, G. E.; Echeverria, G. E.; Pozzi, C. G.; Punte, G.; Lehmann, C. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 684.
- (41) Jiang, H.; Wang, Q.; Wang, H.; Chen, Y.; Zhang, M. *Catal. Commun.* **2016**, *80*, 24.
- (42) Khoshhal, S.; Ghoreyshi, A. A.; Jahanshahi, M.; Mohammadi, M. *RSC Advances* **2015**, *5*, 24758.
- (43) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163.
- (44) Li, L.; Wang, S.; Chen, T.; Sun, Z.; Luo, J.; Hong, M. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4109.
- (45) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *JACS* **2009**, *131*, 13625.
- (46) Wang, Z.; Zhang, B.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Chem. Commun.* **2004**, 416.
- (47) Feng, D.; Che, Y.; Zheng, J. *Journal of Rare Earths* **2012**, *30*, 798.
- (48) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- (49) Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *43*, 150.
- (50) Wang, J.; Lu, L.; Yang, B.; Zhao, B.-Z.; Ng, S. W. *Acta. Cryst. Sec. E* **2007**, *63*, m2986.
- (51) Ji, W.-J.; Zhai, Q.-G.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3834.
- (52) Xu, L.; Yan, S.; Choi, E.-Y.; Lee, J. Y.; Kwon, Y.-U. *Chem. Commun.* **2009**, 3431.
- (53) Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568.
- (54) Ma, L.-F.; Wang, L.-Y.; Lu, D.-H.; Batten, S. R.; Wang, J.-G. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1741.
- (55) Zhang, Y.; Ju, W.; Xu, X.; Lv, Y.; Zhu, D.; Xu, Y. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 5681.
- (56) Zhang, L.; Zhang, C.; Zhang, B.; Du, C.; Hou, H. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2837.
- (57) An, S.-w.; Mei, L.; Wang, C.-z.; Xia, C.-q.; Chai, Z.-f.; Shi, W.-q. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8978.
- (58) Nicolas P. Martin, C. F., Christophe Volkringer, Natacha Henry, Pierre Farger, Camille Falk, Emilie Delahaye, Pierre Rabu, Thierry Loiseau, **2016**.
- (59) Liu, B.; Yang, G.-P.; Wang, Y.-Y.; Liu, R.-T.; Hou, L.; Shi, Q.-Z. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *367*, 127.
- (60) Wu, S.-T.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1746.
- (61) Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 111.
- (62) Serra-Crespo, P.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565.
- (63) Stavitski, E.; Goesten, M.; Juan-Alcañiz, J.; Martinez-Joaristi, A.; Serra-Crespo, P.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9624.
- (64) Zhang, S.-H.; Ma, L.-F.; Zou, H.-H.; Wang, Y. G.; Liang, H.; Zeng, M. H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11402.
- (65) Li, G.-B.; He, J.-R.; Liu, J.-M.; Su, C.-Y. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2152.
- (66) Biswas, C.; Mukherjee, P.; Drew, M. G. B.; Gómez-García, C. J.; Clemente-Juan, J. M.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10771.
- (67) Coronado, E.; Minguez Espallargas, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525.
- (68) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.

- (69) Huang, F.-P.; Tian, J.-L.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P.; Liao, D.-Z.; Cheng, P. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1145.
- (70) Maji, T. K.; Ohba, M.; Kitagawa, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9225.
- (71) Seehra, M. S. *Phys. Lett. A* **1969**, *28*, 754.
- (72) Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255.
- (73) Malézieux, B.; Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Herson, P.; Troitskaya, L. L.; Sokolov, V. I.; Ovseenko, S. T.; Demeschik, T. V.; Ovanesyan, N. S.; Mamed'yarova, I. A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 182.
- (74) Lannes, A.; Intissar, M.; Suffren, Y.; Reber, C.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9548.
- (75) Sutter, J.-P.; Kahn, M. L.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Kahn, O. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 571.
- (76) O. Kahn, J. L., J. V. Yakhmi *Chem. Eur. J* **1999**, *5*, 3443.
- (77) Mohapatra, S.; Rajeswaran, B.; Chakraborty, A.; Sundaresan, A.; Maji, T. K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1673.
- (78) Cheng, X. N.; Zhang, W. X.; Lin, Y. Y.; Zheng, Y. Z.; Chen, X. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1494.
- (79) Zhou, Q.; Yang, F.; Xin, B.; Zeng, G.; Zhou, X.; Liu, K.; Ma, D.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8244.
- (80) Zhuang, W.; Sun, H.; Xu, H.; Wang, Z.; Gao, S.; Jin, L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4339.
- (81) Cirera, J. In *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**; Vol. 34, p 199.
- (82) Wei, R.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8553.
- (83) Zhang, X.-T.; Sun, D.; Li, B.; Fan, L.-M.; Li, B.; Wei, P.-H. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3845.
- (84) Coronado, E.; Giménez-Marqués, M.; Espallargas, G. M.; Brammer, L. *Nat Commun* **2012**, *3*, 828.
- (85) Luo, F.; Che, Y.-x.; Zheng, J.-m. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1066.
- (86) Chen, W.-X.; Zhuang, G.-L.; Zhao, H.-X.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10237.
- (87) Zhang, W.; Xiong, R.-G. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1163.
- (88) Valasek, J. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475.
- (89) von Hippel, A.; Breckenridge, R. G.; Chesley, F. G.; Tisza, L. *Industrial & Engineering Chemistry* **1946**, *38*, 1097.
- (90) Horiuchi, S.; Tokura, Y. *Nat Mater* **2008**, *7*, 357.
- (91) Okada, K. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *15*, 252.
- (92) Mączka, M.; Gaḡor, A.; Macalik, B.; Pikul, A.; Ptak, M.; Hanuza, J. *Inorg. Chem.* **2013**, *53*, 457.
- (93) Xu, G.-C.; Ma, X.-M.; Zhang, L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *JACS* **2010**, *132*, 9588.
- (94) Xu, G.-C.; Zhang, W.; Ma, X.-M.; Chen, Y.-H.; Zhang, L.; Cai, H.-L.; Wang, Z.-M.; Xiong, R.-G.; Gao, S. *JACS* **2011**, *133*, 14948.
- (95) Zhang, W.; Ye, H.-Y.; Cai, H.-L.; Ge, J.-Z.; Xiong, R.-G.; Huang, S. D. *JACS* **2010**, *132*, 7300.
- (96) Pardo, E.; Train, C.; Liu, H.; Chamoreau, L.-M.; Dkhil, B.; Boubekeur, K.; Lloret, F.; Nakatani, K.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S.-i.; Verdaguer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8356.
- (97) Yu, L.; Hua, X.-N.; Jiang, X.-J.; Qin, L.; Yan, X.-Z.; Luo, L.-H.; Han, L. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 687.
- (98) Lin, Z.; Slawin, A. M. Z.; Morris, R. E. *JACS* **2007**, *129*, 4880.
- (99) Zhang, W.; Xiong, R.-G.; Huang, S. D. *JACS* **2008**, *130*, 10468.
- (100) Li, D.-P.; Wang, T.-W.; Li, C.-H.; Liu, D.-S.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929.
- (101) Ye, Q.; Fu, D.-W.; Tian, H.; Xiong, R.-G.; Chan, P. W. H.; Huang, S. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 772.

- (102) Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadiou, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, L.; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2236.
- (103) Zhang, J.; Chen, S.; Nieto, R. A.; Wu, T.; Feng, P.; Bu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1267.
- (104) Ye, Q.; Hang, T.; Fu, D.-W.; Xu, G.-H.; Xiong, R.-G. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3501.
- (105) Su, Z.; Chen, M.-S.; Fan, J.; Chen, M.; Chen, S.-S.; Luo, L.; Sun, W.-Y. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2040.
- (106) Burrows, A. D.; Cassar, K.; Duren, T.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Savarese, T. L. *Dalton Trans.* **2008**, 2465.
- (107) Fan, J.; Sun, W.-Y.; Okamura, T.-a.; Tang, W.-X.; Ueyama, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3168.
- (108) Gao, E.-Q.; Yue, Y.-F.; Bai, S.-Q.; He, Z.; Yan, C.-H. *JACS* **2004**, *126*, 1419.
- (109) Lin, J.-D.; Long, X.-F.; Lin, P.; Du, S.-W. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 146.

II. Synthèse et caractérisation des différents ligands utilisés pour l'obtention de matériaux hybrides

Les briques organiques que nous avons utilisé comportent la/les fonction(s) d'accroche(s) et une partie rigide (un cycle aromatique). Le choix des fonctions d'accroche s'est porté sur des fonctions carboxylate. Couramment utilisées pour la synthèse de réseaux hybrides,¹⁻³ les fonctions carboxylate ont déjà démontré leur grande capacité de coordination. Leur utilisation est ainsi motivée par leur facilité à coordonner les centres métalliques ou les lanthanides pour former des réseaux. Le choix de la partie rigide s'est porté sur un cycle aromatique. Les cycles benzéniques sont les parmi les plus employés (IR-MOF ; MIL-53...) et donnent généralement des réseaux hybrides à forte porosité.^{2,4} Nous avons décidé de choisir un cycle différent, à savoir un cycle imidazolium. Les composés imidazolium forment une famille de liquide ionique et l'intérêt de l'utilisation de LIs pour la synthèse de réseaux de coordination fonctionnels a déjà été prouvé.^{5,6} Au cours de ce manuscrit, trois différents ligands sont présentés comme briques organiques pour la synthèse de matériaux hybrides (H₂L1Cl, HL2 et H₃L3, figure 1). Le premier ligand utilisé le 1,3-(carboxyméthyl) imidazolium (L1) associé au chlorure forme le sel H₂L1Cl. Le ligand zwitterionique HL1 a été synthétisé pour contrôler plus aisément la nature du contre ion, les ligands HL2 et H₃L3 pour favoriser l'obtention des propriétés physiques : magnétisme et ferroélectricité.

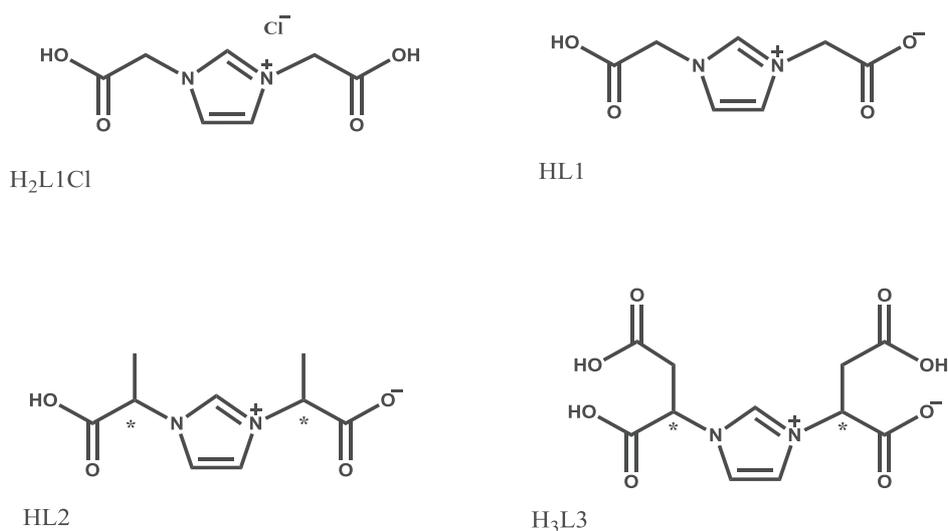


Figure 1 : représentation des différents ligands de départ utilisés durant la thèse, sous forme de sels ou de zwitterions.

II.1. Stratégie de synthèse des différents ligands

La synthèse des composés H₂L1CL, HL1 et HL2, bien que décrite dans la littérature, a été adaptée⁷⁻⁹ et a ainsi nécessité plusieurs ajustements. La synthèse du ligand H₃L3 a quant à elle été entièrement mise au point car elle n'a jamais été décrite.

II.1.1. Synthèse de H₂L1Cl

La synthèse de H₂L1CL se décompose en deux étapes (figure 2). La première étape consiste à fonctionnaliser l'imidazole via un mécanisme de N-alkylation pour obtenir un sel d'imidazolium disubstitué par des fonctions esters. Lors de la seconde étape, la saponification des fonctions esters permet d'obtenir les fonctions carboxylate désirées. Il est important de préciser que cette étape se fait en milieu acide.

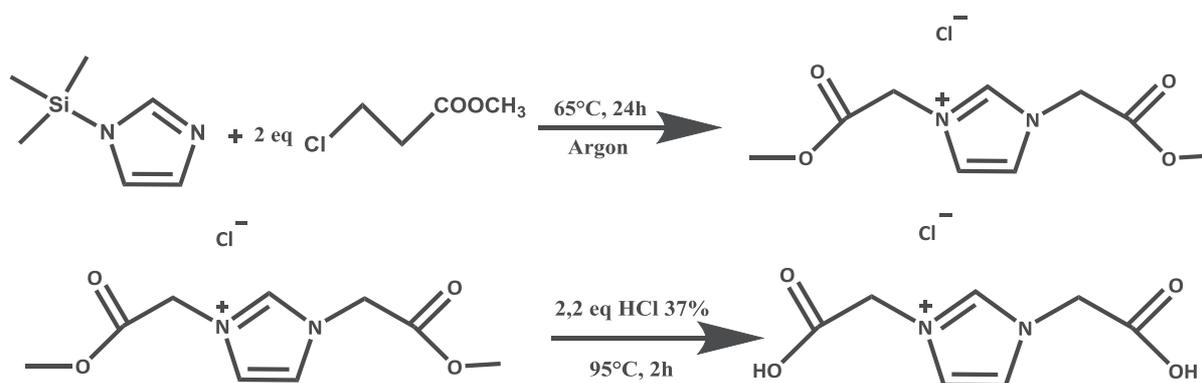


Figure 2 : synthèse du sel d'imidazolium H₂L1Cl d'après Dyson *et al.*⁷

Les modifications apportées à la synthèse de H₂L1Cl concernent principalement l'étape de déprotection. Dans l'article de Dyson *et al*, cette étape nécessite deux heures de chauffage à 95°C.⁷ La reproduction de ce protocole n'a pas permis d'obtenir un produit parfaitement pur. En effet, il restait toujours des traces des fonctions esters qui n'avaient pas été hydrolysées. Pour pallier ce problème et obtenir une hydrolyse complète des fonctions esters, la durée de chauffage a d'une part été allongée et d'autre part la quantité d'acide chlorhydrique utilisée a été augmentée (4 équivalents).

II.1.2. Synthèse des ligands HL1, HL2 et H₃L3

Le ligand HL1, qui est la forme zwitterionique du sel H₂L1CL, a été synthétisé dans le but de pouvoir faire varier aisément la nature du contre anion. Bien que la méthode de synthèse

précédente permette également de faire varier la nature de l'anion par métathèse,⁷ elle reste plus délicate à mettre en œuvre. Les réactions de métathèse de H₂L1CL n'ont pas permis d'obtenir un produit final pur car il restait souvent des traces du contre ion précédent dans le produit final indiquant que la métathèse avait été incomplète. En revanche, le fait d'utiliser une forme zwitterionique permet d'éviter toute impureté due à une étape de métathèse incomplète. Un traitement en milieu acide (HX, avec X le contre ion souhaité) permet aisément de passer de la forme zwitterionique à la forme acide/anion.

La synthèse s'appuie sur l'article de Velisek *et al* et met en œuvre une réaction de cyclisation entre un acide aminé, un aldéhyde et un dialdéhyde (ou une dicétone).⁸ L'avantage de cette méthode de synthèse par rapport à la précédente est sa très grande versatilité (figure 3). En effet, chacun des réactifs peut être modifié à volonté entraînant alors une modification du composé final. Ainsi la modification de la nature de l'acide aminé va influencer sur la nature des substituants du cycle imidazolium. Le changement du dialdéhyde en dicétone permet la substitution des carbones R' et R'' du cycle (voir tableau 1) tandis que la substitution du formaldéhyde permet d'introduire un groupement, différent d'un hydrogène, en position α des deux azotes.

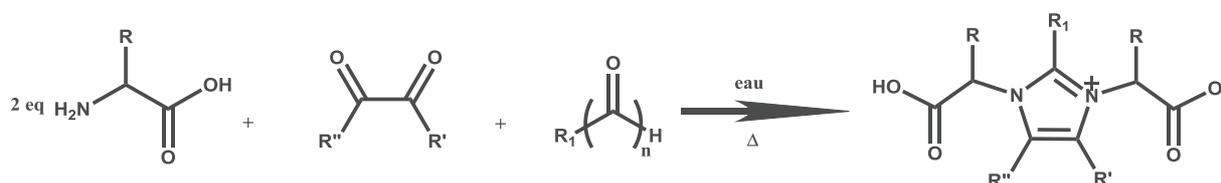


Figure 3 : schéma réactionnel de la formation des ligands imidazolium HL1, HL2 et H₃L3.

Tableau 1 : nature des groupements R, R', R'' et R₁ pour chaque ligand obtenu.

Ligand	R	R'	R''	R ₁
HL1	H	H	H	H
HL2	CH ₃	H	H	H
H ₃ L3	CH ₂ COOH	H	H	H

Pour la synthèse du ligand HL1, la durée de chauffage a été raccourcie à quatre heures (contre huit dans la littérature) et la température de l'isotherme a été augmentée (95°C au lieu de 70°C) tout en conservant un rendement élevé (70%) ainsi que la pureté du produit final.

A partir de ce ligand, nous avons également synthétisé le sel L1K qui a ses fonctions carboxylate entièrement déprotonées et se trouve sous forme saline. La synthèse de ce sel a été réalisée dans le but de pouvoir servir de référence pour les études par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des fonctions carboxylate. Le sel L1K est obtenu par la réaction entre le ligand HL1 et K_2CO_3 à $90^\circ C$ pendant 12 h en milieu aqueux.

La synthèse du ligand HL2 a également nécessité plusieurs ajustements par rapport à la littérature.⁹ Ainsi après exploration de nombreux protocoles, les conditions de synthèse optimales ont pu être fixées avec les paramètres suivant :

- une température de chauffage de $60^\circ C$.
- une durée de chauffage de 24 h.

Le protocole établi nécessite plus de temps que celui présenté dans la littérature pour la formation du ligand mais présente deux avantages majeurs : l'obtention d'un produit pur et un rendement plus élevé (60 %) que celui décrit dans la littérature (45 %).

La synthèse du ligand H_3L3 est basée sur le même principe de synthèse que les ligands HL1 et HL2 mais elle a été divisée en deux étapes pour parvenir à la formation du composé souhaité. La première étape nécessite la dissolution de l'acide aspartique dans l'eau en chauffant à $90^\circ C$ pendant 24 heures. La deuxième étape consiste à ajouter ensuite le glyoxal et le paraformaldéhyde et à laisser chauffer le milieu réactionnel à $90^\circ C$ pendant 48 h.

II.2. Purification et caractérisation des ligands synthétisés

La difficulté majeure lors de la synthèse des sels d'imidazolium demeure leur purification. En effet la synthèse de ces composés fait souvent apparaître des impuretés qu'elles soient un sous-produit de synthèse ou bien un produit de départ.¹⁰

Il se trouve que les composés H_2L1Cl , HL1 et HL2 sont solubles uniquement dans l'eau, de même que les réactifs utilisés pour leur synthèse. De ce fait, la purification de H_2L1Cl , HL1 et HL2 s'est faite par un lavage avec quelques millilitres d'eau distillée.

Dans le cas du ligand H_3L3 , insoluble dans l'eau, la synthèse n'est pas complète et de l'acide aspartique est présent à la fin de la synthèse. Ce réactif est également peu soluble dans l'eau. Cependant l'ajout de NaCl dans de l'eau distillée permet de rendre soluble l'acide aspartique à température ambiante.¹¹ Par conséquent, la purification de ce ligand s'effectue par un lavage avec une solution de NaCl.

II.2.1. Caractérisation par spectroscopie RMN

La symétrie du ligand dans $\text{H}_2\text{L1Cl}$ fait que seul 3 pics sont visibles en RMN ^1H (figure 4). Les pics les plus déblindés, un singulet à 8,83 ppm et un doublet à 7,48 ppm, correspondent à la signature des hydrogènes du cycle imidazolium (H_a et H_b , respectivement). Le dernier pic visible (hors solvant) correspond aux hydrogènes H_c des groupements méthylène (un singulet à 5,02 ppm). Les rapports d'intégration sont conformes à ceux attendus (H_a intègre pour 1, H_b pour 2 et H_c pour 4). Aucun pic supplémentaire n'est détecté, signifiant ainsi l'absence d'impureté ou de produit de départ.

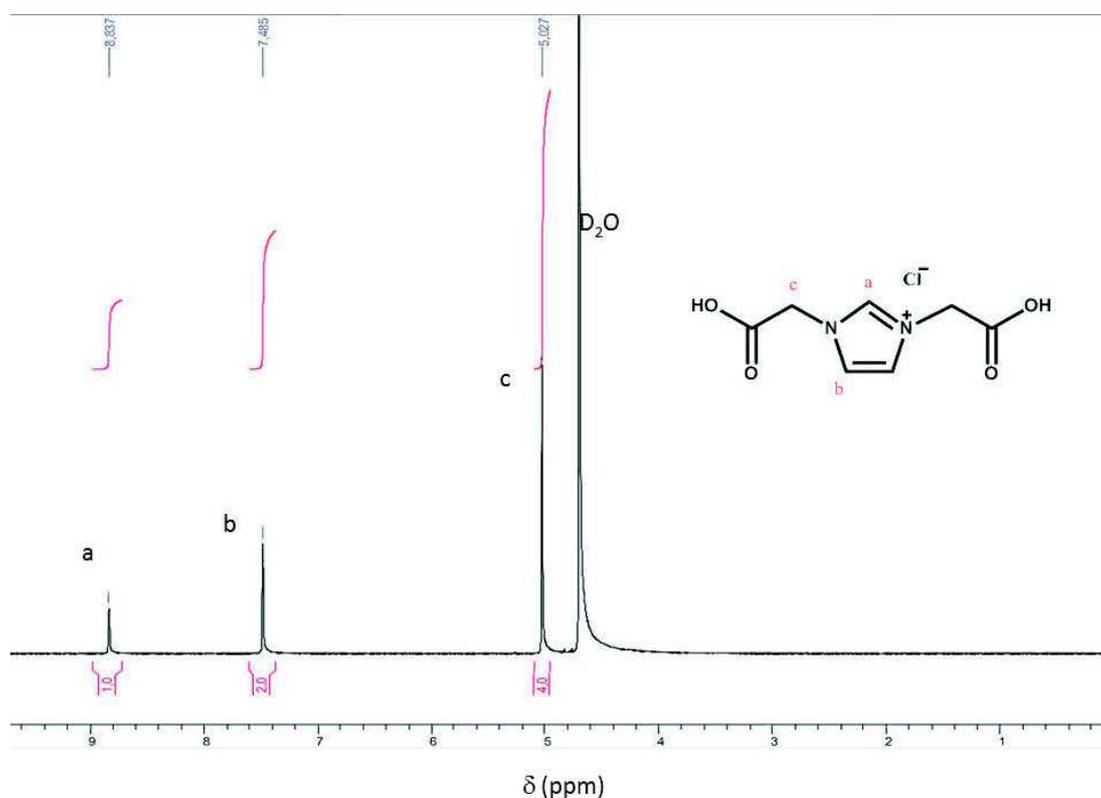


Figure 4 : spectre RMN ^1H de $\text{H}_2\text{L1Cl}$.

Sur le spectre RMN du carbone 13 (figure 5), on s'attend à voir quatre pics au lieu des sept possibles puisque la symétrie de la molécule induit des environnements similaires pour les carbones de fonction identique. Seuls quatre pics sont donc observés sur le spectre RMN ^{13}C . Le pic à 169,31 ppm correspond aux carbones C_d des fonctions carboxylate, les pics à 137,82 et 123,09 ppm correspondent aux carbones C_a et C_b respectivement du cycle imidazolium et enfin le pic à 49,77 ppm est dû aux carbones C_c des groupements méthylène. Les

déplacements observés pour chacun des pics sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature.^{7,8}

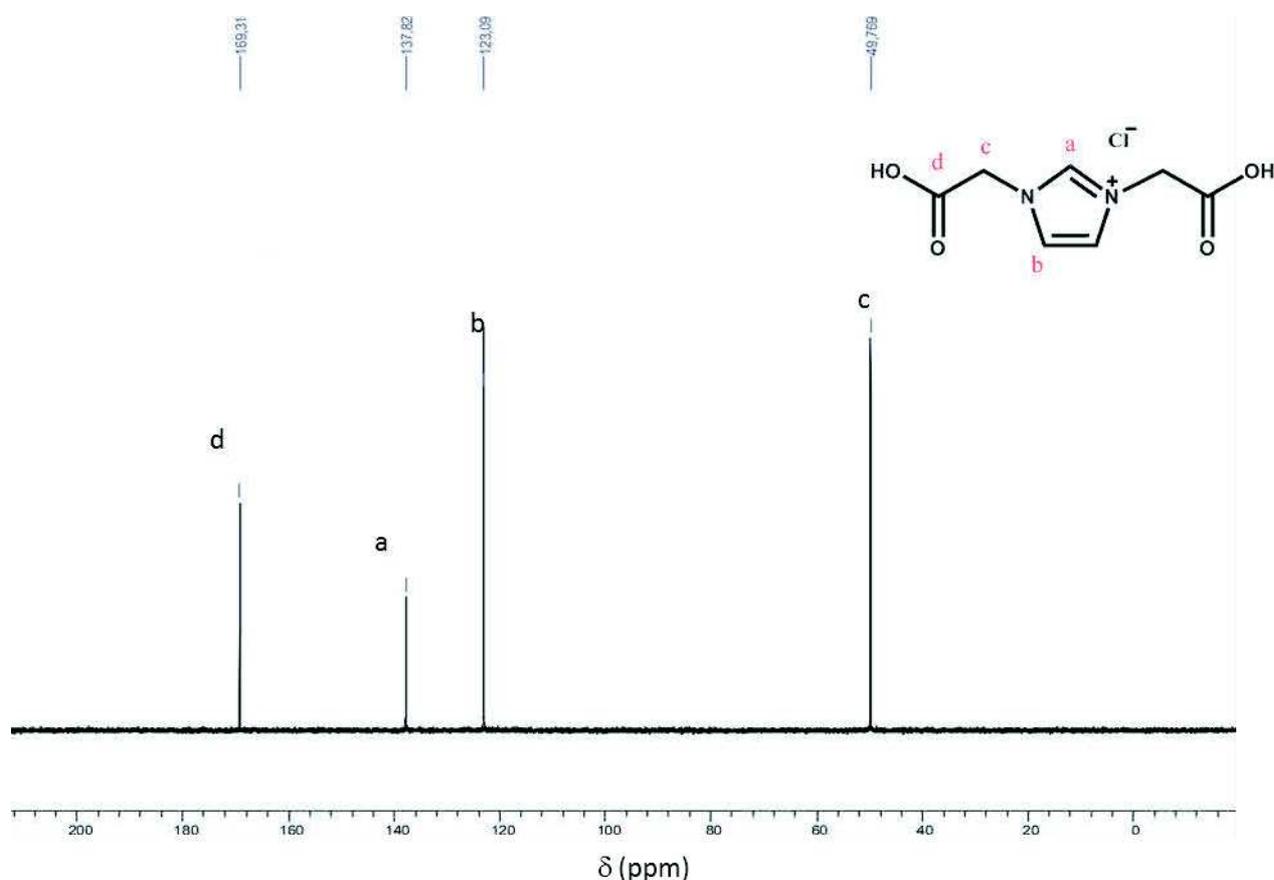


Figure 5 : spectre RMN ^{13}C de $\text{H}_2\text{L1Cl}$.

Le spectre RMN ^1H du ligand HL1 (figure 6) montre les mêmes pics que le spectre RMN ^1H de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ avec cependant un léger déplacement vers des valeurs inférieures de déplacement chimique avec H_a (s, 1) = 8,76 ppm ; H_b (d, 2) = 7,43 ppm et H_c (s, 4) = 4,91 ppm.

Sur le spectre RMN ^{13}C (figure 7) du ligand HL1, quatre pics sont à nouveau observés dont les valeurs sont également légèrement déplacées par rapport à $\text{H}_2\text{L1Cl}$. Le pic à 170,25 ppm correspond aux carbones des fonctions carboxylate (Cd), les pics à 137,20 et 122,86 ppm correspondent aux carbones du cycle imidazolium (Ca et Cb) et enfin le pic à 50,73 ppm est dû aux carbones des groupements méthylène (Cc). L'absence du contre ion chlorure explique les différences de déplacement chimique observées entre $\text{H}_2\text{L1Cl}$ et HL1.

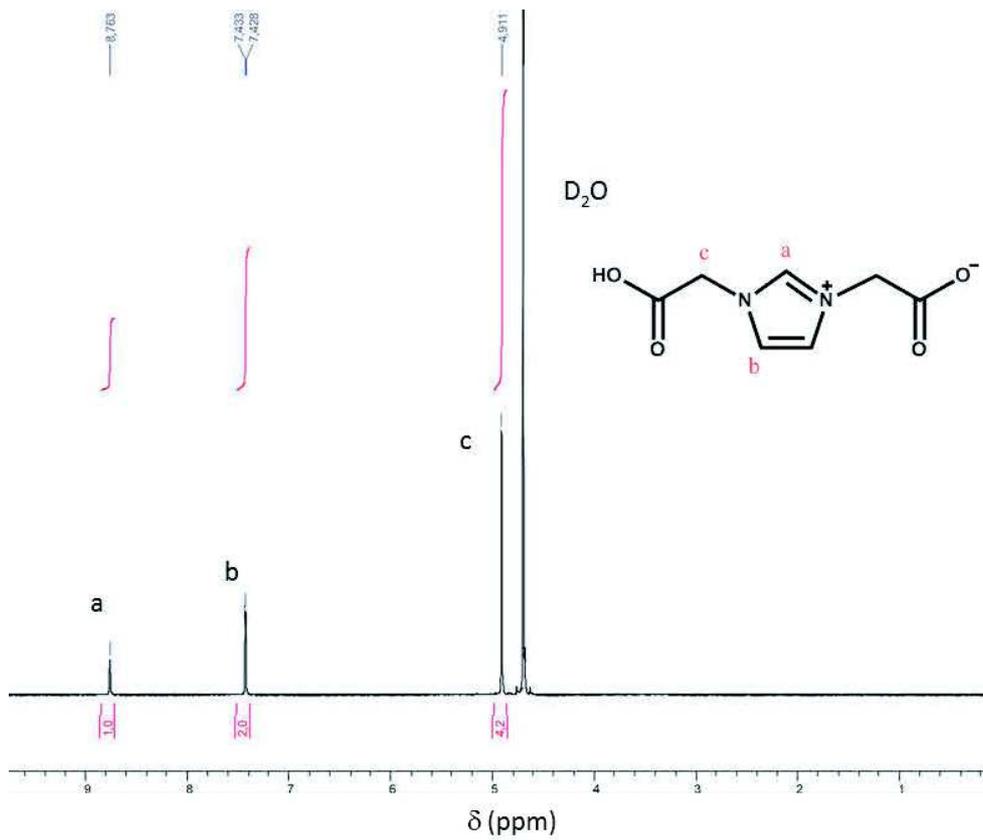


Figure 6 : spectre RMN ^1H du ligand HL1.

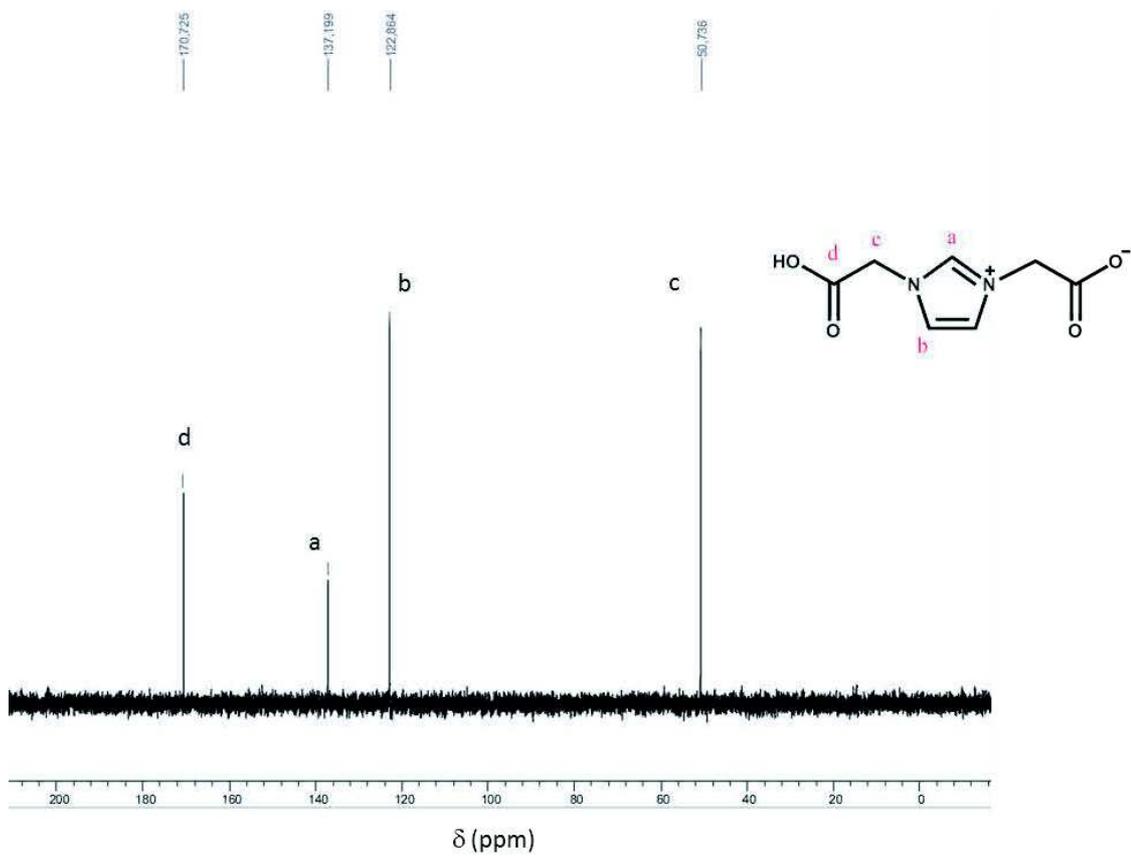


Figure 7 : spectre RMN ^{13}C du ligand HL1.

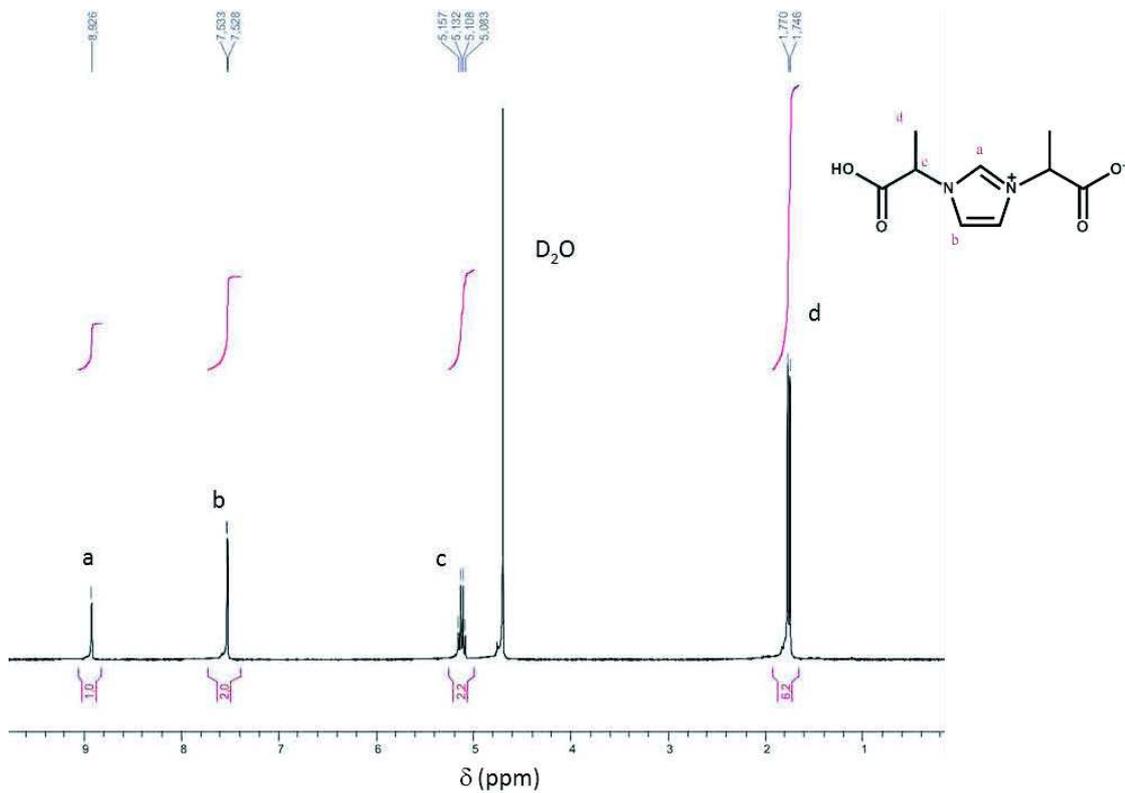


Figure 8 : spectre RMN ^1H du ligand HL2.

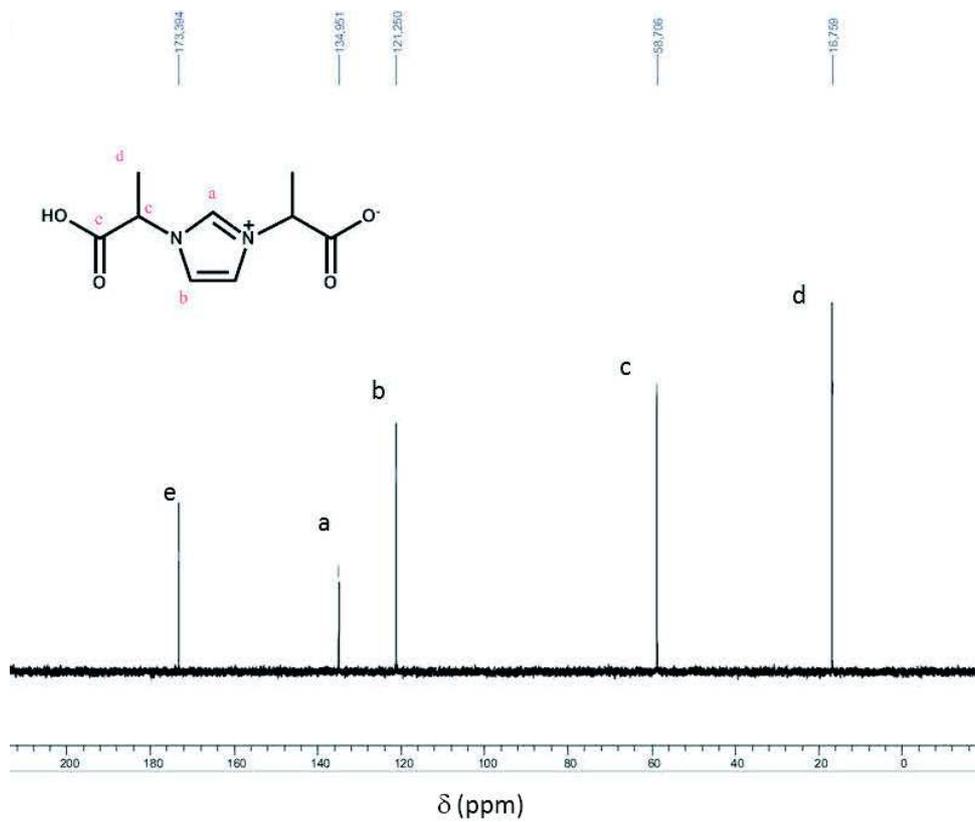


Figure 9 : spectre RMN ^{13}C du ligand HL2.

De même que pour les ligands H₂L1Cl et HL1, le ligand HL2 est symétrique et par conséquent on s'attend à voir seulement quatre pics sur le spectre RMN ¹H et cinq pics sur le spectre RMN ¹³C.

Le spectre RMN ¹H du ligand HL2 (figure 8) montre à nouveau des pics fortement déblindés à 8,92 ppm et 7,53 ppm qui correspondent aux hydrogènes portés par les carbones Ha (s, 1) et Hb (d, 2) du cycle imidazolium. On observe un quadruplet à 5,10 ppm dû aux groupements méthines Hc (q, 2) et un doublet à 1,75 ppm dû aux hydrogènes des groupements méthyles Hd (d, 6). Les rapports d'intégration sont parfaitement conformes à ceux attendus.

Sur le spectre RMN ¹³C du ligand HL2 (figure 9), seuls cinq pics sont observés à cause de la symétrie du ligand. On retrouve un pic fortement déblindé à 173,4 ppm qui correspond aux carbones des fonctions carboxylate (Ce). De même que pour H₂L1CL et HL1 les carbones du cycle imidazolium ont un signal compris entre 120 et 135 ppm (Ca à 134,9 ppm et Cb à 121,3 ppm). A plus faible déplacement, on trouve les pics correspondants aux carbones des groupements méthine (Cc, 58,7 ppm) et méthyle (Cd, 16,8 ppm).

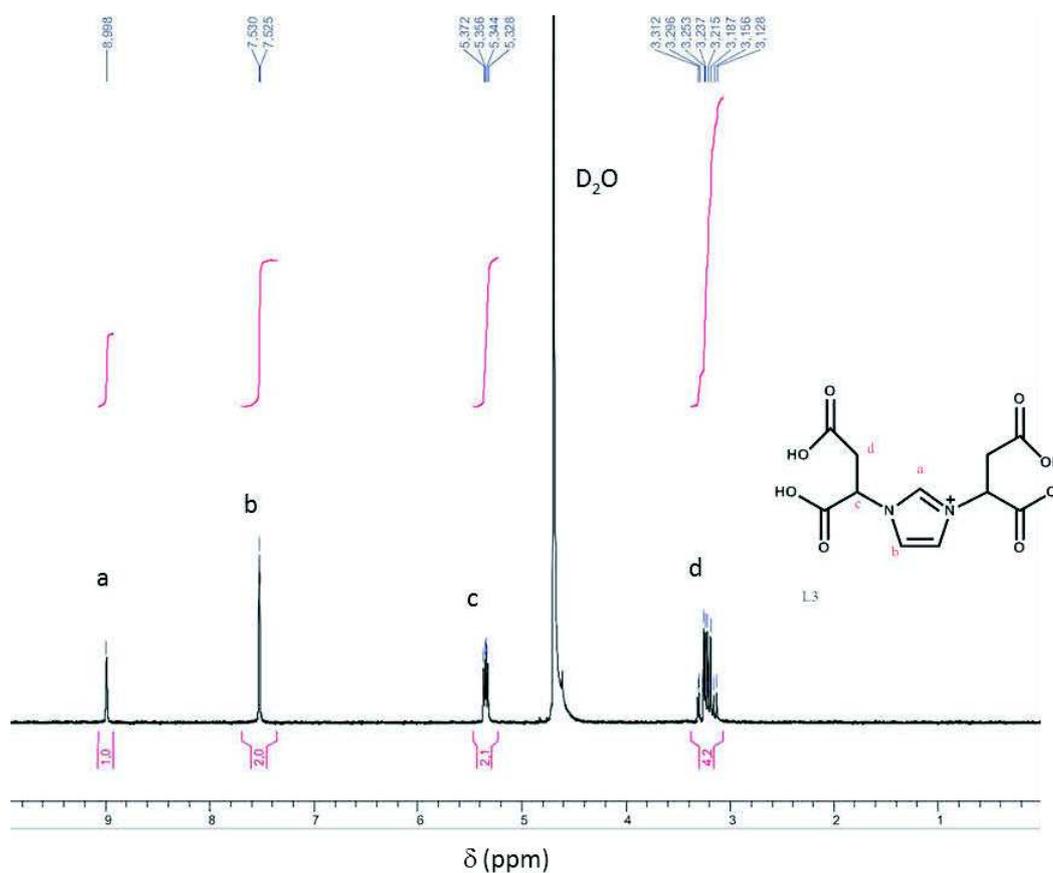


Figure 10 : spectre RMN ¹H du ligand H₃L3.

A nouveau la symétrie du ligand implique que les déplacements chimiques des hydrogènes et des carbones de fonction équivalente seront identiques et par conséquent seuls 4 pics sont attendus sur le spectre RMN ^1H et 6 pics sont attendus sur le spectre RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_3\text{L3}$ (figure 10) présente 4 pics. On retrouve les pics déblindés sous forme de singulet à 8,99 ppm (s, 1) et de doublet à 7,52 ppm (d, 2) correspondant aux hydrogènes H_a et H_b du cycle imidazolium. Les multiplets à 5,34 ppm (m, 2) et à 3,22 ppm (m, 4) correspondent aux hydrogènes des groupements méthine et méthylène (H_c et H_d respectivement). De même, les rapports d'intégration sont cohérents avec ceux attendus (H_a intègre pour 1, H_b pour 2, H_c pour 2 et enfin H_d pour 4).

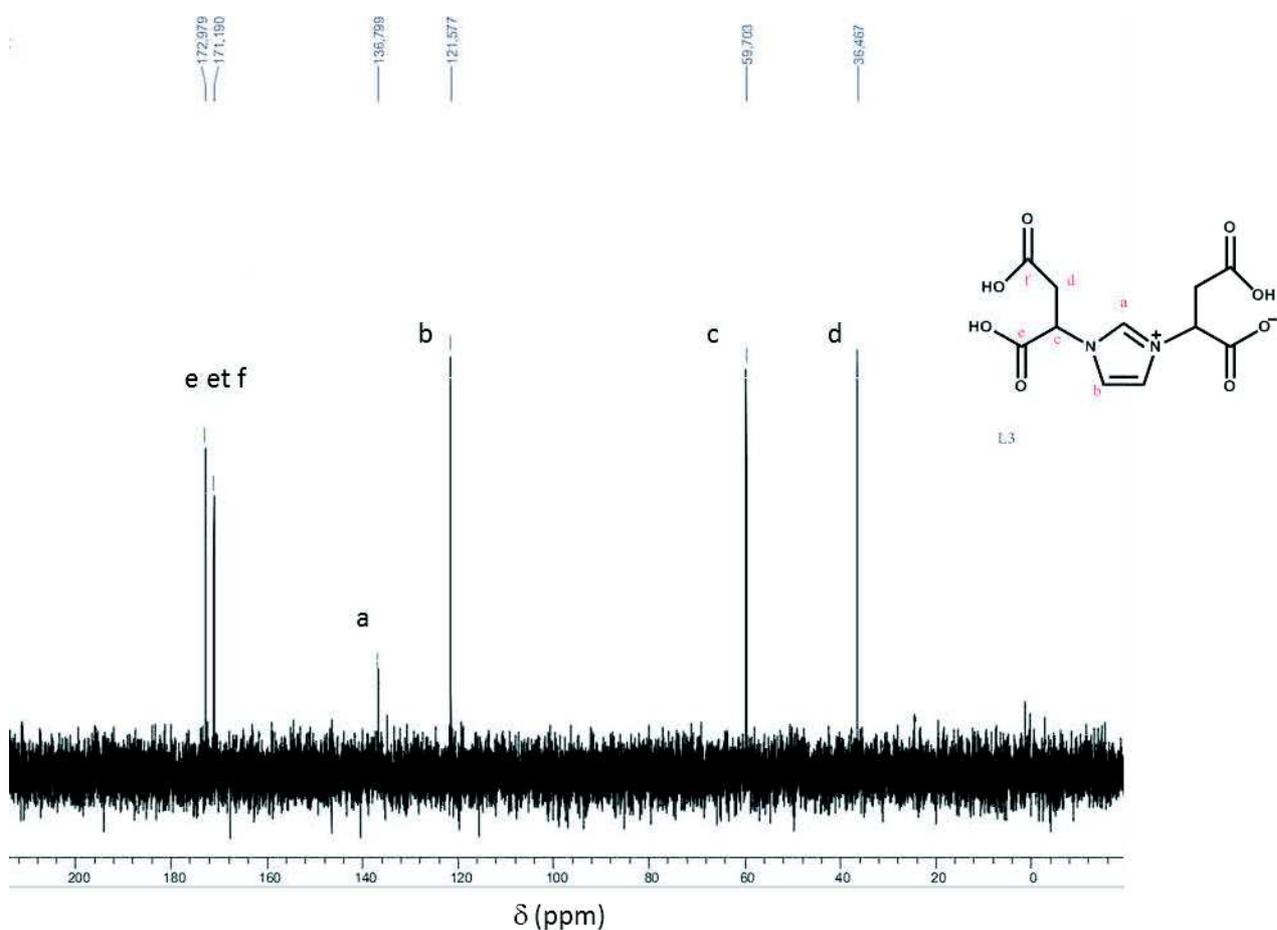


Figure 11 : spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_3\text{L3}$.

Sur le spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_3\text{L3}$ (figure 11), six pics sont observés. On trouve les pics correspondant aux carbones C_c et C_d des groupements méthine et méthylène à 59,7 ppm et 36,4 ppm respectivement. Les pics correspondant aux carbones C_a et C_b du cycle imidazolium sont situés à 121,6 ppm et 136,8 ppm. Enfin les deux pics les plus déblindés à 171,2 ppm et 173,0 ppm correspondent aux carbones des fonctions carboxylate (C_e et C_f).

Les analyses par spectroscopie RMN indiquent que les ligands ont été correctement purifiés. En effet, chaque spectre RMN montre le nombre de pics attendus à des déplacements cohérents avec l'environnement considéré. De plus, aucun pic supplémentaire pouvant appartenir à une impureté n'est observé.

Cependant, il est connu que la synthèse de composés imidazolium peut également faire apparaître des sous-produits non détectables en RMN.^{10,12}

Afin de connaître avec exactitude la pureté des ligands, plusieurs caractérisations ont été effectuées.

II.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique employée pour l'étude et la caractérisation de matériaux cristallins. La diffraction sur monocristal permet de remonter aux paramètres de maille ainsi qu'à la position des atomes qui composent la maille à partir d'un monocristal. La diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas de résoudre une structure avec la même certitude mais possède l'avantage de caractériser un échantillon plus grand qu'un monocristal prélevé dans une préparation.

La combinaison des deux techniques permet de comparer les diffractogrammes de poudre expérimentaux des ligands aux diffractogrammes simulés à partir de la résolution sur monocristal. L'homogénéité d'une préparation peut ainsi être évaluée.

Les structures des composés H₂L1Cl (CCDC-280034), HL1 (CCDC-749326) et HL2 (CCDC-749327) ont été décrites dans la littérature.^{9,13}

Nous avons résolu la structure du ligand H₃L3 (figure 12) sur un monocristal obtenu par recristallisation de la poudre (tableau 2).

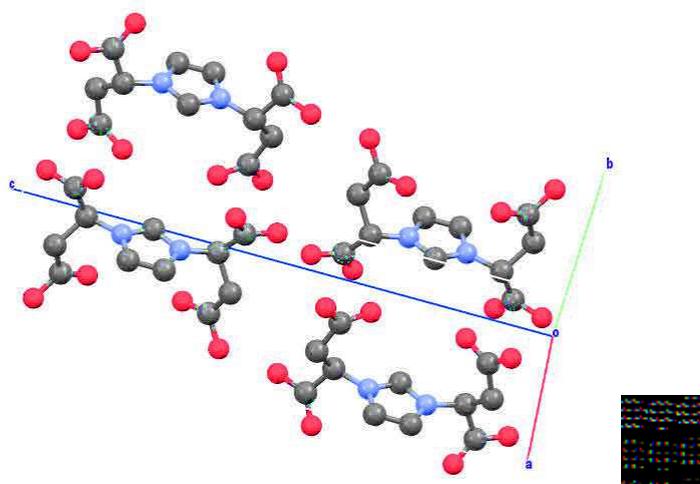


Figure 12 : structure du ligand H₃L3 obtenue par DRX sur monocristal.

Tableau 2 : données cristallographiques du ligand H₃L3 obtenu après recristallisation.

Composé	
formule	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₈
Taille du cristal (mm ³)	0,045*0,168*0,170
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	297,20
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcm</i>
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	7,834(4)
<i>b</i> (Å)	8,192(3)
<i>c</i> (Å)	20,429(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1311,1(11)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,506
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,132
F (0 0 0)	612
Raies indexées	- 9 < h < 10 - 10 < k < 10 - 26 < l < 26
Reflexions collectées	12117
Reflexions indépendantes (Rint)	1558 (0,2944)
Reflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	639
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,1999, wR2 = 0,4525
Indices R finaux [<i>all data</i>]	R1 = 0,3381, wR2 = 0,5054
<i>S</i>	1,443
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,358, -0,543

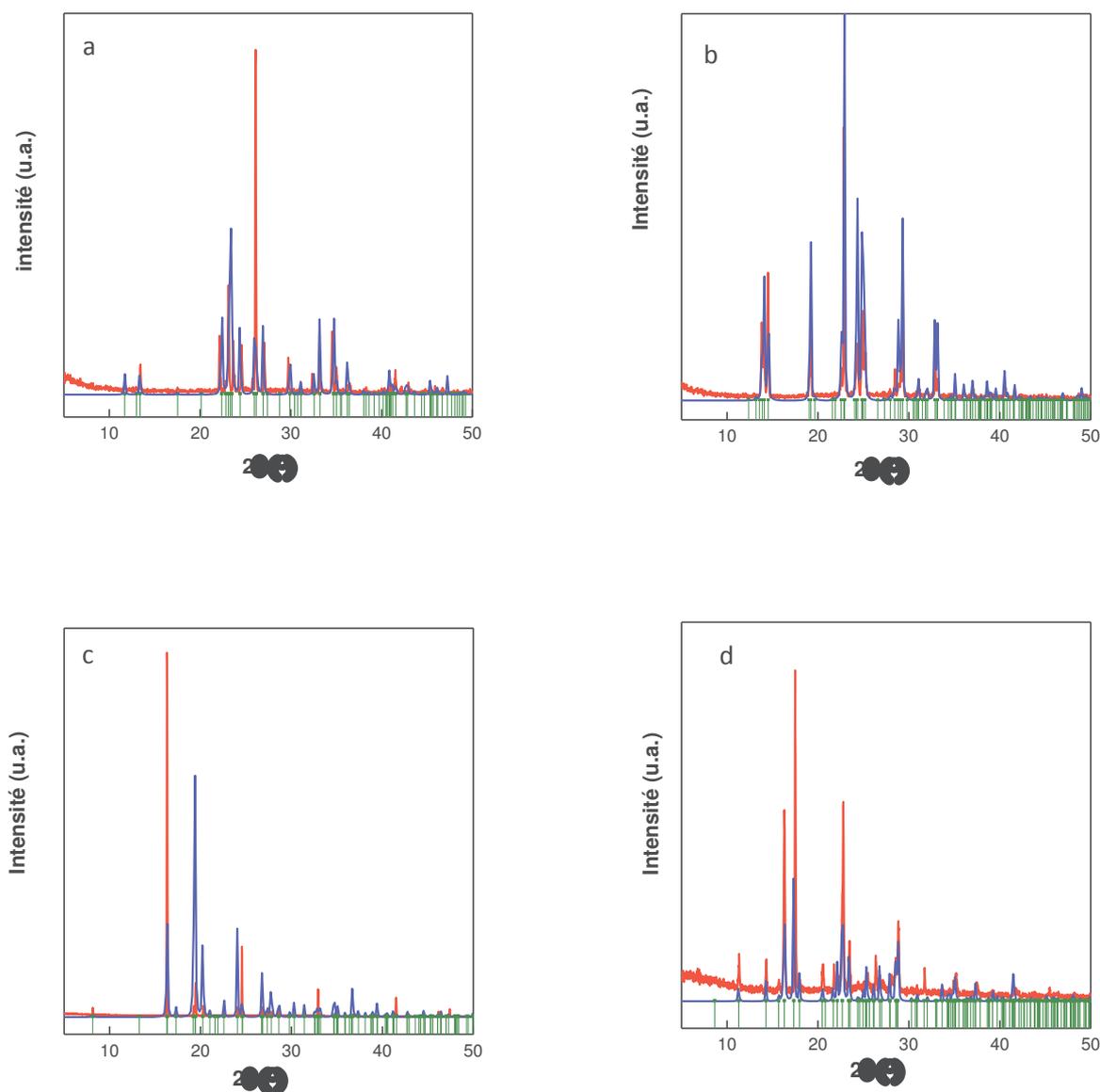


Figure 13 : comparaison des diffractogrammes simulés (bleu) et expérimentaux (rouge) pour les ligands H_2L1Cl (a), $HL1$ (b), $HL2$ (c) et H_3L3 (d). Les raies hkl sont représentées par les traits verticaux en vert.

Les diffractogrammes de poudre expérimentaux et simulés (pour chacun des ligands) montrent des profils tout à fait comparables avec une très bonne correspondance entre raies hkl simulées et raies expérimentales.

D'autre part, aucun pic supplémentaire n'est observé sur les diffractogrammes expérimentaux ce qui indique l'absence d'impureté cristalline dans les différentes préparations (figure 13). Ces analyses par DRX sur poudre confirment les analyses RMN effectuées sur les composés

désirés. Cependant l'étude par DRX sur poudre n'écarte pas la possibilité qu'une impureté amorphe soit présente. D'autres analyses complémentaires ont donc été effectuées.

II.2.3. Analyses élémentaires

La microanalyse des éléments permet de déterminer le pourcentage des éléments présents dans l'échantillon. Le tableau 3 rassemble les pourcentages théoriques et expérimentaux de chaque élément pour tous les ligands synthétisés.

Tableau 3 : analyses élémentaires des ligands H₂L1Cl, HL1, L1K, HL2 et H₃L3.

Composé/ déterminée par analyse chimique	Formule	%C calculé	%C observé	%H calculé	%H observé	%N calculé	%N observé	%Cl calculé	%Cl observé
H ₂ L1Cl	(C ₇ H ₉ N ₂ O ₄ Cl)	38,01	37,76	4,08	4,20	12,70	12,51	16,09	16,29
HL1	(C ₇ H ₈ N ₂ O ₄)	45,65	45,20	4,34	4,41	15,21	14,88		
L1K	(C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ K).3,05H ₂ O	30,44	30,32	4,74	4,62	10,14	10,13		
HL2	(C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄).0,20H ₂ O	50,00	49,56	5,27	5,75	12,96	13,52		
H ₃ L3	(C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₈)	44,00	43,55	4,00	3,88	9,33	9,39		

La bonne concordance entre les valeurs calculées et expérimentales atteste de la pureté de chacun des ligands synthétisés.

II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie à fort grossissement. Elle permet également de faire des images en composition (ESD) c'est-à-dire qu'on utilise le contraste de l'image qui est dépendant des différents éléments présents dans la zone analysée. Ainsi un contraste clair indique la présence d'éléments lourds (soit un numéro atomique Z élevé) tandis qu'un contraste sombre est signe d'une absence d'élément lourd (soit un Z bas).

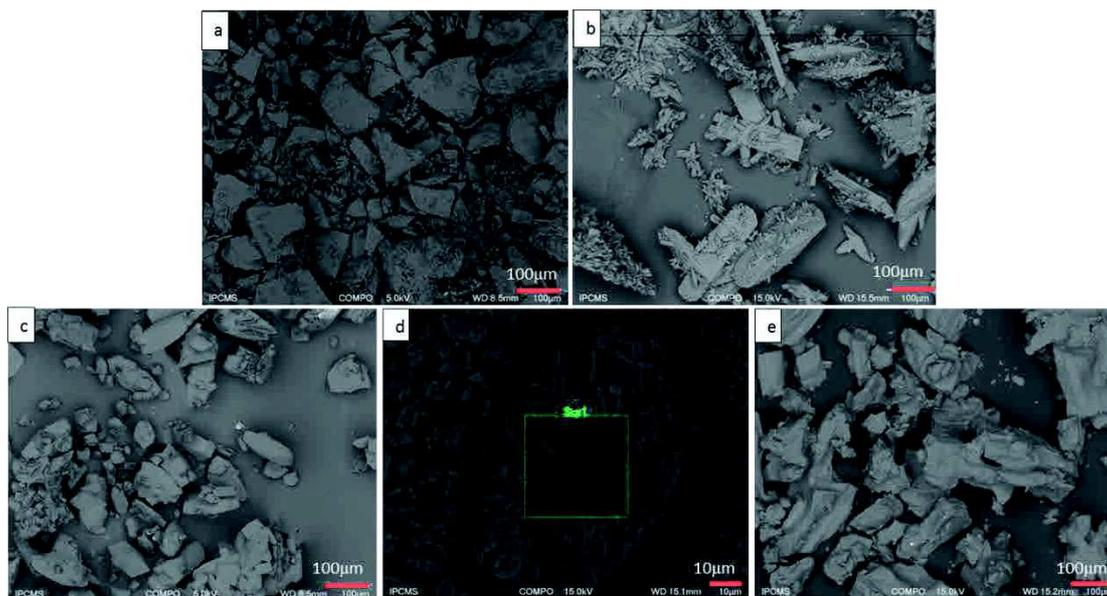


Figure 14 : clichés de microscopie électronique en composition des composés H₂L1Cl (a), HL1 (b), HL2 (c) et H₃L3 (d), L1K (e).

Les clichés ESD (composition) des ligands (figure 14), obtenus par microscopie électronique à balayage, ne montrent aucune disparité des contrastes signifiant ainsi que les produits sont homogènes en composition.

II.3. Activités optiques des ligands chiraux HL2 et H₃L3 : Génération de second harmonique et mesure du pouvoir rotatoire

Les ligands HL2 et H₃L3 ont été choisis et synthétisés notamment car ils portent tous deux plusieurs centres de chiralité devant permettre d'obtenir des réseaux hybrides cristallisant dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Cependant pour que cette stratégie fonctionne il est nécessaire que les ligands soient énantiomériquement purs. Pour vérifier cela, deux analyses optiques peuvent être effectuées : la mesure du pouvoir rotatoire lié à la pureté énantiomérique et la mesure de génération de second harmonique (GSH) liée à la non-centrosymétrie de la structure.

La DRX sur monocristal des ligands HL2 et H₃L3 (après recristallisation) nous a appris que le ligand HL2 cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique *P21* et que le ligand H₃L3, après recristallisation, cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *Pbcm*.

Les mesures de GSH permettent de confirmer que le groupe d'espace déterminé par DRX sur monocristal est bien non centrosymétrique. En effet, un composé qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique, s'il est excité à une fréquence ω va générer un signal à

la fréquence 2ω . Dans notre cas, la longueur d'onde d'excitation est de 900 nm. Un composé non centrosymétrique devrait donc avoir un signal à 450 nm.

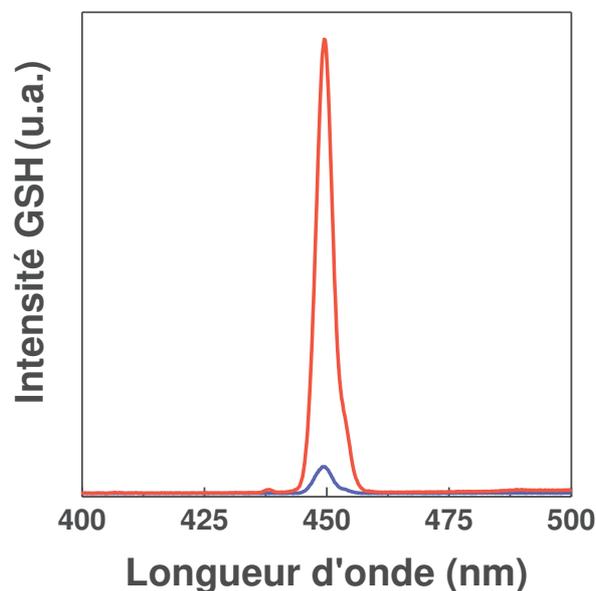


Figure 15 : signal de GSH des ligands HL2 (rouge) et H₃L3 avant recristallisation (bleu).

Les mesures de GSH (figure 15) montrent que les ligands ont tous les deux une activité. Pour le ligand HL2 cela confirme bien que le ligand cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Dans le cas du ligand H₃L3, les résultats de DRX sur monocristal et de mesure de GSH semble indiquer que le ligand se racémise lors de la recristallisation.

Toute molécule chirale est optiquement active. Deux énantiomères auront les mêmes propriétés physico-chimiques mais dévient la lumière de manière opposée. De plus, un mélange d'énantiomères (50/50) n'aura pas d'effet sur la déviation du plan de polarisation de la lumière (loi d'additivité des pouvoirs rotatoires). La mesure du pouvoir rotatoire est donc un moyen efficace pour savoir si les ligands synthétisés HL2 et H₃L3 sont énantiomériquement purs ou non. Pour cette étude, le ligand HL2 a aussi été synthétisé en partant de la D-alanine (l'hypothèse étant que l'on forme ainsi l'énantiomère R,R du ligand HL2). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

**Tableau 4 : valeur des pouvoirs spécifiques et rotatoires des ligands HL2 et H₃L3 dans l'eau à 20 °C.
Longueur de la cuve 10 cm.**

Ligand	Concentration (g/ cm ³)	Pouvoir spécifique [α] _s (°.dm ⁻¹ .g ⁻¹ .cm ³)	Pouvoir rotatoire α (°)
HL2-S,S	0,01	+54,34	+0,543
HL2-R,R	0,01	-57,43	-0,574
H ₃ L3	0,01	+13,67	+0,137

Les valeurs obtenues pour les ligands HL2 (R,R et S,S) sont très similaires et de signe opposées ce qui confirme que cette synthèse permet d'obtenir le ligand sous forme énantiomériquement pure.

Le ligand H₃L3 avant recristallisation possède lui aussi un pouvoir de déviation de la lumière indiquant également que le composé n'est pas un mélange racémique. Ceci confirme donc l'hypothèse selon laquelle c'est la recristallisation qui conduit à une racémisation du ligand H₃L3.

II.4. Etude infrarouge des composés H₂L1Cl, HL1 et L1K

La figure 16 reporte les spectres infrarouge des ligands H₂L1Cl, HL1 et L1K.

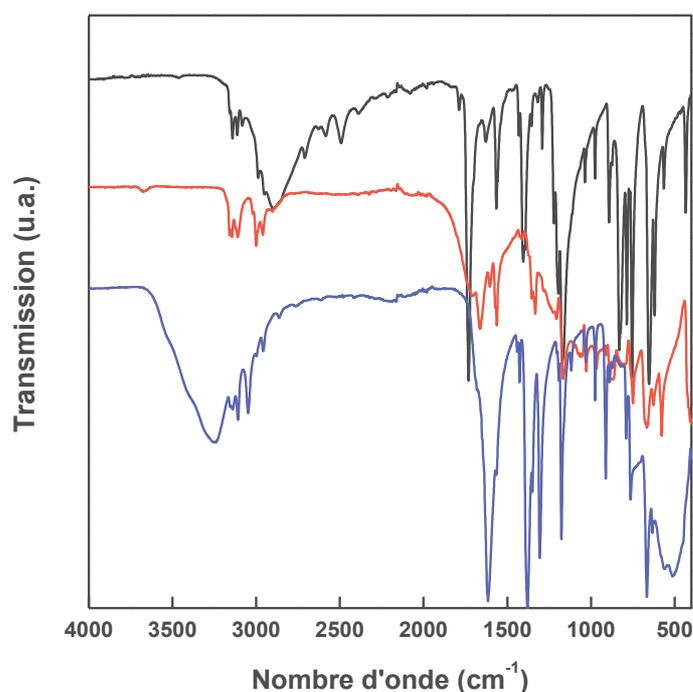


Figure 16 : spectres FTIR des composés H₂L1Cl (noir), HL1 (rouge) et L1K (bleu).

II.4.1. Etude de la région 2900 - 3500 cm^{-1}

Les spectres FTIR des trois ligands montrent tous une série de bande d'intensité moyenne comprise entre 3000 et 3200 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle imidazolium. Les bandes de vibration observées entre 3000 et 2800 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-H aliphatiques.

La bande large avec un maximum à 2896 cm^{-1} sur le spectre du ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ est due à la présence de liaisons hydrogènes entre l'anion chlorure et le cycle du ligand imidazolium et aussi entre les fonctions carboxyliques et l'anion chlorure.¹⁴

Cette bande est absente du spectre du ligand HL1. Ceci est dû, d'une part au fait que l'anion n'est plus présent et que les interactions hydrogènes sont réduites et d'autre part au fait que la structure est modifiée. En effet, la structure ne consiste plus en une alternance ligand imidazolium/anion chlorure mais est formée d'un ensemble de chaînes d'imidazolium maintenues par de fortes liaisons H entre les fonctions carboxylate. Ces liaisons hydrogènes sont également à l'origine de la bande très large visible entre 1300 et 400 cm^{-1} .^{14,15}

Dans le cas du sel de potassium L1K, on observe une bande large et intense entre 3200 et 3600 cm^{-1} que l'on associe à la présence d'eau dans le composé. On ne retrouve pas de bande large entre 1750 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} signature de la présence de liaisons hydrogènes entre les fonctions carboxylate comme pour le ligand HL1. On peut donc supposer que la structure de L1K est plus proche de celle de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ et de sa structure en monomère que de la structure en chaîne du ligand HL1.

II.4.2. Etude de la région 2000 - 1000 cm^{-1}

Le spectre du ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ montre plusieurs bandes dont deux sont particulièrement caractéristiques. Les bandes fines et intenses à 1730 cm^{-1} et 1406 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration antisymétrique et symétrique des fonctions carboxylate respectivement. La première déprotonation (cas du ligand HL1) induit un déplacement de ces bandes. La bande d'élongation antisymétrique se déplace à 1668 cm^{-1} mais on note également la présence d'un épaulement à 1712 cm^{-1} . Cet épaulement fait suite à la présence de fortes liaisons hydrogènes entre les fonctions carboxyliques et carboxylate. La bande symétrique est beaucoup moins sensible et son déplacement est plus faible ; on la retrouve à 1340 cm^{-1} . Enfin, la seconde déprotonation (cas du ligand L1K) voit la bande antisymétrique se déplacer et (re)devenir unique à 1615 cm^{-1} tandis que la bande de vibration symétrique est déplacée à

1378 cm^{-1} , soit une valeur de $\Delta\nu^{\text{COO}}$ de 237 cm^{-1} pour L1K. Cette valeur servira de référence lors de l'analyse des spectres FTIR des réseaux hybrides. Bien que la valeur de $\Delta\nu^{\text{COO}}$ soit une information importante, cette région contient également les bandes de vibration des liaisons C-N (1290 cm^{-1}) et C=N (1627 cm^{-1}).

II.5. Etude infrarouge des ligands HL2 et H₃L3

La figure 17 présente les spectres FTIR des ligands HL2 et H₃L3.

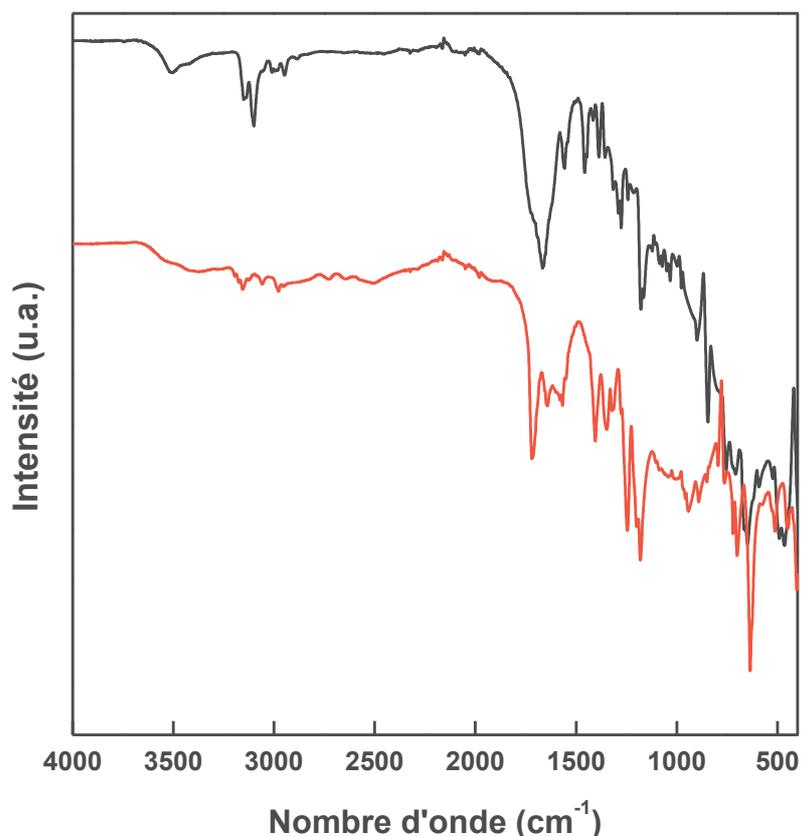


Figure 17 : spectres FTIR des ligands HL2 (noir) et H₃L3 (rouge).

Sur les deux spectres, on retrouve bien les bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-H du cycle imidazolium entre 3000 et 3200 cm^{-1} et des groupements méthines entre 2800 et 3000 cm^{-1} .

Dans la région 2000 – 1000 cm^{-1} , les bandes de vibration antisymétrique des liaisons C-O des fonctions carboxylate sont définies différemment. Ainsi, pour le ligand HL2 on observe un épaulement à 1725 cm^{-1} et une bande fine à 1667 cm^{-1} . À l'instar du ligand HL1, l'épaulement

observé est dû à la présence de liaisons hydrogènes entre les fonctions carboxylate et carboxyliques.

Dans le cas du ligand H₃L3, les bandes de vibration antisymétrique sont localisées à 1719 cm⁻¹ et à 1643 cm⁻¹. La structure déterminée par DRX sur monocristal (figure 18) révèle que les fonctions carboxylate forment des interactions hydrogènes soit avec les deux oxygènes (cercles verts) des fonctions carboxylate, soit avec un seul oxygène (cercle orange) des secondes fonctions carboxylate. D'où la présence de deux bandes de vibration antisymétrique.

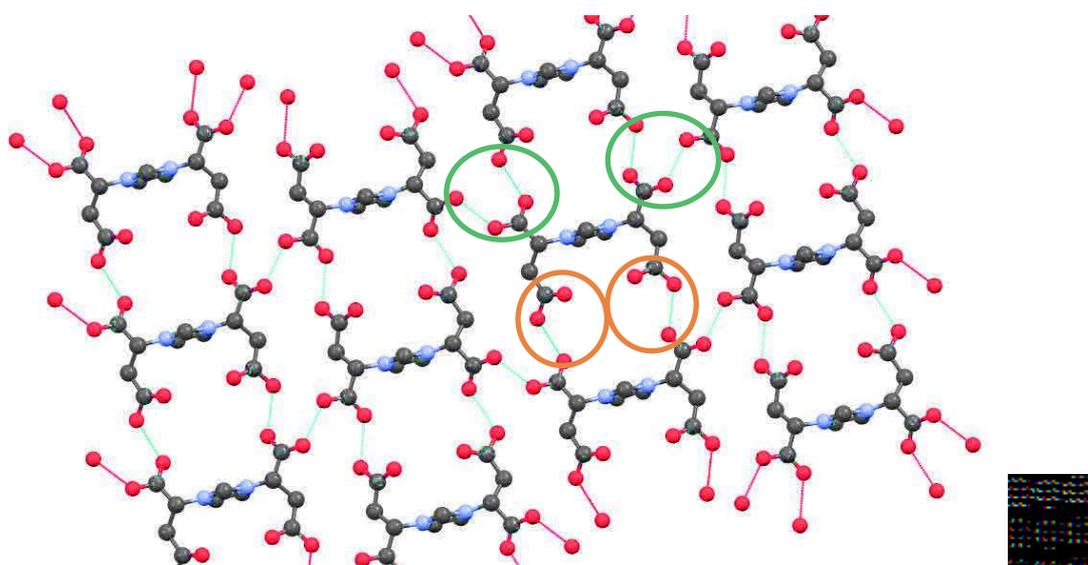


Figure 18 : Vue de la structure de H₃L3 selon l'axe a. Les liaisons hydrogènes entre les fonctions carboxylate sont matérialisées par des traits bleus.

Enfin, sur les deux spectres on distingue une très large bande dans la gamme 2000 – 400 cm⁻¹ que l'on peut attribuer à ces liaisons hydrogènes, comme pour le ligand HL1.

Conclusions

Le choix des ligands organiques pour la formation de réseaux hybrides s'est porté sur des sels d'imidazolium fonctionnalisés par plusieurs fonctions de coordination de type acide carboxylique ou carboxylate. La synthèse de ces sels d'imidazolium était donc la première étape, primordiale, de ce processus. Il était nécessaire de pouvoir obtenir les ligands purs avec de très bons rendements pour pouvoir les utiliser ensuite pour la formation des réseaux hybrides.

La synthèse des sels d'imidazolium dicarboxyliques (H_2L1Cl , HL1 et HL2) a été adaptée de protocoles déjà existants dans la littérature. Les différentes améliorations (augmentation du temps de chauffage, changement de la température de chauffage) ont permis d'éviter la présence de sous-produits (ou de réactifs résiduels) tout en permettant une purification aisée des sels.

L'étape de purification, rendue difficile par l'insolubilité de tous les produits et réactifs dans les solvants autre que l'eau, a été ajustée pour être la plus efficace possible tout en conservant de bons rendements de synthèse.

La vérification de la pureté des ligands a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. La RMN 1H et ^{13}C confirme que les composés ont bien été formés et obtenus sans sous-produit tandis que l'ensemble des autres techniques (DRX sur poudre, analyse élémentaire et MEB) confirme la pureté et l'homogénéité des ligands synthétisés. De plus, les études optiques des ligands chiraux HL2 et H_3L3 ont confirmé que ceux-ci ont été synthétisés sous leur forme énantiomériquement pure et qu'ils cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique (du moins avant recristallisation pour le ligand H_3L3).

Références :

- (1) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (2) Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568.
- (3) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *JACS* **2008**, *130*, 13850.
- (4) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (5) Calderone, P. J.; Forster, P. M.; Borkowski, L. A.; Teat, S. J.; Feygenson, M.; Aronson, M. C.; Parise, J. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2159.
- (6) Ji, W.-J.; Zhai, Q.-G.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3834.
- (7) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886.
- (8) Velíšek, J.; Davídek, T.; Davíek, J.; Trška, P.; Kvasnička, F.; Velcová, K. *J. Food Sci.* **1989**, *54*, 1544.
- (9) Kühn, O.; Palm, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 393.
- (10) Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 131.
- (11) Wang, J.; Wang, J.; Liu, J.; Wang, S.; Pei, J. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1735.
- (12) Gordon, C. M.; Muldoon, M. J.; Wagner, M.; Hilgers, C.; Davis, J. H.; Wasserscheid, P. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008, p 7.
- (13) Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4014.
- (14) Barczyński, P.; Komasa, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Katrusiak, A.; Huczyński, A.; Brzezinski, B. *J. Mol. Struct.* **2008**, *876*, 170.
- (15) Hadzi, D. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 435.

III. Synthèse de réseaux de coordination à base de ligand H_2L1Cl et de sels de métaux de transition

Pour construire des réseaux de coordination à base de sel d'imidazolium, nous avons travaillé dans un premier temps avec le composé H_2L1Cl . En effet, la synthèse que nous avons décrite précédemment permet d'obtenir ce composé en quantité suffisante (voir chapitre 2) pour explorer les réactions de synthèses solvothermales dans différentes conditions de concentration ou de température. De plus, ce ligand était déjà connu pour coordiner les alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), certains métaux ($Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) ainsi que quelques lanthanides (La^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+}) et pour former des réseaux de coordination.¹⁻⁵

Les réseaux à base de métaux de transition de la première série décrits dans la littérature sont principalement constitués d'ions isolés ou de chaînes avec des ponts chloro et carboxylato. Dans ces composés, le ligand coordine principalement dans les modes monodentate (structures à base de cobalt, de cuivre et de zinc) et bidentate pontant (structures à base de manganèse et de cobalt). Ces articles décrivent principalement les structures mais les propriétés magnétiques ou optiques ne sont pas décrites. De plus, la présence du couple imidazolium/contre ion chlorure peut induire un moment dipolaire non nul, ce qui a déjà été démontré par plusieurs études théoriques.^{6,7} L'existence de moments dipolaires est nécessaire pour l'obtention de matériaux multiferroïques. Ce chapitre présente les résultats obtenus concernant l'étude de la formation de réseaux de coordination à base du sel d'imidazolium H_2L1Cl et de métaux de transition de la première série. Les effets du sel métallique et du solvant sur la synthèse de ces réseaux seront décrits puis discutés.

L'ensemble des réseaux de coordination présentés dans ce chapitre a été obtenu par synthèse solvothermale. Les réactifs (ligand et sel métallique en quantité équimolaire) ainsi que le solvant sont insérés dans une chemise en Téflon. Cette chemise est ensuite introduite dans un corps en acier qui permet de conserver un système fermé (figure 1). Cette méthode offre la possibilité de chauffer à des températures supérieures aux températures d'ébullition à pression atmosphérique des solvants. Si cette voie de synthèse facilite l'obtention de matériaux hybrides de type MOFs, elle présente néanmoins un inconvénient majeur pour le suivi *in situ* de réaction et par conséquent la rationalisation des mécanismes de synthèse se fait essentiellement post synthèse.

Certaines techniques ont été mises au point pour le suivi *in situ*⁸⁻¹⁰ mais elles nécessitent l'accès à des appareils très spécifiques (Synchrotron pour la diffusion des rayons X aux petits angles, suivi par RMN).

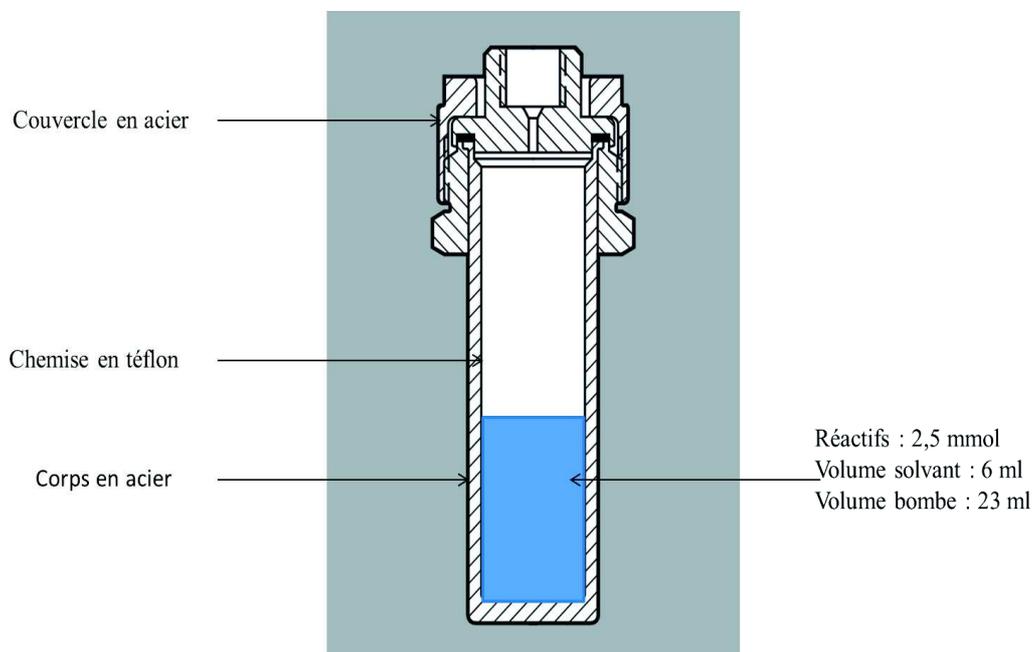


Figure 1 : représentation des bombes solvothermales.

Afin de pouvoir comparer et comprendre les mécanismes de synthèse des réseaux hybrides à base d'imidazolium, l'influence du solvant et du sel métallique a été étudiée.

Pour chaque métal de transition considéré, les sels de nitrate ou d'acétate ont été utilisés pour la synthèse. Le choix du solvant s'est porté soit sur un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume) soit sur le DMF. Le mélange eau/éthanol permet la dissolution complète de l'ensemble des réactifs (sels métalliques et ligand imidazolium). A l'inverse, le DMF ne permet pas la dissolution des réactifs à température ambiante mais demeure néanmoins un solvant courant pour la synthèse solvothermale.¹¹

Les conditions de synthèse (profil de température, quantité de matière et volume de solvant) ne varient pas d'une synthèse à une autre (voir schéma 1).

III.1. Synthèse et identification des réseaux obtenus par diffraction des rayons X

III.1.1. Utilisation d'un mélange eau/éthanol

III.1.1.1. Cas des ions de métaux de transition : Ni²⁺ et Co²⁺

III.1.1.1.a. Utilisation des acétates de cobalt ou de nickel

L'utilisation d'un acétate de métal ($M = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}) comme réactif pour la synthèse de réseaux hybrides mène à la formation de deux phases isostructurales à base de cobalt ou de nickel. Leur structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Les composés $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ forment des cristaux roses et verts respectivement qui cristallisent dans le groupe d'espace triclinique $P-1$. L'ensemble des données cristallographiques est reporté dans le tableau 1. La structure au cobalt, bien que nouvelle, possède une structure isotype d'un composé reportée dans la littérature mais dans laquelle les ions chlorures sont remplacés par des ions bromures.² Le produit au nickel est original dans cette famille de composés à base d'imidazolium puisqu'aucune structure à base de cation Ni^{2+} n'a été reportée jusque-là.

Les composés $[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ présente une transition de phase, en lien avec un phénomène de déshydratation, de la symétrie triclinique vers une symétrie monoclinique. Ce phénomène, particulièrement rapide dans le cas du nickel, conduit à des cristaux partiellement transformés donnant lieu à des réseaux de taches de diffraction supplémentaires. Les données de diffraction peuvent être traitées soit de manière standard en considérant un seul jeu de taches, soit comme des pseudos macles. Ainsi, la structure du composé à base de cation Ni^{2+} a été résolue en utilisant le programme Crysalis. Ce traitement permet de diminuer significativement les valeurs R1 et wR2 par rapport à la résolution standard (R1 = 0,127 et wR2 = 0,320) confortant ainsi notre modèle structural. La structure du composé à base de cobalt n'a pu être « mieux résolue » avec le programme Crysalis. Nous présentons donc dans ce cas les données cristallographiques issues de l'approche standard (tableau 1).

Tableau 1: données cristallographiques des composés [M(L1)(H₂O)₄][Cl].H₂O (M = Co²⁺, Ni²⁺). Structures résolues par Michel Francois (IJL). Les données pour le composé au nickel correspondent à l'approche pseudo – macle. Les données pour le cobalt correspondent à une approche standard (cf texte).

Composé	[Ni(L1)(H ₂ O) ₄][Cl].H ₂ O	[Co(L1)(H ₂ O) ₄][Cl].H ₂ O
Formule	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₉ NiCl	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₉ CoCl
Taille du cristal (mm ³)	0,080*0,025*0,020	0,080*0,020*0,015
Couleur du cristal	vert	rose
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	367,18	367,43
Température (K)	100(2)	200(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Dimension de la maille		
<i>a</i> (Å)	5,0637(4)	5,154(2)
<i>b</i> (Å)	11,3937(7)	11,590(5)
<i>c</i> (Å)	12,1332(10)	12,297(6)
α (°)	108,157(6)	108,645(14)
β (°)	98,020(7)	98,074(15)
γ (°)	90,839(6)	90,148(14)
<i>V</i> (Å ³)	657,40(9)	688,2(6)
<i>Z</i>	2	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,855	1,774
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,724	1,485
F (0 0 0)	376	378
Index ranges	- 5 < h < 6 - 15 < k < 15 - 16 < l < 16	- 6 < h < 6 - 13 < k < 14 - 14 < l < 15
Réflexions collectées	6755	7456
Réflexions indépendantes (Rint)	3592 (0,0207)	2598 (0,1139)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2510	1706
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0772; wR2 = 0,1919	R1 = 0,0986; wR2 = 0,2472
Indices R finaux [toutes les données]	R1 = 0,0854; wR2 = 0,1994	R1 = 0,1433; wR2 = 0,2772
<i>S</i>	1,063	1,040
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,010, -1,681	2,941, -0,845

L'unité asymétrique (figure 2) est composée d'un cation Co^{2+} ou Ni^{2+} , d'un ligand imidazolium L1 qui coordine le centre métallique par une seule fonction carboxylate, de 5 molécules d'eau (dont 4 coordonnées au centre métallique et une non coordonnée) et d'un contre ion chlorure non coordonné.

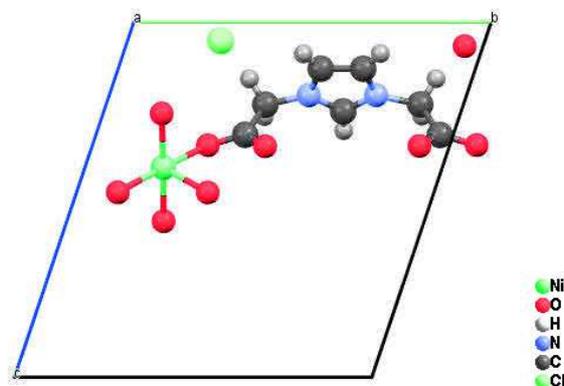


Figure 2 : unité asymétrique des composés $[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+} .

Les centres métalliques sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire des ligands imidazolium formant ainsi une chaîne unidimensionnelle (1D). Le composé est constitué d'une chaîne 1D et d'une seconde chaîne 1D inversée qui forment des paires. Chaque paire de chaînes est séparée d'une autre paire de chaînes par une couche formée de molécules d'eau et des ions chlorures (figure 3). La stabilité des paires de chaînes est assurée par des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau coordonnées et les oxygènes des fonctions carboxylate tandis que la cohésion entre deux paires de chaînes est due à un très grand nombre de liaisons hydrogènes entre les ions chlorures et les hydrogènes des cycles imidazolium et les molécules d'eau coordonnées.

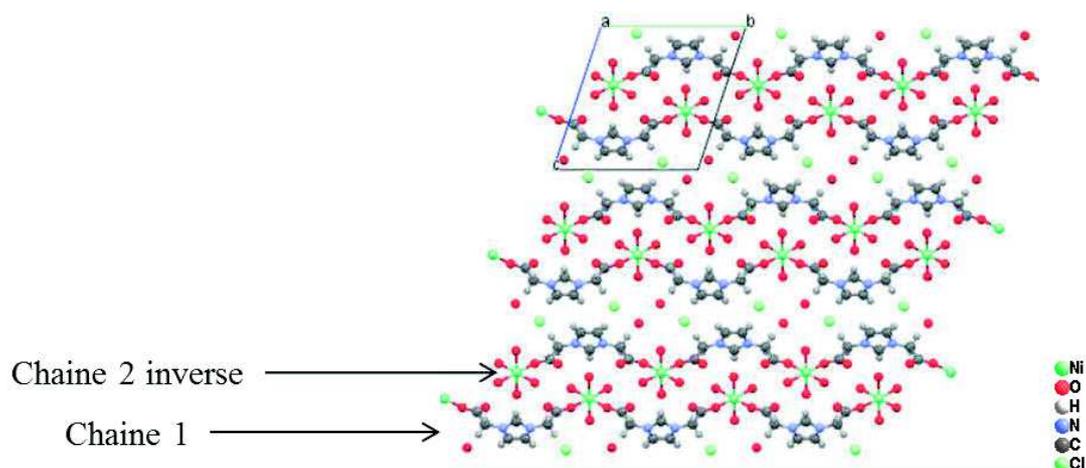


Figure 3 : Vue suivant l'axe a des réseaux $[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+} .

L'environnement autour du métal est composé de six oxygènes, deux provenant de deux fonctions carboxylate et de quatre autres provenant des molécules d'eau. Les angles O-Ni-O équatoriaux sont compris entre $177,0(2)^\circ$ et $178,5(2)^\circ$ et les angles O-Ni-O axiaux sont compris entre $86,1(2)^\circ$ et $92,7(2)^\circ$ indiquant que l'octaèdre autour du nickel est faiblement distordu. Les distances Ni-O sont comprises entre $2,043(6) \text{ \AA}$ et $2,087(6) \text{ \AA}$ et sont similaires à plusieurs composés reportés dans la littérature.¹² Dans le cas du composé à base de cobalt, les angles O-Co-O équatoriaux sont compris entre $175,7(3)^\circ$ et $177,6(3)^\circ$ et les angles O-Co-O axiaux sont compris entre $85,9(2)^\circ$ et $92,8(2)^\circ$ marquant également une très faible distorsion de l'octaèdre autour du cobalt. Les distances Co-O sont comprises entre $2,066(8) \text{ \AA}$ et $2,133(6) \text{ \AA}$ et comparables à celles trouvées dans plusieurs composés décrits dans la littérature.²

Les ligands imidazolium coordinent deux centres métalliques par l'intermédiaire de leurs fonctions carboxylate (figure 4). Chaque groupement carboxylate coordine dans un mode monodentate. Les oxygènes non coordinants des fonctions carboxylate sont engagés dans des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau coordinées (traits en pointillés sur la figure 4).

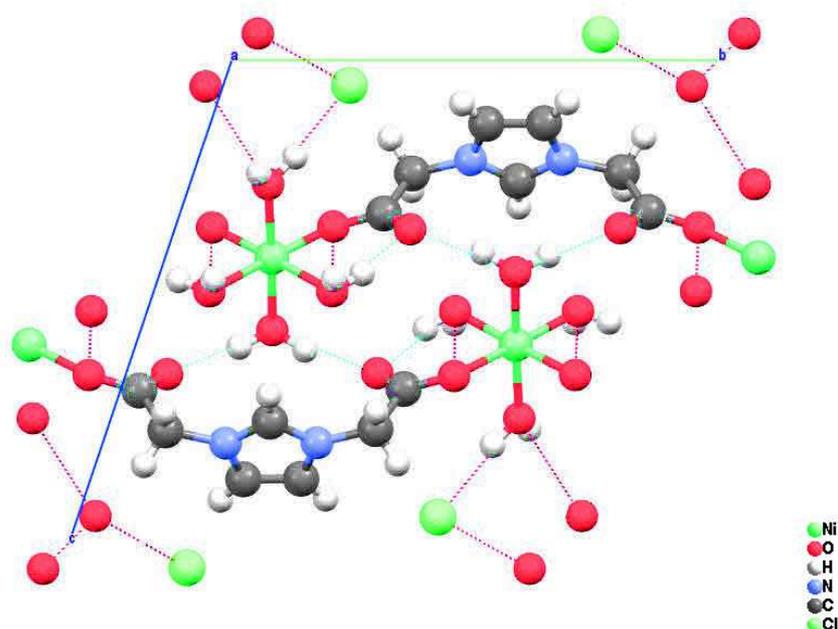


Figure 4 : représentation du mode de coordination des fonction carboxylate et des liaisons H dans les composés $[M(L1)(H_2O)_4][Cl].H_2O$ avec $M = Co^{2+}$ ou Ni^{2+} .

III.1.1.1.b. Utilisation des nitrates de cobalt ou de nickel

L'emploi des nitrates de métaux de transition est fréquent pour la synthèse de réseaux hybrides (MOFs). En effet, les anions nitrates sont peu coordinants par rapport aux fonctions carboxylate et peuvent avoir un effet « template » sur la cristallisation des réseaux.¹³

L'utilisation des sels de nitrate de cobalt ou de nickel a permis d'obtenir deux nouveaux composés isostructuraux identifiés par diffraction de rayons X sur monocristal. Les composés $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ et $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbcm*. Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 2.

L'unité asymétrique (figure 5) est composée d'un centre métallique au degré d'oxydation +2, d'une demi-molécule d'eau coordonnée, d'un demi-ligand oxalate et d'un ligand imidazolium L1. Le métal est entouré par six oxygènes dont un provenant de la molécule d'eau, deux autres des fonctions carboxylate du ligand oxalate et les trois derniers appartenant aux fonctions carboxylate de trois ligands imidazolium différents. L'octaèdre autour du cation (Ni^{2+} ou Co^{2+}) formé par ces six oxygènes est fortement distordu, les angles équatoriaux étant compris entre $170,2(2)^\circ$ et $176,0(1)^\circ$ pour le composé à base de nickel et entre $169,23(8)^\circ$ et $173,89(8)^\circ$ pour le composé à base de cobalt. Les angles axiaux sont compris entre $82,64(12)^\circ$ et $93,42(11)^\circ$ pour le composé à base de nickel et entre $81,04(7)^\circ$ et $93,58(8)^\circ$ pour le composé à base de cobalt. Les distances Ni-O sont comprises entre $2,016(5) \text{ \AA}$ et $2,093(5) \text{ \AA}$ et Co-O entre $2,048(2) \text{ \AA}$ et $2,143(1) \text{ \AA}$. Ces distances sont similaires aux composés précédemment présentés.

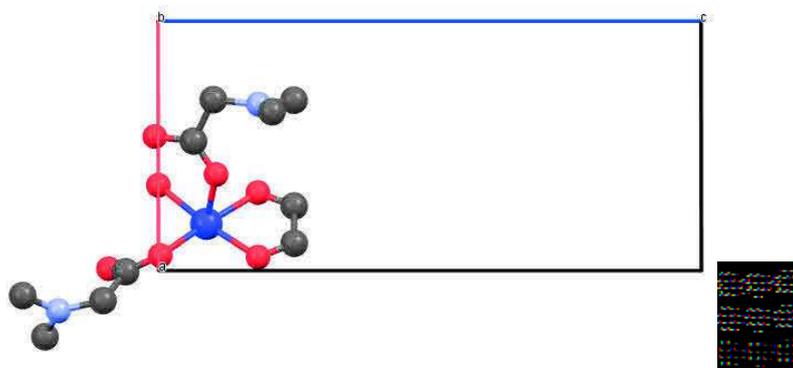


Figure 5 : unité asymétrique des composés $[\text{M}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$.

Tableau 2 : données cristallographiques des composés [M(L1)(ox)_{0,5}(μ₂-H₂O)_{0,5}] avec M= Co²⁺, Ni²⁺.

Composé	[Ni(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ -H ₂ O) _{0,5}]	[Co(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ -H ₂ O) _{0,5}]
Formule	C ₈ H ₈ N ₂ O _{6,5} Ni	C ₈ H ₈ N ₂ O _{6,5} Co
Taille du cristal (mm ³)	0,110*0,065*0,060	0,300*0,241*0,240
Couleur du cristal	vert	rose
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	294,68	294,93
Température (K)	298(2)	298(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	Othorhombique	Othorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>
Dimension de la maille		
<i>a</i> (Å)	7,698(1)	7,720(1)
<i>b</i> (Å)	15,575(2)	15,667(2)
<i>c</i> (Å)	16,478(4)	16,699(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1975,7(7)	2016,1(5)
<i>Z</i>	4	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,976	1,938
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,991	1,729
F (0 0 0)	1192	1184
Index ranges	- 7 < h < 10 - 18 < k < 20 - 21 < l < 19	- 10 < h < 9 - 20 < k < 13 - 13 < l < 21
Réflexions collectées	10486	9052
Réflexions indépendantes (Rint)	2336 (0,1554)	2385 (0,0549)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1642	1852
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0565; wR2 = 0,1209	R1 = 0,0357; wR2 = 0,0803
Indices R finaux [<i>toutes les données</i>]	R1 = 0,0940; wR2 = 0,1394	R1 = 0,0544; wR2 = 0,0897
<i>S</i>	1,104	1,095
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,524, -0,754	0,621, -0,553

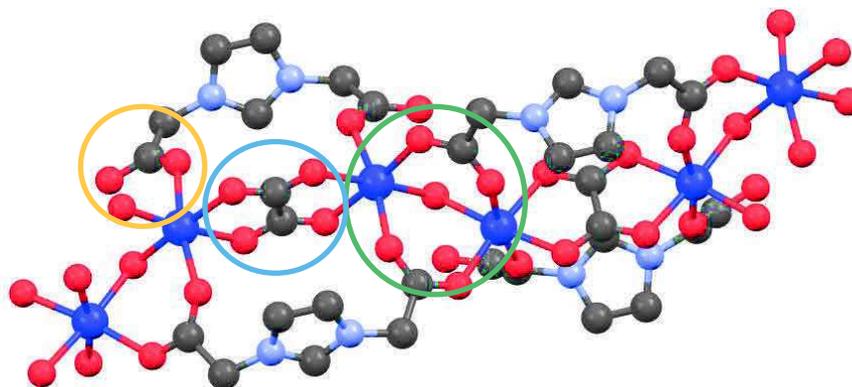


Figure 6 : représentation des modes de coordination de la molécule d'eau et des fonctions carboxylate dans les composés $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ avec $M= Co^{2+}, Ni^{2+}$.

Les centres métalliques forment des unités dimériques dans lesquelles la molécule d'eau est pontante et deux fonctions carboxylate de deux ligands différents pontent également les deux centres métalliques (cercle vert sur la figure 6). Ces dimères sont reliés les uns aux autres par les oxalate (cercle bleu sur la figure 6) et par les ligands imidazolium qui coordinent, soit de manière bis-monodentate (cercle orange sur la figure 6) soit dans un mode bis-bidentate pontant (cercle vert sur la figure 6).

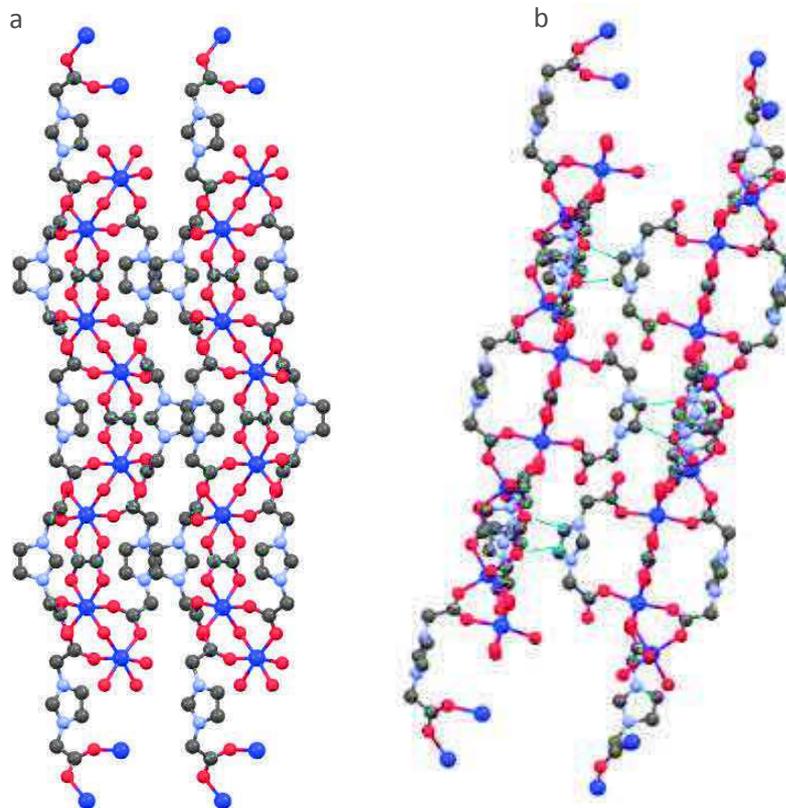


Figure 7 : vue de l'empilement suivant l'axe a (a) et représentation des liaisons hydrogènes interchaines en traits bleus (b).

Le réseau est ainsi composé de ces chaînes contenant les unités dimériques (figure 7a) et l'ensemble est maintenu grâce aux nombreuses liaisons hydrogènes (figure 7b) présentes entre les cycles imidazolium d'une première chaîne et les oxygènes des fonctions carboxylate d'une seconde chaîne. La présence des ligands oxalate sera discutée plus loin.

III.1.1.2. Cas des ions de métaux de transition : Cu^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+}

III.1.1.2.a. Cas des sels de manganèse et de zinc

L'étude de la synthèse à partir du sel de manganèse en milieu eau/éthanol a montré que la nature de l'anion, nitrate ou acétate, n'avait pas d'influence sur le résultat de la réaction. En effet, un même composé est récupéré dans les deux cas et celui-ci est identique à un composé décrit dans la littérature.¹⁴ La synthèse de la littérature fait intervenir le ligand HL1 et le chlorure de manganèse (II), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en milieu eau/éthanol également. Les cristaux récupérés lors de la thèse ont été analysés par DRX sur monocristal. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 3.

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ et l'unité asymétrique est composée d'un ion Mn^{2+} , d'un ion chlorure et d'un ligand imidazolium coordonnés (figure 8).

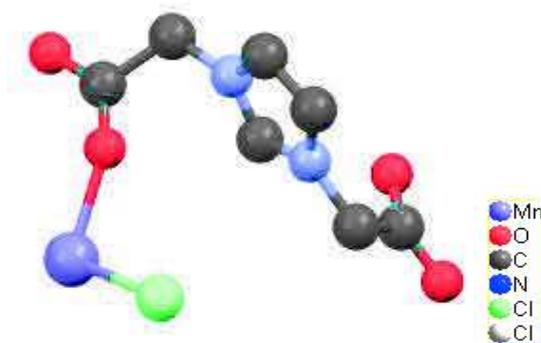


Figure 8 : unité asymétrique du composé $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$.

Tableau 3 : données cristallographiques du composé [Mn(Cl)(L1)]. Structure résolue par Régis Guillot (ICMMO).

Composé	[Mn(Cl)(L1)]
Formule	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ MnCl
Taille du cristal (mm ³)	0,090*0,060*0,020
Couleur du cristal	incolore
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	275,52
Température (K)	100(1)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	7,7544(2)
<i>b</i> (Å)	16,3598(5)
<i>c</i> (Å)	8,1955(2)
α (°)	90
β (°)	115,2880(10)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	940,05(4)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,918
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,590
F (0 0 0)	540
Index ranges	- 12 < h < 9, - 25 < k < 26, - 10 < l < 13
Réflexions collectées	16636
Réflexions indépendantes (Rint)	4025 (0,0187)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3577
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0233; wR2 = 0,0590
Indices R finaux [toutes les données]	R1 = 0,0276; wR2 = 0,0613
S	1,099
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,642, -0,446

Chaque cation manganèse est dans un environnement octaédrique formé dans le plan équatorial par quatre oxygènes provenant des fonctions carboxylate et de deux ions chlorure en position axiale. Les ions manganèse sont reliés entre eux par des ponts chlorure ainsi que par les fonctions carboxylate des ligands imidazolium. Ces fonctions carboxylate pontent deux cations manganèse dans un mode de coordination bidentate pontant (figure 9).

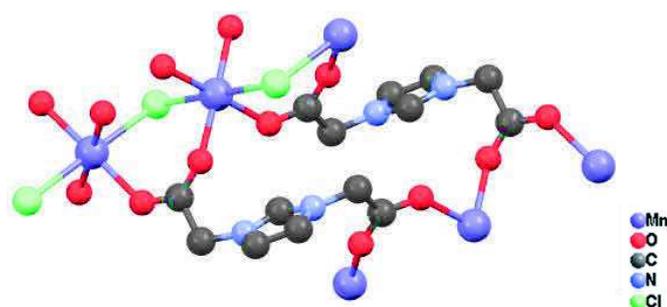


Figure 9 : représentation des modes de coordination des fonctions carboxylate dans le composé $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$.

Le composé est constitué de chaînes de manganèse reliés entre eux par les ions chlorure et des ponts carboxylate. Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire du ligand imidazolium. Cet enchainement forme alors un réseau bidimensionnel (figure 10) dans le plan (a,c) .

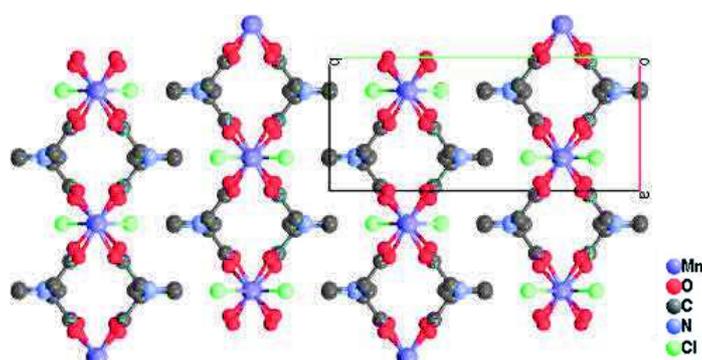


Figure 10 : vue de la structure selon l'axe c montrant le caractère bidimensionnel du réseau $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$.

Les distances Mn-O sont comprises entre 2,1146(8) Å et 2,1596(6) Å et les distances Mn-Cl sont égales à 2,6582(3) Å et 2,6939(3) Å. Ces distances sont proches de celles reportées pour des composé similaires.¹⁴ L'angle Cl-Mn-Cl est de 179,25(1)° et les angles équatoriaux O-Mn-O sont égaux à 178,27(3)° et 178,70(3)° marquant ainsi la très faible distorsion autour du cation manganèse.

Dans le cas du zinc, il existe également une structure décrite dans la littérature² dans laquelle l'anion chlorure est coordonné au zinc. Le composé est obtenu par réaction entre le ligand H_2L1Cl et du zinc métallique dans l'eau à température ambiante. Par conséquent, nous avons choisi de faire varier la nature des réactifs (sels de zinc au lieu du zinc métallique) ainsi que la méthode de synthèse pour essayer d'obtenir des nouveaux réseaux hybrides. Ainsi la réaction entre le ligand H_2L1Cl et le sel d'acétate ou de nitrate de zinc, par voie solvothermale, donne une nouvelle structure. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ et son unité asymétrique est composée d'un demi-cation zinc (II) et d'un ligand imidazolium (figure 11). Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 4.

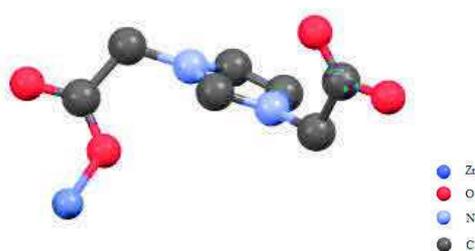


Figure 11 : unité asymétrique du composé $[Zn_{0,5}(L1)]$.

Tableau 4 : données cristallographiques du composé [Zn_{0,5}(L1)]. Structure résolue par Régis Guillot (ICMMO).

Composé	[Zn _{0,5} (L1)]
Formule	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ Zn
Taille du cristal (mm ³)	0,090*0,060*0,020
Couleur du cristal	incolore
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	216,85
Température (K)	100(1)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	17,2141(14)
<i>b</i> (Å)	7,3792(6)
<i>c</i> (Å)	12,6945(8)
α (°)	90
β (°)	106,679(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1544,7(2)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,855
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,648
F (0 0 0)	880
Index ranges	- 23 < h < 24, - 10 < k < 9, - 18 < l < 12
Réflexions collectées	11689
Réflexions indépendantes (Rint)	2337 (0,0573)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1940
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0345; wR2 = 0,0748
Indices R finaux [toutes les données]	R1 = 0,0485; wR2 = 0,0815
S	1,050
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,102, -0,403

Dans cette structure, le cation zinc (II) est en environnement tétraédrique. Il est entouré par quatre oxygènes issus de quatre fonctions carboxylate différentes, elles-mêmes provenant de quatre ligands différents. Chaque ion Zn^{2+} est connecté à quatre autres ions Zn^{2+} via les ligands imidazolium formant ainsi un réseau bidimensionnel dans le plan (a,b) (figure 12). La cohésion du réseau est assurée par la présence de nombreuses liaisons hydrogènes entre les oxygènes non coordinés des fonctions carboxylate et les protons des cycles imidazolium. Les angles formant le tétraèdre sont compris entre $94,04(3)^\circ$ et $115,20(2)^\circ$ avec une distance moyenne Zn-O de $1,9574(5)$ Å. Les valeurs des angles et des distances sont en bon accord avec des composés possédant un cation Zn^{2+} en environnement tétraédrique décrits dans la littérature.^{2,15}

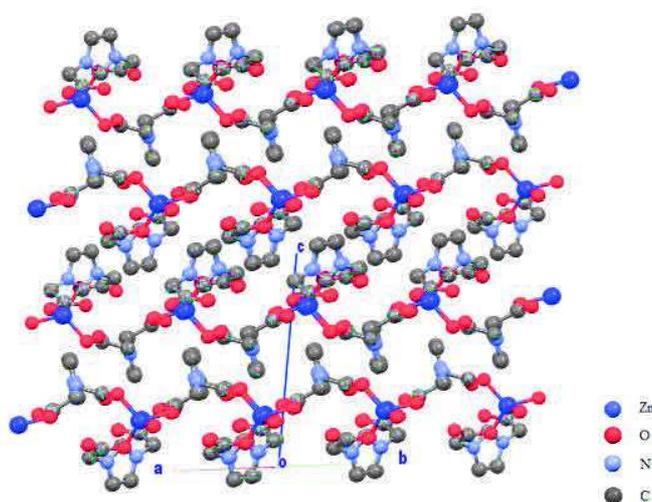


Figure 12 : représentation de l'empilement montrant le caractère bidimensionnel du réseau $[Zn_{0,5}(L1)]$.

III.1.1.2.b. Cas des sels de cuivre

L'utilisation de sels de cuivre pour l'obtention de réseau de coordination avec le ligand L1 a déjà été reportée⁵ et cinq composés ont été décrits dans la littérature. Cependant, puisque quatre de ces composés possèdent plusieurs éléments tels que F, Na, Si et B qui ne sont pas utilisés dans nos synthèses, seul le réseau pouvant être obtenu est décrit ici. Celui-ci est composé de cation Cu^{2+} , en géométrie plan carré, entouré par quatre oxygènes provenant de quatre ligands imidazolium différents (figure 13).

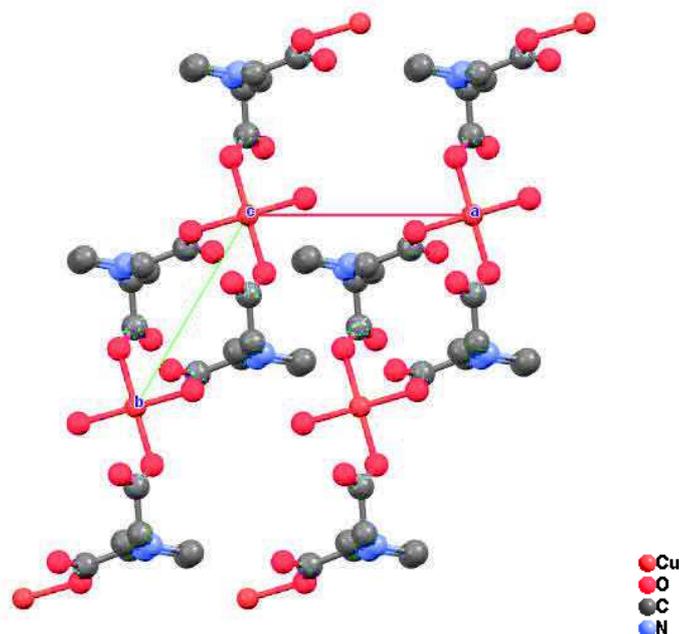


Figure 13 : structure du composé à base de cuivre $[Cu_{0,5}(L1)]$ décrit dans la littérature.⁵

Ce réseau a été obtenu par réaction entre le ligand H_2L1Cl et l'acétate de cuivre à température ambiante dans un mélange eau/méthanol.⁵ Comme dans le cas des sels de zinc, nous avons fait varier la méthode de synthèse et les réactifs pour tenter d'obtenir des nouveaux composés à base de cuivre. En conditions solvothermales, l'utilisation d'acétate ou de nitrate de cuivre donne deux résultats distincts. Dans le premier cas, un mélange biphasique formé de cristaux bleus et d'une poudre verte est obtenu. Les cristaux bleus correspondent au composé déjà décrit dans la littérature, la poudre verte, quant à elle n'a pu être complètement identifiée mais elle est, au moins, composée de $CuCl$ et d'une autre phase non identifiée pour le moment. Le sel de nitrate conduit à une poudre verte composée d'oxalate de cuivre et d'une ou plusieurs phase(s) non identifiée(s) pour l'instant.

III.1.2. Utilisation du DMF comme solvant

III.1.2.1. Cas des sels de cobalt et de zinc

La synthèse de réseau à base de sels de zinc (II), acétate ou nitrate, en présence de DMF conduit au produit reporté dans la première partie.

En revanche, l'emploi des sels de nitrate et d'acétate de cobalt (II) mène à un résultat différent de ceux déjà présentés dans ce chapitre. En effet, la synthèse avec les sels de cobalt (II) dans le DMF permet d'obtenir un nouveau composé dont la structure est identique à celle du composé à base de zinc $[Zn_{0,5}(L1)]$.

Les données cristallographiques du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ sont indiquées dans le tableau 5. Dans ce réseau, le cation cobalt se retrouve, ici, dans un environnement tétraédrique et il est entouré par quatre oxygènes provenant des fonctions carboxylate du ligand imidazolium. La couleur violette des cristaux obtenus est caractéristique de cet environnement.

Si un environnement tétraédrique est commun pour le zinc (II),² il est en revanche moins usuel pour le cobalt (II). Concernant un possible effet de solvant, il a été démontré que l'utilisation d'un solvant polaire favorise/stabilise la formation de tétraèdre autour du cobalt.¹⁶ Il s'agit pourtant du premier réseau hybride à base du ligand imidazolium possédant des cations Co^{2+} dans cet environnement.^{2,17}

Dans les deux cas, cobalt et zinc, l'influence du contre ion du sel métallique est limitée. Le même matériau est obtenu avec les sels d'acétate ou de nitrate. Seule la taille des cristaux change en fonction du contre ion du sel choisi. Les cristaux du réseau à base de cobalt sont beaucoup plus grands lorsqu'on utilise le sel de nitrate au lieu du sel d'acétate.

Tableau 5 : données cristallographiques du composé [Co_{0,5}(L1)]. Structure résolue par Régis Guillot (ICCMO).

Composé	[Co _{0,5} (L1)]
Formule	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ Co _{0,5}
Taille du cristal (mm ³)	0,190*0,080*0,020
Couleur du cristal	Violet
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	212,861
Température (K)	100(1)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	17,1870(2)
<i>b</i> (Å)	7,3989(8)
<i>c</i> (Å)	12,7034(15)
α (°)	90
β (°)	106,871(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1545,9(3)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,827
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,169
F (0 0 0)	868
Index ranges	- 26 < h < 23, - 7 < k < 11, - 18 < l < 19
Réflexions collectées	12262
Réflexions indépendantes (Rint)	2857 (0,0205)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2575
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0269; wR2 = 0,0743
Indices R finaux [toutes les données]	R1 = 0,0314; wR2 = 0,0768
S	1,054
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,613, -0,427

III.1.2.2. Cas des sels de manganèse et nickel

L'utilisation des sels de manganèse, nitrate ou acétate, mène à nouveau à la formation d'un seul type de composé identique à celui obtenu dans le mélange eau/éthanol, $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$. On retrouve ainsi l'ensemble des réactifs utilisés (à l'exception du contre ion du sel métallique) incorporé dans la structure.

Dans le cas du nickel, l'utilisation du sel de nitrate ne permet pas d'obtenir un composé cristallin comportant le ligand et le métal. Le ligand recristallise et une seconde phase amorphe verte est obtenue. A l'inverse, la synthèse avec l'acétate de nickel en tant que précurseur métallique donne un produit biphasique formé d'une poudre verte et d'une poudre jaune. Si la phase verte reste encore inconnue, il s'avère que la structure de la phase jaune est isotype à celle du manganèse $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$. Les données cristallographiques du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ sont reportées dans le tableau 6.

Si la description du réseau est identique à celle du composé $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$, il est néanmoins important de préciser que le groupe d'espace est différent. En effet, pour le composé $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$ le groupe d'espace est $P2_1/c$ alors que le composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$. Un analogue au cobalt du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ a été reporté dans la littérature.¹⁸

Le nickel est en environnement octaédrique mais contrairement aux deux autres réseaux à base de nickel, la couleur est jaune au lieu de verte, couleur plus souvent observée pour un ion nickel (II) dans ce type d'environnement. L'explication peut venir de l'environnement hétérogène autour du nickel. En effet celui-ci est entouré par quatre oxygènes dans le plan équatorial et deux anions chlorures en position axiale. Les distances Ni-O sont comprises entre 2,03(1) Å et 2,05(1) Å alors que la distance Ni-Cl est de 2,572(6) Å. Ces distances Ni-O ou Ni-Cl sont en accord avec celles reportées dans la littérature.¹⁹ Cette disparité des distances causée par un effet Jahn-Teller induit une géométrie octaédrique fortement distordue selon l'axe Cl-Ni-Cl. Plusieurs composés possédant un cation nickel (II) en géométrie octaédrique distordue ont été reportés dans la littérature et la couleur de ces composés décrits est aussi jaune-orangé.¹⁹

Le produit vert n'a pu être caractérisée par diffraction de rayons X sur monocristal. Plusieurs essais d'indexation et de détermination des paramètres de maille sur poudre ont été réalisés en utilisant le logiciel Fullprof mais n'ont pas permis pour l'instant d'aboutir à une solution.

Tableau 6 : données cristallographiques du composé [Ni(L1)(Cl)].

Composé	[Ni(L1)(Cl)]
Formule	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ NiCl
Taille du cristal (mm ³)	0,188*0,086*0,057
Couleur du cristal	Jaune
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	279,18
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	7,75 (3)
<i>b</i> (Å)	16,50(3)
<i>c</i> (Å)	8,01(3)
α (°)	90
β (°)	113,9(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	936,0(6)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,967
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,35
F (0 0 0)	560
Index ranges	- 10 < h < 9, - 21 < k < 21, - 10 < l < 10
Réflexions collectées	4957
Réflexions indépendantes (Rint)	1084 (0,3039)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	666
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,1021; wR2 = 0,2066
Indices R finaux [<i>all data</i>]	R1 = 0,1573; wR2 = 0,2431
S	1,051
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,192, -1,709

III.1.2.3. Cas des sels de cuivre

L'utilisation des sels de cuivre (II), nitrate ou acétate, conduit toujours à la réduction du Cu^{2+} en Cu^0 . Cependant cette réduction n'est que partielle et la poudre violette obtenue avec l'utilisation du sel de nitrate correspond exactement au composé décrit dans la littérature, $[\text{Cu}_{0,5}(\text{L1})]$.

L'utilisation du sel d'acétate conduit également à une poudre violette qui correspond au composé décrit dans la littérature avec la présence également de Cu^0 comme phase supplémentaire (figure 14).

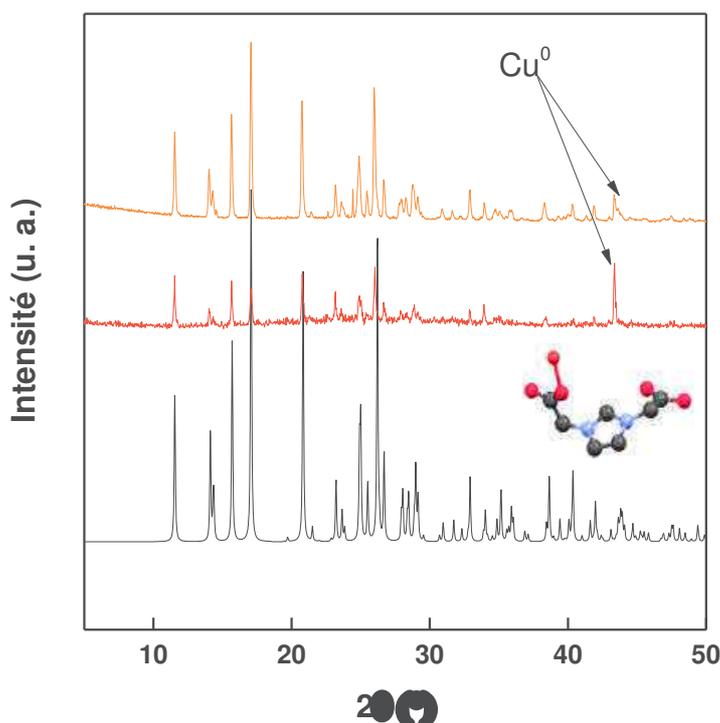


Figure 14 : diagramme de poudre des composés obtenus avec les sels cuivre (II), nitrate (rouge) ou acétate (orange), et en noir le diffractogramme de poudre simulé à partir de la structure $[\text{Cu}_{0,5}(\text{L1})]$ obtenue par DRX sur monocristal.⁵

III.2. Discussions

La synthèse solvothermale est une méthode efficace pour l'obtention de matériaux hybrides organiques/inorganiques, de polymères de coordination, de MOFs.^{20,21} Du fait du caractère « boîte noire » de ces synthèses, les mécanismes réactionnels demeurent difficiles à étudier lors de la formation des matériaux. Cependant, il est admis que plusieurs paramètres tels que la nature du solvant, profil de température, pH... peuvent influencer le résultat de la synthèse.

Dans cette première partie, notre étude s'est portée sur le rôle que joue la nature du contre ion du sel métallique. Si dans les cas des ions zinc (II) et manganèse (II), l'effet du contre ion est peu marqué, il n'en va pas de même pour les autres métaux de transition étudiés, le nickel (II) et le cobalt (II) étant les exemples les plus marquants. En effet, l'utilisation de nitrate de cobalt ou de nickel et d'acétate de cobalt ou de nickel a mené à l'obtention de quatre nouveaux réseaux hybrides contenant le ligand imidazolium L1. L'utilisation des sels d'acétate mène à la formation d'un réseau dans lequel l'ensemble des réactifs utilisé est présent, à savoir le centre métallique, le ligand imidazolium L1 ainsi que le contre ion chlorure du ligand imidazolium. Dans ces composés les centres métalliques sont éloignés les uns des autres et liés par les ligands imidazolium, ce qui donne des chaînes unidimensionnelles.

L'utilisation des sels de nitrate donne un matériau dans lequel le contre ion chlorure n'est pas présent mais la formation du ligand oxalate est observée. Le mécanisme de formation de ce ligand oxalate demeure encore mal défini, principalement dû au manque de caractérisation *in-situ* durant la synthèse solvothermale. Plusieurs mécanismes sont avancés dans la littérature pour expliquer ce phénomène, à partir d'études expérimentales et théoriques sur des réactions analogues aux nôtres :

- 1) La décarboxylation du ligand organique suivi d'un couplage du dioxyde de carbone CO_2 .²²
- 2) Une décomposition du ligand imidazolium. Ce phénomène est très connu pour les composés pyridium, imidazolium en présence de métaux de transition, d'actinides ou de lanthanides en conditions solvothermale.²³⁻²⁵
- 3) L'oxydation de l'éthanol en présence de nitrate.²⁶
- 4) L'hydrolyse suivie d'une oxydation et d'une décarboxylation du ligand organique.²⁷

Nos résultats ne permettent pas *a priori* de trancher tout à fait, en particulier entre les hypothèses 2 et 3 puisque nos réactions ont lieu en présence d'éthanol et de nitrate.

Pour déterminer si un paramètre de synthèse autre que la nature du sel métallique intervenait sur la formation du ligand oxalate, le rôle du solvant pour les acétates et nitrates de cobalt et de nickel a été étudié. Les réactions entre le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ et les sels de nitrate ont ainsi été réalisées en milieu aqueux ou dans l'éthanol pur. La figure 15 présente les résultats obtenus pour cette étude de l'impact du solvant et du sel métallique sur la formation du ligand oxalate.

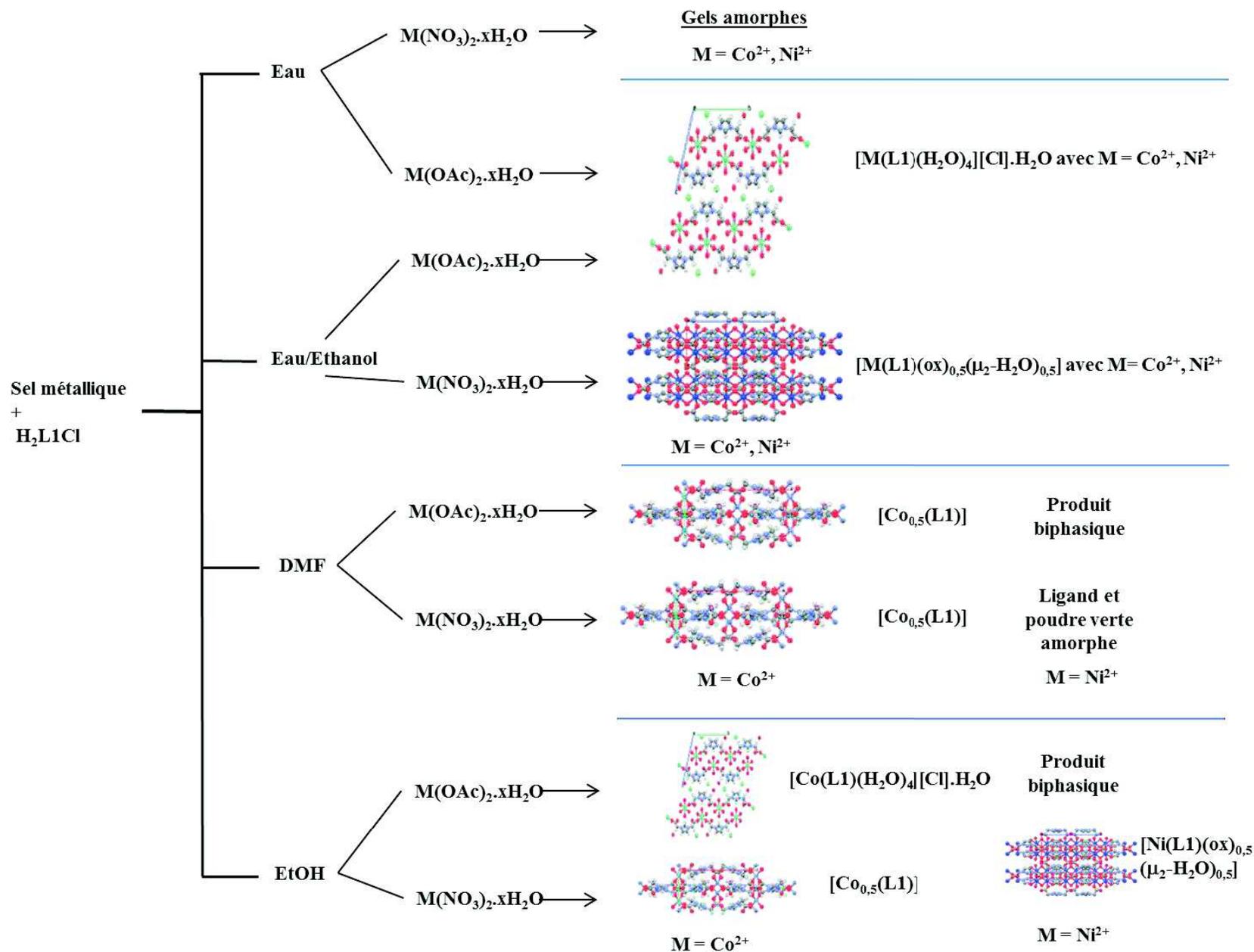


Figure 15 : résultat obtenu avec différents sels de nickel et de cobalt selon plusieurs solvants.

Grâce à cette étude, on remarque que l'utilisation d'un sel de nitrate est essentielle pour observer la formation du ligand oxalate. On remarque aussi que l'utilisation de solvant tel que de l'eau ou du DMF sans l'éthanol inhibe la formation et/ou l'insertion du ligand oxalate. Cependant un mélange eau/EtOH favorise grandement la cristallinité du composé obtenu, contrairement à l'utilisation d'éthanol pur qui n'offre que des composés de faible cristallinité. L'obtention du réseau $[Co_{0,5}(L1)]$ dans l'éthanol pur peut s'expliquer, à l'instar de la synthèse dans un milieu DMF, par une géométrie tétraédrique favorisée au détriment de la géométrie octaédrique. Pour les composés amorphes, les spectres FTIR montrent la présence des bandes caractéristiques du ligand L1 entre 3000 et 3200 cm^{-1} et par conséquent les bandes de vibration des liaisons C-O observées dans la région des carboxylates (2000 – 1000 cm^{-1}) ne permettent pas de conclure quant à la présence ou non du ligand oxalate. Au vue de ces éléments, l'hypothèse la plus probable pour expliquer la formation de l'oxalate est celle impliquant l'oxydation de l'éthanol en présence d'ions nitrate. Les anions nitrate sont par ailleurs connus pour être à l'origine d'oxydation des réactifs lors de synthèse solvothermale.²⁸ L'insertion du ligand oxalate dans la sphère de coordination du cobalt ne serait possible que pour des géométries octaédriques. En conclusion, la formation de l'oxalate proviendrait essentiellement de l'oxydation de l'éthanol en présence d'anions nitrates. L'insertion de ce ligand oxalate dans les structures n'est possible que si le cation métallique est dans une géométrie octaédrique, laquelle est favorisée par la présence d'eau.

Une autre problématique concerne la présence ou l'absence du contre ion chlorure dans les réseaux obtenus. Pour certains métaux de transition, sa présence dépend des conditions de réaction (cas des cations Ni^{2+} et Co^{2+}), alors que pour les ions manganèse (II) sa présence est assurée quelles que soient les conditions utilisées. Les synthèses menées en présence d'ions zinc (II) donnent lieu, indépendamment des conditions de réaction, à un seul et même réseau qui ne contient pas d'anion chlorure. Contrairement à la structure publiée dans la littérature,¹⁵ l'anion chlorure n'est pas coordonné ni même présent dans le composé final. De même que pour les composés de type $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ avec $M = Co^{2+}$ ou Ni^{2+} , la synthèse donne un composé dépourvu du contre ion chlorure. Les résultats actuels indiquent que l'anion chlorure peut avoir un impact variable sur le résultat de synthèse.

Nous avons essayé de préciser son impact à partir de quelques expériences complémentaires. Les expériences précédentes ont été reproduites en remplaçant le ligand H_2L1Cl par sa forme zwitterionique, le ligand HL1 et on remarque que l'absence de l'ion chlorure a un impact sur la formation des composés. En effet, la reproduction des synthèses faisant intervenir les sels

d'acétate dans un mélange eau/éthanol, qui donnent les structures possédant un anion chlorure inséré (phase à base de cobalt, de nickel et de manganèse, partie 1), n'ont pas abouti à la formation de composés cristallins. Seules des poudres amorphes sont récupérées. En revanche dans les cas des ions zinc (II), dont la structure ne possède pas d'anion chlorure, une poudre cristalline est obtenue. Il s'agit du même composé que celui obtenu avec le ligand H₂L1Cl ([Zn_{0,5}(L1)] - partie 1) mais la qualité cristalline est bien moindre. L'anion chlorure semble ainsi favoriser la cristallisation des réseaux hybrides.

Outre l'impact de la nature du contre ion du sel métallique et de la présence de l'anion chlorure en contre ion du ligand imidazolium H₂L1Cl, le rôle du solvant a été étudié. Comme pour l'anion du sel métallique, l'impact du solvant n'est pas équivalent entre les différents cations étudiés (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺). Dans le cas des cations Mn²⁺ et Zn²⁺, le rôle du solvant est peu marqué. En effet, que le solvant soit un mélange eau/éthanol ou du DMF, un seul réseau avec des cation Mn²⁺ est obtenu ([Mn(L1)(Cl)]) et un seul réseau contenant des cations Zn²⁺ est obtenu ([Zn_{0,5}(L1)]). Néanmoins, l'utilisation d'un mélange eau/éthanol à la place du DMF permet d'améliorer la cristallinité des composés et d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour une étude en DRX sur monocristal alors que l'emploi de DMF ne donne que des poudres fines. Dans le cas des synthèses avec les sels de cuivre (II), un mélange eau/éthanol ne permet pas d'obtenir un composé homogène. L'utilisation de DMF permet d'obtenir le composé [Cu_{0,5}(L1)] mais toujours en présence de Cu⁰. La formation de Cu⁰ est due à la réduction des cations Cu²⁺ par le DMF.

Le rôle du solvant est beaucoup plus marqué pour les cations Ni²⁺ et Co²⁺ puisque pour chacun de ces cations, trois nouvelles structures ont été obtenues. Dans le cas du cation Co²⁺ un mélange eau/éthanol favorise la formation d'un composé contenant les ions Co²⁺ dans un environnement octaédrique. A l'inverse, le DMF favorise la formation de tétraèdres autour des ions Co²⁺. Dans le cas du cation Ni²⁺, l'impact du solvant n'est pas aussi marqué et on peut penser que le résultat de la synthèse est fonction à la fois de la nature du solvant et de la nature de l'anion du sel métallique.

III.3. Caractérisations des réseaux de coordination obtenus avec le ligand H₂L1Cl

La diffraction des rayons X sur monocristal des différents réseaux obtenus et présentée en partie 1 est une technique « locale », c'est-à-dire qu'elle n'est pas représentative de l'ensemble du produit obtenu mais des monocristaux analysés. Pour confirmer les modèles structuraux déterminés précédemment, différentes techniques de caractérisation ont été employées. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre, les analyses spectroscopiques d'absorption (infrarouge et UV-visible), les analyses thermiques et élémentaires font parties du protocole de vérification de pureté et d'homogénéité des composés synthétisés.

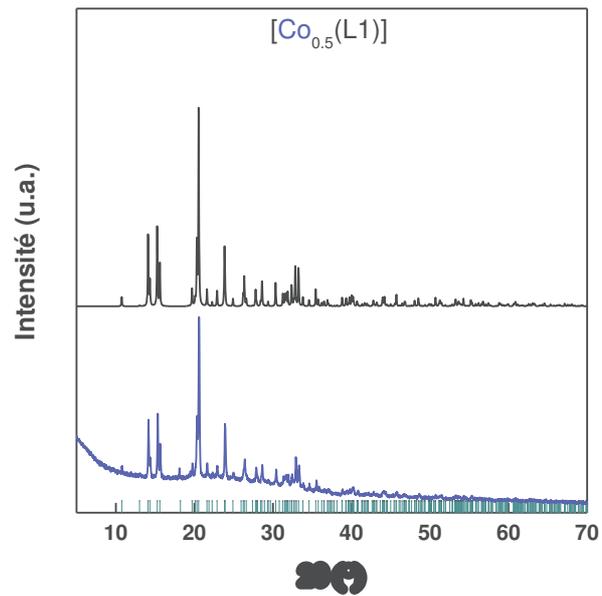
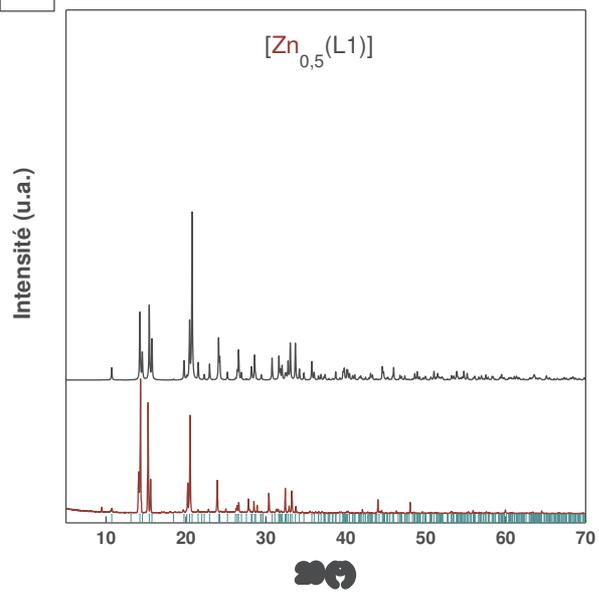
Par souci de clarté, les phases identifiées grâce à la DRX sur monocristal seront présentées simultanément mais le cas du composé à base de nickel dont la structure est inconnue sera détaillé séparément.

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

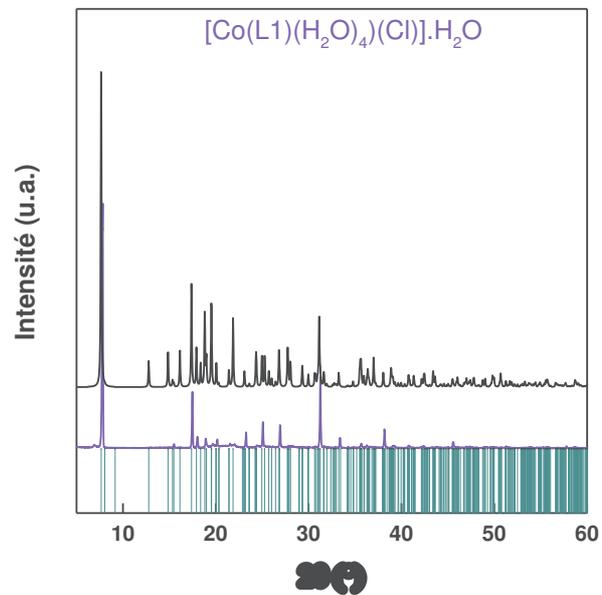
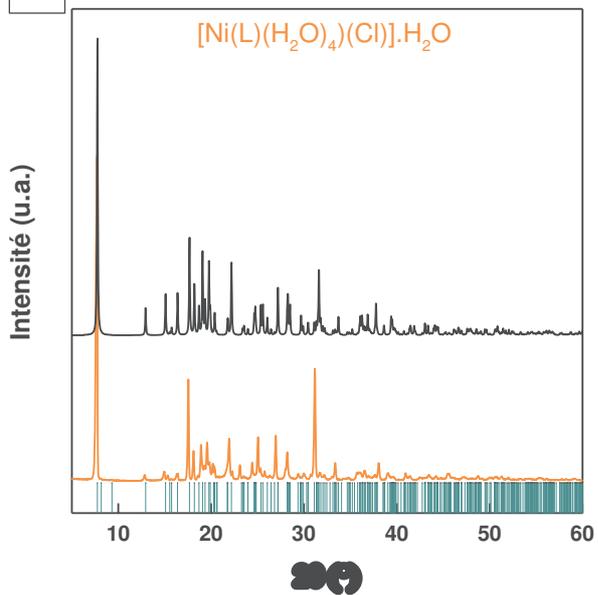
La DRX sur poudre permet d'analyser le produit d'une préparation dans son ensemble. On peut ainsi accéder à une information sur la nature de la/des phase(s) non amorphe(s) présente(s) dans l'échantillon et ainsi vérifier que la structure obtenue par DRX sur monocristal est bien représentative de l'ensemble de l'échantillon.

La figure 16 compare les diffractogrammes de poudre expérimentaux (en couleur) aux diffractogrammes de poudre simulés à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal (en noir) de chaque nouveau composé synthétisé. La position des raies hkl observables est représentée par les traits verts.

a



b



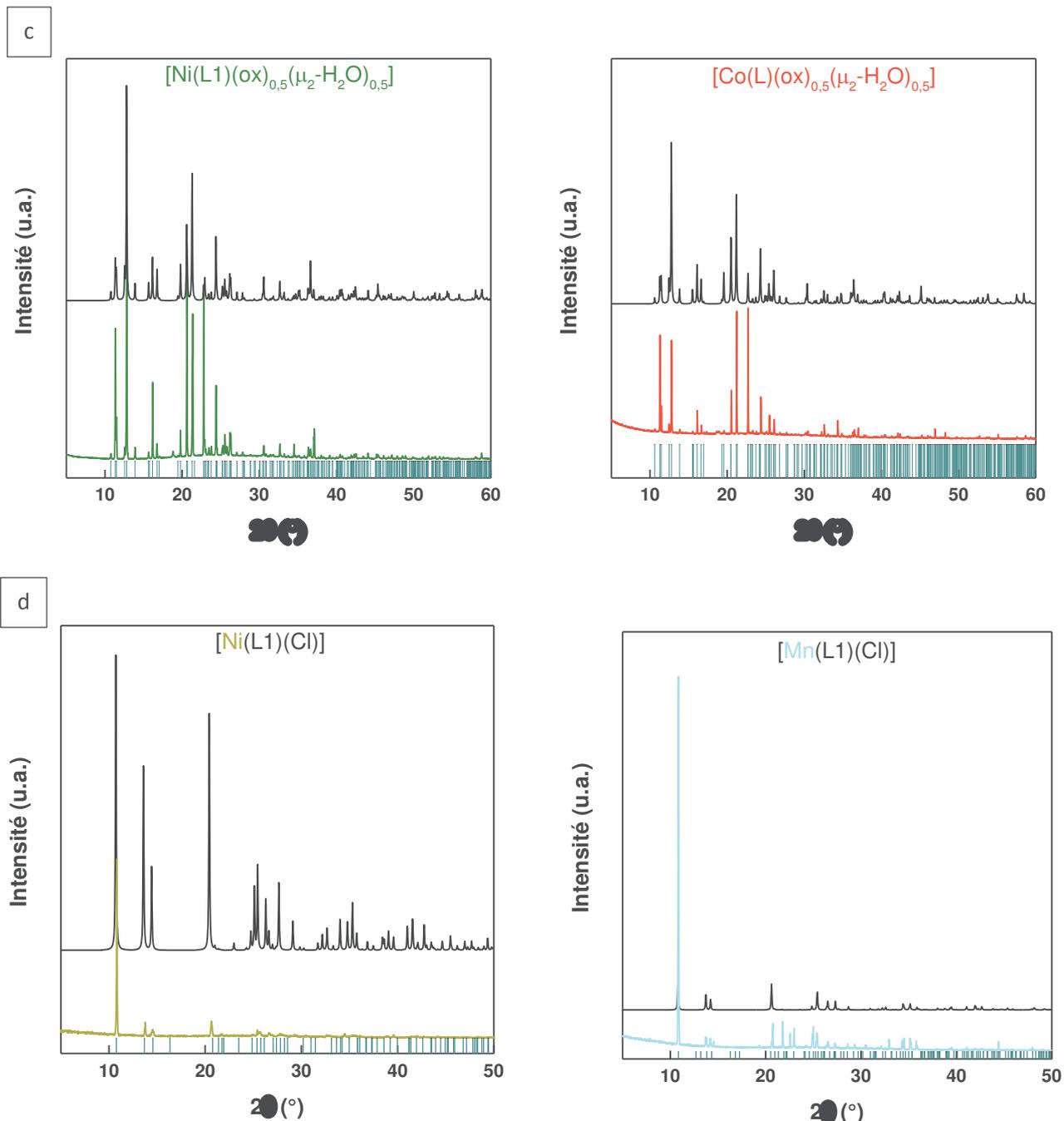


Figure 16 : comparaison des diffractogrammes de poudre expérimentaux (en couleur) et simulés à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal (en noir) des composés (a) $[M_{0,5}(L1)]$ ($M = Co^{2+}, Zn^{2+}$), (b) $[M(H_2O)_4(L1)][Cl] \cdot H_2O$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$), (c) $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$) et (d) $[M(L1)(Cl)]$ ($M = Ni^{2+}, Mn^{2+}$).

Dans tous les cas présentés, le diffractogramme de poudre est en accord avec le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal. Chaque pic observé est simulé et les raies hkl sont bien positionnées en 2θ .

Certaines différences de rapport d'intensité peuvent s'expliquer par la méthode de préparation de l'échantillon (quantité) et/ou par la présence d'orientation préférentielle.

On remarque que les diffractogrammes expérimentaux des composés à base de cobalt sont moins bien définis par rapport à leur homologue à base de nickel. Ceci n'est pas dû à une cristallinité moindre des composés au cobalt mais à un problème inhérent à la mesure : la fluorescence. Les acquisitions des diffractogrammes de poudre ont été faites sur un appareil dont l'anticathode est en cuivre. De ce fait les matériaux à base de cobalt, manganèse, fer... fluorescent sous l'effet du rayonnement au cuivre ($\text{Cu K}_{\alpha 1}$). Cette diffusion incohérente se traduit par un fond continu élevé pouvant masquer certains pics de diffraction. Le détecteur utilisé (Bruker LynxEye) permet de filtrer le rayonnement diffusé en énergie. Par sélection de la longueur d'onde du cuivre, seuls les pics de diffraction sont enregistrés. Plus l'échantillon fluoresce, plus la part du faisceau diffracté diminue. De ce fait, les diagrammes obtenus sont de moindre intensité qu'en absence de fluorescence.

En revanche, l'absence de pic supplémentaire sur les diffractogrammes expérimentaux par rapport aux diagrammes de poudre simulés est le signe que chaque structure obtenue par DRX sur monocristal est bien représentative de l'ensemble de l'échantillon. Cette étude par DRX sur poudre montre qu'aucune impureté cristalline (précurseur, ligand ou sous-produits de réaction) n'est présente dans les échantillons.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse non destructive qui permet de sonder les modes de vibration des différentes liaisons qui peuvent être rencontrés dans les produits. Plusieurs fonctions chimiques peuvent ainsi être mises en évidence grâce à la spectroscopie infrarouge. En effet, certaines vibrations possèdent une signature très particulière et sont caractéristiques d'une liaison spécifique. On peut citer les liaisons suivantes : C-H d'un cycle aromatique ou d'une chaîne aliphatique, C=C, C≡C, C-N, O-H, C-O, C=O...

Notre analyse des spectres infrarouges des composés obtenus va se concentrer principalement sur deux zones. La première zone étudiée concernera les bandes à haut nombre d'onde ($2900\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) et apportera une information sur la présence des liaisons C-H provenant du cycle aromatique ($3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) ou des chaînes aliphatiques ($< 3000\text{ cm}^{-1}$). De plus, cette région apporte une information sur les liaisons OH et on peut soit observer une bande très large, soit une bande fine en fonction des interactions (liaisons H) auxquelles l'hydrogène est soumis. La seconde région, qui se situe entre 2000 et 1000 cm^{-1} , contient un ensemble d'information dont

la plus importante concerne la liaison C-O des fonctions carboxylate. En effet, les fonctions carboxylate possèdent deux modes de vibrations d'élongation, antisymétrique ($1730 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) et symétrique ($1400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$), qui permettent de déterminer le mode de coordination de la fonction carboxylate (figure 17).

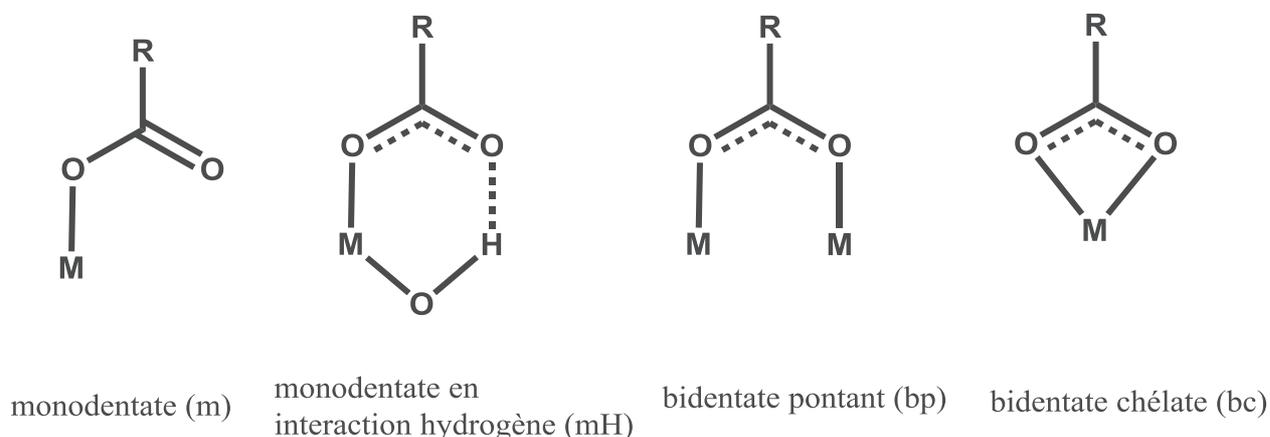


Figure 17 : représentation de certains modes de coordination des fonctions carboxylate.

Il a pu être établi une corrélation^{29,30} entre la valeur de $\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{COO}}^{\text{asym}} - \nu_{\text{COO}}^{\text{sym}}$) et le mode de coordination selon laquelle :

$$\Delta^{\text{m}} > \Delta^{\text{io}} > \Delta^{\text{bp}} > \Delta^{\text{bc}} \quad (\text{io} = \text{forme ionisée des fonctions carboxylate du ligand}).$$

Ainsi, pour pouvoir comparer les $\Delta\nu$ des réseaux hybrides au ligand, la forme totalement déprotonée du ligand a été synthétisée (chapitre 2).

La figure 18 présente les spectres infrarouges des composés hybrides dont la structure a été résolue. Le spectre du composé $\text{H}_2\text{L1Cl}$ est représenté à titre de comparaison.

Les spectres FTIR sont identiques entre les composés isostructuraux.

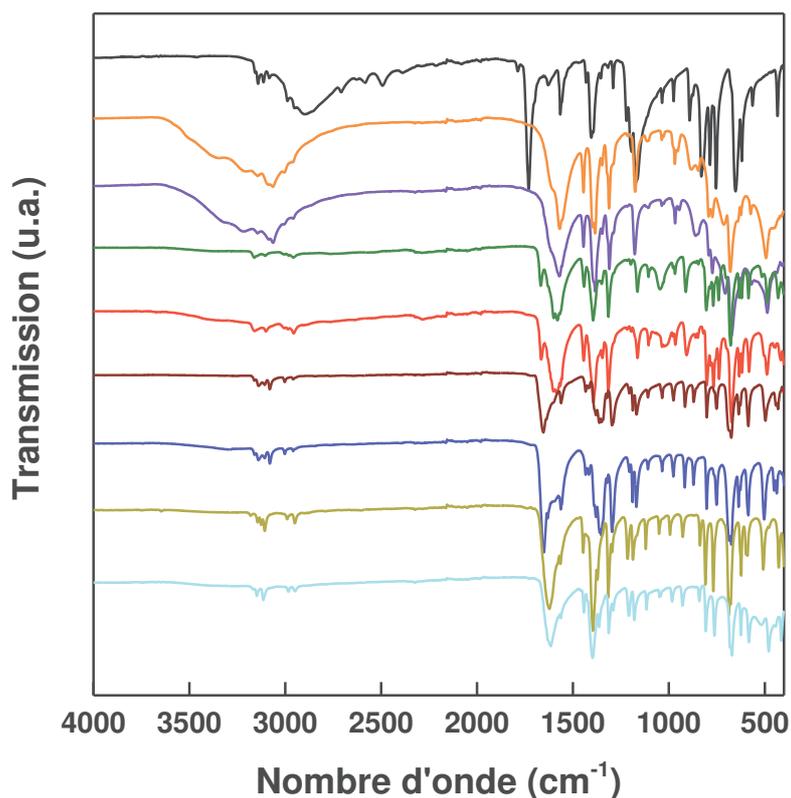


Figure 18 : spectres FTIR de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (noir) et des réseaux hybrides $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (violet), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (vert), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (rouge), $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ (bordeaux), $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ (bleu), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (jaune foncé) et $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (bleu clair).

III.3.2.1. Etude de la région $3500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$

Dans la région à haut nombre d'onde (figure 19), on distingue sur chacun des spectres deux séries de bandes. Une première série dont les bandes ont des énergies supérieures à 3000 cm^{-1} et une seconde dont les bandes ont une énergie inférieure à 3000 cm^{-1} . De même que pour $\text{H}_2\text{L1Cl}$, la première série contient les bandes de vibration d'élongation caractéristiques des liaisons C-H du cycle imidazolium. La seconde série contient les bandes de vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupements méthylènes.

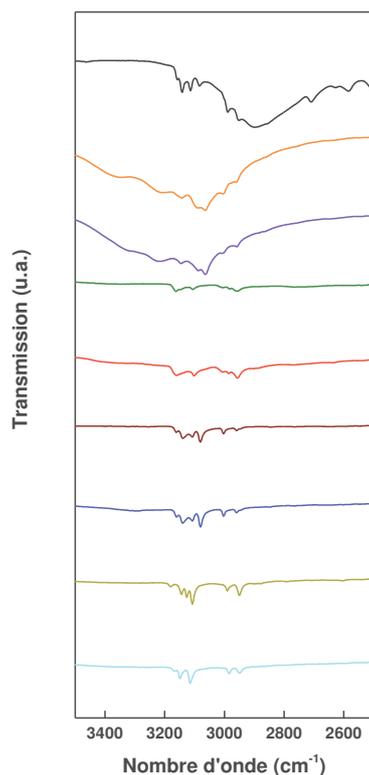


Figure 19 : zoom sur la région 3500 - 2500 cm^{-1} des spectres FTIR de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (noir) et des composés $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (violet), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (vert), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (rouge), $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ (bordeaux), $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ (bleu), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (jaune foncé) et $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (bleu clair).

Pour les composés $[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, les bandes de vibration des liaisons C-H sont partiellement masquées par une bande très large entre 3500 et 3000 cm^{-1} due à la présence d'eau dans le composé. Cependant, on aperçoit tout de même deux épaulements à 3213 et 3143 cm^{-1} qui confirment la présence des liaisons C-H du cycle imidazolium. Les bandes visibles à 3064, 3003 et 2960 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques du ligand imidazolium.

Pour les composés du type $[\text{M}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$, les bandes de vibration des liaisons C-H aromatiques sont à nouveau observées à 3164 et 3105 cm^{-1} malgré la présence d'une molécule d'eau. La bande de vibration des liaisons O-H (3380 cm^{-1}) est de plus faible intensité que pour les composés précédents ($[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$) et ne masque pas les bandes de vibration des liaisons C-H du cycle imidazolium. On retrouve également les bandes de vibration des liaisons C-H aliphatiques à 3005, 2986 et 2955 cm^{-1} .

Pour les composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L1})]$ et $[\text{M}(\text{L1})(\text{Cl})]$ qui ne possèdent pas d'eau, les bandes de vibration des liaisons C-H ne sont pas masquées. On retrouve pour chacun de ces composés

les bandes de vibrations des liaisons C-H. Trois de ces bandes de vibration sont visibles à 3160, 3139 et 3108 cm^{-1} pour les composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L1})]$ et à 3144, 3126 et 3107 cm^{-1} pour les composés $[\text{M}(\text{L1})(\text{Cl})]$. Ces bandes sont caractéristiques des liaisons C-H aromatiques du cycle imidazolium. Les bandes comprises entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-H des groupements méthylène du ligand L1 (3001, 2958, 2942 cm^{-1} et 2990, 2949 cm^{-1} pour les composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L1})]$ et $[\text{M}(\text{L1})(\text{Cl})]$, respectivement).

III.3.2.2. Etude de la région 2000-1000 cm^{-1}

Le tableau 7 rassemble les valeurs des bandes de vibration antisymétrique et symétrique des fonctions carboxylate pour chacun des composés obtenus avec $\text{H}_2\text{L1Cl}$.

Tableau 7 : valeur des bandes de vibration des fonctions carboxylate des composés obtenus.

Composé	ν^{COO} antisymétrique (cm^{-1})	ν^{COO} symétrique (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
L1K (voir chapitre 2)	1615	1378	237
$[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1570	1384	186
$[\text{M}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$	1632, 1603, 1583	1394	238, 209, 189
$[\text{M}_{0,5}(\text{L1})]$	1653	1350	303
$[\text{M}(\text{L1})(\text{Cl})]$	1614	1398	216

Pour les composés du type $[\text{M}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , la valeur de $\Delta\nu$ est inférieure à celle de l'ion libre. La valeur du $\Delta\nu$ indique que les fonctions carboxylate sont coordonnées dans un mode bidentate. En effet, la structure résolue pour ces composés indique que les oxygènes non coordinants des fonctions carboxylate forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau coordonnées (traits bleus sur la figure 20). Le spectre FTIR confirme ainsi la structure obtenue par DRX sur monocristal.

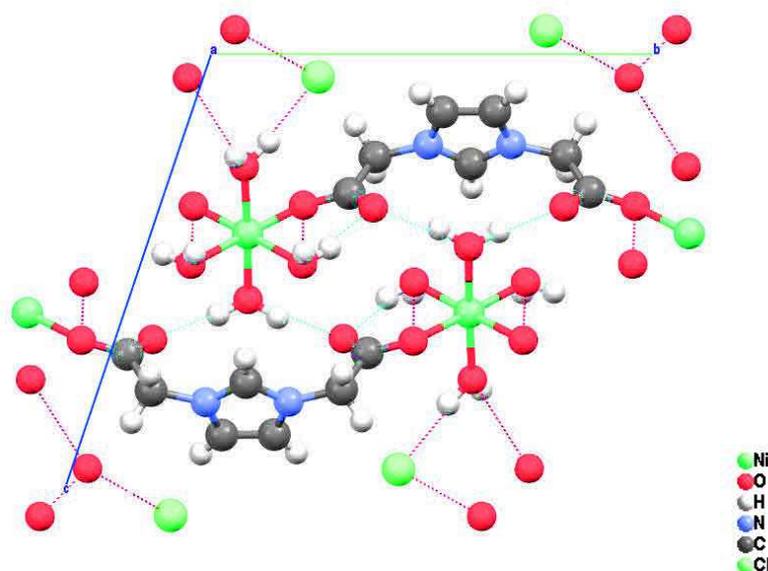


Figure 20 : représentation des liaisons H dans les réseaux $[M(L1)(H_2O)_4(Cl)].H_2O$ avec $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$.

Les spectres des composés $[M_{0,5}(L1)]$ ($M = Co^{2+}, Zn^{2+}$) et $[M(L1)(Cl)]$ ($M = Mn^{2+}, Ni^{2+}$) indiquent une valeur de $\Delta\nu$ reflétant bien le mode de coordination déterminé par diffraction des rayons X. Pour les composés de type $[M_{0,5}(L1)]$, la valeur de $\Delta\nu$ est égale à 303 cm^{-1} ($\Delta > \Delta^{io}$) ce qui est caractéristique d'un mode de coordination des fonctions carboxylate monodentate. Pour les composés de type $[M(L1)(Cl)]$ ($\Delta^{io} \geq \Delta$), la valeur de $\Delta\nu$ correspond bien à un mode de coordination des fonctions carboxylate de type bidentate pontant.

Les composés de type $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$, avec $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$, présentent trois bandes de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate aboutissant donc à trois valeurs différentes de $\Delta\nu$. Cette situation s'explique par la présence de trois fonctions carboxylate différentes dans la structure. Deux des fonctions carboxylate proviennent du ligand imidazolium mais présentent un mode de coordination différent (voir partie 1) et la troisième provient du ligand oxalate. Les bandes de vibration antisymétrique à 1603 et 1583 cm^{-1} des fonctions carboxylate de l'imidazolium donnent des valeurs $\Delta\nu$ caractéristiques des modes de coordination bidentate pontant et monodentate en interaction hydrogène (équivalent à bidentate) respectivement.

La bande de vibration antisymétrique à 1632 cm^{-1} provient, quant à elle, des liaisons C-O des ligands oxalate.³¹ On remarque également la présence d'une bande à 1668 cm^{-1} correspondant à la déformation de la molécule d'eau.

L'étude par spectroscopie FTIR de nos différentes préparations sous forme de poudre permet l'identification de plusieurs bandes caractéristiques (C-H, C-O...) et vient confirmer les structures résolues par DRX sur monocristal. La spectroscopie FTIR constitue un bon moyen pour l'aide à la résolution structurale par sa capacité à fournir notamment des informations sur le mode de coordination des fonctions carboxylate.

III.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge

L'étude par spectroscopie d'absorption UV-Visible donne des renseignements sur l'environnement autour des métaux de transition. La figure 21 présente les spectres UV-visible – proche infrarouge (en réflexion) des composés obtenus dans ce chapitre et identifiés par DRX sur monocristal.

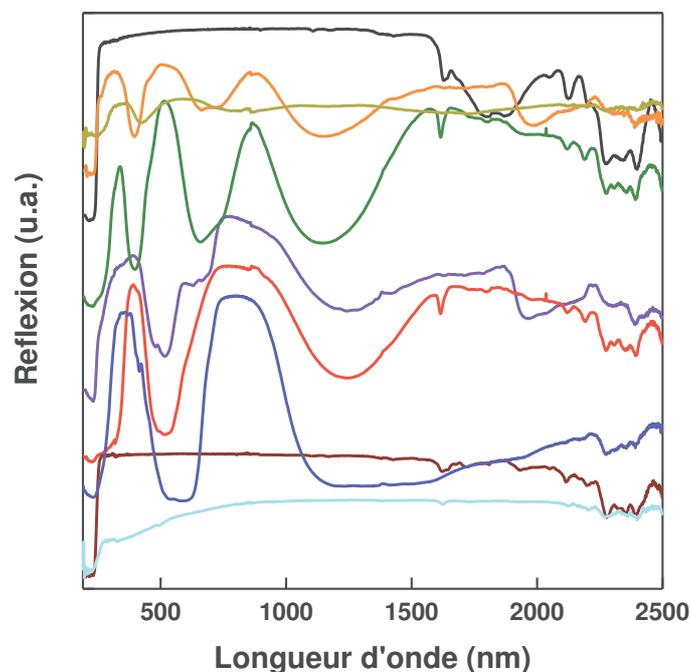


Figure 21 : spectres UV-Visible de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (noir) et des composés $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (violet), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (vert), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (rouge), $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ (bordeaux), $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ (bleu), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (jaune foncé) et $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (bleu clair).

Le spectre UV-visible de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ ne montre qu'une seule bande d'absorption à 220 nm due aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des cycles imidazolium.^{4,32} Cette bande est présente sur l'ensemble des spectres des composés hybrides avec un faible déplacement, de l'ordre de 3 à 4 nm, du maximum d'absorption après coordination du ligand au centre métallique.

Les composés à base de zinc et de manganèse n'ont aucune bande d'absorption supplémentaire conformément à leur configuration électronique en d^{10} et d^5 respectivement. Le tableau 8 rassemble les valeurs des bandes d'absorption ainsi que les paramètres de Racah, B, et de champ cristallin, Dq, pour les composés à base d'ions cobalt (II) et nickel (II).^{33,34}

Tableau 8 : valeur des bandes d'absorption des réseaux hybrides obtenus, des paramètres de Racah B et de champ cristallin Dq et le paramètre néphélauxétique β .^{33,34}

Composé	v1 (cm ⁻¹)	v2 (cm ⁻¹)	v3 (cm ⁻¹)	Dq	B	Dq/B	β
[Ni(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O	8695	14285	25000	869,5	884,8	0,98	0,82
[Ni(L1)(ox) _{0,5} (μ_2 -H ₂ O) _{0,5}]	8711	15244	25000	871,1	882,9	0,99	0,82
[Ni(L1)(Cl)]	12500	13927	23474				
[Co(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O	7874	16000	19417	870,0	803,6	1,08	0,72
[Co(L1)(ox) _{0,5} (μ_2 -H ₂ O) _{0,5}]	8025	Non observée	19230	913,0	820,7	1,11	0,73
[Co _{0,5} (L1)]	Non observée	6667	17391	382,8	838,3	0,46	0,75

Dans le cas du composé [Co(L1)(H₂O)₄(Cl)].H₂O, trois bandes sont visibles à 515 nm (v3), 625 nm (v2) et 1270 nm (v1) et correspondent aux transitions électroniques ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ caractéristiques d'ion Co²⁺ en géométrie octaédrique.³⁵ A l'inverse, le spectre du composé [Co(L1)(ox)_{0,5}(μ_2 -H₂O)_{0,5}] ne montre pas de bande attribuable à v2. Seules les bandes v1 à 1246 nm et v3 à 520 nm sont visibles. L'absence de la bande v2, pourtant visible sur le composé [Co(L1)(H₂O)₄(Cl)].H₂O, peut s'expliquer par la distorsion beaucoup plus marquée de l'octaèdre autour du cobalt dans le composé [Co(L1)(ox)_{0,5}(μ_2 -H₂O)_{0,5}]. Notons que pour les composés à base de cobalt en site octaédrique, il est parfois difficile de pouvoir déterminer la bande d'absorption v2 et l'attribution doit se faire avec prudence. En effet, l'énergie de la bande doit être telle que le rapport v2/v1 soit compris entre 2,0 et 2,2 pour une attribution facile.³³ La valeur des paramètres de Racah (B), du champ cristallin (Dq) et néphélauxétique (β) déduits des bandes d'absorption sont en accord avec la présence de cations Co²⁺ en configuration haut spin.³⁶ Enfin, le spectre du composé [Co_{0,5}(L1)] montre deux bandes à 6667 et 17391 cm⁻¹ correspondant aux transitions ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ caractéristiques d'ions cobalt II en géométrie tétraédrique.^{35,37}

Les valeurs Dq/B pour les composés $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ et $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont caractéristiques d'ions Co^{2+} en configuration haut spin.

Pour les composés à base de nickel $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$, on retrouve bien les trois transitions attendues correspondant aux transferts électroniques ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ pour un nickel d^8 en site octaédrique. Cependant pour le composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$, on retrouve les bandes des transitions ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ à 800 nm et ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ à 426 nm. La bande observée à 718 nm est due à un éclatement de la bande ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ causée par le couplage spin orbite des états ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ et ${}^1\text{E}_g$.³⁸

III.3.4. Analyses thermiques

Les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) permettent de connaître la stabilité des composés et de déterminer par conséquent leur température de décomposition.

La figure 22 présente les courbes ATD/ATG des composés identifiés par DRX sur monocristal.

Le tableau 9 indique les valeurs des pertes de masse observées et celles calculées à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal.

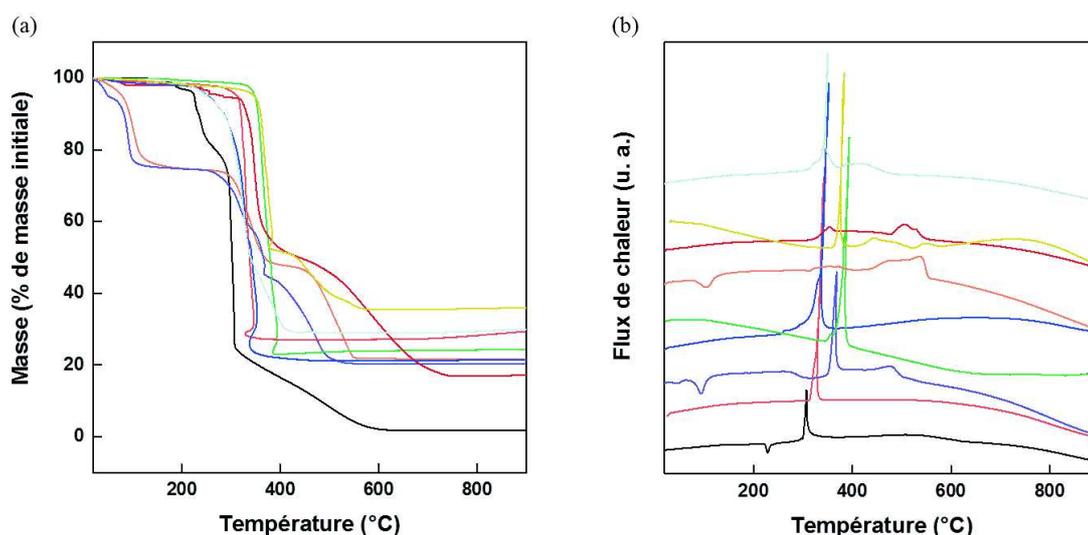


Figure 22 : Courbes (a) ATG et (b) flux de chaleurs des composés $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (violet), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (vert), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (rouge), $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ (bordeaux), $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ (bleu), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (jaune foncé), $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (bleu clair) et de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (noir).

On peut voir sur la figure 22 que les profils de perte de masse ne sont pas dépendants de l'ion métallique mais plutôt du type de structure.

Ainsi, pour les composés du type $[M(L1)(H_2O)_4(Cl)].H_2O$ plusieurs pertes de masse sont observées. La première perte de masse entre 20°C et 200°C correspond au départ des molécules d'eau (phénomène endothermique). Il est à noter que dans le cas du composé à base d'ion cobalt (II), le départ de la molécule d'eau non coordonnée est séparé de celui des molécules d'eau coordonnées. Une première perte est ainsi observée entre 20°C et 70°C correspondant au départ de l'eau non coordonnée. La seconde perte observée ensuite entre 70°C et 200°C traduit le départ des quatre molécules d'eau coordonnées. L'intervalle entre 200°C et 900°C correspond à la décomposition du ligand imidazolium ($T = 360$ °C), au départ de l'anion chlorure ainsi qu'à la formation de l'oxyde de métal correspondant (Co_3O_4 et NiO) identifié par DRX sur poudre sur le produit final.

Pour les composés $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$, une seule perte de masse est observée entre 20°C et 900°C. Cette perte se situe à 400°C pour le composé au nickel alors que pour le composé à base de cobalt, cette perte est observée à plus basse température soit à 360°C. Cette perte correspond à la perte de la molécule d'eau ainsi qu'à la décomposition des ligands oxalate et imidazolium concomitantes avec la formation des oxydes de métaux correspondant (Co_3O_4 et NiO). Le caractère pontant de la molécule d'eau lui confère une plus grande stabilité thermique que celle observée habituellement et explique donc son départ à plus haute température.

Pour les composés $[M_{0,5}(L1)]$, plusieurs pertes de masse successives sont visibles et correspondent à la décomposition du ligand et à la formation de l'oxyde (ZnO et Co_3O_4). Le maximum du premier pic exothermique se situe à 360°C et 350°C pour les composés au zinc et au cobalt, respectivement.

Pour les composés $[M(L1)(Cl)]$, une seule perte de masse est observée et correspond à la décomposition du ligand imidazolium, au départ de l'anion chlorure et à la formation de l'oxyde correspondant (NiO et Mn_2O_3) à 380°C et 350°C pour les composés au nickel et au manganèse, respectivement.

Tableau 9 : comparaison des pertes de masse observées et calculées pour les différents réseaux obtenus.

Composé/Formule établie par DRX sur monocristal	Perte 1 : perte d'eau (non coordonnée)	Perte 2 : perte d'eau	Perte 3 : décomposition du/des ligand(s) organique(s)	Perte totale	Oxyde obtenu
[Ni(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O		Calculée : 24,38 % Obs : 25,50 %	Calc : 73,25 % Obs : 72,18 %	Calc : 79,66 % Obs : 78,55 %	NiO
[Co(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O	Calc : 4,87 % Obs : 5,43 %	Calc : 20,49 % Obs : 21,00 %	Calc : 71,27 % Obs : 72,73 %	Calc : 78,15 % Obs : 79,62 %	Co ₃ O ₄
[Ni(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ -H ₂ O) _{0,5}]			Calc : 74,65 % Obs : 75,68 %		NiO
[Co(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ -H ₂ O) _{0,5}]			Calc : 72,77 % Obs : 70,79 %		Co ₃ O ₄
[Zn _{0,5} (L1)]			Calc : 81,13 % Obs : 82,93 %		ZnO
[Co _{0,5} (L1)]			Calc : 81,11 % Obs : 78,49 %		Co ₃ O ₄
[Mn(L1)(Cl)]			Calc : 71,13 % Obs : 71,00 %		Mn ₂ O ₃
[Ni(L1)(Cl)]			Calc : 73,06 % Obs : 66,00 %		NiO

Pour chacun des réseaux hybrides, la température de décomposition du ligand imidazolium est plus élevée que celle du ligand seul. La coordination du ligand au métal est à l'origine de ce gain de stabilité thermique. Dans tous les cas, les pertes de masse observées sont en bon accord avec celles attendues d'après les formules établies par DRX, confirmant ainsi la pureté des composés obtenus.

III.3.5. Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires des différents composés identifiés par DRX sur monocristal et décrits dans ce chapitre sont reportés dans le tableau 10.

Tableau 10 : analyses élémentaires des composés obtenus.

Composé/ formule établie par analyse chimique	%C	%C	%H	%H	%N	%N
	calc	obs	calc	obs	calc	obs
[Ni(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O	22,87	22,58	4,63	4,53	7,62	7,13
[Co(L1)(H ₂ O) ₄ (Cl)].H ₂ O	22,86	23,09	4,62	4,53	7,62	7,24
Ni(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ -H ₂ O) _{0,5}].0,48H ₂ O	31,63	31,62	2,95	2,81	9,23	9,17
[Co(L1)(ox) _{0,5} (μ ₂ H ₂ O) _{0,5}].0,38H ₂ O	31,83	31,83	2,90	2,83	9,28	9,20
[Co _{0,5} (L1)].1,85H ₂ O	36,66	36,66	3,86	3,45	12,22	12,04
[Zn _{0,5} (L1)].0,49H ₂ O	38,17	38,17	3,40	3,18	12,72	12,67
[Ni(L1)(Cl)]	30,30	30,20	2,53	2,54	10,10	9,91
[Mn(L1)(Cl)].0,85H ₂ O	29,09	28,08	3,01	2,30	9,70	10,10

Les analyses élémentaires effectuées sont en accord avec les formules obtenues lors de la résolution structurale par DRX sur monocristal. La prise en considération d'une faible quantité d'eau est due à une faible hydratation (absorption) des composés avant analyse.

III.3.6. Microscopie électronique à balayage

L'homogénéité des composés a également été vérifiée par une analyse en composition au MEB. Les images en composition des composés ne montrent pas de dégradé de gris (figure 23). Cette uniformité de ton est signe d'une bonne homogénéité des composés.

L'analyse par sonde d'Energie Dispersive de rayons X (EDX) permet également de quantifier le rapport entre les différents éléments lourds présents dans les structures (métal, chlore). Le carbone, l'azote et l'oxygène bien qu'identifiés ne peuvent être quantifiés car ce sont des éléments trop légers. L'hydrogène ne peut être détecté. On a ainsi accès essentiellement au rapport métal/chlore. Pour chacun des composés, l'analyse EDX montre la présence de carbone, d'oxygène et d'azote au côté du métal (manganèse, cobalt, nickel ou zinc). Pour les composés [M(L1)(Cl)] avec M = Mn²⁺, Co²⁺ et [M(L1)(H₂O)₄][Cl].H₂O avec M = Ni²⁺, Co²⁺ l'analyse révèle également la présence de chlore et le ratio M/Cl est estimé à 1/1 ce qui est conforme à la structure cristallographique.

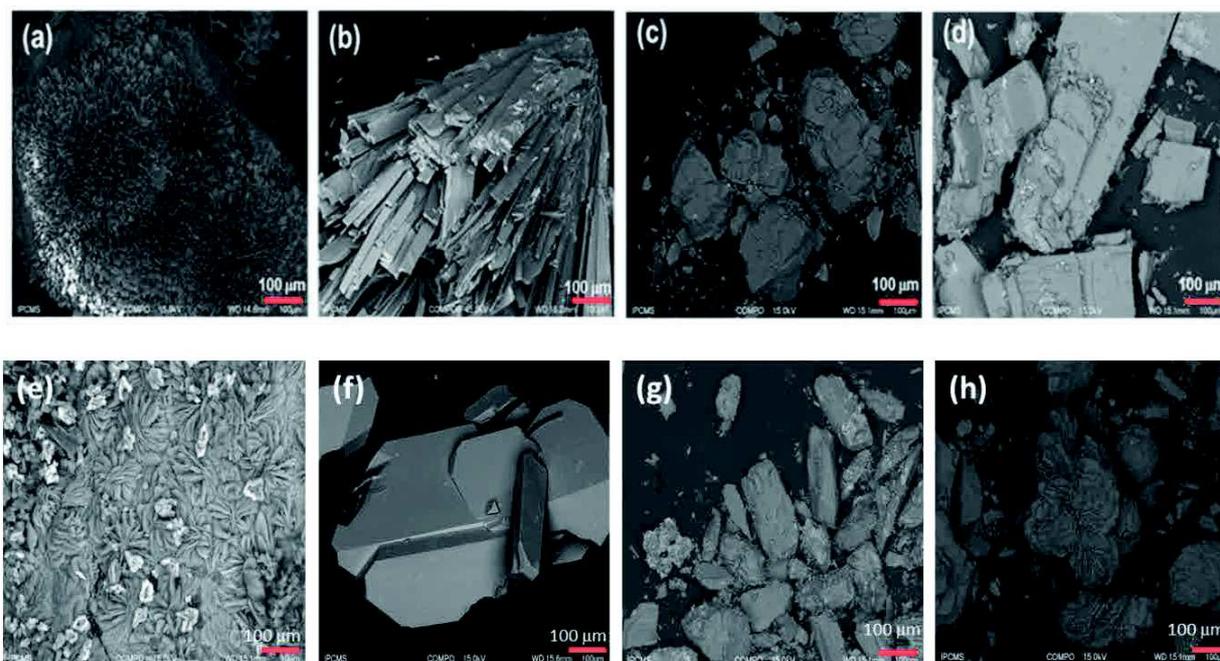


Figure 23 : clichés MEB des composés $[M(L1)(H_2O)_4][Cl].H_2O$ avec $M = Ni^{2+}$ (a), Co^{2+} (b); $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ avec $M = Ni^{2+}$ (c), Co^{2+} (d); $[M_{0,5}(L1)]$ avec $M = Zn^{2+}$ (e), Co^{2+} (f) et $[M(L1)(Cl)]$ avec $M = Mn^{2+}$ (g) et Ni^{2+} (h).

Pour chacun des composés, l'analyse en composition obtenu par MEB confirme l'homogénéité des composés ainsi que les ratios attendus.

III.3.7. Cas particulier du zinc : caractérisation par RMN ^{13}C à l'état solide

Le zinc est un élément diamagnétique ayant une configuration électronique en d^{10} . Il peut donc être étudié en RMN. Les produits de synthèse obtenus à partir de cet élément se sont avérés importants pour le suivi de cristallisation ou pour la compréhension des mécanismes de synthèse ou encore pour la résolution structurale.^{10,39}

La figure 24 présente les spectres RMN ^{13}C du ligand H_2L1Cl et du composé à base de zinc, $[Zn_{0,5}(L1)]$.

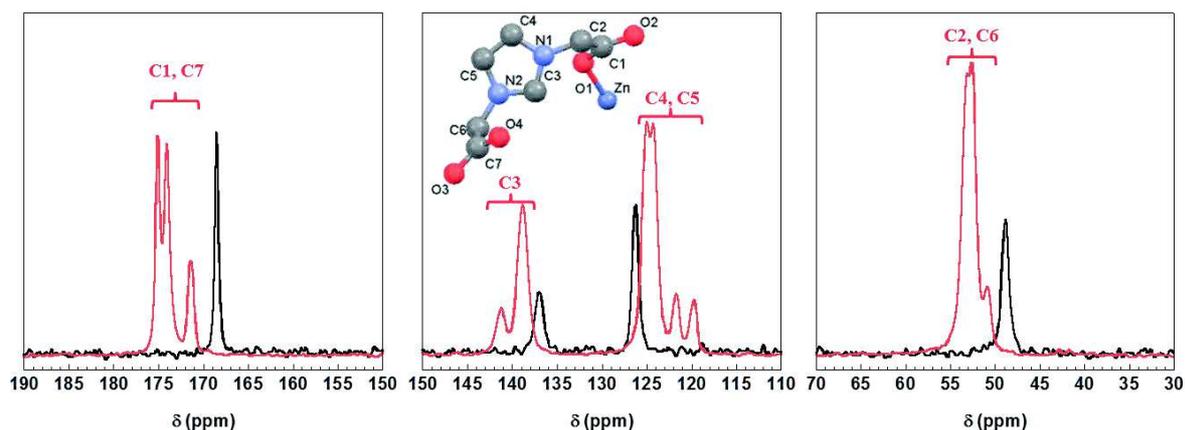


Figure 24 : spectres RMN ^{13}C à l'état solide du ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (noir) et du composé hybride à base de zinc, $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ (rouge).

Sur le spectre du ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$, on distingue quatre pics, dont l'attribution est équivalente au spectre en solution (voir chapitre 2). On a ainsi un pic à 168,33 ppm qui correspond au carbone des fonctions carboxylate, deux pics à 137,22 ppm et 126,32 ppm qui correspondent aux carbones du cycle imidazolium et un pic à 48,33 ppm représentant le carbone du groupement méthylène.

Sur le spectre du composé $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$, 12 pics sont visibles :

- 3 pics avec des déplacements correspondant à des carbones de fonction carboxylate.
- 6 pics avec des déplacements correspondant à des carbones aromatiques.
- 3 pics avec des déplacements correspondant à des méthylènes.

Tous ces pics sont déplacés par rapport au spectre du ligand seul comme conséquence de la coordination du ligand au métal.

D'autre part, contrairement au ligand seul, plusieurs pics sont présents pour une même fonction. En considérant un seul ligand, sept pics sont attendus car tous les carbones sont différents les uns des autres. Or, il se trouve que chaque zinc est entouré par quatre ligands. On peut donc s'attendre à voir 28 pics. En réalité, les ligands coordonnant un même ion zinc (II) sont équivalents deux à deux. En conséquence, seuls 14 pics sont attendus mais 12 seulement sont observés. Les deux pics manquant, dans les régions 50-55 ppm et 170-180 ppm, sont en fait sujet à un recouvrement avec le pic d'un carbone dans un environnement similaire et donc à une valeur de déplacement très proche.

III.4. Etude de cas particulier

Les analyses spectroscopiques, thermiques, élémentaires et par DRX sur poudre qui ont été présentées dans ce chapitre permettent d'établir une très bonne corrélation avec les structures cristallographiques.

A partir de ces résultats et observations, il est possible de faire un lien avec toutes les informations recueillies sur les composés dont la structure n'a pu être obtenue par DRX sur monocristal. L'ensemble des données pourra ensuite être utilisée pour effectuer de la résolution structurale sur poudre.

Pour rappel, les phases inconnues sont issues des expériences suivantes (voir chapitre 2 – partie 1)

-Cu(OAc,DMF)

-Cu(NO₃,DMF)

-Cu(OAc,eau/EtOH, phase verte)

-Cu(NO₃, eau/EtOH)

-Ni(OAc,DMF, phase verte)

Il a déjà été indiqué que les produits à base de cuivre sont multiphasiques. Par conséquent, seule l'étude de la phase verte à base de nickel sera présentée. Le paragraphe suivant traite les différentes analyses réalisées sur ce composé. L'objectif est de parvenir à recueillir un maximum d'informations qui pourraient être utiles pour une résolution structurale sur poudre.

III.4.1. Etude du composé à base nickel II

Obtenue en milieu DMF avec la co-cristallisation de la phase jaune [Ni(L1)(Cl)], la poudre verte n'a pu être caractérisée par DRX sur monocristal. La séparation des deux phases a été réalisée manuellement.

L'analyse par MEB (figure 25) indique que le composé est homogène et que par conséquent la séparation manuelle des deux poudres a été efficace. Cette analyse nous apprend également que le ratio Ni/Cl est de 2 pour 1.

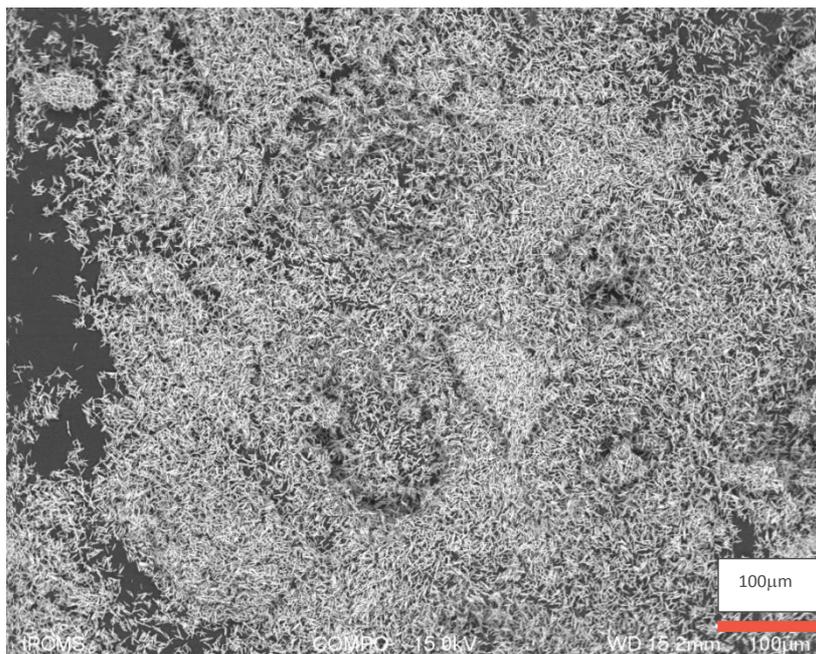


Figure 25 : Cliché MEB en composition du composé inconnu à base de cation Ni^{2+} .

Le spectre IR du composé (figure 26) montre bien les bandes caractéristiques des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. On remarque également la présence d'une bande très fine à 3600 cm^{-1} pouvant être associée à la présence de liaisons O-H en forte interaction avec leur environnement (liaisons hydrogènes). Dans la région des carboxylate, les bandes antisymétriques et symétriques sont observées à 1606 et 1402 cm^{-1} . On a donc une valeur de $\Delta\nu$ de 204 cm^{-1} . On peut donc en déduire que le ligand imidazolium est bel et bien présent dans la structure et qu'il coordine dans un mode de coordination bidentate pontant.

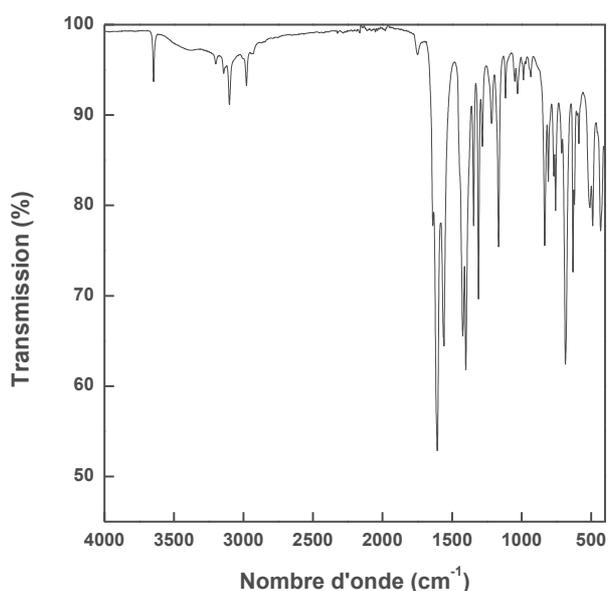


Figure 26 : spectre FTIR du composé inconnu à base de cation Ni^{2+} .

Le spectre UV-visible (figure 27) du composé inconnu présente trois bandes à 220, 430 et 800 nm ainsi qu'un épaulement à 380 nm. La bande à 220 nm est associée à la présence du ligand imidazolium. Les bandes à 430 nm (23255 cm^{-1}) et 800 nm (12500 cm^{-1}) sont vraisemblablement les bandes ν_1 et ν_3 habituellement observées pour un ion Ni^{2+} en géométrie octaédrique.

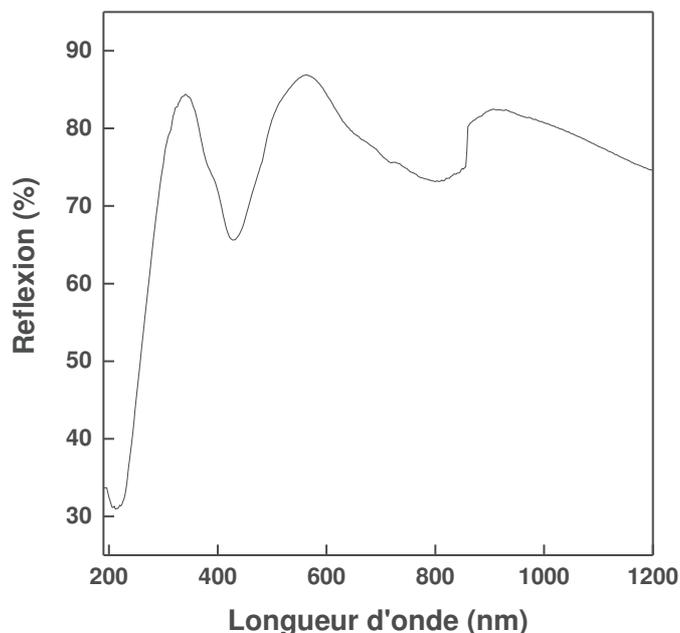


Figure 27 : spectre UV-visible proche infrarouge du composé inconnu à base de cation Ni^{2+} .

En combinant l'ensemble des informations à notre disposition, nous arrivons aux conclusions suivantes:

- Analyse MEB : homogène et $\text{Ni}/\text{Cl} = 2/1$
- Spectroscopie IR : ligand imidazolium présent, mode de coordination bidentate pontant et présence d'un groupement OH en interaction forte avec son environnement.
- Spectroscopie UV-visible proche infrarouge : nickel en géométrie octaédrique

Il est donc possible de considérer la formule brute suivante pour le composé inconnu : $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{L1})_2(\text{OH})$.

L'ATD/ATG du composé (figure 28) présente deux pertes de masses successives qui seraient en accord avec la décomposition du ligand imidazolium, le départ des anions chlorure et hydroxyle suivi de la formation de l'oxyde NiO.

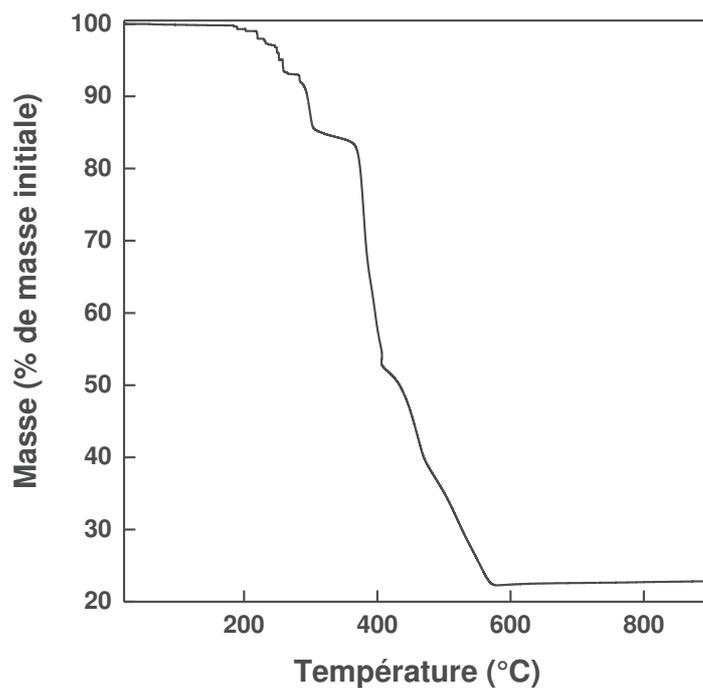


Figure 28 : ATG du composé inconnu à base de cation Ni^{2+} .

A la suite de ces analyses et des informations obtenues, une tentative de résolution sur poudre a été menée. Malheureusement, les essais d'indexation fait avec Fullprof (Dicvol06) sur le diffractogramme de poudre (figure 29) n'ont pas abouti à un résultat satisfaisant.

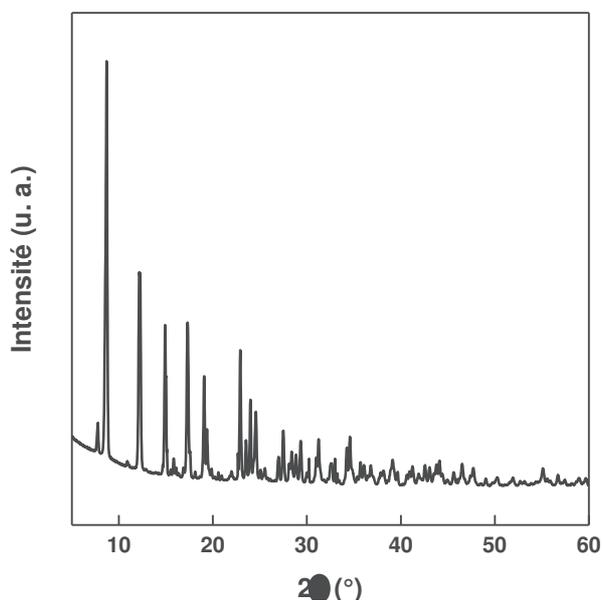


Figure 29 : diffractogramme de poudre du composé vert issu de la synthèse entre l'acétate de nickel (II) et $\text{H}_2\text{L1Cl}$ dans le DMF.

III.4.2. Etudes de diffraction en température des composés [M(L1)(H₂O)₄](Cl).H₂O (M = Co²⁺, Ni²⁺)

Les composés [M(L1)(H₂O)₄](Cl).H₂O (M = Co²⁺, Ni²⁺) sont les seuls composés à posséder une molécule d'eau non coordonnée. L'analyse thermogravimétrique révèle que le départ de cette molécule se fait à une température peu élevée (70°C). Afin de connaître l'influence de cette molécule d'eau sur la structure du réseau nous avons effectué une analyse par thermodiffraction.

La figure 30 présente les différents diffractogrammes de poudre réalisés à plusieurs température sur le composé [Co(L1)(H₂O)₄](Cl).H₂O et la figure 31 concerne l'analogue au nickel. Le premier pic observé sur chaque diffractogramme (signalé par *) n'est pas un pic de diffraction provenant de l'échantillon mais est un artefact lié au montage utilisé.

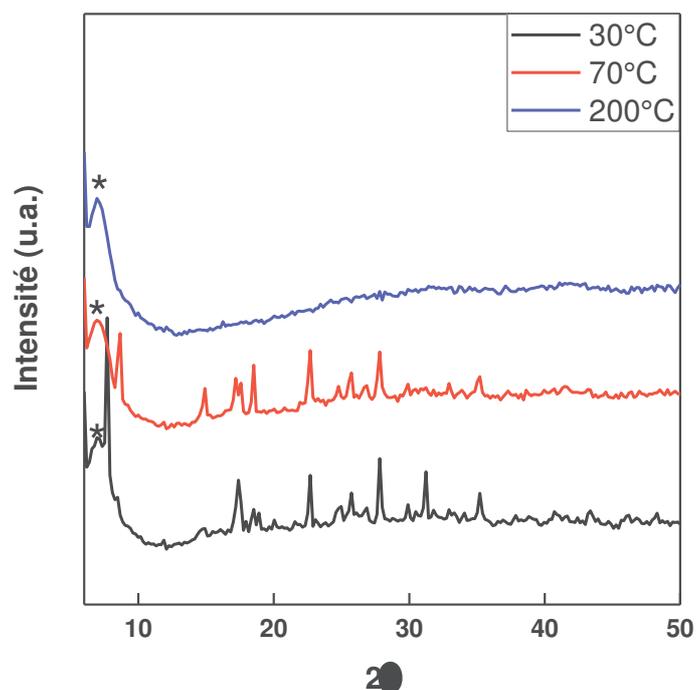


Figure 30 : diffractogrammes de poudre en fonction de la température du composé
[Co(L1)(H₂O)₄](Cl).H₂O.

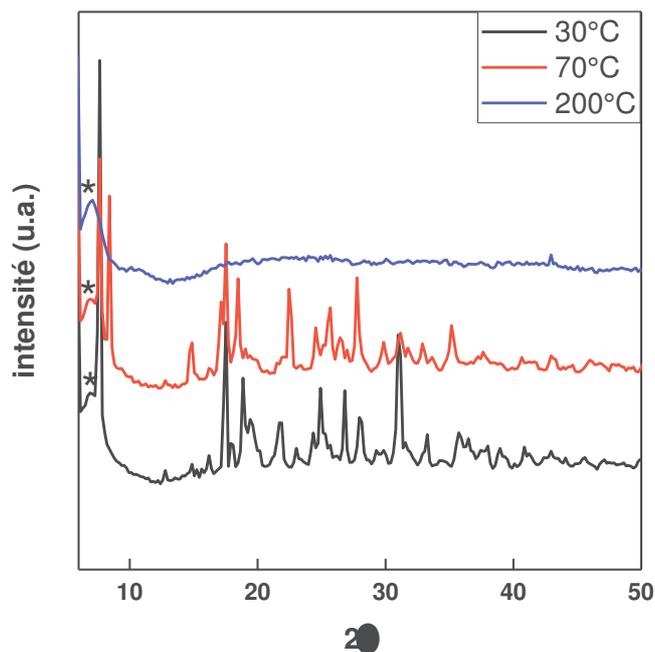


Figure 31 : diffractogrammes de poudre en fonction de la température du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

L'étude par thermodiffraction du composé à base d'ions Co^{2+} montre bien qu'à 70°C une autre phase « apparaît », que nous appellerons phase haute température (HT). Des cristaux de cette phase ont pu être sélectionnés, permettant une résolution structurale sur monocristal (figure 32).

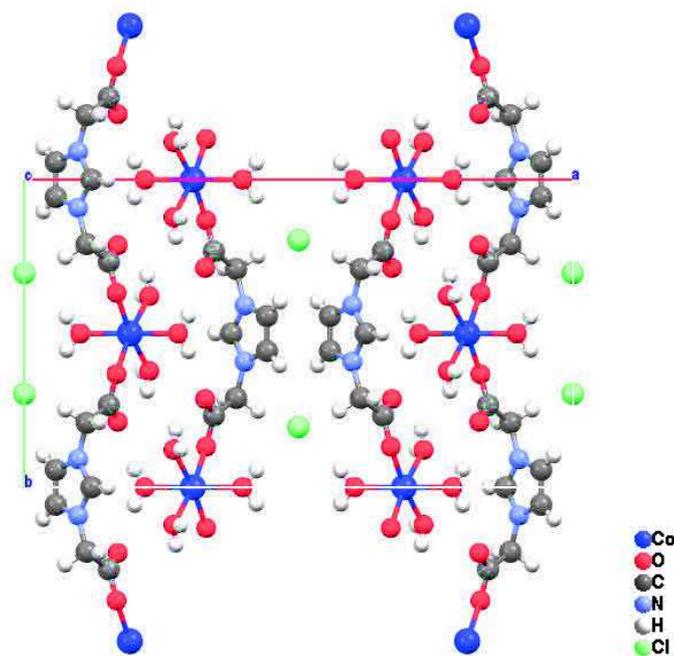


Figure 32 : vue de la structure HT $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})][\text{Cl}]$ suivant l'axe c .

Cette phase HT cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ avec des valeurs des paramètres de maille $a = 21,369(5) \text{ \AA}$, $b = 11,806(3) \text{ \AA}$, $c = 5,3326(13) \text{ \AA}$ et $\beta = 102,401(7)^\circ$. L'unité asymétrique diffère du composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ uniquement par l'absence de la molécule d'eau non coordonnée mais l'environnement autour du métal ainsi que l'arrangement dans le composé final restent identiques. Les ions Co^{2+} sont toujours entourés par six oxygènes provenant de quatre molécules d'eau et de deux fonctions carboxylate des ligands imidazolium. Ces ligands coordinent dans un mode monodentate deux cations Co^{2+} ce qui mène à nouveau à la formation de chaînes unidimensionnelles. De même que pour la structure hydratée, les chaînes sont organisées par paire et entre deux paires de chaîne, on retrouve les anions chlorures. Le départ des quatre molécules d'eau coordonnées entraîne l'amorphisation du composé (200°C).

Dans le cas du composé à base de nickel, un chauffage à 70°C ne permet pas d'obtenir la phase HT pure (figure 31). En effet, les deux premiers pics visibles sur le diffractogramme de poudre enregistré à cette température, sont chacun caractéristiques de la phase hydratée et non hydratée. Les conditions de mesure, montée en température puis enregistrement, n'ont pas laissé suffisamment de temps pour que l'étape de déshydratation soit complète.

Un chauffage à plus haute température (200°C) entraîne à nouveau l'amorphisation du composé.

Pour chacun de ces composés une étude de réversibilité a été menée pour savoir si le phénomène de désorption/adsorption de la molécule d'eau était possible. Pour cela, l'échantillon a été étalé sur un support de diffraction (plaque en verre) et a été chauffé dans une étuve à 70°C pendant 10 minutes. Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés dès la sortie du four puis à différents intervalles de temps (12 h, 36 h et 7 j).

Pour cette étude, on s'intéresse principalement à la position du premier pic observé sur le diffractogramme de poudre. En effet, si la phase est hydratée, la position du premier pic se situe à une valeur d'angle inférieure à 8° . En revanche, pour la phase déshydratée la position du premier pic se situe à une valeur d'angle supérieure à 8° (figure 33).

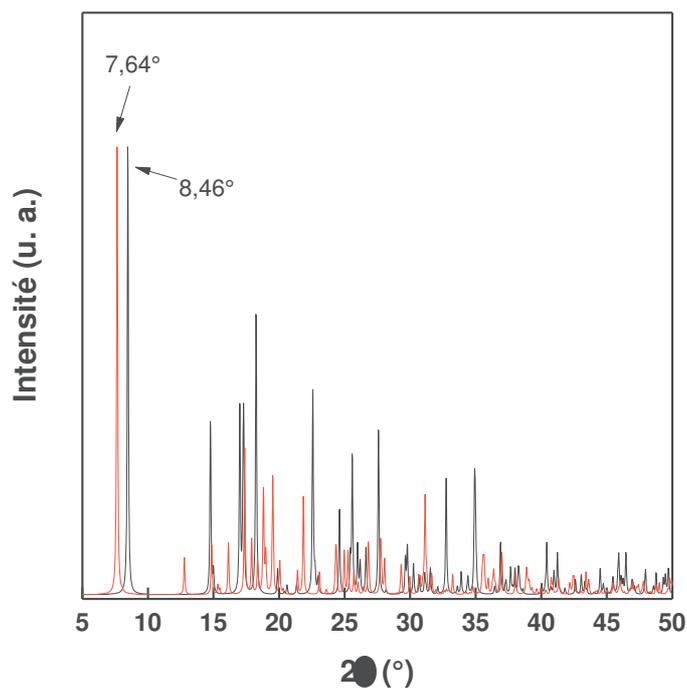


Figure 33 : diffractogrammes de poudre simulés des phases hydratée (en rouge) et déshydratée (en noir).

Dans le cas du composé au cobalt on observe que le premier pic est toujours à $8,46^\circ$ au bout de 36 h indiquant que la phase est toujours déshydratée. La présence du pic à $7,64^\circ$ sur le diffractogramme de poudre réalisé après 7 jours indique le retour à la phase hydratée. L'absence de mesure entre 36h et 7 jours ne permet pas de déterminer avec précision le temps nécessaire pour un retour à la phase hydratée (figure 34).

Pour le composé à base de nickel, le départ de la molécule d'eau libre est plus difficile. En effet, une durée de chauffage supérieure à 10 minutes est nécessaire pour obtenir la phase déshydratée. De même, le retour à la phase hydratée est très rapide (moins de 12h – figure 35).

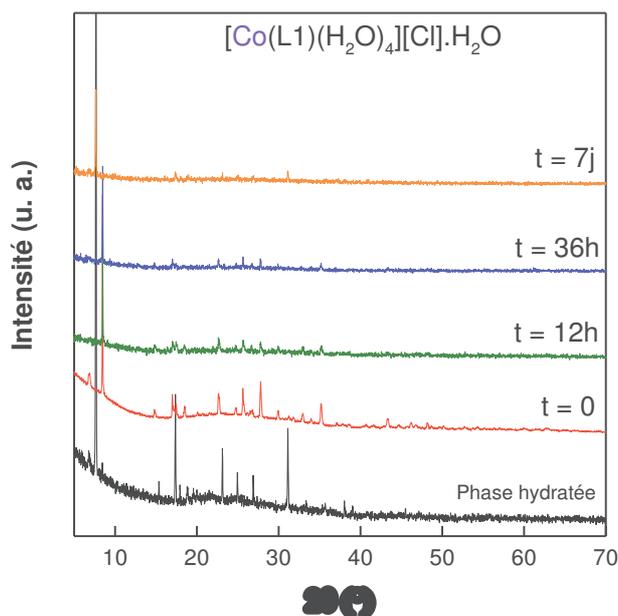


Figure 34 : suivi par diffraction sur poudre en fonction du temps de la réhydratation du composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]$.

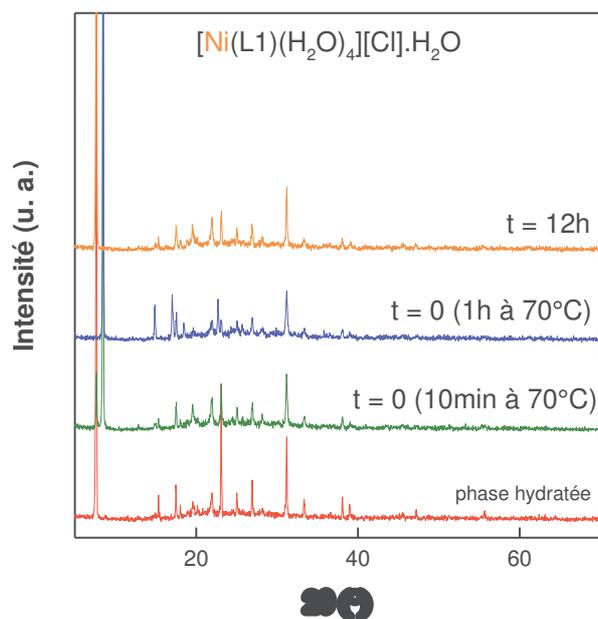


Figure 35 : suivi par diffraction sur poudre en fonction du temps de la réhydratation du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]$.

L'intérêt de cette étude de thermodiffraction est d'avoir pu mettre en évidence un changement structural réversible associé au phénomène de déshydratation/réhydratation. En effet, la perte de la molécule d'eau provoque un changement de groupe d'espace, passant ainsi du groupe triclinique $P-1$ au groupe monoclinique $C2/m$. Il a déjà été prouvé que les molécules de solvant pouvaient avoir une influence sur une transition paraélectrique \leftrightarrow ferroélectrique.^{40,41}

Dans notre cas, la transition structurale se fait entre deux groupes d'espace centrosymétrique et on ne peut espérer avoir des propriétés ferroélectriques. Cependant, cette étude prouve qu'il est possible que les réseaux à base de ligand imidazolium subissent des transitions structurales de type « crystal to crystal » c'est à dire avec conservation d'un réseau cristallin. Une transition vers une structure non-centrosymétrique pourrait être mise à profit pour obtenir une transition paraélectrique-ferroélectrique.

III.5. Etudes des propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique présentées dans cette partie ont été réalisées sous un champ de 0,5 T. Les études magnétiques seront représentées par métaux et non par structure. La figure 36 montre le comportement magnétique du composé à base de manganèse, [Mn(L1)(Cl)], dont les propriétés magnétiques n'ont pas été décrites dans la littérature. La structure de ce composé consiste en l'empilement de chaînes d'ions Mn^{2+} en site octaédrique, reliés entre eux par des doubles ponts chlorure/carboxylate.

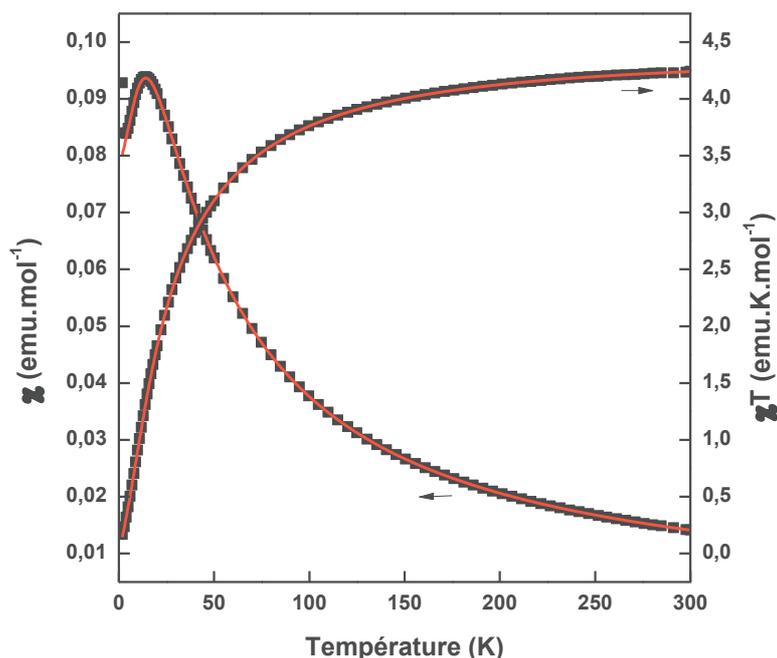


Figure 36 : comportement magnétique du composé au manganèse [Mn(L1)(Cl)] en noir et le fit de ces données en rouge.

Le produit χT décroît de $4,25 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $0,2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. La valeur du produit χT à 300 K est conforme à la constante de Curie attendue pour un ion manganèse ($S = 5/2$) en site octaédrique ($C = 4,375 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, $g = 2$). Le maximum de

susceptibilité à 14 K et la décroissance du produit χT avec la température indiquent la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions manganèses d'une chaîne. La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ varie linéairement avec la température entre 100 K et 300 K et suit la loi de Curie-Weiss dans cette intervalle de température donnant une constante de Curie $C = 4,52$ emu.K.mol⁻¹ et la température de Weiss $\theta = -19,44$ K, ces valeurs étant similaire à des valeurs reportées dans la littérature.^{42,43}

L'ajustement des données de magnétisme a été effectué en utilisant l'expression de Fischer correspondant à la résolution de l'hamiltonien d'échange $\hat{H} = -J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ pour des spins classiques :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3kT} * \frac{1 + \coth\left[\frac{JS(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{JS(S+1)}}{1 - \coth\left[\frac{JS(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{JS(S+1)}}$$

Avec N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr, S le spin de l'ion ($S = 5/2$ pour Mn²⁺), J la constante de couplage entre les ions manganèses et T la température. L'approximation « spin classique » est justifiée ici pour la valeur de spin élevée de 5/2.

L'ajustement des données correspond au trait plein en rouge sur la figure 36. On obtient un très bon accord entre théorie et expérience pour $g = 2,05(1)$ et $J = -2,033(1)$ cm⁻¹. La valeur de J et son signe confirme bien la présence de faibles interactions antiferromagnétiques entre les cations manganèse d'une chaîne. La valeur de J est similaire à celles de la littérature pour des ponts oxalate⁴² et pour des chaînes avec des ponts chloro et carboxylate.⁴³

La figure 37 montre les comportements magnétiques des composés à base de nickel, [Ni(L1)(H₂O)₄][Cl].H₂O, [Ni(L1)(ox)_{0,5}(μ_2 -H₂O)_{0,5}] et [Ni(L1)(Cl)].

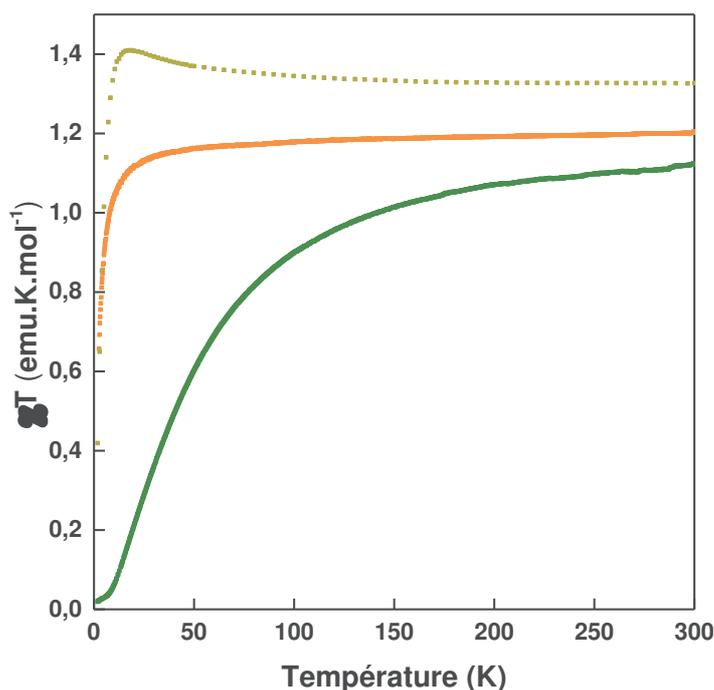


Figure 37 : mesures magnétiques des composés à base de nickel $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (vert) et $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ (jaune foncé).

Le composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ est constitué d'ions Ni^{2+} en géométrie octaédrique éloignés les uns des autres. Le produit χT de ce composé est constant entre 300 K et 30 K puis décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur de $0,65 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. A 300 K la valeur du produit χT est de $1,2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue pour un ion Ni^{2+} haut spin en site octaédrique ($C = 1,1\text{-}1,5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$).⁴⁴ La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ varie linéairement entre 50 K et 300 K et peut être paramétrée avec la loi de Curie-Weiss dans cette intervalle de température donnant une constante de Curie $C = 1,20 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ (soit une valeur de $g = 2,19$ pour un spin $S = 1$) et $\theta = -2,57 \text{ K}$.

Le comportement magnétique du composé est en bon accord avec celui d'ions Ni^{2+} isolés présentant du zero-field-splitting (ZFS) à basse température.⁴⁵ Dans le cas d'ions nickel en environnement octaédrique, il est possible de déterminer la valeur du paramètre de ZFS, D , grâce aux expressions de la littérature.⁴⁴ La susceptibilité magnétique s'exprime comme la combinaison de la susceptibilité magnétique parallèle (χ_z) et perpendiculaire (χ_x) selon les relations :

$$\chi_z = \frac{2Ng_z^2\beta^2}{kT} * \frac{\exp(\frac{-D}{kT})}{1+2\exp(\frac{-D}{kT})} \quad \chi_x = \frac{2Ng_x^2\beta^2}{D} * \frac{1-\exp(\frac{-D}{kT})}{1+2\exp(\frac{-D}{kT})} \quad \text{et} \quad \chi = (\chi_z + 2\chi_x)/3$$

Avec D le paramètre de ZFS, g le facteur de Landé, k la constante de Boltzmann et β le magnéton de Bohr.

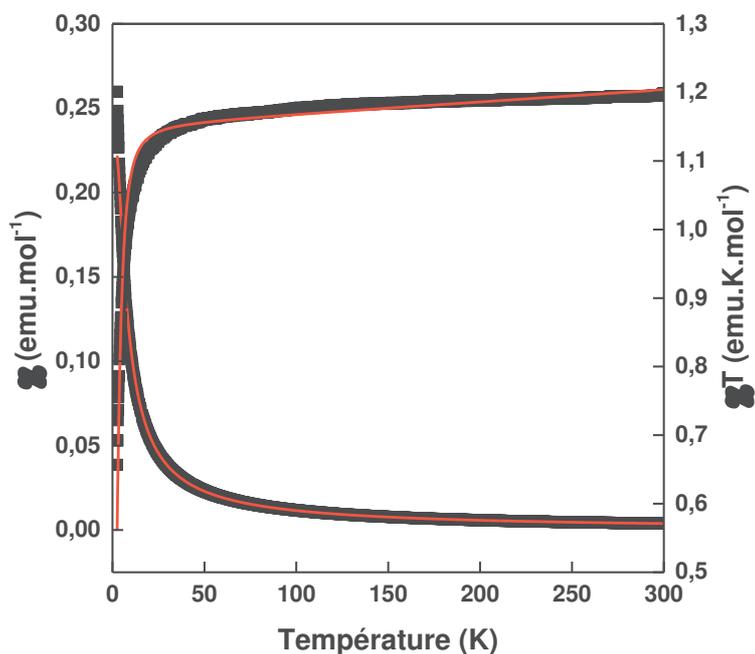


Figure 38 : fit des données magnétiques du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les données magnétiques (figure 38) sont très bien paramétrées par ce modèle qui permet ainsi de remonter au facteur de Landé anisotrope $g_x = 2,13(1)$ et $g_z = 2,17(1)$ et à la valeur absolue du paramètre $|D| = 6,95(3) \text{ cm}^{-1}$. Les mesures de susceptibilité magnétique sur poudre ne permettent pas de déterminer le signe de D . Les valeurs des facteurs de Landé et du paramètre de ZFS affinées sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour des ions Ni^{2+} isolés.⁴⁶

Pour le composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$, dont la structure est constituée de chaîne d'ions Ni^{2+} en géométrie octaédrique et reliés les uns aux autres par des ponts oxalate, carboxylate et aquo, le produit χT décroît fortement entre 300 K et 1,8 K jusqu'à atteindre $0,024 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. Cette décroissance est beaucoup plus marquée que dans le cas précédent d'ions isolés. Ce comportement est caractéristique de la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein des chaînes entre les ions Ni^{2+} . Le composé suit la loi de Curie-Weiss dans l'intervalle de température 200 - 300 K avec $C = 1,24 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ($g = 2,22$) et $\theta = -32,0 \text{ K}$. La valeur et le signe de θ confirment la nature antiferromagnétique des interactions. Ceci est cohérent avec la variation de la susceptibilité magnétique qui présente un maximum autour de 40 K ($\chi = 0,012 \text{ emu. mol}^{-1}$) suivi d'une forte diminution ($\chi = 0,005$

emu. mol⁻¹ à 7 K). On observe une remontée en dessous de 7 K qui est attribuée à la présence de spins résiduels non compensés donnant lieu à un comportement de type Curie.

Nous avons essayé d'évaluer les constantes de couplage magnétique pour ce composé à l'aide d'un modèle adapté pour les chaînes de spin S = 1. L'analyse précise de la structure révèle que les distances Ni – Ni ne sont pas équivalentes. Pour deux cations nickel reliés par le pont aquo la distance est de 3,495(9) Å et la distance entre deux cations nickel liés par le ligand oxalate est de 5,307(1) Å (figure 39).



Figure 39 : distances entre les ions Ni²⁺ du composé [Ni(L1)(ox)_{0,5}(μ₂-H₂O)_{0,5}].

L'ajustement des données magnétiques a été réalisé à l'aide d'un modèle numérique prenant en compte deux interactions J1 et J2. L'hamiltonien correspondant est : $\hat{H} = -\sum_1^{\infty} (J_1 \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + J_2 \hat{S}_{i+1} \hat{S}_{i+2}) - g\mu_B \Sigma \hat{S}_i \mathbf{H}$. Le premier terme correspond à l'hamiltonien d'échange, le second est le terme d'interaction Zeemann. N est le nombre de spins. Nous n'avons pas tenu compte ici du possible ZFS à basse température, les paramètres d'anisotropie D étant vraisemblablement différents entre les deux centres métalliques, ce qui ne peut être traité par notre programme.

L'ajustement des données magnétiques a été fait grâce au programme SPIN v.2.35. Il s'agit d'un programme de calcul et de paramétrage des propriétés magnétiques. Il comprend un sous-programme de diagonalisation issu de la bibliothèque de l'IDRIS (Orsay, France). Le programme de minimisation MINUIT de la bibliothèque du CERN (CERN, Genève, Suisse) est inclus pour le paramétrage des courbes expérimentales.⁴⁷ L'hamiltonien a été résolu numériquement par diagonalisation de la matrice d'échange pour des anneaux de N spins S = 1 afin de minimiser les effets de bord de chaîne. Dans la pratique, le nombre de spins (taille des anneaux) est limité par la capacité de l'ordinateur utilisé. En l'occurrence nous avons utilisé un nœud de calcul de 16 Go de RAM (processeur Intel Xeon L5420). Le paramétrage des données expérimentales a pu être fait à partir d'un modèle à 8 spins.

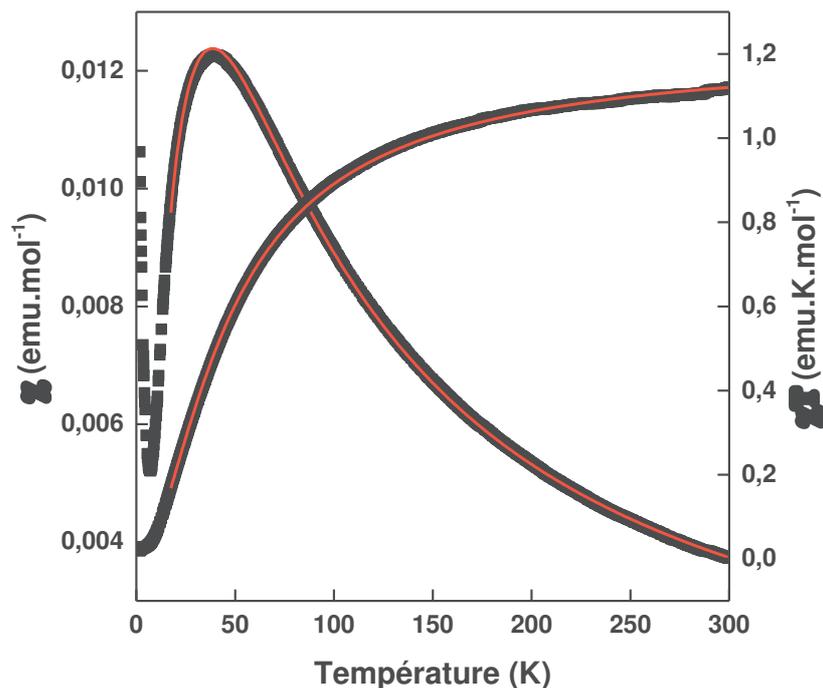


Figure 40 : données magnétiques du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (noir) et courbes théoriques issues de l'ajustement des paramètres (rouge).

Un très bon ajustement des courbes de susceptibilité a pu être obtenu au-dessus de 16 K (en rouge sur la figure 40) avec $g = 2,24$, $J_1 = - 5,33 \text{ cm}^{-1}$ et $J_2 = - 25,97 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs de J_1 et J_2 confirment que les interactions entre les cations Ni^{2+} sont bien antiferromagnétiques. Il est cependant difficile de déterminer si J_1 correspond à l'interaction par le pont aquo ou oxalate. En effet, dans la littérature plusieurs composés avec des interactions par des ponts aquo ou oxalate sont reportés et les valeurs très variables des constantes de couplage ne permettent pas de conclure.^{48,49} En principe, on s'attend à ce que l'interaction la plus forte corresponde à la distance la plus courte soit, dans notre cas, via le pont aquo avec une distance Ni-Ni de $3,495(9) \text{ \AA}$.

Pour le composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$, dont la structure consiste en l'empilement de chaînes d'ions Ni^{2+} en site octaédrique, reliés entre eux par des doubles ponts chlorure/carboxylate, le comportement magnétique est encore différent des deux précédents. En effet, le produit χT croît de $1,32 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $1,41 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 18 K puis décroît jusqu'à $0,42 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. Ce comportement magnétique traduit la présence de faibles interactions ferromagnétiques entre les cations Ni^{2+} au sein des chaînes. La valeur de χT à 300 K est en bon accord avec celle attendue pour un cation Ni^{2+} $S = 1$ avec une valeur de g supérieure à 2,00 du fait d'une contribution orbitale du cation.⁵⁰ Le composé suit la loi de Curie-Weiss

dans l'intervalle de température 200 - 300 K avec $C = 1,32 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ($g = 2,29$) et $\theta = 1,02$ K. La valeur positive de la température de Weiss confirme la présence d'interactions ferromagnétiques. Le fit des données a été réalisé en considérant un modèle de chaîne régulière de spin $S = 1$ décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^N (\hat{S}_i \hat{S}_{i+1}) - g\mu_B \sum_{i=1}^N \hat{S}_i H$$

A partir de cet hamiltonien, une formule analytique a été décrite dans la littérature.⁵¹

$$\chi T = (g\mu_B^2 S(S+1)/3k)(1-0.5979/Tr)^{1,2322} \text{ avec } Tr = T/(JS(S+1)).$$

Cette formule néglige l'effet dû au ZFS qui n'est significatif qu'à basse température ($T < 20$ K) et par conséquent en dessous de la température du maximum du produit χT . Nous avons utilisé cette formule dans l'intervalle 20 K – 300 K.

Le paramétrage des données magnétiques du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$ est présenté sur la figure 41.

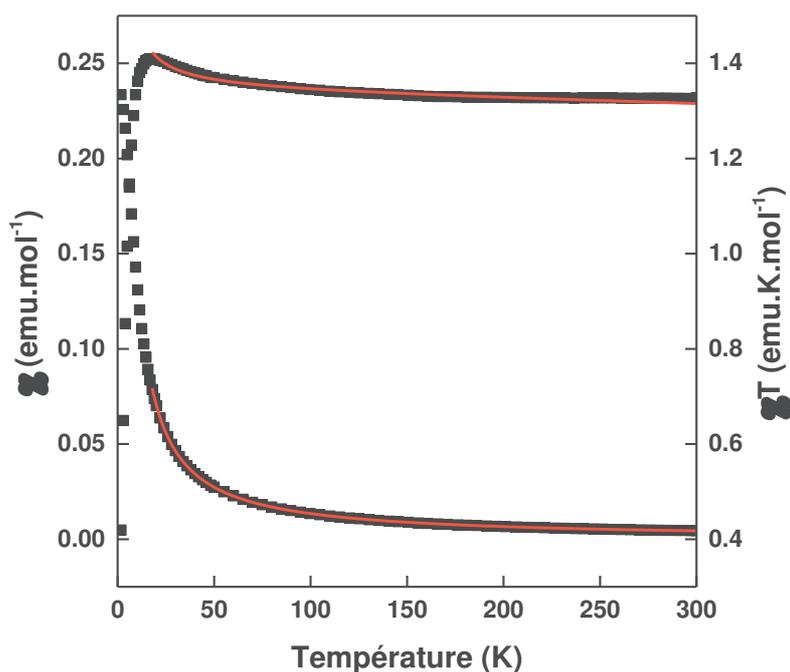


Figure 41 : fit des données magnétiques du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]$.

Le fit des données magnétiques, dans l'intervalle de température 20 K – 300 K, avec l'expression développée ci-dessus nous donne des valeurs $J = +0,483(4) \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,31(2)$ qui confirme la présence de faibles interactions ferromagnétiques entre les cations Ni^{2+} et sont

similaires à des valeurs reportées dans la littérature pour des chaînes de nickel⁵¹ mais plus faibles que pour des composés à base de ponts chloros.^{52,53}

Les comportements magnétiques des composés à base de cobalt sont représentés sur la figure 42.

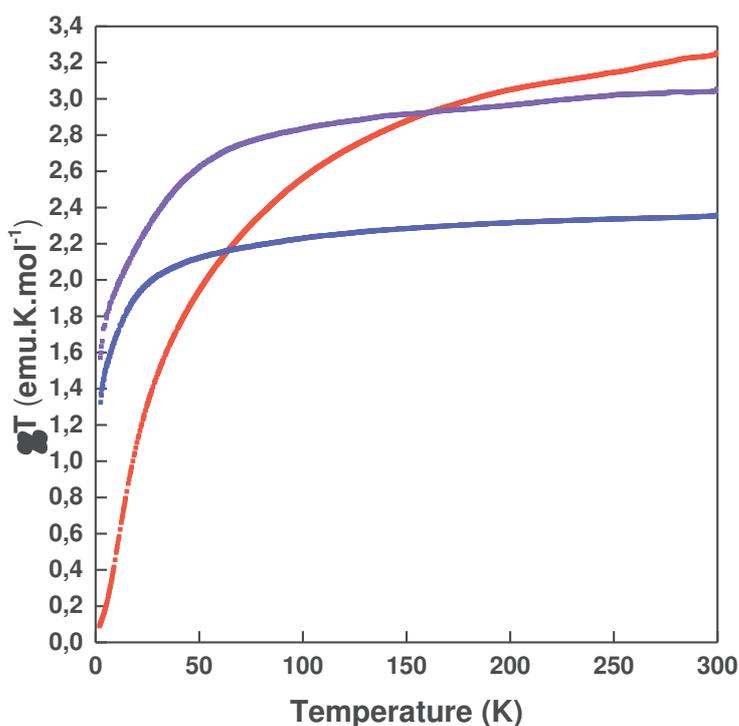


Figure 42 : mesures magnétiques des composés à base de cobalt $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})].\text{H}_2\text{O}$ (violet), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (rouge) et $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$ (bleu).

Le composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})].\text{H}_2\text{O}$ est constitué d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique éloignés les uns des autres. Le produit χT de ce composé décroît de $3,03 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à atteindre $1,57 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. Ce comportement est caractéristique pour des ions Co^{2+} isolés sujet à des effets de ZFS et de couplage spin-orbite, bien connu pour les ions Co^{2+} en géométrie octaédrique.⁵⁴ La variation thermique de la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss dans l'intervalle de température 100 K – 300 K avec $C = 3,29 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ et $\theta = -15,85 \text{ K}$. La valeur de la constante de Curie est en accord avec celles rencontrées dans la littérature ($C = 2,8 - 3,6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$).^{54,55}

Un essai de fit a été réalisé grâce à l'expression analytique suivante⁵⁶ :

$$\chi = \frac{N\beta^2}{kT} * \frac{F1}{F2} + TIP$$

$$\text{Où } F1 = \frac{7\lambda}{5kT} * (3 - \alpha)^2 + \frac{12(2+\alpha)^2}{25\alpha} + \left[\frac{2\lambda}{45kT} (11 - 2\alpha)^2 + \frac{176(2+\alpha)^2}{675\alpha} \right] \exp\left(\frac{-5\alpha\lambda}{2kT}\right) + \left[\frac{\lambda}{9kT} (5 + \alpha)^2 - \frac{2(2+\alpha)^2}{27\alpha} \right] \exp\left(\frac{-4\alpha\lambda}{kT}\right)$$

$$\text{Et } F2 = \frac{\lambda}{kT} * \left[3 + 2 \exp\left(\frac{-5\alpha\lambda}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{-4\alpha\lambda}{kT}\right) \right]$$

Et $\alpha = \kappa * A$

Où A est une constante déterminée grâce au spectre UV-visible proche infrarouge et dépend des paramètres Dq et B.⁵⁶ Dans notre cas, A = 1,409.

κ est un paramètre qui tient compte de la réduction orbitale et doit être compris entre 0 et 1.

λ est le paramètre de couplage-spin orbite.

N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann et β le magnéton de Bohr.

Cette expression est calculée à partir des niveaux électroniques issus du terme fondamental $^4T_{1g}$ éclatés sous l'effet du couplage spin-orbite ($\lambda\hat{L}\hat{S}$), en symétrie cubique.

Le meilleur résultat de fit est présenté sur la figure 43.

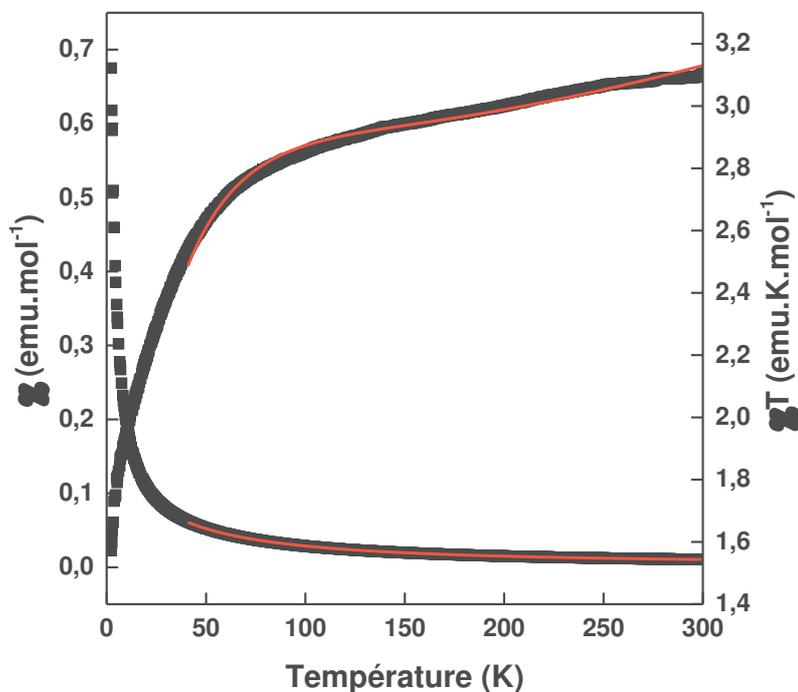


Figure 43 : fit des données magnétiques du composé $[M(L1)(H_2O)_4][Cl].H_2O$, en noir les données expérimentales et en rouge les courbes théoriques.

On détermine ainsi $\lambda = -67,9 \text{ cm}^{-1}$ et $\kappa = 0,64$. La valeur du TIP a dû être fixée à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les valeurs de λ et κ déterminées sont un peu faibles par rapport à celles reportées dans la littérature. Il faut noter que l'expression utilisée fait l'approximation d'un octaèdre parfait autour du cobalt. Bien que l'octaèdre soit faiblement distordu, un écart à la symétrie cubique peut lever la dégénérescence orbitale de l'ion et affecter significativement le comportement magnétique.^{54,57}

Le composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$, dont la structure est constituée de chaîne d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique et reliés les uns aux autres par des ponts oxalate, carboxylate et aquos, présente un profil χT similaire à celui de l'analogue au nickel. Le produit χT décroît de 300 K ($3,23 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) jusqu'à 1,8 K ($0,03 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette décroissance est bien plus marquée que pour la structure précédente, $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans laquelle les ions Co^{2+} sont isolés les uns des autres. Le comportement observé ici est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques entre les ions cobalt au sein des chaînes. La susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss entre 100 K et 300 K avec $C = 3,21 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\theta = -43,0 \text{ K}$. Le signe de θ , dont la valeur absolue est plus forte que pour $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, confirme bien la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions cobalt.

Comme pour l'analogue au nickel, la susceptibilité magnétique présente également un maximum à 17,4 K. Ce maximum est suivi d'une décroissance rapide jusqu'à un minimum à 4,6 K suivi, à nouveau, d'une remontée jusqu'à 1,8 K. Pour évaluer les constantes d'interaction d'échange, la difficulté est de pouvoir tenir compte du couplage spin-orbite pour les ions Co^{2+} . Il n'existe pas de solution analytique ou numérique pour des chaînes d'ions de spin $S = 3/2$ et de moment orbital $L = 1$. Une expression phénoménologique a été proposée dans la littérature pour l'ajustement des paramètres pour des chaînes régulières de cobalt (II).⁵⁸

L'expression est
$$\chi T = A * \exp\left(\frac{-E1}{kT}\right) + B * \exp\left(\frac{-E2}{kT}\right)$$

Avec $A + B$ égal à C la constante de Curie, $E1$ et $E2$ sont les énergies d'activation correspondant au couplage spin-orbite et à l'interaction d'échange, respectivement.

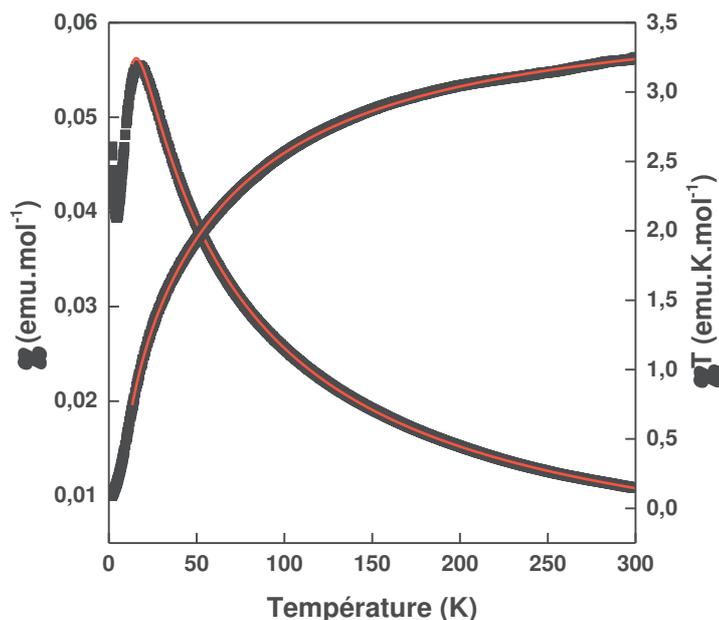


Figure 44 : ajustement des paramètres magnétiques du composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$. En noir les données expérimentales et en rouge les courbes théoriques.

L'ajustement des paramètres est représenté en rouge sur la figure 44 et a donc été réalisé en considérant que les interactions d'échange entre les cations Co^{2+} sont équivalentes. Cet ajustement donne les paramètres $A + B = 3,6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ et $-E1 = -56,15 \text{ cm}^{-1}$ et $-E2 = -9,7 \text{ cm}^{-1}$. A basse température, seul le doublet fondamental des ions cobalt (II) est peuplé et les ions Co^{2+} se comportent alors comme des pseudo-spins $S = 1/2$ avec un facteur g élevé.⁵⁴ Si l'on considère un modèle de chaînes Ising, le produit χT est proportionnel à $\exp\left(\frac{J}{2kT}\right)$. Dans cette approximation, la valeur de $E2$ donne $J = -19,4 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de $E1$ est similaire à celles reportées dans la littérature mais la valeur de $E2$ (ou J) est beaucoup plus importante que pour des couplages via des ponts carboxylate seuls en configuration syn-anti.^{58,59} La valeur de J déterminée par l'ajustement est très proche du J moyen déterminée pour le composé analogue à base de nickel ($J_{\text{moy}} = -15,65 \text{ cm}^{-1}$).

Pour le composé, $[\text{Co}_{0,5}(\text{L1})]$, dont les ions cobalts sont en site tétraédrique et isolés, le produit χT décroît également de 300 K jusqu'à 1,8 K. La valeur de $2,36 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ est typique des ions Co^{2+} en site tétraédrique ($S = 3/2$). Dans ce cas, le moment orbital est totalement bloqué. La décroissance du produit χT est due au ZFS. Il est connu que la géométrie tétraédrique favorise l'anisotropie. Cette anisotropie est confirmée par les courbes $M = f(H/T)$ à différentes températures (2, 3, 4, 6 et 8 K – figure 45b) qui ne se superposent

pas. Afin d'évaluer l'anisotropie des ions cobalt (II), nous avons réalisé un paramétrage des courbes d'aimantation et du produit χT en utilisant l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B}[\mathbf{g}]\hat{\mathbf{S}} + D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E[\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2]$$

Où D et E sont les paramètres d'anisotropie axiale et rhombique, respectivement.

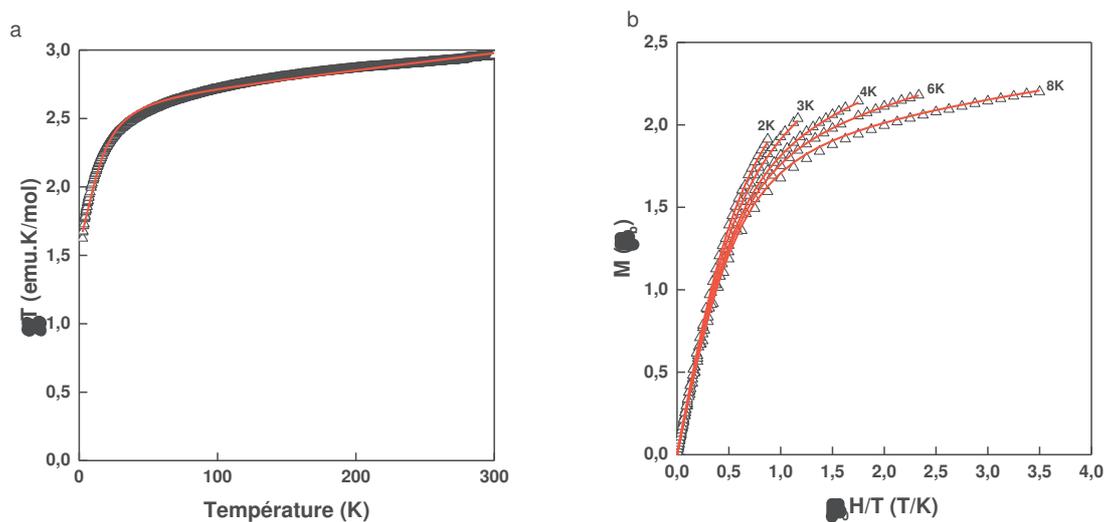


Figure 45 : (a) produit χT (noir) et courbe théorique (rouge) pour le composé $[\text{Co}_{0.5}(\text{L1})]$ et (b) courbes $M = f(H/T)$ à 2, 3, 4, 6 et 8 K (noir) et courbes théoriques (rouge).

Pour le paramétrage, le tenseur $[\mathbf{g}]$ a été contraint à être isotrope. La résolution de l'hamiltonien s'est faite par diagonalisation numérique de la matrice associée. On obtient ainsi les valeurs $|D| = 17,2(2) \text{ cm}^{-1}$; $E/|D| = 0,00(5)$ et $g = 2,26(1)$. L'ajustement des paramètres sur le produit χT (figure 45a) confirme l'anisotropie axiale, $|D| = 17,1(1) \text{ cm}^{-1}$ ainsi que la valeur de $g = 2,16(1)$. Pour préciser la valeur de $|D|$, une étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) a été menée (figure 46) en collaboration avec Nathalie Parizel (Institut de chimie de Strasbourg, UMR 7177). Le spectre expérimental (noir) montre une résonance vers 130 mT (soit $g = 4$) représentative des ions Co^{2+} haut spin, $S = 3/2$. Le paramétrage du spectre (en rouge) permet de déterminer les paramètres $E/|D| = 0,031$ et $g_1 = 2,17 \pm 0,015$ et $g_2 = 2,22 \pm 0,015$, qui sont en bon accord avec ceux déterminés grâce aux données magnétiques, confirmant l'anisotropie axiale.⁶⁰

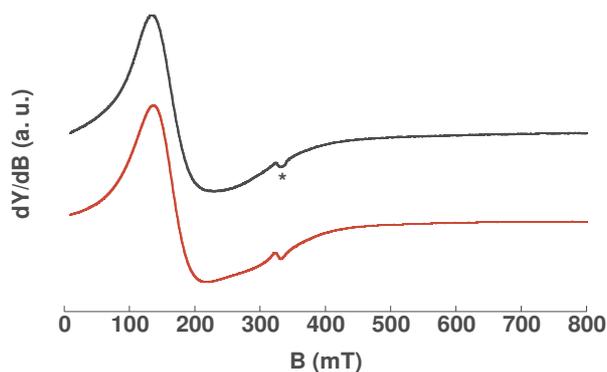


Figure 46 : Spectres RPE expérimental (en noir) et simulé (en rouge) du composé $[Co_{0,5}(L1)]$.

III.6. Propriétés de luminescence du matériau à base de zinc

Les matériaux à base d'ion zinc (II) sont très connus pour leurs propriétés de luminescence. Les propriétés de luminescence du composé $[Zn_{0,5}(L1)]$ ont donc été étudiées (figure 47). Le spectre de photoluminescence du ligand (noir) montre une seule bande d'émission dont le maximum se situe à 445 nm et qui est imputable à une transition $\pi-\pi^*$ intraligand du ligand imidazolium.⁴ Le réseau de coordination (en rouge) ne possède qu'une seule bande d'émission centrée à 487 nm. Cette bande est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ intraligand du ligand imidazolium. Le déplacement du maximum et l'élargissement de la bande d'émission sont les conséquences de la coordination du ligand imidazolium à l'ion Zn^{2+} .^{61,62}

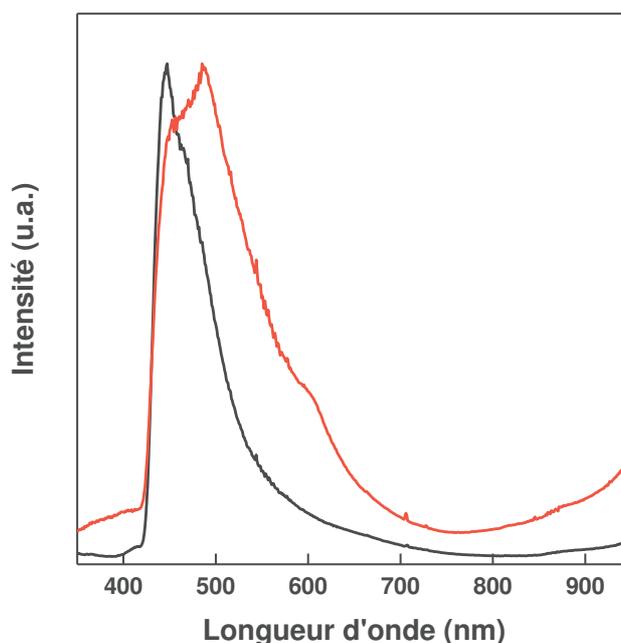


Figure 47 : spectre de photoluminescence du ligand H_2L1Cl (noir) et du composé $[Zn_{0,5}(L1)]$ (rouge).

Conclusions

Il est couramment admis que la synthèse de réseaux hybrides est principalement dépendante de trois paramètres : température, concentration en réactifs et pH du milieu réactionnel. Cependant d'autres paramètres entrent également en ligne de compte tels que la nature du sel métallique, la nature du solvant, le profil de température.

Dans cette première partie, l'impact de la nature du contre ion du sel métallique ainsi que la nature du solvant a été étudié. La synthèse des réseaux hybrides à base du ligand imidazolium H_2L1Cl est fortement influencée par l'un ou l'autre de ces paramètres, voire les deux. La formation de réseaux hybrides à base d'ions nickel est dépendante à la fois de la nature du solvant et du contre ion du sel métallique. Cette étude a ainsi permis de mettre à jour quatre nouvelles phases à base d'ions nickel, dont trois ont pu être caractérisées par diffraction de rayons X sur monocristal. La quatrième et dernière phase reste toujours inconnue. L'utilisation des sels de cobalt a aussi mis en lumière une forte dépendance aux paramètres solvant et anion du sel métallique sur les résultats de synthèse. Trois nouvelles phases ont pu être obtenues et caractérisées par diffraction de rayons X sur monocristal. L'étude de la réactivité des sels de cobalt et de nickel ont aussi mis en évidence une nouvelle manière d'obtenir des réseaux hybrides qui consiste en la synthèse *in-situ* des ligands organiques avec formation d'oxalate. Bien que déjà décrit dans la littérature, le mécanisme de formation d'oxalate pose encore question. Il n'a pas été possible de mener des études *in-situ* mais l'investigation des différents paramètres tels que la nature du solvant ou encore la nature du contre ion du sel métallique, indique que la formation de l'oxalate serait due à l'oxydation de l'éthanol par l'action de l'anion nitrate.

A l'inverse l'utilisation des sels de manganèse ou de zinc montre un faible effet des conditions de synthèse. Une seule et même phase est obtenue quels que soient les paramètres choisis et seule la cristallinité varie, principalement en fonction du solvant.

Bien que non décrits ici, des essais ont été réalisés en utilisant des anions sulfates et chlorure pour les sels métalliques. Dans tous les cas, les précurseurs recristallisent quelle que soit la nature du métal.

Un aspect important des synthèses concerne l'anion chlorure du ligand imidazolium. Il peut être incorporé ou non dans le réseau final, coordonné ou non au centre métallique, pontant ou non. Il est difficile de pouvoir prédire son impact, sa présence, le cas échéant ses interactions.

Nous avons synthétisé des séries de réseaux de coordination correspondant à différentes familles structurales. Chacun de ces réseaux a été caractérisé par une palette de techniques. Lorsque c'était possible, la diffraction sur monocristal a été effectuée. La structure obtenue sur monocristal a ensuite fait l'objet de multiples vérifications par diffraction de rayons X sur poudre, études spectroscopiques, analyses élémentaires et thermiques, microscopie et RMN solide. Chacune de ces techniques apporte plusieurs informations/confirmations sur l'homogénéité (ATD/ATG, DRX sur poudre, MEB), sur l'environnement autour du métal (UV-visible proche infrarouge) et sur les fonctions présentes dans le réseau (FTIR). Une description détaillée et cohérente de toutes les phases cristallisées a pu être proposée.

Toutes les informations issues de ces différentes techniques peuvent également servir à la détermination des phases inconnues et non caractérisables par DRX sur monocristal.

Enfin, les propriétés physiques de nos composés (magnétisme ou luminescence) ont été étudiées et mises en relation avec la structure. On a ainsi un comportement d'ion libre pour les composés du type $[M(L1)(H_2O)_4(Cl)].H_2O$ et $[Co_{0,5}(L1)]$, des comportements de chaîne avec interactions antiferromagnétiques pour le composé $[Mn(L1)(Cl)]$ et les composés $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$, avec deux constantes de couplage différentes. En revanche, le composé $[Ni(L1)(Cl)]$ présente de faibles interactions ferromagnétiques. Pour les composés dont les comportements sont ceux d'ions libres, il a été possible de déterminer les paramètres de ZFS (nickel), de couplage spin-orbite (cobalt) et d'anisotropie magnétique (cobalt). Pour ce dernier, une étude RPE a confirmé les valeurs obtenues par l'ajustement des données magnétiques.

Pour le composé à base de zinc, une étude des propriétés de luminescence a été réalisée. Celle-ci montre que les propriétés de luminescence sont uniquement dues à la présence du ligand et que la coordination du ligand au zinc n'induit qu'un déplacement du maximum de la bande d'émission.

Références :

- (1) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5200.
- (2) Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4014.
- (3) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6331.
- (4) Chai, X.-C.; Sun, Y.-Q.; Lei, R.; Chen, Y.-P.; Zhang, S.; Cao, Y.-N.; Zhang, H.-H. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *10*, 658.
- (5) Abrahams, B. F.; Maynard-Casely, H. E.; Robson, R.; White, K. F. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9729.
- (6) Izgorodina, E. I.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2452.
- (7) Schröder, C.; Rudas, T.; Steinhauser, O. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244506.
- (8) Stavitski, E.; Goesten, M.; Juan-Alcañiz, J.; Martinez-Joaristi, A.; Serra-Crespo, P.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9624.
- (9) Taulelle, F.; Haouas, M.; Gerardin, C.; Estournes, C.; Loiseau, T.; Férey, G. *Colloid Surf. A* **1999**, *158*, 299.
- (10) Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2462.
- (11) Serra-Crespo, P.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565.
- (12) Yang, Z.; Wang, C.; Cao, X.; Wang, C.; Li, G. *Synth. React. Inorg. Met.-O* **2011**, *41*, 1039.
- (13) Biswas, C.; Mukherjee, P.; Drew, M. G. B.; Gómez-García, C. J.; Clemente-Juan, J. M.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10771.
- (14) Zhang, X.-F.; Gao, S.; Huo, L.-H.; Zhao, H. *Acta. Cryst. Sec. E* **2006**, *62*, m3365.
- (15) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; Antonijevic, S.; Bodenhausen, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5720.
- (16) Anagnostopoulos, A.; Hadjispyrou, S. *Polyhedron* **1984**, *3*, 251.
- (17) Zhang, X.-F.; Gao, S.; Huo, L.-H.; Zhao, H. *Acta. Cryst. Sec. E* **2006**, *62*, m3359.
- (18) Zhang, X.-F.; Gao, S.; Huo, L.-H.; Zhao, H. *Acta. Cryst. Sec. E* **2006**, *62*, m3359.
- (19) Armanasco, N. L.; Baker, M. V.; Brown, D. H.; Harrowfield, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 4562.
- (20) Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- (21) Livage, C.; Egger, C.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410.
- (22) Mohapatra, S.; Vayasmudri, S.; Mostafa, G.; Maji, T. K. *J. Mol. Struct.* **2009**, *932*, 123.
- (23) Cepeda, J.; Balda, R.; Beobide, G.; Castillo, O.; Fernández, J.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7875.
- (24) Knope, K. E.; Kimura, H.; Yasaka, Y.; Nakahara, M.; Andrews, M. B.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3883.
- (25) Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; Robson, R. *J. Mol. Struct.* **2006**, *796*, 2.
- (26) Evans, O. R.; Lin, W. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 9.
- (27) Oliveira, C. K.; de Menezes Vicenti, J. R.; Burrow, R. A.; Alves Jr, S.; Longo, R. L.; Malvestiti, I. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *22*, 54.
- (28) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5882.
- (29) Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- (30) Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: **2008**, p 149.
- (31) Březina, F.; Smékal, Z.; Trávníček, Z.; Šindelář, Z.; Pastorek, R.; Marek, J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 1331.

- (32) Wang, X.-W.; Han, L.; Cai, T.-J.; Zheng, Y.-Q.; Chen, J.-Z.; Deng, Q. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1027.
- (33) Demessence, A., Matériaux hybrides multifonctionnels : élaboration et propriétés d'hydroxydes lamellaires de métaux de transition magnétiques et luminescents, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2006**.
- (34) Dou, Y.-s. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 134.
- (35) Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*; Elsevier, **1984**.
- (36) Atkins, P. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; OUP Oxford, **2010**.
- (37) Demessence, A.; Rogez, G.; Rabu, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3005.
- (38) Aqra, F. M. A. M. *Transition Met Chem* **1999**, *24*, 337.
- (39) Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17934.
- (40) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *JACS* **2009**, *131*, 13625.
- (41) Cui, H.-B.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z.; Kobayashi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6508.
- (42) Asha, K. S.; Ranjith, K. M.; Yogi, A.; Nath, R.; Mandal, S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19812.
- (43) Ramos Silva, M.; Matos Beja, A.; António Paixão, J.; Martín-Gil, J. J. *Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2054.
- (44) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH **1993**.
- (45) Boča, R. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*; Elsevier Science, **1999**.
- (46) Ebralidze, I. I.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Neumann, R. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 4760.
- (47) Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Rabu, P.; Drillon, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2572.
- (48) Jieun Chun, Y. L., Seungmoon Pyo, Chan Im, Seung-Joo Kim, Hoseop Yun, and Junghwan Do *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1603.
- (49) Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255.
- (50) Botana, L.; Ruiz, J.; Mota, A. J.; Rodriguez-Dieguez, A.; Seco, J. M.; Oyarzabal, I.; Colacio, E. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13509.
- (51) Rueff, J.-M.; Pillet, S.; Claiser, N.; Bonaventure, G.; Souhassou, M.; Rabu, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 895.
- (52) Landee, C. P.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2521.
- (53) Ben Salah, A. M.; Walha, S.; Yahyaoui, S.; Abdalrahman, M.; Turnbull, M. M.; Mhiri, T.; Naïli, H. *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 1575.
- (54) Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and transition metal complexes*; Chapman and Hall, **1973**.
- (55) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, **1986**.
- (56) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 3432.
- (57) Brian N. Figgis, M. A. H., *Ligand Field Theory and Its Applications*; John Wiley and Sons, **2000**.
- (58) Rueff, J.-M.; Masciocchi, N.; Rabu, P.; Sironi, A.; Skoulios, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1813.
- (59) Huang, F.-P.; Tian, J.-L.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P.; Liao, D.-Z.; Cheng, P. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1145.
- (60) Farger, P.; Guillot, R.; Leroux, F.; Parizel, N.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Delahaye, E.; Rabu, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5342.
- (61) Dong, L.; Chu, W.; Zhu, Q.; Huang, R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 93.
- (62) He, J.; Zhang, J.-X.; Tan, G.-P.; Yin, Y.-G.; Zhang, D.; Hu, M.-H. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1508.

IV. Synthèse et caractérisation de nouveaux réseaux de coordination à base des ligands chiraux HL2 et H₃L3

Le chapitre 3 portait sur la synthèse et la caractérisation de plusieurs réseaux hybrides obtenus avec le ligand H₂L1Cl. Chacun de ces réseaux cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique. L'obtention de matériaux multiferroïques nécessite l'obtention d'un matériau qui cristallise dans un groupe d'espace polaire (ou non centrosymétrique, à l'exception du groupe 432). Pour y parvenir, plusieurs stratégies sont envisageables :

- la première consiste à utiliser un ligand chiral. L'insertion de ce type de ligand dans le réseau hybride devrait induire une cristallisation dudit réseau dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

- la deuxième repose sur l'utilisation de l'effet « template » : un solvant chiral ou un anion chiral (en contre ion du ligand imidazolium) peuvent également induire une cristallisation des réseaux hybrides dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

Parmi ces possibilités, nous avons choisi d'insérer un centre de chiralité sur le ligand imidazolium et le choix s'est porté sur les ligands HL2 et H₃L3 (voir chapitre 2, page 39).

Ce quatrième chapitre présente, dans une première partie, les résultats obtenus avec l'utilisation de HL2 et des sels de métaux de transition (acétate, nitrate et chlorure). L'exploration des paramètres de synthèse a été effectuée par synthèse assistée en micro-onde. C'est une technique qui permet notamment de raccourcir le temps de synthèse (entre 4 et 6 heures au lieu de 72 heures en chauffage classique).

Dans une deuxième partie, les résultats obtenus par voie classique avec le ligand H₃L3 et les sels de cuivre sont présentés.

IV.1. Synthèse et caractérisation des réseaux obtenus avec le ligand HL2

L'utilisation du ligand HL2 pour la synthèse de réseaux hybrides a été peu rapportée dans la littérature. En effet, un seul composé a été décrit et il s'agit d'un réseau à base de zinc.¹

IV.1.1. Effet du solvant

De même que pour H₂L1Cl, l'effet du solvant sur la formation de réseaux hybrides à base de métaux de transition et de ligand HL2 a été étudié. Dans un premier temps, les protocoles de

synthèse des réseaux à base de H_2L1Cl (solvant, température, sels métalliques) ont été directement réutilisés avec le ligand HL2. Cependant le DMF n'a pas permis d'obtenir des composés de qualité cristalline suffisante pour pouvoir espérer résoudre les structures par DRX sur monocristal ou sur poudre. De même, l'utilisation de mélange eau/éthanol (50/50 en volume) a exclusivement mené à la formation de composés amorphes tandis que l'éthanol pur a permis d'obtenir des composés cristallins. La modification du ratio eau/éthanol à une valeur de 10/90 en volume n'a conduit qu'à la formation de composés amorphes.

Puisque la présence d'eau dans le solvant ne permettait pas d'obtenir des composés cristallins, il a été décidé d'utiliser des solvants non miscibles à l'eau. De plus, l'emploi de l'éthanol comme solvant ayant conduit à la formation de composés cristallins, le choix de solvant s'est porté sur des alcools à plus longue chaîne carbonée tels que le butanol et l'heptanol.

IV.1.2. Synthèse et caractérisation de réseaux de coordination à base de ligand HL2 et de cation Ni^{2+} et Co^{2+}

IV.1.2.1. Synthèse des réseaux et résolution structurale

De même que dans le cas de H_2L1Cl , la réaction entre le ligand HL2 et les différents sels de nickel (II) et cobalt (II) (acétate, chlorure et nitrate) ont mené à des résultats identiques. Deux nouveaux composés isostructuraux (un à base d'ion cobalt et le second à base d'ion nickel) ont ainsi été obtenus. Les composés ont pu être obtenus par réaction entre l'acétate de métal et le ligand HL2 soit dans l'éthanol soit dans le butanol. En revanche, lorsque l'heptanol est employé, le ligand HL2 seul est récupéré. De plus, l'utilisation de l'éthanol mène à la formation d'une poudre fine dépourvue de cristaux de taille suffisante pour pouvoir être analysés en DRX sur monocristaux. Dans le cas du composé à base de cobalt, l'emploi de butanol comme solvant permet d'obtenir des monocristaux pouvant être analysés par DRX sur monocristal. Dans le cas du composé à base de nickel, il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux, la résolution s'est faite par un affinement de Rietveld sur poudre à partir de la structure du composé au cobalt dont les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 1.

L'utilisation du chlorure de métal ne permet pas d'obtenir un composé cristallin ou mène à la recristallisation du ligand. La réaction entre le nitrate de métal et le ligand HL2 dans l'éthanol ou le butanol donne uniquement des composés amorphes ou la recristallisation du ligand. Par contre, lorsque le solvant utilisé est l'heptanol, on forme le composé décrit ci-dessous.

Tableau 1 : données cristallographiques du composé [Co_{0,5}(L2)(H₂O)].

Composé	[Co _{0,5} (L2)(H ₂ O)]
Formule	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₁₀ Co ₁
Taille du cristal (mm ³)	0,197*0,081*0,063
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	513,32
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>I</i> 121
Dimensions de la maille	
<i>a</i> (Å)	11,089(5)
<i>b</i> (Å)	9,516(4)
<i>c</i> (Å)	11,892(6)
α (°)	90
β (°)	95,41(4)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1249,2(10)
<i>Z</i>	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,365
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,738
F (0 0 0)	530
Index ranges	- 13 < h < 14 - 12 < k < 12 - 15 < l < 15
Réflexions collectées	5904
Réflexions indépendantes (Rint)	2724 (0,1184)
Réflexions observées [<i>I</i> > <i>2σ(I)</i>]	1760
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > <i>2σ(I)</i>]	R1 = 0,0884, wR2 = 0,1543
Indices R finaux [<i>ensemble des données</i>]	R1 = 0,1618, wR2 = 0,1855
S	1,210
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,400, -0,741

Le composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $I121$ qui est un groupe d'espace non conventionnel dérivé du groupe d'espace $C121$. L'unité asymétrique est composée d'un demi-cation Co^{2+} , d'une molécule d'eau coordonnée au cation métallique et d'un ligand L2 coordonné à ce même cation par l'intermédiaire d'une fonction carboxylate dans un mode monodentate (figure 1).

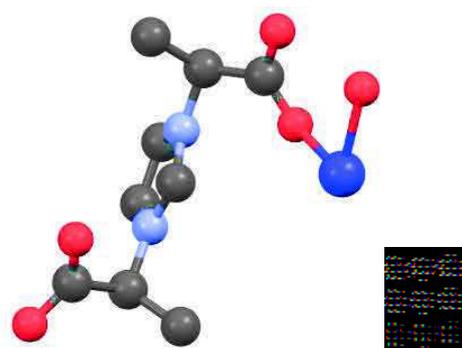


Figure 1 : unité asymétrique du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$.

Le cation métallique est dans un environnement octaédrique et est entouré par six oxygènes provenant de deux molécules d'eau (cercle vert sur la figure 2) et de quatre fonctions carboxylate de quatre ligands L2 différents (cercles orange sur la figure 2).

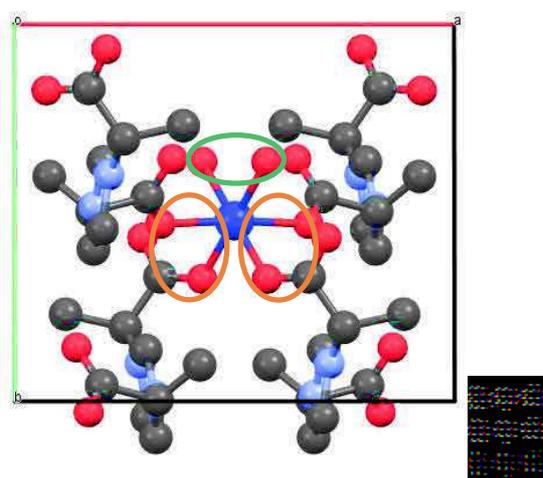


Figure 2 : environnement autour du cation Co^{2+} dans le réseau $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$.

Les cations Co^{2+} sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire du ligand L2 qui coordine deux cations Co^{2+} par l'intermédiaire des deux fonctions carboxylate. L'enchaînement mène à la formation d'un réseau bidimensionnel (figure 3). Les distances Co-O sont comprises entre 2,045(9) Å et 2,156 (6) Å et sont similaires à celles présentées pour les composés à base de Co^{2+} en environnement octaédrique et de ligand imidazolium (cf chapitre 3). Les angles

équatoriaux sont compris entre $85,5(3)^\circ$ et $92,4(3)^\circ$ et les angles axiaux sont compris entre $175,5(3)^\circ$ et $177,2(4)^\circ$ soulignant ainsi la faible distorsion de l'octaèdre autour du cation.

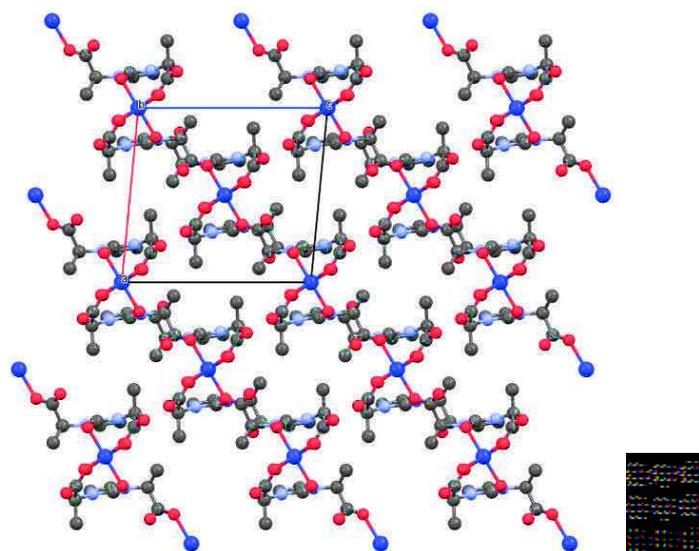


Figure 3 : vue de l'empilement suivant l'axe b du réseau $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$.

La structure à base de nickel n'a pu être obtenue par DRX sur monocristal mais puisque le composé est isostructural à celui au cobalt, un affinement Rietveld a été réalisé. La position des atomes a été affinée à partir de la structure du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$. Le résultat de l'affinement est présenté sur la figure 4.

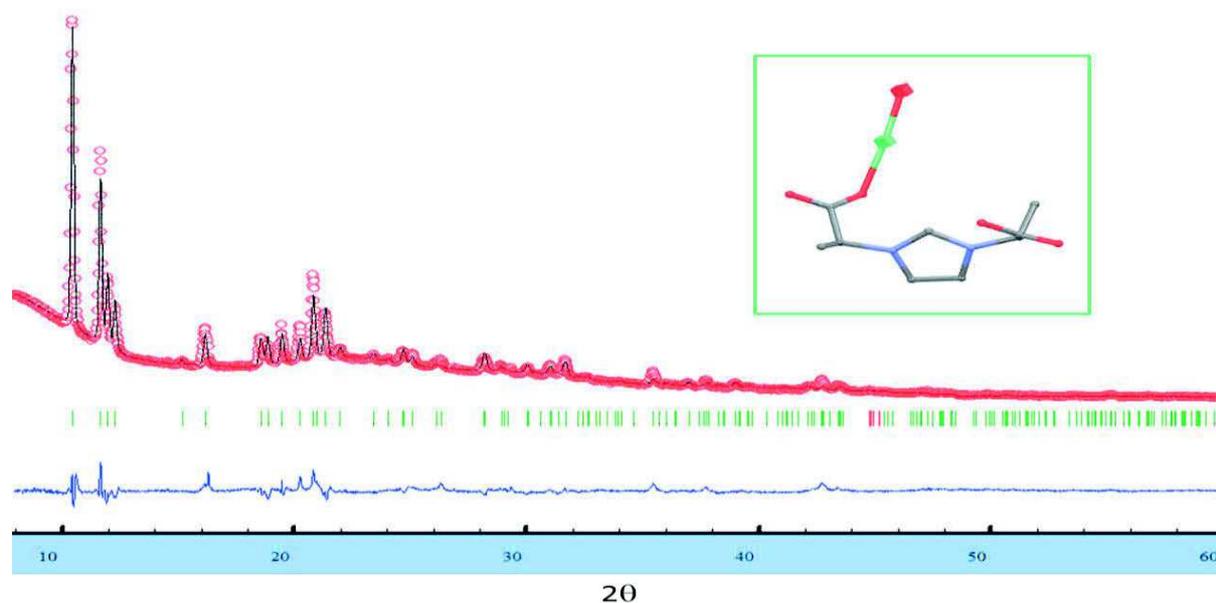


Figure 4 : résultat de l'affinement Rietveld effectué sur le composé $[\text{Ni}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$. Le diffractogramme rouge correspond aux données expérimentales, en noir le diffractogramme simulé, en bleu la différence entre les diffractogrammes expérimentaux et simulés et en vert la position des raies hkl. Dans le cadre vert se trouve l'unité asymétrique du composé $[\text{Ni}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ issue de cet affinement.

Tableau 2 : données cristallographiques du composé [Ni_{0,5}(L2)(H₂O)].

Composé	[Ni _{0,5} (L2)(H ₂ O)]
Formule	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₁₀ Ni ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	513,32
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	1,5456
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>I</i> 121
Dimensions de la maille	
<i>a</i> (Å)	11,023(1)
<i>b</i> (Å)	9,552(1)
<i>c</i> (Å)	11,747(3)
α (°)	90
β (°)	96,26(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1227,1(1)
<i>Z</i>	2
Intervalle 2 θ	9° – 60°
R _p	0,376
R _{wp}	0,232
R _{bragg}	0,2268
R _F	0,4619

Pour cet affinement Rietveld, 23 paramètres ont été affinés au total (facteur d'échelle, facteur de température, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, paramètres de maille et paramètres de profil U, V, W). Le ligand L2 a été traité par une approche 'rigid body'. Les facteurs d'affinement obtenus sont R_p = 0,376 ; R_{wp} = 0,232 ; R_{bragg} = 0,2268 et R_F = 0,4619 (tableau 2). Ces facteurs sont trop élevés pour considérer que l'affinement soit tout à fait acceptable, néanmoins la comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux montre une bonne concordance entre les deux (figure 4). De plus, les distances Ni-O comprises entre 2,08(1) Å et 2,24(1) Å et les angles O-Ni-O compris entre 174,5(1)° et 177,6(1)° (angles axiaux) et entre 81,6(1)° et 96,1(1)° (angles équatoriaux) sont en accord avec la structure à base de cobalt [Co_{0,5}(L2)(H₂O)] et les composés à base de nickel décrits dans le chapitre 3. Une possibilité pour améliorer ces facteurs serait d'améliorer la qualité des

données de diffraction (rayonnement synchrotron ou diffraction sur poudre effectuée en capillaire en mode transmission).

IV.1.2.2. Caractérisations

Le protocole de caractérisation des réseaux hybrides obtenus avec le ligand HL2 est identique à celui présenté dans le chapitre 3. Des études par DRX sur poudre, spectroscopie FTIR, UV-visible proche infrarouge, ATD/ATG ont ainsi été réalisées pour confirmer l'homogénéité et la pureté des produits obtenus.

IV.1.2.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La figure 5 présente les diffractogrammes de poudre expérimentaux des composés $[M_{0,5}(L2)H_2O]$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$) ainsi que le diffractogramme de poudre simulé à partir de la structure du composé $[Co_{0,5}(L2)(H_2O)]$ et les raies hkl.

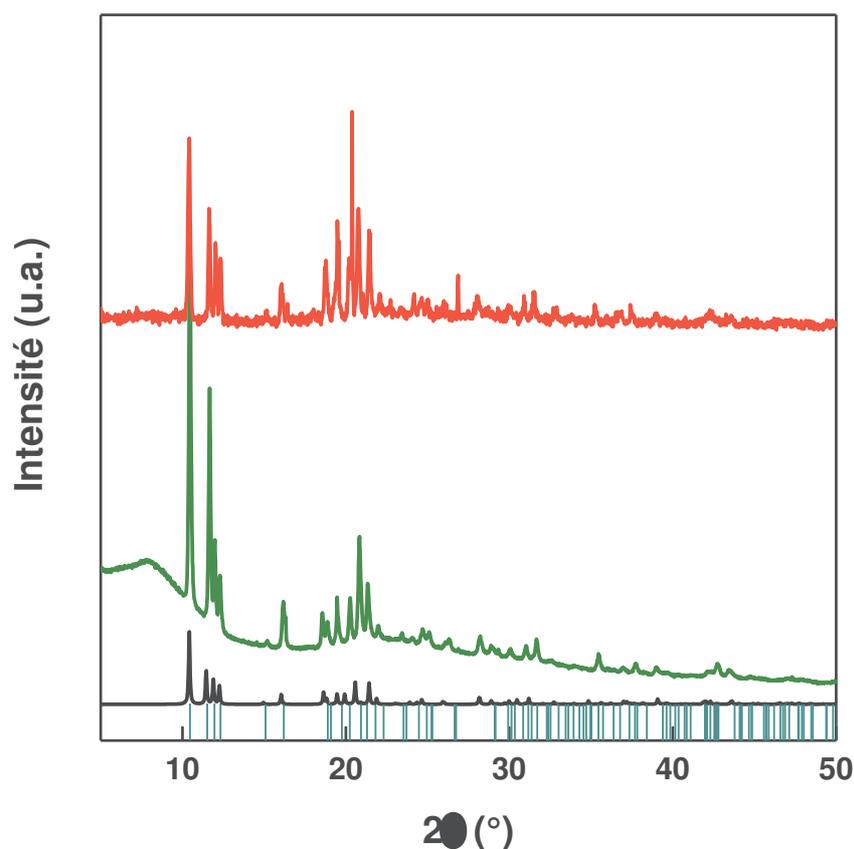


Figure 5 : diffractogramme simulé (noir) et diffractogrammes expérimentaux des composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Co^{2+}$ (rouge), Ni^{2+} (vert)).

La comparaison des diffractogrammes de poudre expérimentaux et simulés à partir de la structure cristalline montre que les pics expérimentaux observés correspondent bien aux pics simulés à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal. L'absence de pic supplémentaire sur les diffractogrammes expérimentaux indique l'absence d'impureté cristalline dans le produit. Cependant, sur le diffractogramme de poudre du composé $[\text{Ni}_{0,5}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]$ on observe la présence d'un pic large entre 5 et 15° et un bruit de fond relativement élevé qui suggère la présence d'une phase amorphe.

IV.1.2.2.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure 6 reporte les spectres FTIR des composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L}2)\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+}).

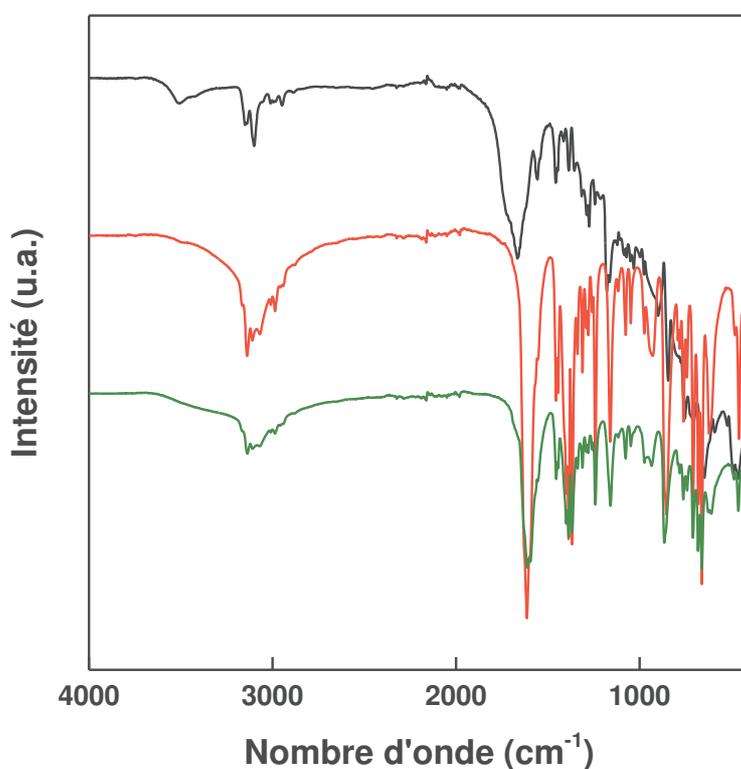


Figure 6 : spectres FTIR des composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ (rouge), Ni^{2+} (vert)) et du ligand HL2 (noir).

L'étude de la région $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres FTIR (figure 6) indique la présence des bandes de vibration des liaisons C-H du cycle imidazolium ($3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) et des groupements méthyles et méthylènes ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Ces bandes sont superposées à une bande beaucoup plus large ($3400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) caractéristique des liaisons O-H et qui confirme la présence d'eau dans le composé. Par ailleurs, l'étude de la région $2000 - 1000$

cm⁻¹ renseigne sur le mode de coordination des fonctions carboxylate. On aperçoit une bande très intense à 1614 cm⁻¹ qui est la bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate. La bande de vibration symétrique des fonctions carboxylate est visible à 1368 cm⁻¹ ce qui donne une valeur de $\Delta\nu^{\text{COO}}$ égale à 246 cm⁻¹. Cette valeur est en bon accord avec un mode de coordination monodentate et des interactions hydrogènes entre l'oxygène non coordonné des fonctions carboxylate du ligand L2 et les molécules d'eau coordonnées au cation métallique (traits en pointillés sur la figure 7).

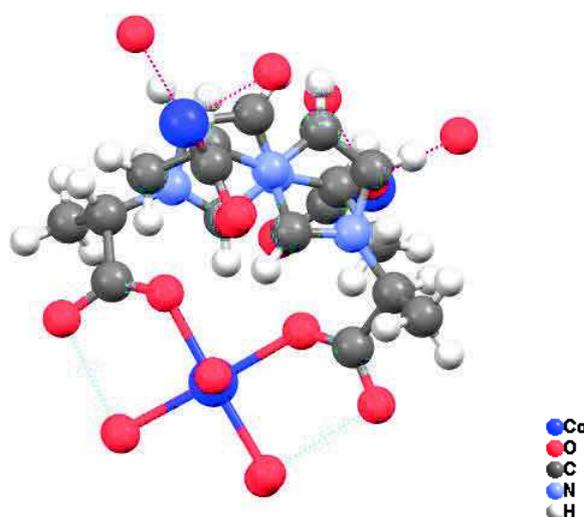


Figure 7 : représentation des liaisons hydrogènes (traits en pointillés) présentes dans le composé [Co_{0,5}(L2)(H₂O)].

IV.1.2.2.c. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible proche infrarouge

La figure 8 reporte les spectres UV-visible des composés [M_{0,5}(L2)H₂O] (M= Co²⁺, Ni²⁺). L'analyse par spectroscopie UV des composés (figure 8) apporte une information sur la géométrie autour du métal. Sur le spectre du composé à base de cobalt, trois bandes sont visibles à 220 nm, 518 nm et 1244 nm. La première bande à 220 nm correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ intraligand du cycle imidazolium.² Les deux autres bandes à 518 et 1244 nm sont dues aux transitions ν_3 et ν_1 d'un ion Co²⁺ en géométrie octaédrique entre le terme spectroscopique fondamental $^4T_{1g}(F)$ et les états $^4T_{1g}(P)$ et $^4T_{2g}(F)$, respectivement. Sur le spectre du composé à base de nickel, on observe quatre bandes d'absorption à 220 nm, 394 nm, 672 nm et 1178 nm. La bande à 220 nm est de nouveau attribuée à la présence du ligand imidazolium et les bandes à 394, 672 et 1178 nm sont dues aux transitions d'un ion Ni²⁺ en

géométrie octaédrique entre le terme fondamental ${}^3A_{2g}(F)$ et les termes ${}^3T_{1g}(P)$, ${}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{2g}(F)$ respectivement.

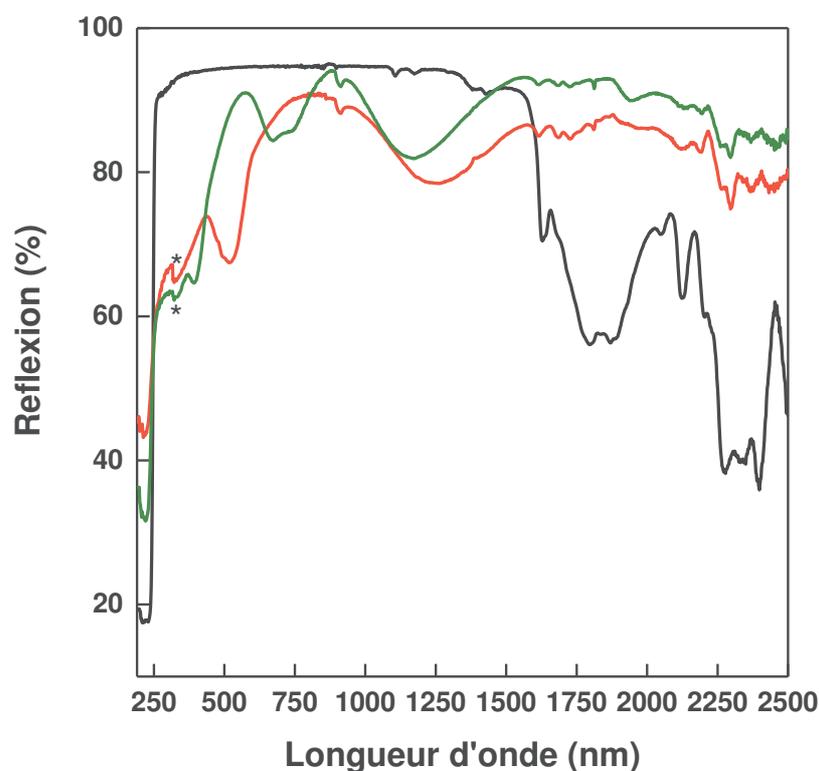


Figure 8 : spectres UV-Visible proche infrarouge des composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Co^{2+}$ (rouge), Ni^{2+} (vert) et du ligand HL2 (noir). * : changement de lampe.

Pour les deux composés, on retrouve les bandes caractéristiques des cations Co^{2+} et Ni^{2+} haut spin en environnement octaédrique.

Les paramètres Dq , B et β ont été calculés et sont répertoriés dans le tableau 3.

Tableau 3 : bandes observée pour les composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}) et paramètre Dq , B et β .

composé	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Dq/B	β
$[Ni_{0,5}(H_2O)(L2)]$	8488	14880	25380	848,9	936,9	0,91	0,86
$[Co_{0,5}(H_2O)(L2)]$	8038	Non observée	19305	914,7	825,0	1,11	0,73

Ces paramètres sont cohérents avec ceux déterminés dans le chapitre 3 et sont en accord avec des ions Co^{2+} et Ni^{2+} haut spin en géométrie octaédrique.

IV.1.2.2.d. Analyses thermiques

La figure 9 représente les courbes ATD/ATG des composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}).

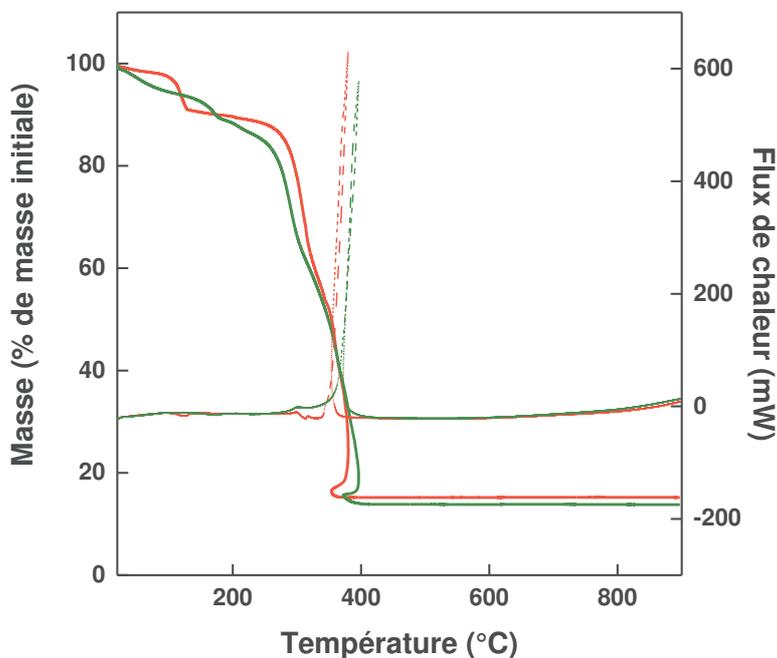


Figure 9 : Courbes ATD (traits en pointillés) et ATG (lignes continues) des composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Co^{2+}$ (rouge), Ni^{2+} (vert)).

Deux pertes de masse successives sont observées. La première perte, associée à un pic endothermique, se situe entre 20 et 150°C et est attribuée à la perte de d'eau. La seconde perte de masse observée à lieu entre 300°C et 400°C (le maximum du pic exothermique se situe à 380°C pour le composé à base de cobalt et 396°C pour le composé à base de nickel) et correspond à la décomposition du ligand imidazolium et à la formation de l'oxyde de métal (NiO et Co_3O_4). Les pourcentages associés à ces pertes (tableau 4) sont en bon accord avec la formule déterminée par DRX sur monocristal.

On remarque à nouveau que le départ de la molécule d'eau est beaucoup plus net et mieux défini dans le cas du composé à base de cobalt que dans le cas du composé à base de nickel.

Tableau 4 : pertes de masse observées et calculées pour les composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ ($M = Co^{2+}$ (rouge), Ni^{2+} (vert)).

Composé/ Formule déterminée par résolution structurale	Perte 1 Observée (théorique)	Perte 2 Observée (théorique)	Perte totale Observée (théorique)	Oxyde
$[Ni_{0,5}(H_2O)(L2)]$	7,45 % (6,97 %)	85,11 % (84,48 %)	86,30 % (85,54 %)	NiO
$[Co_{0,5}(H_2O)(L2)]$	9,50 % (6,96 %)	83,20 % (83,31 %)	84,80 % (84,47 %)	Co ₃ O ₄

IV.1.2.2.e. Analyses élémentaires

Tableau 5 : analyses élémentaires des composés $[M_{0,5}(L2)(H_2O)]$ avec $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$.

Composé/ Formule déterminée par analyse chimique	%C	%C	%H	%H	%N	%N
	théorique	observé	théorique	observé	théorique	observé
$[Co_{0,5}(L2)(H_2O)].0,68H_2O$	39,89	39,89	5,30	5,02	10,34	9,67
$[Ni_{0,5}(L2)(H_2O)]$ + phase amorphe	41,80	37,47	5,03	5,03	10,83	8,20

Les valeurs des pourcentages atomiques calculées à partir de la formule obtenue par DRX sur monocristal et expérimentales sont répertoriés dans le tableau 5. La comparaison des valeurs théoriques et observées montre un bon accord pour le composé $[Co_{0,5}(H_2O)(L2)]$ en tenant compte d'un peu d'eau adsorbée, signifiant ainsi qu'aucune impureté n'est présente dans nos composés. Pour le composé $[Ni_{0,5}(L2)(H_2O)]$ une différence importante est observée entre les valeurs attendues et expérimentales. Ce décalage peut être imputé à la présence de la phase amorphe.

IV.1.2.2.f. Microscopie électronique à balayage

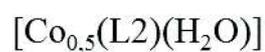
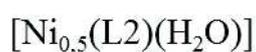


Figure 10 : clichés MEB des composés $[\text{M}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$.

L'analyse en composition (figure 10) du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{L2})]$ montre une uniformité de ton signifiant que le composé est bien homogène. Pour le composé $[\text{Ni}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{L2})]$, la nuance de gris est uniforme également ce qui signifie que le Z moyen de la phase amorphe est proche de celui de la phase cristalline.

IV.1.2.3. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ est représenté sur la figure 8.

Le produit χT décroît de $3,3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $1,62 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. Ce comportement est caractéristique d'ions Co^{2+} sujet à du couplage spin-orbit.

Dans l'intervalle 150 K – 300 K, le composé suit la loi de Curie-Weiss avec $C = 3,42 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ et $\theta = -12,3 \text{ K}$. La valeur de la constante de Curie est en bon accord avec les valeurs attendue pour un ion Co^{2+} haut spin en géométrie octaédrique. Un essai d'ajustement a été réalisé en utilisant l'expression présenté dans le chapitre 3. Les courbes théoriques sont représentées en rouge sur la figure 11.

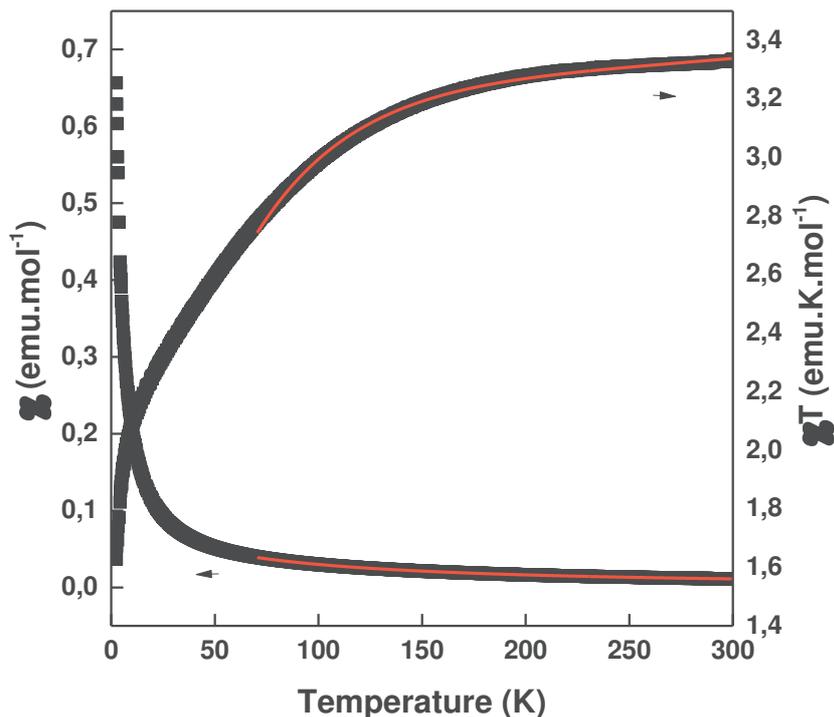


Figure 11: comportement magnétique du composé $[\text{Co}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ (noir) et courbe théorique (rouge).

L'expression analytique utilisée pour l'ajustement des paramètres est :³

$$\chi = \frac{N\beta^2}{kT} * \frac{F1}{F2}$$

$$\text{Où } F1 = \frac{7\lambda}{5kT} * (3 - \alpha)^2 + \frac{12(2+\alpha)^2}{25\alpha} + \left[\frac{2\lambda}{45kT} (11 - 2\alpha)^2 + \frac{176(2+\alpha)^2}{675\alpha} \right] \exp\left(\frac{-5\alpha\lambda}{2kT}\right) + \left[\frac{\lambda}{9kT} (5 + \alpha)^2 - \frac{2(2+\alpha)^2}{27\alpha} \right] \exp\left(\frac{-4\alpha\lambda}{kT}\right)$$

$$\text{Et } F2 = \frac{\lambda}{kT} * \left[3 + 2 \exp\left(\frac{-5\alpha\lambda}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{-4\alpha\lambda}{kT}\right) \right]$$

$$\text{Et } \alpha = \kappa * A$$

A est une constante déterminée grâce au spectre UV et dépend des paramètres Dq et B. Dans notre cas $A = 1,4067$. κ est un paramètre qui tient compte de la réduction orbitale et doit être compris entre 0 et 1. λ est le paramètre de couplage-spin orbite, N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann et β le magnéton de Bohr.

L'ajustement des paramètres magnétiques a été effectué dans l'intervalle de température 70 K – 300 K. Nous avons ainsi pu obtenir les valeurs $\lambda = -99,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\kappa = 0,82$. Les valeurs déterminées par cet ajustement sont en bon accord avec celles attendues pour un cation Co^{2+} octaédrique.

L'analyse des propriétés magnétiques du composé $[\text{Ni}_{0,5}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]$ n'a pas été réalisée car la présence d'une phase amorphe peut rendre difficile l'interprétation des données.

IV.1.3. Synthèse et caractérisation de réseaux de coordination à base de ligand HL2 et de cation Cu²⁺

De même que pour les cations Ni²⁺ et Co²⁺, l'étude pour la synthèse de réseaux hybrides à base de cuivre, a porté sur le solvant et l'anion du sel métallique. Ce paragraphe présente les résultats obtenus avec l'utilisation de différents sels de cuivre (II). L'effet du solvant sera discuté pour chaque cas.

IV.1.3.1. Impact de l'anion du sel métallique

Trois sels de cuivre ont été étudiés : l'acétate, le chlorure et le nitrate de cuivre. Quatre nouvelles phases ont ainsi été obtenues. Cependant seules les structures de deux d'entre elles ont pu être résolues par DRX sur monocristal.

IV.1.3.1.a. Utilisation de l'acétate de cuivre (II)

Une nouvelle phase a pu être obtenue lors de l'utilisation de l'acétate de cuivre Cu(OAc)₂.2H₂O. L'effet du solvant a été étudié mais il s'avère que la même phase a été obtenue dans l'éthanol, le butanol et l'heptanol. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour pouvoir résoudre la structure par DRX sur monocristal. Des essais d'indexation du diagramme de poudre grâce au logiciel Fullprof ont été entrepris mais n'ont pas encore abouti.

IV.1.3.1.b. Utilisation du nitrate de cuivre (II)

L'utilisation de nitrate de cuivre II Cu(NO₃)₂.3H₂O a également permis d'obtenir une nouvelle phase. Ici, l'effet du solvant se voit sur la cristallisation des composés. En effet, plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue, meilleure est la cristallinité. La structure de ce nouveau composé a pu être obtenue par DRX sur monocristal sur l'échantillon synthétisé dans l'heptanol. Le tableau 6 reporte les données cristallographiques du composé [Cu(L2)(NO₃)]₂.1,5H₂O.

Tableau 6 : données cristallographiques du composé [Cu(L2)(NO₃)].1,5H₂O.

Composé	[Cu(L2)(NO ₃)].1,5H ₂ O
Formule	C ₁₈ H ₂₂ Cu ₂ N ₆ O ₁₇
Taille du cristal (mm ³)	0,102*0,098*0,062
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	721,49
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
Dimensions de la maille	
<i>a</i> (Å)	8,484(7)
<i>b</i> (Å)	11,430(13)
<i>c</i> (Å)	13,731(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1332(2)
<i>Z</i>	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,800
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,684
F (0 0 0)	732
Index ranges	- 11 < h < 11, - 14 < k < 14, - 12 < l < 17
Réflexions collectées	15513
Réflexions indépendantes (R _{int})	3074 (0,2992)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1457
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,1260, wR2 = 0,1813
Indices R finaux [<i>ensemble des données</i>]	R1 = 0,2712, wR2 = 0,2292
<i>S</i>	1,120
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,000, -0,781
Paramètre de Flack	0,00(5)

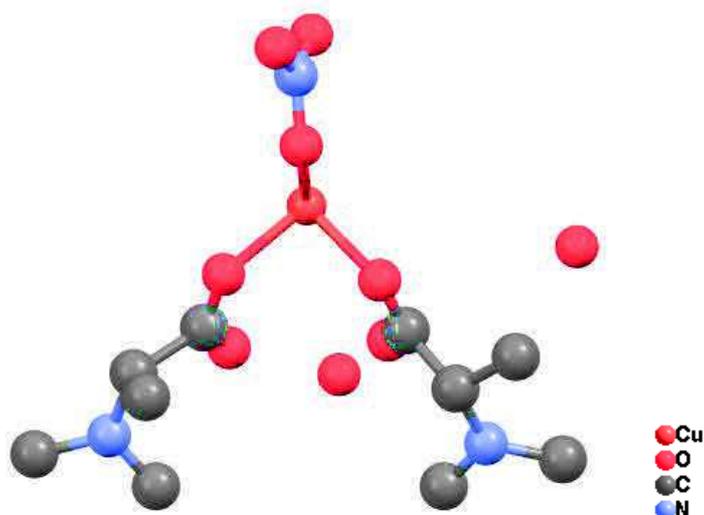


Figure 12 : unité asymétrique du composé $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$.

L'unité asymétrique (figure 12) est constituée d'un cation Cu^{2+} , d'un ligand L2 et d'un anion nitrate coordonné au centre métallique ainsi que d'une molécule d'eau et demi non coordonnée (l'une de ces molécules d'eau est située sur un axe C2 et compte donc pour une occupation de 0,5).

Chaque carbone asymétrique porté par le ligand L2 est dans une configuration S. Le paramètre de Flack (tableau 6) est égal à 0 ce qui confirme que la configuration S,S du ligand L2 est la bonne. Dans le cas inverse, c'est-à-dire une mauvaise configuration, ce paramètre aurait été égal à 1.

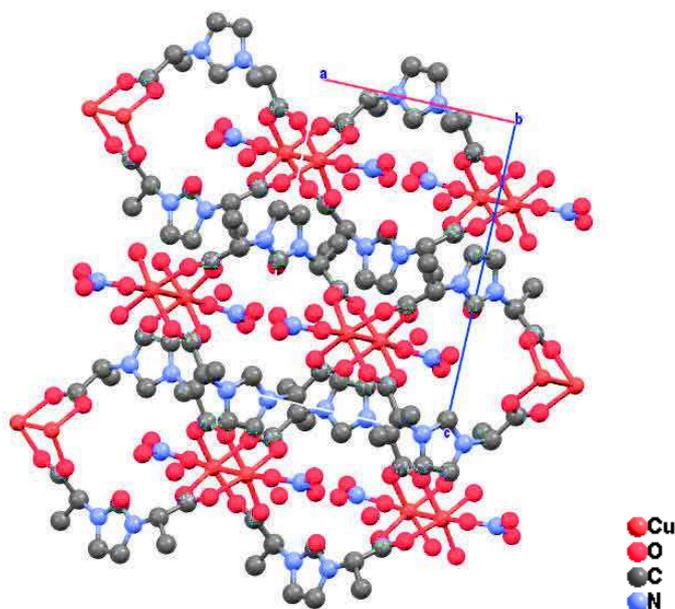


Figure 13 : vue du réseau $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$.

Le réseau est constitué d'unités dimériques de cuivre possédant deux anions nitrates coordonnés aux deux extrémités du dimère. Le ligand imidazolium L2 ponte les deux cations cuivre (II) d'une même unité grâce aux oxygènes d'une même fonction carboxylate. La seconde fonction carboxylate ponte également deux autres cations cuivre (II) (figure 13). L'ensemble forme un réseau monodimensionnel d'unités dimériques reliées par les ligands imidazolium L2. Les molécules d'eau non coordonnées sont présentes entre les chaînes de dimère (figure 14). Les distances Cu-O sont comprises entre 1,95(2) Å et 2,15(2) Å et sont similaires à celles reportées dans la littérature.⁴ La distance Cu-Cu dans les unités dimériques est de 2,69(1) Å et est aussi en accord avec les valeurs reportées dans la littérature.^{4,5} Les angles O-Cu-O sont compris entre 92,89(6)° et 103,55(6)° dans le plan équatorial et entre 163,55(6)° et 176,02(6)° pour les liaisons axiales, montrant ainsi la distorsion assez marquée autour du cuivre.

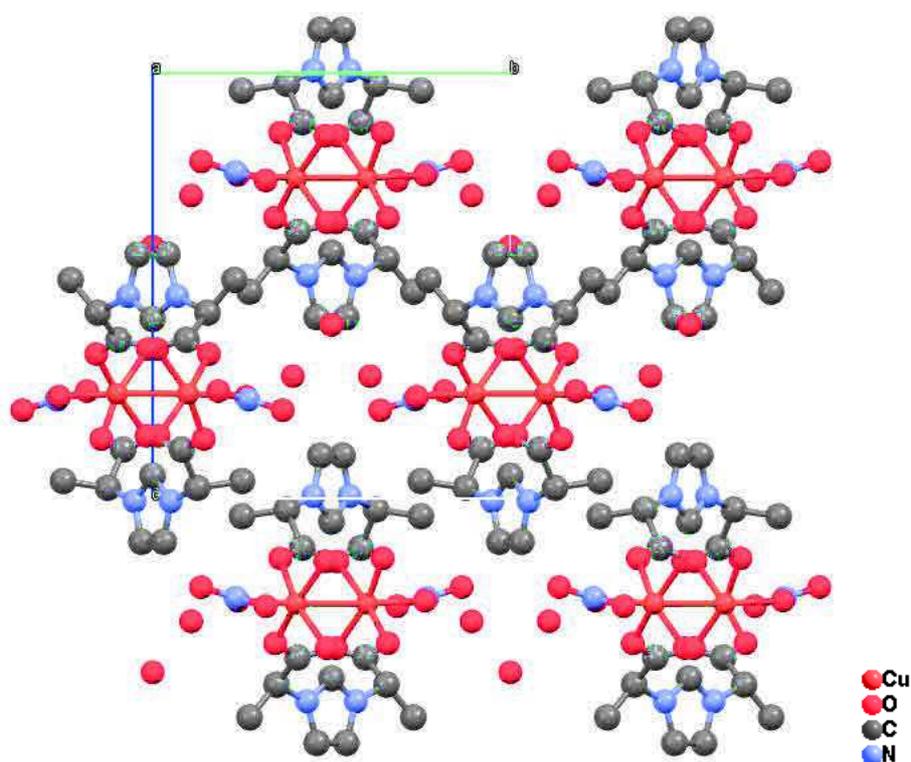


Figure 14 : représentation de l'empilement du réseau $[Cu(L2)(NO_3)] \cdot 1,5H_2O$ suivant l'axe a montrant le caractère 1D du réseau.

IV.1.3.1.c. Utilisation du chlorure de cuivre (II)

L'utilisation du chlorure de cuivre (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a conduit à la formation de deux nouvelles phases. La première phase (phase 1), de structure non résolue, a été obtenue par réaction entre le ligand imidazolium HL2 et le sel de chlorure de cuivre (II) dans l'éthanol. A l'issue de la synthèse une poudre verte est obtenue. Les données de diffraction sur poudre sont détaillées dans la partie suivante. Ce produit évolue au cours du temps pour mener à une seconde phase (phase 2). L'utilisation de butanol et d'heptanol conduit à la recristallisation du ligand et du sel de cuivre. Cependant l'utilisation d'un mélange éthanol/butanol ou éthanol/heptanol (1 pour 1 en volume) permet d'obtenir des cristaux de la phase 2 dont la structure a alors pu être résolue par DRX sur monocristal. Les données cristallographiques de la phase 2 sont reportées dans le tableau 7.

L'unité asymétrique du composé $[\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 15) est constituée de trois cations Cu^{2+} , de quatre anions chlorures, de deux ligands imidazolium L2 et de trois molécules d'eau. Deux cations Cu^{2+} forment un dimère et sont liés par les fonctions carboxylate du ligand L2 et le dernier cation est entouré par les quatre anions chlorure. Deux molécules d'eau sont coordonnées aux cations Cu^{2+} du dimère et la troisième molécule d'eau est libre.

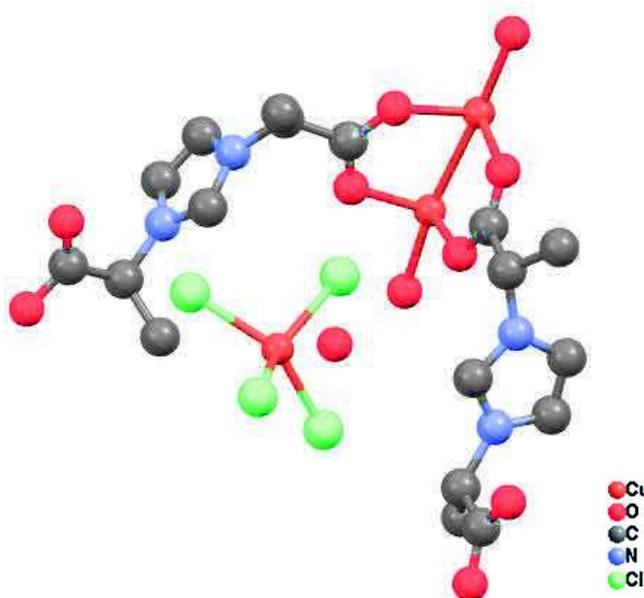


Figure 15 : unité asymétrique du composé $[\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 7 : données cristallographiques du composé $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Composé	$[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Formule	$\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{Cl}_4 \text{N}_4 \text{O}_{11} \text{Cu}_3$
Taille du cristal (mm^3)	0,209*0,107*0,054
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	802,81
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
Dimensions de la maille	
a (Å)	10,74(2)
b (Å)	13,794(9)
c (Å)	10,997(13)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	98,87(15)
γ ($^\circ$)	90
V (Å^3)	1609(4)
Z	4
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,657
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	2,350
F (0 0 0)	802
Index ranges	- 13 < h < 13 - 16 < k < 17 - 14 < l < 13
Réflexions collectées	10170
Réflexions indépendantes (Rint)	6555 (0,1129)
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	3474
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1307, wR2 = 0,2334
Indices R finaux [ensemble des données]	R1 = 0,2454, wR2 = 0,2880
S	1,169
$(Dr)_{\text{max, min}}$ [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0,921, -0,858
Paramètre de Flack	0,06(4)

Chaque dimère de cuivre est entouré par quatre fonctions carboxylate provenant de quatre ligands L2 différents. Chacune de ces fonctions coordine dans un mode bidentate pontant (figure 16).

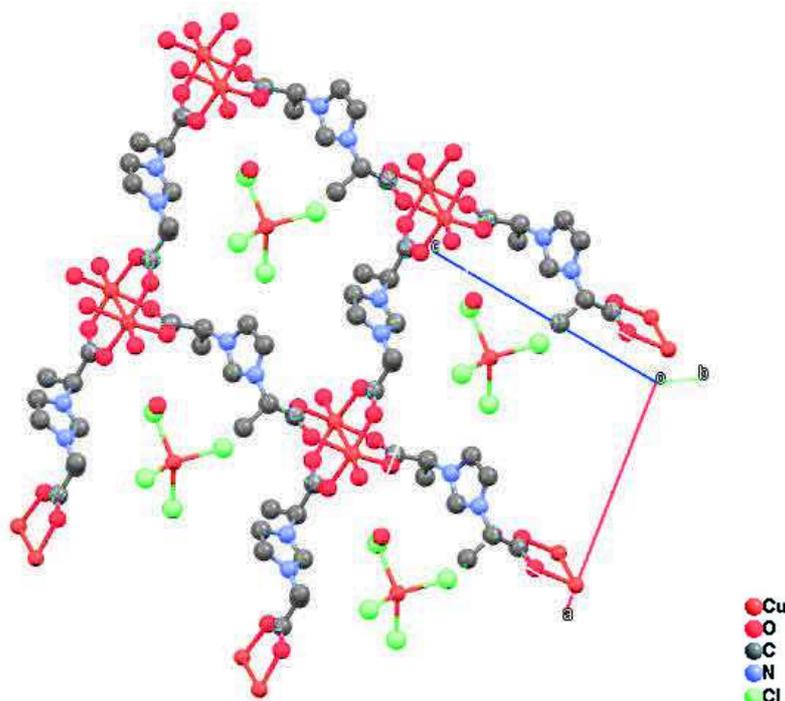


Figure 16 : vue du caractère bidimensionnel dans le composé $[\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

On retrouve deux molécules d'eau sur chacune des extrémités des unités dimériques. Chaque dimère est relié à un autre par l'intermédiaire du ligand L2 formant un réseau bidimensionnel (figure 16). Enfin, dans les interstices, la présence d'une molécule d'eau non coordonnée ainsi que la présence du monomère de tétrachlorure de cuivre est observée. Il a déjà été rapporté que la synthèse de réseaux hybrides à partir de chlorure de métal pouvait donner des composés dont la neutralité est assurée par la présence d'anions CuCl_4^{2-} .^{6,7}

La cohésion entre les plans de dimère et les monomères CuCl_4^{2-} est assurée par la présence de liaisons hydrogènes entre les anions chlorure et les groupements méthyles du ligand L2 (figure 17).

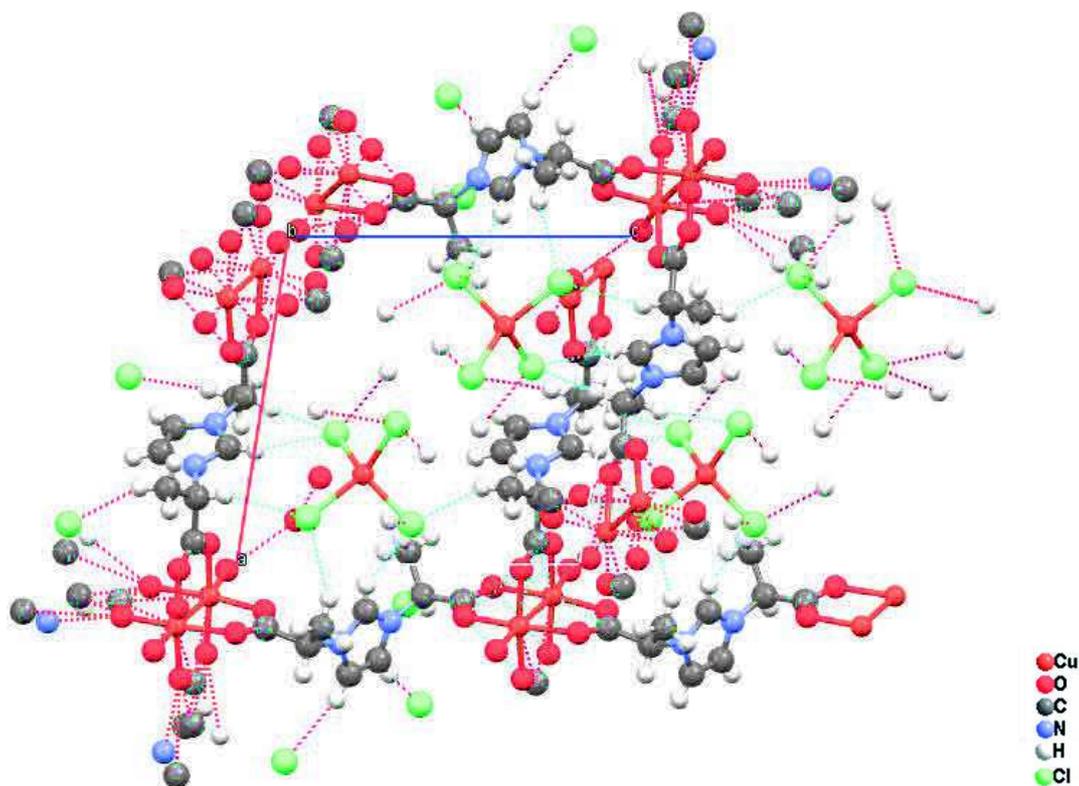


Figure 17 : représentation des liaisons hydrogènes (traits en pointillé) présentes dans le réseau $[\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Les distances Cu-O sont comprises entre 1,95(2) Å et 2,15(2) Å et sont similaires à celles des composés cités dans la littérature.⁴

La distance Cu-Cu dans l'unité dimérique est de 2,65(1) Å et est similaire à celle de la structure présentée précédemment. Les angles équatoriaux sont compris entre 88,40(6) ° et 103,45(6) ° et les angles axiaux sont compris entre 163,80(6)° et 175,80(6)° montrant ainsi la distorsion assez marquée autour des ions cuivre (II). Pour les monomères de tétrachlorure de cuivre II les distances Cu-Cl sont comprises entre 2,24(1) Å et 2,28(1) Å et les angles Cl-Cu-Cl sont compris entre 95,2(4)° et 143,4(4)°. Ces valeurs sont en accord avec des composés de la littérature.^{8,9}

IV.1.3.2. Caractérisation des réseaux à base de cuivre et de ligand HL2

Le protocole de caractérisation (DRX sur poudre, spectroscopies FTIR et UV-Visible proche infrarouge, ATD/ATG et analyses élémentaires) a été appliqué sur les phases dont la structure a pu être obtenue par DRX sur monocristal. Les analyses des phases inconnues seront également commentées.

IV.1.3.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Les figures 18 et 19 reportent les diffractogrammes expérimentaux et simulés des composés $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$. Les traits verticaux représentent les raies hkl.

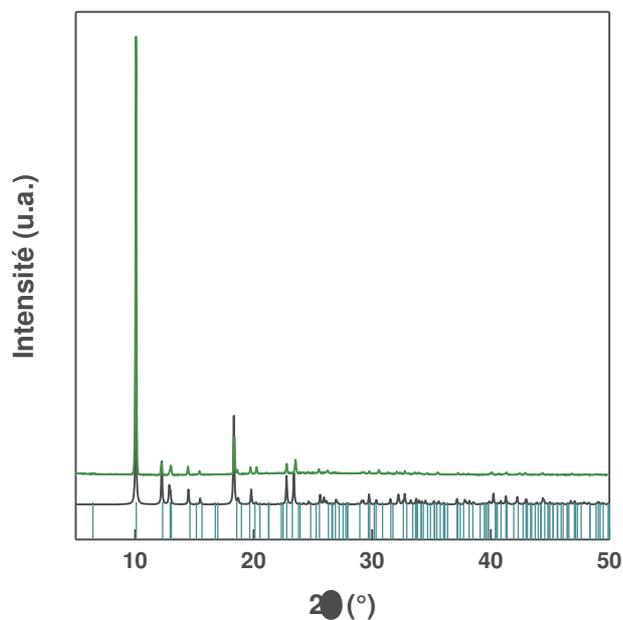


Figure 18 : diffractogrammes de poudre simulé (en noir) et expérimental (vert) du composé $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$.

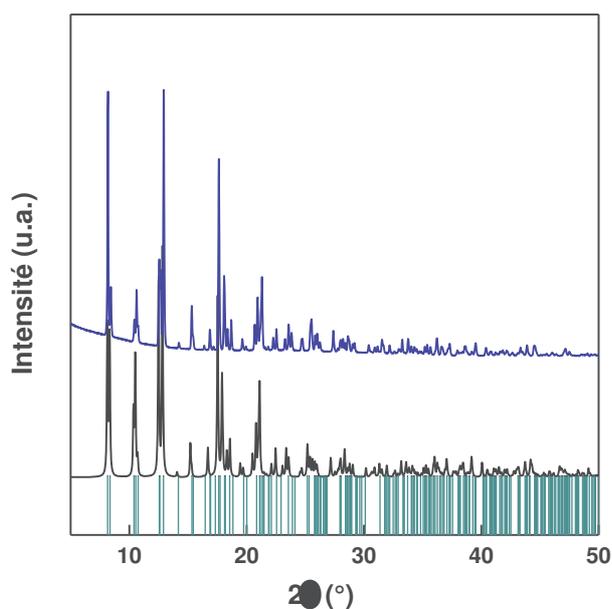


Figure 19 : diffractogrammes de poudre simulé (en noir) et expérimental (vert) du composé $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$.

Les diagrammes de poudre expérimentaux (figure 18 et 19) possèdent un profil correspondant aux diffractogrammes simulés. La position des pics expérimentaux est conforme à la position des raies hkl. De plus, aucun pic supplémentaire n'est observé sur les diffractogrammes expérimentaux. La comparaison des diffractogrammes de poudre expérimentaux et simulés montre que les structures obtenues par DRX sur monocristal sont bien représentatives de l'échantillon et qu'aucune impureté cristalline n'est présente.

Les composés dont la structure n'a pu être obtenue par DRX sur monocristal ont fait l'objet d'un essai de résolution par DRX sur poudre. Pour le composé obtenu à partir du sel d'acétate ($\text{Cu}(\text{L}2)_2$), les différents essais d'indexation, de détermination des paramètres de maille ainsi que les affinements de Le Bail effectués n'ont pas permis d'aboutir à une solution satisfaisante. En revanche, pour le composé obtenu avec le chlorure de cuivre dans l'éthanol (phase 1 – CuCl) une solution unique a pu être obtenue en utilisant les logiciels DICVOL et TREOR. L'indexation a mené à l'obtention des paramètres de maille reportés dans le tableau 8.

Tableau 8 : paramètres de maille déterminés par l'indexation du diffractogramme de poudre de la phase 1 - CuCl .

Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Pbn2_1$ ou $Pbnm$
a (Å)	19,42
b (Å)	18,29
c (Å)	10,80
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	3836,1

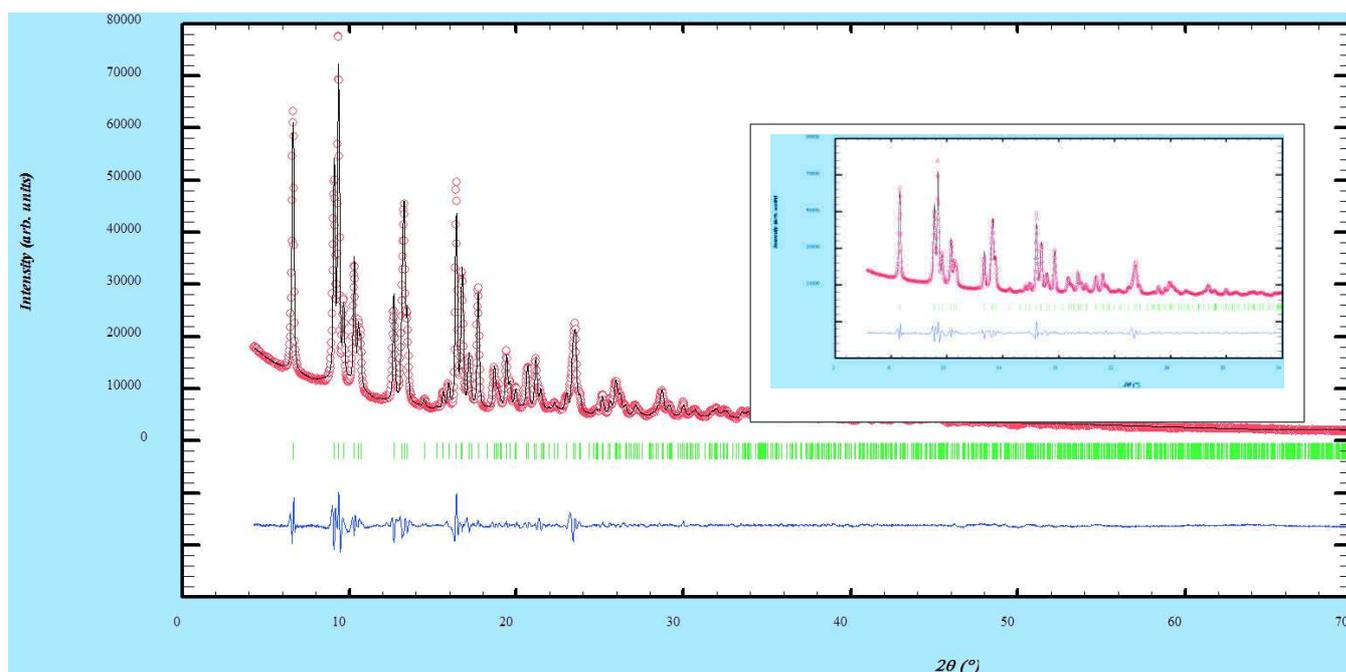


Figure 20 : affinement de Le Bail sur le composé (phase 1 - CuCl). En rouge le diffractogramme expérimental, en noir le diffractogramme simulé lors de l'affinement, en vert la position des raies hkl et en bleu la différence simulé-expérimental.

Une incertitude demeure sur le groupe d'espace ($Pbn2_1$ ou $Pbnm$). Jusqu'à présent l'ensemble des structures obtenues avec le ligand HL2 a cristallisé dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Par conséquent, pour l'affinement de Le Bail le groupe d'espace s'est porté sur le groupe $Pbn2_1$ qui est non centrosymétrique. L'affinement de Le Bail (figure 20) montre que les paramètres de maille et le groupe d'espace choisis sont une solution viable pour la résolution de la structure de ce composé. Cependant le volume de maille de $3836,1 \text{ \AA}^3$ est très élevé et une résolution complète nécessiterait des données expérimentales de meilleure qualité.

IV.1.3.2.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure 21 reporte les spectres FTIR des composés à base de Cu^{2+} et du ligand HL2.

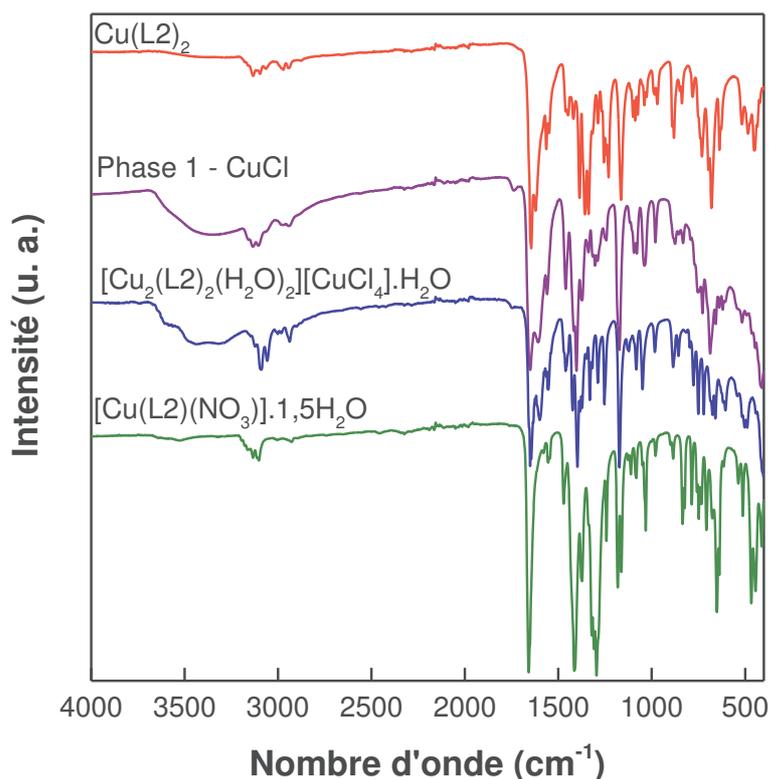


Figure 21 : spectres infrarouges des composés issus de la réaction entre le ligand HL2 et le sel d'acétate (rouge), de nitrate (vert) et de chlorure (phase 1 en violet et phase 2 en bleu) de cuivre (II).

L'analyse par spectroscopie FTIR (figure 21) confirme la présence du ligand imidazolium pour chacun des composés présentés. En effet, on retrouve entre 2800 et 3200 cm^{-1} les bandes de vibrations dues aux liaisons C-H aliphatiques et aromatiques du ligand L2. Dans la région entre 2000 et 1000 cm^{-1} , on peut de nouveau déterminer le mode de coordination des fonctions carboxylate. Pour le composé $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$, on observe une bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate à 1659 cm^{-1} et une bande de vibration symétrique des fonctions carboxylate à 1414 cm^{-1} . Soit une valeur de $\Delta\nu$ égale à 245 cm^{-1} . On note également la présence d'une bande intense à 1295 cm^{-1} due à la présence des anions nitrates dans la structure.

Pour le composé $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$, la bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate se situe à 1651 cm^{-1} tandis que la bande de vibration symétrique des fonctions carboxylate est observée à 1399 cm^{-1} ce qui donne une valeur de $\Delta\nu$ égale à 252 cm^{-1} . Les valeurs de $\Delta\nu$ obtenues pour ces deux composés confirment bien le mode de coordination bidentate pontant déterminé par DRX sur monocristal.

L'analyse par spectroscopie FTIR du composé $\text{Cu}(\text{L2})_2$, issu de la synthèse avec l'acétate de cuivre, comporte également le ligand imidazolium puisque l'on retrouve la présence des bandes de vibration des liaisons C-H aliphatiques entre 2800 et 3000 cm^{-1} et aromatiques

entre 3000 et 3200 cm^{-1} . Dans la région 2000 – 1000 cm^{-1} , on observe une bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate à 1645 cm^{-1} et la bande de vibration symétrique à 1387 cm^{-1} soit une valeur de $\Delta\nu$ égale à 258 cm^{-1} . La valeur du $\Delta\nu$ est similaire à celles des composés précédents dont les structures ont pu être résolues. Cela laisse penser que le mode de coordination des fonctions carboxylate présentes dans ce composé serait de même nature que pour les composés $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ c'est-à-dire un mode de coordination bidentate pontant.

Le spectre de la phase 1-CuCl obtenue par réaction entre le ligand HL2 et le chlorure de cuivre (II) ne présente pas de différence avec le spectre du composé $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ entre 4500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . En revanche, entre 1000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} la structuration des bandes observées est légèrement différente.

IV.1.3.2.c. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge

La figure 22 reporte les spectres UV-visibles des composés à base de Cu^{2+} et du ligand HL2.

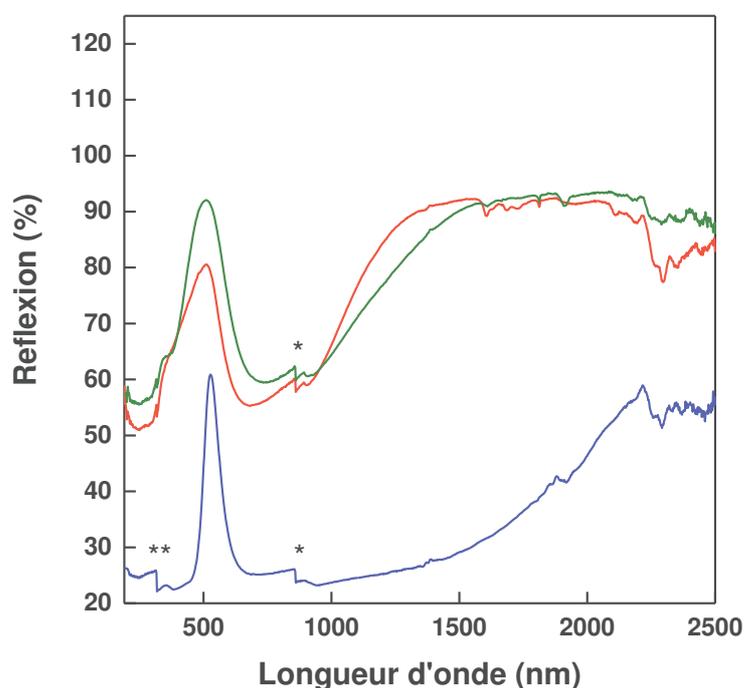


Figure 22 : spectres UV-visibles proche infrarouge des composés $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bleu), $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (vert) et du composé issu de la réaction entre $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et HL2 (rouge). * : changement de détecteur, ** : changement de lampe.

Les spectres UV-visible (figure 22) des composés ont tous une bande commune située à 250 nm due aux transitions $\pi-\pi^*$ intraligand du cycle imidazolium. Pour chacun de ces composés,

on retrouve également une bande large dont le maximum se situe entre 680 et 750 nm (tableau 9) et qui est caractéristique des dimères de Cu^{2+} .^{10,11} La variation du maximum d'absorption peut s'expliquer par la nature des groupements qui coordinent les cations Cu^{2+} (anion nitrate ou molécule d'eau suivant les composés).

Tableau 9 : bandes d'absorption des composés $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bleu), $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (vert) et du composé issu de la réaction entre $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et HL2 (rouge).

composé	Bande 1	Bande 2
$\text{Cu}(\text{L2})_2$	684 nm	
$[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	702 nm	382 nm
$[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	734 nm	

Pour le composé $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ un épaulement est observé à 382 nm caractéristique d'un cation Cu^{2+} en géométrie tétraédrique.¹²

IV.1.3.2.d. Analyses thermiques

Les analyses thermiques des composés $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et du composé issu de la synthèse entre le ligand HL2 et $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont présentées sur la figure 23.

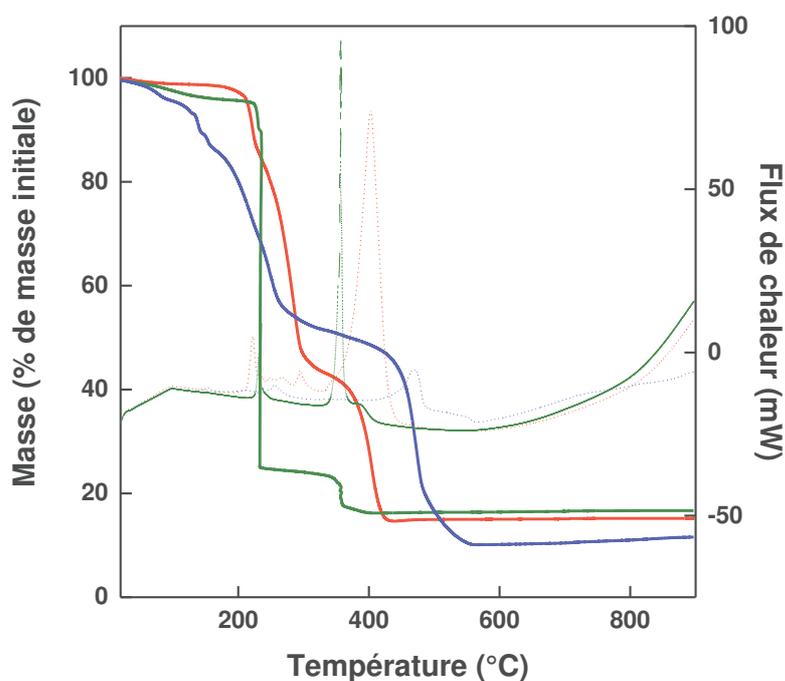


Figure 23 : courbes ATD (traits en pointillés) et ATG (lignes continues) des composés $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bleu), $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (vert) et $\text{Cu}(\text{L2})_2$ (rouge).

Tableau 10 : calcul des pertes de masse totales attendues et observées.

Composé/ déterminée par résolution structurale	Formule	Perte totale observée	Perte totale attendue
Cu(L2) ₂		84,4%	
[Cu ₂ (L2) ₂ (H ₂ O) ₂][CuCl ₄].H ₂ O		88,0%	70,5%
[Cu(L2)(NO ₃)].1,5H ₂ O		83,3%	78,1%

Pour le composé [Cu(L2)(NO₃)].1,5H₂O, une première perte de masse, associée à un pic endothermique, est observée entre 20°C et 200°C correspondant au départ des molécules d'eau (calc : 7,5 %, obs : 5,0 %).

La seconde perte qui est exothermique est observée entre 200°C et 300°C. Elle correspond à la perte de l'anion nitrate et du ligand et à la formation de l'oxyde (calc : 76,4 % ; obs : 75,2 %). La dernière perte de masse observée à 380°C correspond à un évènement fortement exothermique attribué à la rupture de la liaison Cu - Cu. La perte de masse associée à cet évènement reste cependant toujours inexpliquée.

Pour le composé [Cu₂(L2)₂(H₂O)₂][CuCl₄].H₂O, une première perte endothermique est observée entre 20°C et 100°C correspondant au départ des molécules d'eau (calc : 6,7% ; obs : 5,1%). Le départ des molécules d'eau est suivi par une succession de pertes entre 100°C et 900°C qui correspondent au départ de HCl (250°C), à la décomposition du ligand (470°C) et à la formation de l'oxyde. Une étude par microscopie optique nous indique que le composé fond et se sublime à 160°C. Cette sublimation explique la différence de pourcentage entre perte de masse observée et la perte de masse attendue.

Pour le composé Cu(L2)₂, la dégradation se fait par une succession de perte de masse, non attribuées, et la formation de l'oxyde CuO. Le pourcentage de perte totale observé correspondrait à une formule brute [Cu(L2)₂].

IV.1.3.2.e. Analyses élémentaires

Le tableau 11 reporte les pourcentages théoriques et expérimentaux de carbone, azote et hydrogène pour les composés $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et la phase issue de la synthèse avec l'acétate de cuivre (II).

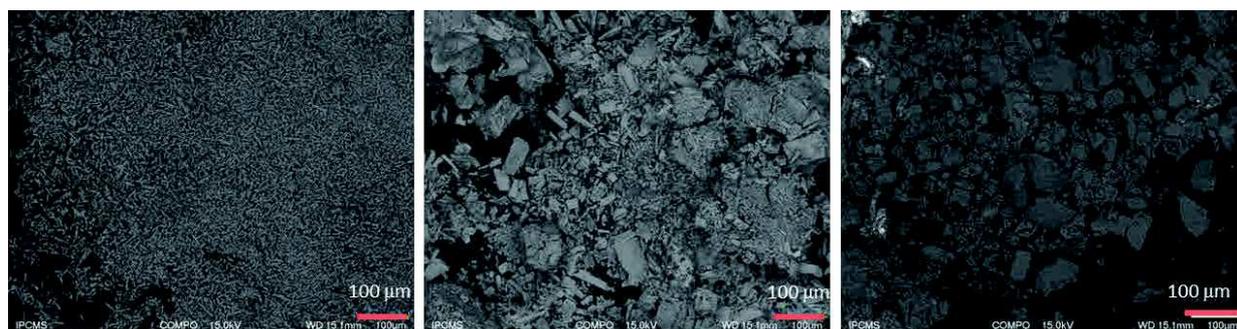
Tableau 11 : analyses élémentaires des composés $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et de la phase issue de la synthèse avec l'acétate de cuivre (II).

Composé/ déterminée par chimique	Formule par analyse	%C théorique	%C observé	%H théorique	%H observé	%N théorique	%N observé
	$[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	31,25	31,21	3,47	3,58	12,15	12,09
	$[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]$	27,95	28,74	3,36	3,87	7,24	6,90
	$[\text{Cu}(\text{L}2)_2]$	44,49	44,32	4,53	4,65	11,53	11,16

Pour les composés $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ les pourcentages d'azote, carbone et hydrogène expérimentaux sont en accord si l'on considère que les composés se sont partiellement déshydratés.

Les pourcentages de carbone, azote et hydrogène observés pour la phase issue de la synthèse avec l'acétate de cuivre correspondent à ceux attendus pour la formule $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]$ déterminée grâce à l'ATG (tableau 11).

IV.1.3.2.f. Microscopie électronique à balayage



$[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figure 24 : clichés MEB des composés $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et de la phase issue de la synthèse avec l'acétate de cuivre (II).

Les clichés MEB (figure 24) montrent une uniformité de ton ce qui signifie que les composés obtenus sont bien homogènes.

IV.1.3.3. Etudes des propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des composés dont la structure a pu être résolue a été étudié. Les courbes de variation thermique de la susceptibilité magnétique sont présentées sur les figures 25 et 26.

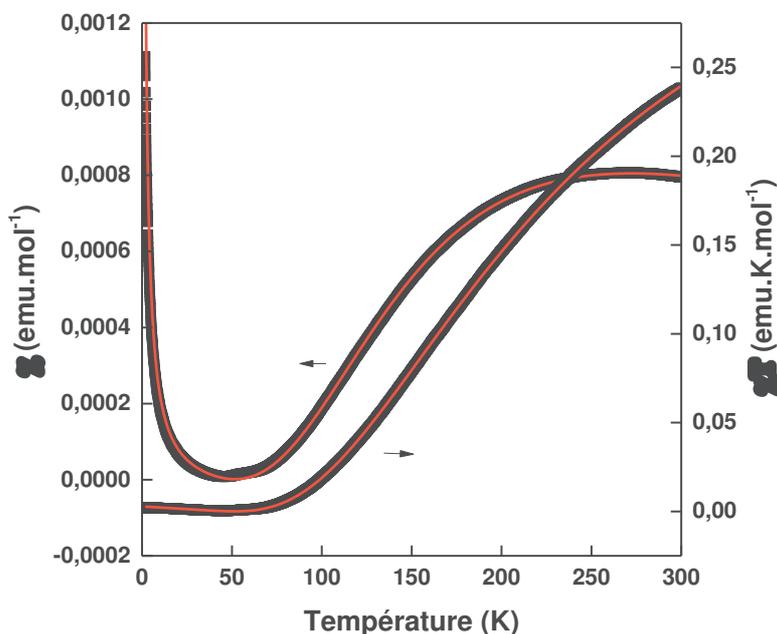


Figure 25 : comportement magnétique du composé $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$; la susceptibilité et le produit χT en noir et le fit des données magnétiques en rouge.

Pour le composé $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$, le produit χT décroît de $0,247 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à 5.10^{-4} en dessous de 50 K (figure 25). Cette valeur reste constante jusqu'à 1,8 K. La valeur à haute température est plus faible que celle attendue pour un ion Cu^{2+} ($0,375 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ pour $g = 2$). L'absence de plateau à haute température peut être justifiée par la présence d'interactions antiferromagnétiques fortes entre les ions cuivres (II) au sein des dimères.¹³ Le plateau observé en dessous de 50 K, associé à la remontée de la susceptibilité, indique la présence d'un composante paramagnétique à basse température.

L'examen des structures des composés au cuivre indique que les dimères de cuivre sont relativement isolés d'un point de vue magnétique. Pour essayer de quantifier les interactions intradimère, un ajustement des courbes de susceptibilité à l'aide de l'expression de Bleaney et Bowers a été réalisé,^{14,15} en tenant compte d'une composante paramagnétique résiduelle.

Cette expression, développée à partir de l'hamiltonien de spin $\hat{H} = -\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ peut s'écrire :

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT[3 - \exp(\frac{-J}{kT})]} * (1 - \rho) + \frac{Ng^2\beta^2}{2kT} * \rho$$

Avec N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, g le facteur de Landé, β le magnéton de Bohr, J la constante de couplage entre deux ions cuivre et ρ le pourcentage « d'impureté » paramagnétique.

Le meilleur ajustement des paramètres g, J et ρ est présenté en rouge sur la figure 25. Celui-ci donne les valeurs $J = -303,6 (5) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,24 (1)$ et $\rho = 0,3\%$. La valeur de J indique qu'un fort couplage antiferromagnétique est présent entre deux ions cuivre d'une unité dimérique. Ces valeurs sont en accord avec d'autres complexes de dimère de cuivre décrits dans la littérature.¹⁶

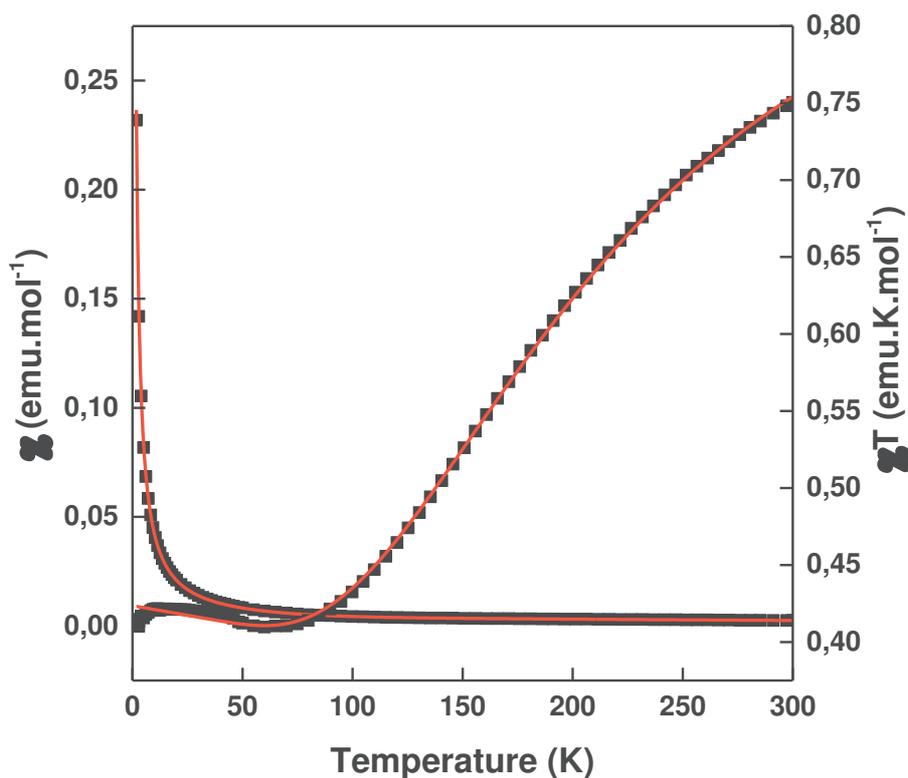


Figure 26 : comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (noir) et courbe théorique (rouge) .

Dans le cas du composé $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont les données sont présentées dans la figure 26, le produit χT décroît de $0,75 \text{ emu.k.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à atteindre une valeur de

0,40 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La valeur du produit χT à 300 K est là encore plus faible qu'attendue pour trois ions Cu²⁺ (1,125 emu.K.mol⁻¹, $g = 2$). La décroissance abrupte dès les hautes températures sur la courbe du produit χT peut être justifiée par la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions cuivre au sein des dimères.¹³

Pour tenir compte des ions tétrachlorure de cuivre (monomères), l'ajustement des paramètres a été réalisé selon la formule $\chi = \chi_{dim} + \chi_{mono}$.

Avec χ_{dim} la composante des dimères de cuivre (l'expression de Bleaney et Bowers) et χ_{mono} la composante monomère de cuivre [CuCl₄].¹⁵

Les formules analytiques utilisées sont les suivantes:

$$\chi_{dim} = \frac{2*N*g'^2*\beta^2}{kT[3+\exp(-\frac{J}{kT})]} \text{ Et } \chi_{mono} = \frac{Ng'^2\beta^2}{4kT}$$

N, g, β , k et J ont la même signification que précédemment et g' est le facteur de Landé associé au monomère de cuivre [CuCl₄]²⁻. L'ajustement des paramètres (en rouge sur la figure 24) donne des valeurs $J = -300,2(2) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,00(1)$ et $g' = 2,12(1)$. La valeur de J est similaire à celle déterminée pour le composé [Cu(L2)(NO₃)].1,5H₂O et indique la présence d'un fort couplage antiferromagnétique entre les ions cuivre d'une unité dimérique.

IV.1.4. Conclusions

L'introduction de deux centres de chiralité (carbones asymétriques) sur le ligand a permis d'obtenir des composés qui cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Les paramètres choix du solvant et anion du sel métallique ont montré que leur effet sur le résultat de la synthèse n'est pas négligeable. Le solvant a un impact sur la cristallinité des composés et pour ces systèmes l'eau semble annihiler toute possibilité d'obtenir des composés cristallins. En revanche, des alcools lourds (butanol et heptanol) permettent d'obtenir des composés nouveaux et cristallins. L'utilisation de trois sels de cuivre (acétate, chlorure et nitrate) a mené à l'obtention de quatre nouvelles phases. Cet effet s'est révélé être moins spectaculaire avec les sels de nickel et de cobalt pour lesquels une seule nouvelle phase isotype a été obtenue. Chacun de ces nouveaux composés a été entièrement caractérisé et les propriétés magnétiques des composés dont la structure a été résolue ont été étudiées. Les comportements magnétiques sont soit caractéristiques d'ions isolés ([Co_{0,5}(L2)(H₂O)]), soit caractéristiques d'unités

dimériques isolées ($[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}_2(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$) pour lesquels les interactions sont fortes mais de nature antiferromagnétiques.

En résumé, l'insertion de centre de chiralité donne des composés pouvant être étudiés pour leur propriété de ferroélectricité, à température ambiante mais il est nécessaire de favoriser les interactions magnétiques. Pour cela le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ a été synthétisé et a été utilisé pour la formation de réseaux hybrides.

IV.2. Synthèse de réseaux hybrides à base de ligand tétracarboxylate $\text{H}_3\text{L}3$

Cette partie présente les résultats obtenus avec l'utilisation du ligand $\text{H}_3\text{L}3$.

Comme pour les ligands $\text{H}_2\text{L}1\text{Cl}$ et $\text{HL}2$, l'influence de la nature du solvant et de la nature du contre ion du sel métallique sur les résultats de synthèse a été étudiée.

L'ensemble des conditions utilisées dans les chapitres 3 et 4 a été appliquée à la synthèse avec le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ et les sels de manganèse, cobalt, nickel et cuivre (sels d'acétate, de nitrate et de chlorure ; solvant : mélange eau/EtOH, DMF, EtOH, butanol, heptanol). Dans les conditions listées ci-dessus il n'a pas été possible d'obtenir de nouveaux composés cristallins. Le ligand recristallise dans la majorité des cas. En revanche, l'utilisation de l'eau comme solvant mène à la formation d'une nouvelle phase. En effet, la réaction entre l'acétate de cuivre et le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ en milieu aqueux a permis d'obtenir un nouveau réseau hybride de formule $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ dont les données cristallographiques sont reportées dans la tableau 12. Cependant, l'emploi des autres sels de cuivre (II) ou des sels des autres métaux n'a pas permis d'aboutir à la formation de phase de cristallinité suffisante pour une analyse par DRX sur monocristal. A ce jour, seul le composé $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ a pu être caractérisé par DRX sur monocristal.

Tableau 12 : données cristallographiques du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$.

Composé	$[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$
Formule	$\text{C}_{22} \text{H}_{18} \text{N}_4 \text{O}_{28} \text{Cu}_3$
Taille du cristal (mm^3)	0,141*0,098*0,039
Masse molaire (g.mol^{-1})	977,02
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/m$
Dimensions de la maille	
a (Å)	9,295(12)
b (Å)	13,237(12)
c (Å)	14,810(3)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	93,67(9)
γ ($^\circ$)	90
V (Å^3)	1819(4)
Z	2
D_{calc} (g.cm^{-3})	1,784
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,862
F (0 0 0)	978
Index ranges	- 12 < h < 11, - 16 < k < 17, - 19 < l < 19
Reflexions collectées	8984
Reflexions indépendantes (Rint)	2185
Reflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	1324
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0892, wR2 = 0,1744
Indices R finaux [ensemble des données]	R1 = 0,1620, wR2 = 0,2099
S	1,070
$(Dr)_{\text{max, min}}$ [e.Å^{-3}]	1,116, -1,306

IV.2.1. Résolution structurale

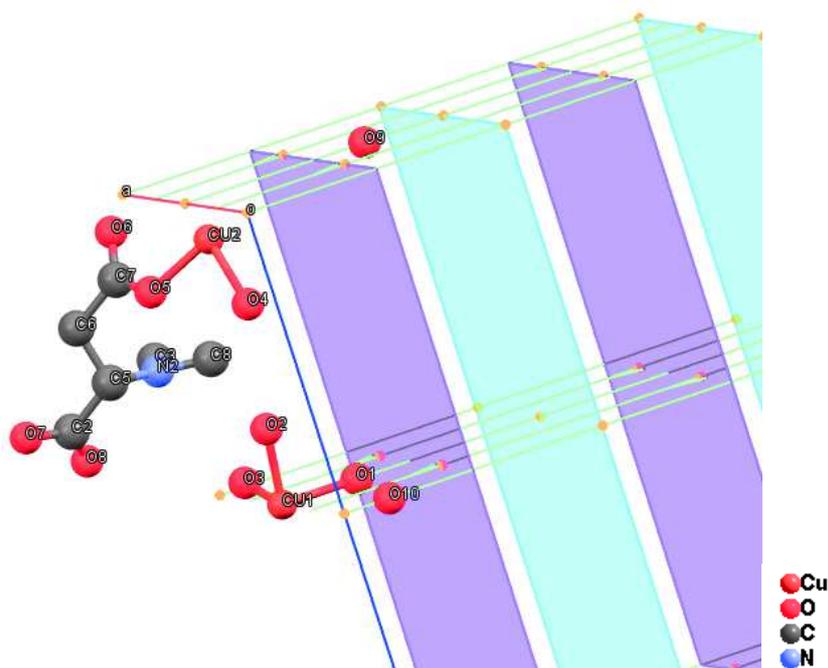


Figure 27 : unité asymétrique du réseau $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$. Les opérateurs de symétrie sont représentés en vert pour les axes C2, en orange pour centre d'inversion, en bleu les miroirs et en rose les plans de glissement.

L'unité asymétrique (figure 27) comporte un ion cuivre (Cu2) positionné sur une face de la maille et un second (Cu1) positionné sur une face et sur un axe de rotation d'ordre 2. On a également la présence d'un demi-ligand L3 et de 4,5 molécules d'eau. Une première molécule d'eau (O4) est coordonnée au Cu2 et est positionnée sur la face. Trois autres molécules d'eau (O1, O2 et O3) sont coordonnées au Cu1, deux sont positionnées sur la face (O2 et O3) et la troisième (O1) est positionnée sur un axe d'ordre 2. Il y a également deux molécules d'eau non coordonnées (O9 et O10) positionnées sur une face de la maille et sur un axe d'ordre 2. La formule de l'unité asymétrique est donc $[\text{Cu}_{0,5}(\text{L3})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}][\text{Cu}_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}].\text{H}_2\text{O}$.

Le réseau est constitué de dimères de cuivre dans lesquels chaque cation Cu^{2+} est entouré par cinq oxygènes. Quatre de ces oxygènes proviennent des fonctions carboxylate du ligand L3 et le cinquième en position axiale est une molécule d'eau (O4). Seulement deux ligands sont coordonnés sur chaque dimère dans un mode de coordination bidentate pontant. Les fonctions carboxylate de la chaîne propylate sont toutes deux coordonnées au même dimère de cuivre tandis que les fonctions carboxylate des chaînes éthylates sont en interaction hydrogène avec un complexe hexaaqua de cuivre (Cu1). On note également la présence de deux molécules d'eau non coordonnées (figure 28).

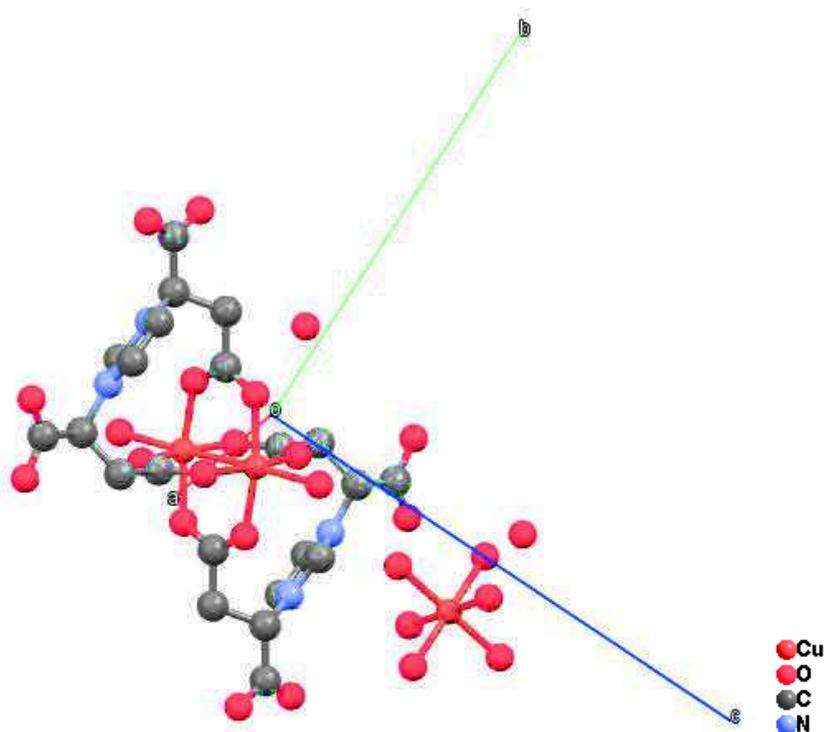


Figure 28 : représentation de l'unité dimérique et du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ qui composent le réseau $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

L'ensemble du réseau est constitué d'une succession de couches comportant les unités dimériques et de couches rassemblant les complexes monomériques (figure 29). Les molécules d'eau non coordonnées sont réparties entre les couches de dimères et de monomères.

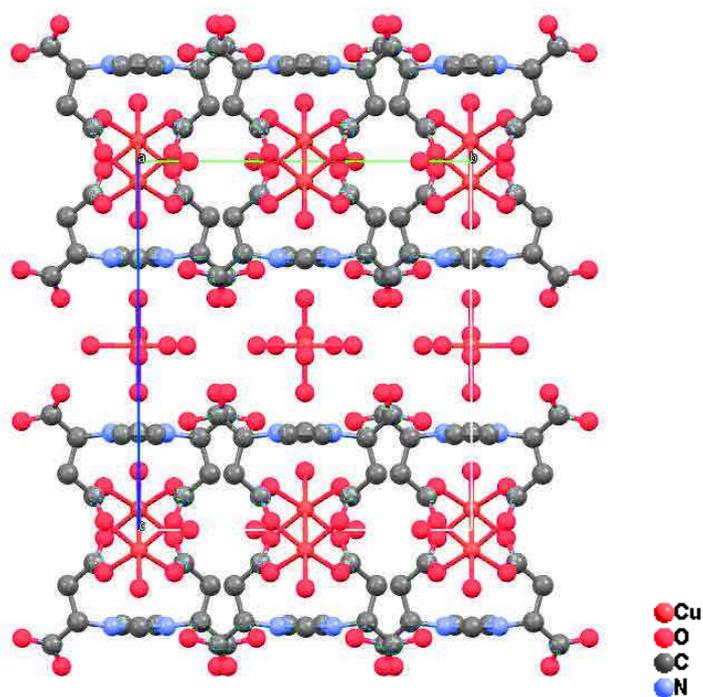


Figure 29 : empilement suivant l'axe a du réseau $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.2. Caractérisation du réseau à base d'ion Cu^{2+} et de ligand H_3L_3

IV.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La comparaison du diffractogramme de poudre simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal et du diffractogramme expérimental est représentée sur la figure 30.

On peut voir que les pics expérimentaux concordent bien avec les pics simulés (le léger décalage observé pouvant être attribué à un décalage de zéro). Aucun pic supplémentaire n'est observé, confirmant ainsi qu'aucune impureté cristalline n'est présente dans l'échantillon.

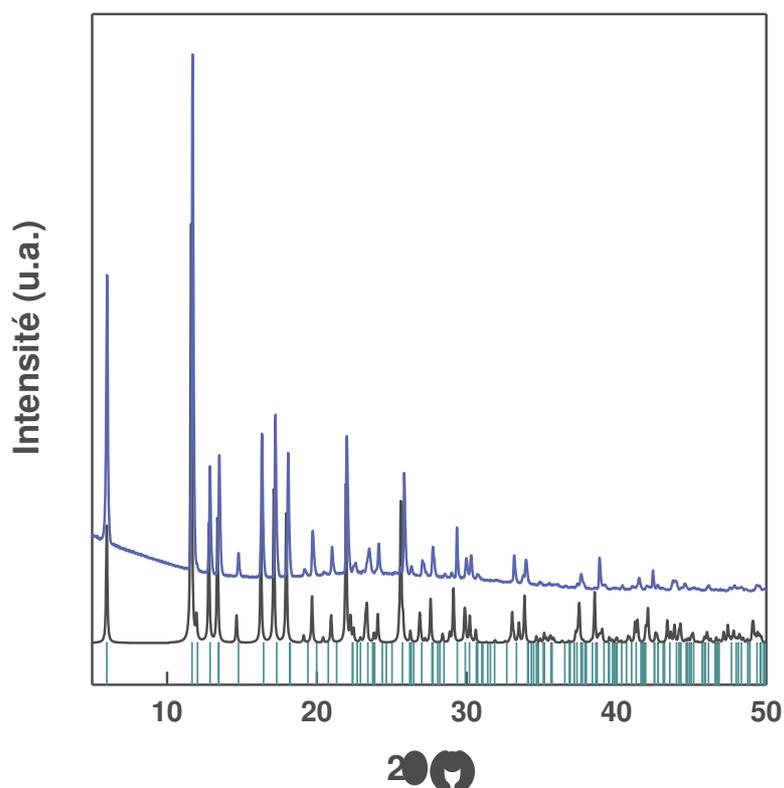


Figure 30 : diffractogrammes de poudre expérimental (bleu) et simulé (noir) et position des raies hkl (vert) du composé $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure 31 présente les spectres FTIR du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ et du ligand $\text{H}_3\text{L3}$.

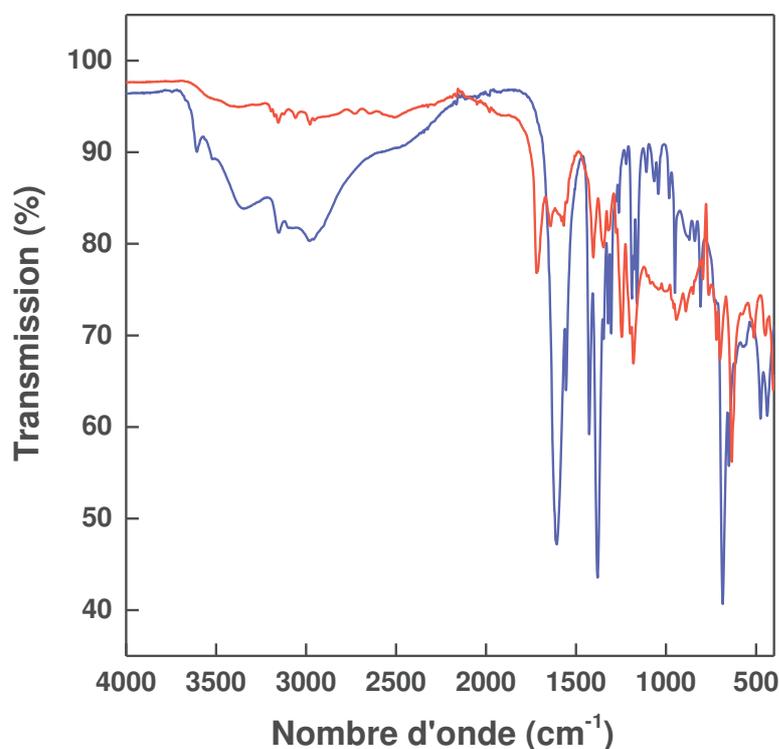


Figure 31 : spectres FTIR du ligand $\text{H}_3\text{L3}$ (rouge) et du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ (bleu).

Dans la région 4000 cm^{-1} – 2500 cm^{-1} , on distingue une bande large due à la présence de molécules d'eau. On distingue des bandes à 3607 cm^{-1} et 3330 cm^{-1} qui suggèrent que ces molécules d'eau sont liées (figure 31). On retrouve également les bandes de vibration à 3151 , 3097 et 2979 cm^{-1} qui sont caractéristiques des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques du ligand L3. Dans la région 2000 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} on observe trois bandes intenses correspondant aux bandes de vibration antisymétrique à 1609 cm^{-1} et symétriques à 1427 et 1380 cm^{-1} des fonctions carboxylate du ligand L3. La présence d'une seule bande de vibration antisymétrique confirme que les fonctions carboxylate du ligand L3 sont toutes sous leur forme carboxylate.

Les deux valeurs de $\Delta\nu$ de 182 cm^{-1} et 229 cm^{-1} correspondent bien aux modes de coordination bidentate pontant et libre en interaction hydrogène avec des molécules d'eau, respectivement.

IV.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge

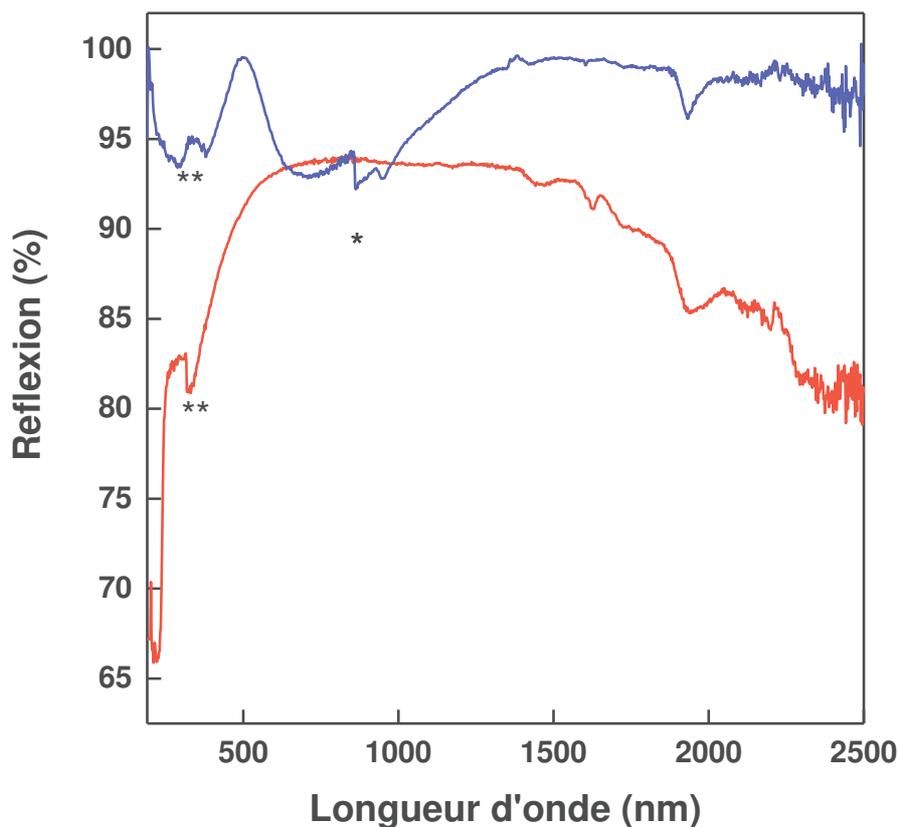


Figure 32 : spectres UV-visible du ligand H₃L3 (rouge) et du composé [Cu₂(L3)₂(H₂O)₂][Cu(H₂O)₆].4H₂O (bleu). * : changements de détecteur et ** : changement de lampe.

Les spectres UV-Visible du ligand H₃L3 (en rouge sur la figure 32) et du réseau [Cu₂(L3)₂(H₂O)₂][Cu(H₂O)₆].4H₂O (en bleu sur la figure 32) possèdent une bande commune située à 220 nm pour le ligand et à 240 nm pour le réseau correspondant aux transitions π - π^* intraligand du cycle imidazolium.

Pour le composé [Cu₂(L3)₂(H₂O)₂][Cu(H₂O)₆].4H₂O, une bande très large est observée avec un maximum à 700 nm caractéristique de cations Cu²⁺ en environnement octaédrique.

IV.2.2.4. Analyses thermiques

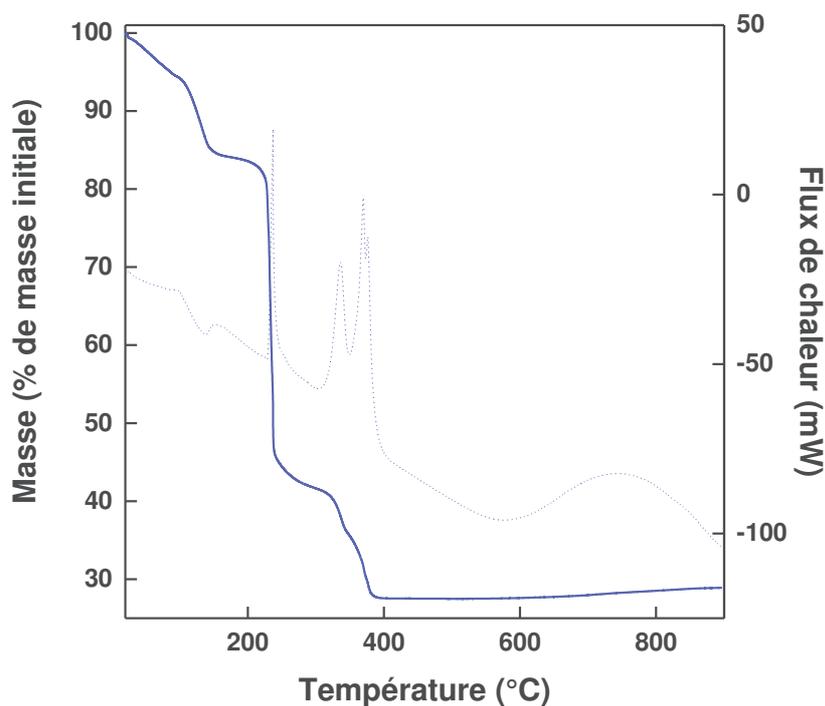


Figure 33 : courbes ATD (traits en pointillé) et ATG (ligne continue) du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse par ATG (figure 33) montre une première perte de masse endothermique entre 20°C et 190°C correspondant au départ de dix molécules d'eau (calc : 17,88 %, obs : 16,50 %). Les pertes de masse suivantes entre 190°C et 400°C sont exothermiques et correspondent à la perte des deux molécules d'eau restantes et à la décomposition du ligand L3 ainsi qu'à la formation de l'oxyde CuO (calc : 71,10 %, obs : 65,50 %).

IV.2.2.5. Analyses élémentaires

Le tableau 13 reporte les pourcentages théoriques et expérimentaux de carbone, azote et hydrogène pour le composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 13 : analyses élémentaires du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$.

Composé/ déterminée par analyse chimique	Formule	%C		%H		%N	
		théorique	observé	théorique	observé	théorique	observé
$[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$		26,86	27,13	4,07	3,97	5,69	5,54
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].3\text{H}_2\text{O}$							

De même que pour les composés à base de cuivre et de ligand HL2, les analyses élémentaires du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ sont en accord avec les pourcentages théoriques si l'on considère que le composé perd une molécule d'eau.

IV.2.2.6. Microscopie électronique à balayage

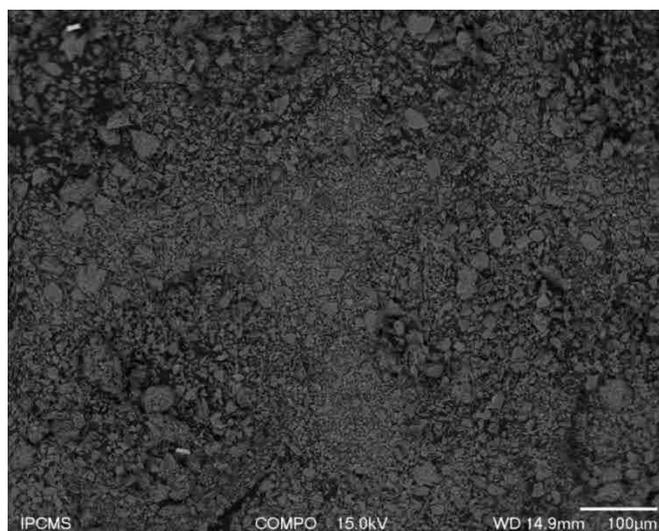


Figure 34 : cliché en composition du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse EDX (figure 34) montre une uniformité de ton ce qui indique que le composé est bien homogène

IV.2.3. Etudes des propriétés magnétiques du composé $\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$

Le comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ est représenté sur la figure 35.

Le comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ est très similaire à celui du composé $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$.

Le produit χT décroît de $0,72 \text{ emu.k.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à atteindre une valeur de $0,02 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. La valeur du produit χT à 300 K est plus faible que celle attendue pour trois ions Cu^{2+} isolés ($1,125 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, $g = 2$). La forte décroissance du produit χT lors du refroidissement indique la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions cuivre dans les dimères.¹³

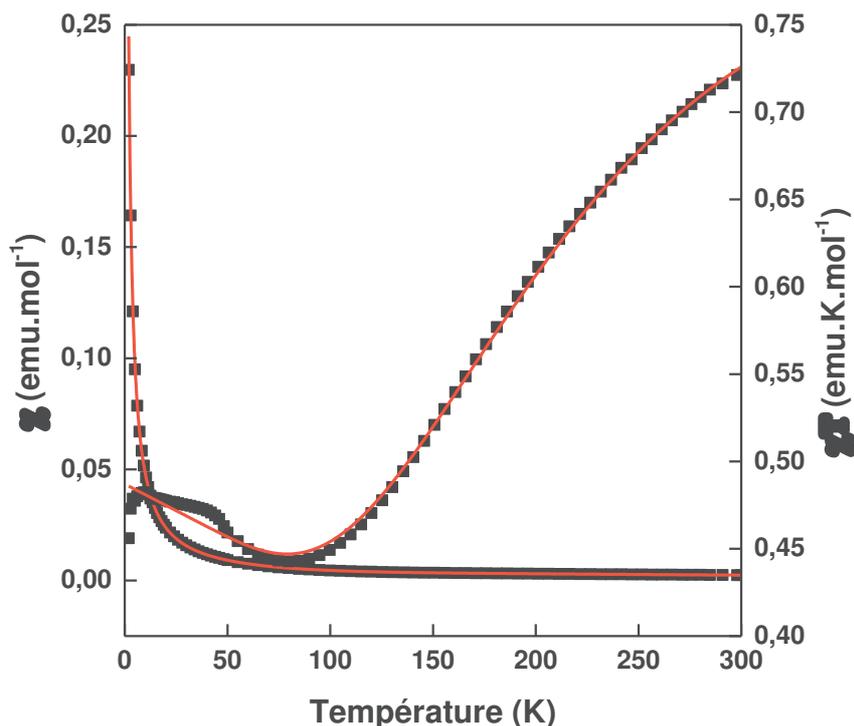


Figure 35 : comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ (noir) et ajustement de ces données (rouge).

L'évaluation des paramètres de couplage d'échange a été réalisé selon la formule utilisée précédemment $\chi = \chi_{\text{dim}} + \chi_{\text{mono}}$.

Avec χ_{dim} la contribution des dimères de cuivre (l'expression de Bleaney et Bowers) et χ_{mono} la contribution du monomère de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Les formules analytiques suivantes ont été utilisées

$$\chi_{\text{dim}} = \frac{2 * N * g^2 * \beta^2}{kT [3 + \exp(-\frac{J}{kT})]} \text{ Et } \chi_{\text{mono}} = \frac{N g'^2 \beta^2}{4kT}$$

N, g, β , k et J ont la même signification que précédemment et g' est le facteur de Landé associé au monomère de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$. L'ajustement des courbes de susceptibilité est excellent (en rouge sur la figure 35) et les valeurs des paramètres affinés sont $J = -328,2(2) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,10(1)$ et $g' = 2,26(1)$. La valeur de J est similaire à celle déterminée pour les composés $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{NO}_3)].1,5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuCl}_4].\text{H}_2\text{O}$ et indique la présence d'un fort couplage antiferromagnétique entre les ions cuivre, comme rencontré dans les composés à entités dimère de cuivre tel que l'acétate de cuivre.^{15,17}

Conclusions

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation de plusieurs composés à base de cations métalliques Ni^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} et de ligand HL2 et H_3L_3 sont présentées. Pour chacun de ces ligands, les paramètres de synthèse solvant et anion du sel métallique ont été étudiés. Pour le ligand HL2, l'anion du sel métallique joue un rôle capital dans la formation du réseau final. Le cas des sels de cuivre (II) en est la parfaite illustration puisque les trois sels (nitrate, acétate et chlorure) ont permis d'obtenir quatre nouvelles phases. Les structures de deux d'entre elles ont pu être résolues par DRX sur monocristal. Le solvant a un effet sur la cristallinité des composés obtenus. Dans le cas du réseau obtenu par réaction entre le nitrate de cuivre (II) et le ligand HL2, l'augmentation de la longueur de chaîne carbonée de l'alcool utilisé est synonyme d'une augmentation de la taille des cristaux. Néanmoins, dans certains cas l'utilisation d'un alcool trop lourd rend difficile la solubilisation des réactifs et ne permet pas que le réseau se forme. Dans ce cas-là, une recristallisation du ligand et du précurseur métallique est observée.

Pour les synthèses effectuées avec le ligand H_3L_3 , le solvant et donc la solubilité du ligand dans celui-ci est un paramètre encore plus important. En effet, malgré les essais de plusieurs conditions de réaction, un seul nouveau composé a pu être obtenu.

Un composé ne peut prétendre avoir des propriétés de ferroélectricité s'il ne remplit pas au moins une condition sur la symétrie dans laquelle il cristallise. Ce composé doit nécessairement cristalliser dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Pour remplir cette condition, plusieurs stratégies sont possibles parmi lesquelles on trouve l'utilisation d'un ligand chiral pour apporter la non centrosymétrie au réseau final. L'utilisation du ligand HL2 qui possède deux centres de chiralité a permis de former plusieurs nouveaux composés. Parmi ceux-ci, les structures de cinq d'entre eux ont été résolues par DRX sur monocristal. La résolution structurale a permis de mettre en évidence que le groupe d'espace de ces structures était bien non centrosymétrique confirmant alors que cette stratégie est efficace. Cependant la dimensionalité du réseau d'interactions magnétiques de ces composés est limitée par leur structure. En effet, il s'agit soit d'ions isolés, soit de dimères isolés. Pour essayer de favoriser les interactions entre cations métalliques, le ligand H_3L_3 a été utilisé. La présence de quatre fonctions d'accroche laissait envisager une augmentation du nombre d'interactions entre cations métalliques tout en conservant la non centrosymétrie. Malheureusement le seul composé obtenu est constitué de dimères et de monomères de cuivre isolés et il cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique. Il reste cependant plusieurs paramètres de

synthèse à faire varier (pH, température) qui devraient permettre de parvenir à la formation d'un réseau cristallisant dans un groupe d'espace non centrosymétrique et dont les cations métalliques ne seraient pas isolés les uns des autres.

Références :

- (1) Babu, C. N.; Sathyanarayana, A.; Mobin, S. M.; Prabusankar, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 222.
- (2) Wang, X.-W.; Han, L.; Cai, T.-J.; Zheng, Y.-Q.; Chen, J.-Z.; Deng, Q. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1027.
- (3) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 3432.
- (4) Carson, C. G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2338.
- (5) Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Inoue, K.; Takahashi, K.; Kobayashi, H.; Vilminot, S.; Kurmoo, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5949.
- (6) Thiel, K.; Klamroth, T.; Strauch, P.; Taubert, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13537.
- (7) De Vreese, P.; Brooks, N. R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Matthijs, E.; Binnemans, K.; Van Deun, R. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4972.
- (8) Wang, Z.; Willett, R. D.; Molnar, S.; Brewer, K. J. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 581.
- (9) Polyakov, A. O.; Arkenbout, A. H.; Baas, J.; Blake, G. R.; Meetsma, A.; Caretta, A.; van Loosdrecht, P. H. M.; Palstra, T. T. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 133.
- (10) Chavan, S.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. *J. Catal.* **2000**, *192*, 286.
- (11) Kyuzou, M.; Mori, W.; Tanaka, J. *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, *363*, 930.
- (12) Yi, H.-B.; Xia, F.-F.; Zhou, Q.; Zeng, D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4416.
- (13) Wang, P.; Luo, L.; Fan, J.; Lv, G.-C.; Song, Y.; Sun, W.-Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *175*, 116.
- (14) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.* **1952**, *214*, 451.
- (15) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**.
- (16) Pogozhev, D.; Baudron, S. A.; Rogez, G.; Hosseini, M. W. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1329.
- (17) Guedel, H. U.; Stebler, A.; Furrer, A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1021.

V. Synthèse de réseaux de coordination à base des ligands H_2L1Cl , HL2, H_3L3 et de lanthanides

Les chapitres 3 et 4 ont porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux réseaux hybrides à base de sels de métaux de transition et des différents ligands imidazolium que nous avons synthétisé. Les propriétés physiques, notamment magnétiques, ont été présentées et mises en relation avec les structures correspondantes. Ces propriétés magnétiques sont caractéristiques de réseaux de basse dimensionnalité ou d'ions isolés.

Pour changer la dimensionnalité des nœuds de coordination, nous avons décidé de modifier la nature de la partie inorganique et de remplacer les métaux de transition par des ions lanthanides. Les ions lanthanides possèdent un nombre de coordination généralement plus élevé que celui des métaux de transition (entre 4 et 12) ce qui peut faciliter l'augmentation de la dimensionnalité des réseaux hybrides. De plus, les propriétés intrinsèques des ions lanthanides en font des candidats intéressants pour l'obtention de matériaux hybrides fonctionnels. Leurs propriétés de luminescence associées aux transitions f-f donnent des bandes fines sur les spectres d'émission/excitation et caractéristiques pour chaque ion lanthanide.^{1,2} L'euporium et le terbium, par exemple, possèdent une bande d'émission dans le visible, ce qui en fait des éléments étudiés pour l'imagerie.³ Enfin, les propriétés magnétiques des ions lanthanides dues en partie à l'anisotropie des éléments⁴ fait que beaucoup de composés à base d'ions lanthanides, en particulier de dysprosium, montrent des comportements de type aimants moléculaires, chaînes aimants...⁵⁻⁸

Ce chapitre montre les résultats obtenus à partir de nitrate de lanthanide (néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium et ytterbium) avec des précurseurs H_2L1Cl , HL2 et H_3L3 . Les structures des composés obtenus, les caractérisations par spectroscopie ainsi que les études des propriétés de luminescence et magnétiques seront présentées.

V.1. Synthèse de réseaux de coordination à base de lanthanide et de H_2L1Cl .

V.1.1. Avec les sels de gadolinium, europium, dysprosium, terbium, holmium et ytterbium

Pour l'ensemble de ces sels, plusieurs conditions de réaction portant principalement sur la nature du solvant (DMF, éthanol, eau/éthanol) ont été testées mais seule l'utilisation d'un

mélange eau/éthanol (50/50 en volume) avec ajout d'acide oxalique parmi les réactifs a permis d'obtenir des composés cristallins. En effet, malgré l'observation de la formation *in situ* de ligand oxalate (ox) lors de l'utilisation de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) en chauffant à 120°C pendant 72h, il n'a pas été possible de reproduire ceci dans le cas des ions lanthanides. L'ajout d'acide oxalique en tant que réactif a donc été nécessaire pour obtenir des cristaux de bonne qualité pour lesquels les structures ont pu être résolues par DRX sur monocristal.

L'influence de la forme du ligand a également été étudiée puisque l'ensemble de ces synthèses a été réalisé, dans les mêmes conditions, en présence du ligand imidazolium sous sa forme chlorée ($\text{H}_2\text{L1Cl}$) ou sous sa forme zwitterionique (HL1). Or, il s'avère que la forme du ligand a peu d'influence dans ce cas puisque le même composé est obtenu quel que soit la forme du ligand.

Tous les composés obtenus à partir des sels de gadolinium, europium, dysprosium, terbium, holmium et ytterbium sont isostructuraux. Par conséquent, seule la structure à base de gadolinium sera détaillée dans ce chapitre.

Les données cristallographiques relatives à l'ensemble des composés sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : données cristallographiques des composés [Ln(L1)(ox)(H₂O)] avec Ln = Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺.

Composé	[Gd(L1)(ox)(H ₂ O)]	[Eu(L1)(ox)(H ₂ O)]	[Dy(L1)(ox)(H ₂ O)]	[Tb(L1)(ox)(H ₂ O)]	[Ho(L1)(ox)(H ₂ O)]	[Yb(L1)(ox)(H ₂ O)]
formule	C ₉ H ₉ N ₂ O ₉ Gd ₁	C ₉ H ₇ N ₂ O ₉ Eu ₁	C ₉ H ₉ N ₂ O ₉ Dy ₁	C ₉ H ₉ N ₂ O ₉ Tb ₁	C ₉ H ₇ N ₂ O ₉ Ho ₁	C ₉ H ₇ N ₂ O ₉ Yb ₁
Taille du cristal (mm ³)	0,120*0,091*0,080	0,360*0,316*0,064	0,174*0,090*0,072	0,197*0,100*0,092	0,102*0,098*0,062	0,172*0,089*0,071
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	446,43	439,13	451,68	448,10	452,10	460,21
Température (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>a</i>					
Dimension de la maille						
<i>a</i> (Å)	9,224(4)	9,212(3)	9,191(4)	9,246(3)	9,228(10)	9,193(2)
<i>b</i> (Å)	13,226(4)	13,228(4)	13,188(4)	13,219(9)	13,185(4)	13,097(3)
<i>c</i> (Å)	10,950(2)	10,9890(17)	10,846(6)	10,904(3)	10,862(8)	10,721(6)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	111,48(2)	111,492(18)	111,63(5)	111,63(2)	111,950(5)	112,19(3)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1243,1(7)	1246,0(6)	1222,1(10)	1222,1(10)	1225,8(17)	1195,2(8)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g.cm ⁻³)	2,385	2,341	2,455	2,403	2,450	2,557
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	5,366	5,044	6,167	5,491	6,237	7,878
F (0 0 0)	852	434	860	856	856	868
Raies indexées	- 11 < h < 11, - 15 < k < 17, - 8 < l < 14	- 11 < h < 11, - 17 < k < 14, - 14 < l < 14	- 11 < h < 11, - 16 < k < 17, - 14 < l < 14	- 10 < h < 12, - 17 < k < 16, - 14 < l < 10	- 11 < h < 11, - 17 < k < 13 - 13 < l < 14	- 11 < h < 11, - 15 < k < 17, - 9 < l < 13

Réflexions collectées	6602	11538	13140	14582	13992	7321
Réflexions indépendantes (Rint)	2825 (0,0376)	2854 (0,1216)	2802 (0,0696)	2840 (0,1027)	2814 (0,1074)	2735 (0,1108)
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	2306	2250	2288	2255	2042	1936
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés					
Indices R finaux [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0267, wR2 = 0,0456	R1 = 0,0365, wR2 = 0,0724	R1 = 0,0336, wR2 = 0,0570	R1 = 0,0426, wR2 = 0,0764	R1 = 0,0500, wR2 = 0,0775	R1 = 0,0520, wR2 = 0,1130
Indices R finaux [<i>all data</i>]	R1 = 0,0429, wR2 = 0,0499	R1 = 0,0585, wR2 = 0,0806	R1 = 0,0517, wR2 = 0,0621	R1 = 0,0626, wR2 = 0,0844	R1 = 0,0859, wR2 = 0,0865	R1 = 0,0918, wR2 = 0,1335
S	1,085	1,071	1,123	1,095	1,134	1,022
(Dr) _{max, min} [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,683, -0,688	1,290, -1,357	0,742, -1,382	1,872, -1,843	1,157, -1,041	2,747, -2,665

L'ensemble des composés cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/a$.

L'unité asymétrique (figure 1) des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ est constituée de l'ion lanthanide au degré d'oxydation +3, d'une molécule d'eau coordonnée, d'un ligand imidazolium L1 et de deux demi ligands oxalate.

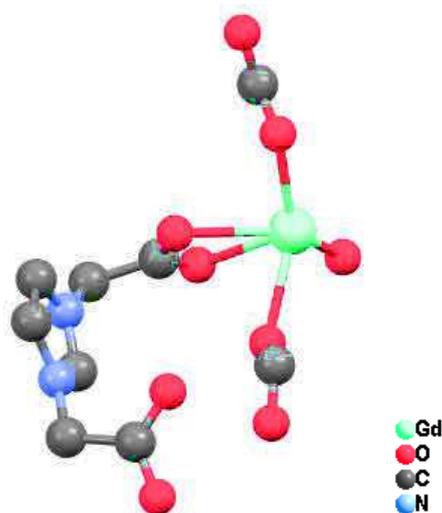


Figure 1 : unité asymétrique des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (ici $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$).

L'ion lanthanide est entouré par neuf oxygènes (prisme trigonal tricappé) dont quatre proviennent des fonctions carboxylate de deux ligands imidazolium différents, quatre autres proviennent de deux ligands oxalate différents et le dernier de la molécule d'eau. Les deux ligands imidazolium coordinent deux lanthanides par l'intermédiaire de ses deux fonctions carboxylate dans un mode bidentate chélate (figure 2). Ces ions lanthanide sont également coordonnés par les ligands oxalate dans un mode de coordination bis-bidentate pontant ce qui mène à la formation de chaînes unidimensionnelles d'oxalate de lanthanide, le ligand imidazolium L1 se trouvant de part et d'autre de cette chaîne (figure 2).

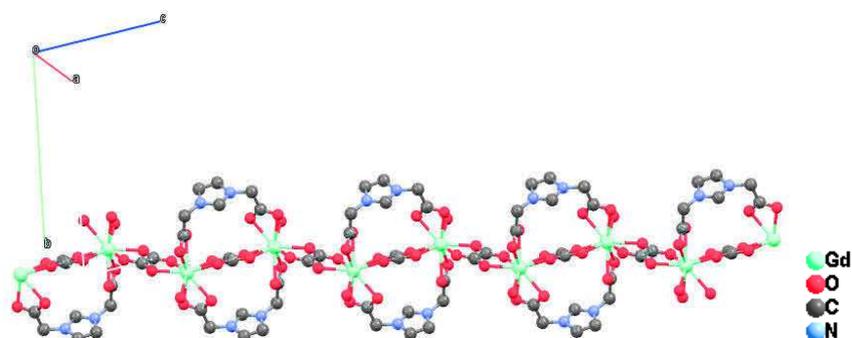


Figure 2 : représentation d'une chaîne d'oxalate de Ln constituant les réseaux $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (ici $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$).

On a ainsi la formation d'un réseau hybride unidimensionnel constitué de chaînes d'oxalate de Ln dont l'ensemble est maintenu par des liaisons hydrogènes présentes entre les oxygènes des fonctions carboxylate d'une première chaîne et les molécules d'eau coordonnées d'une seconde chaîne (figure 3).

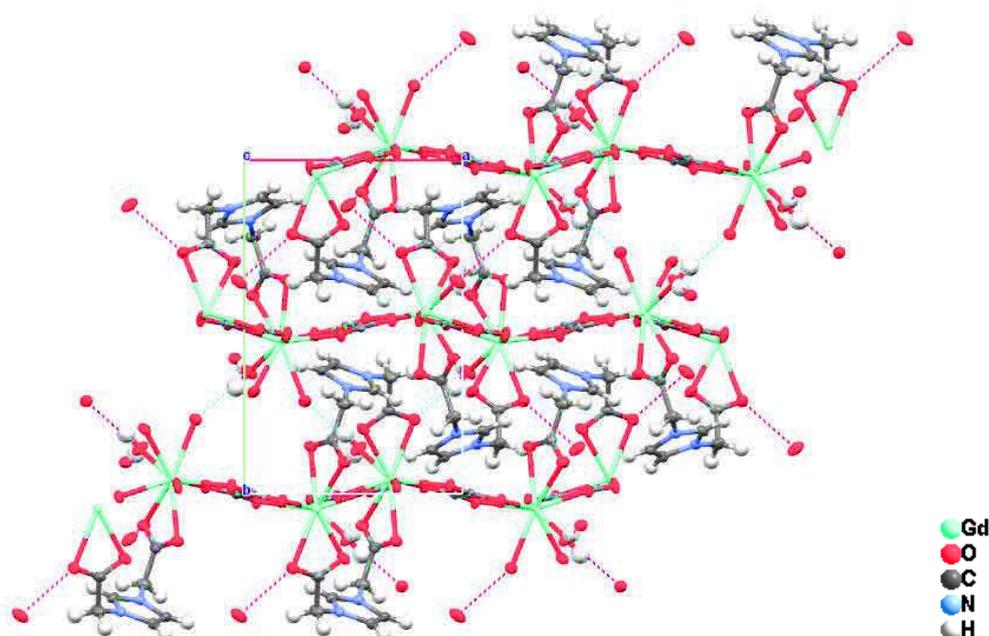


Figure 3 : représentation des liaisons hydrogènes (trait en pointillés bleus et rouges) dans le réseau [Ln(L1)(ox)(H₂O)] (ici Ln = Gd³⁺).

Les distances Ln-O minimales et maximales sont reportées dans le tableau 2. Ces distances sont similaires à celles d'autres composés reportés dans la littérature.^{9,10} De plus, ces distances sont fonction de l'ion lanthanide considéré et varient linéairement avec le rayon atomique. Lorsque le rayon ionique diminue (Eu → Yb) la distance Ln-O diminue.

Tableau 2 : distance Ln-O minimale et maximale pour chaque composé de la série [Ln(ox)(L1)(H₂O)].

Ion lanthanide	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb
Rayon ionique (pm)	95	94	92	91	90	87
Distance C-O minimale (Å)	2,388(4)	2,384(4)	2,367(4)	2,350(4)	2,345(5)	2,299(7)
Distance C-O maximale (Å)	2,555(4)	2,551(3)	2,547(6)	2,527(4)	2,523(6)	2,520(9)

V.1.2. Cas particuliers du samarium et du néodyme

L'utilisation du nitrate de gadolinium, d'euprimum, de terbium, de dysprosium, d'holmium et d'ytterbium a conduit à l'obtention d'une série de composés isostructuraux. L'utilisation de nitrate de samarium ou de néodyme donne un résultat différent, cet effet étant particulièrement marqué avec l'utilisation du nitrate de néodyme.

Ainsi lors de l'emploi du nitrate de samarium la forme du ligand (H_2L1Cl ou $HL1$) n'a pas d'influence sur le résultat de la synthèse puisque la même structure est obtenue quel que soit la forme du ligand. En revanche, dans le cas du nitrate de néodyme la forme du ligand a une importance puisque qu'elle conduit à deux structures différentes. De plus, dans le cas du nitrate de néodyme, l'absence d'acide oxalique au départ permet d'obtenir une troisième structure ce qui n'était pas le cas avec les autres lanthanides pour lesquels l'absence d'acide oxalique a conduit à des gels amorphes.

Le schéma 1 résume les résultats obtenus avec les sels de nitrate de néodyme et de samarium en fonction des conditions de synthèse appliquées. L'emploi du nitrate de samarium donne un seul nouveau composé alors que l'utilisation du nitrate de néodyme permet d'obtenir trois nouveaux composés. La synthèse entre le nitrate de néodyme et H_2L1Cl en absence d'acide oxalique mène à une structure identique aux synthèses entre le nitrate de samarium et H_2L1Cl en présence d'acide oxalique.

Toutes les structures ont pu être résolues par DRX sur monocristal et les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 3.

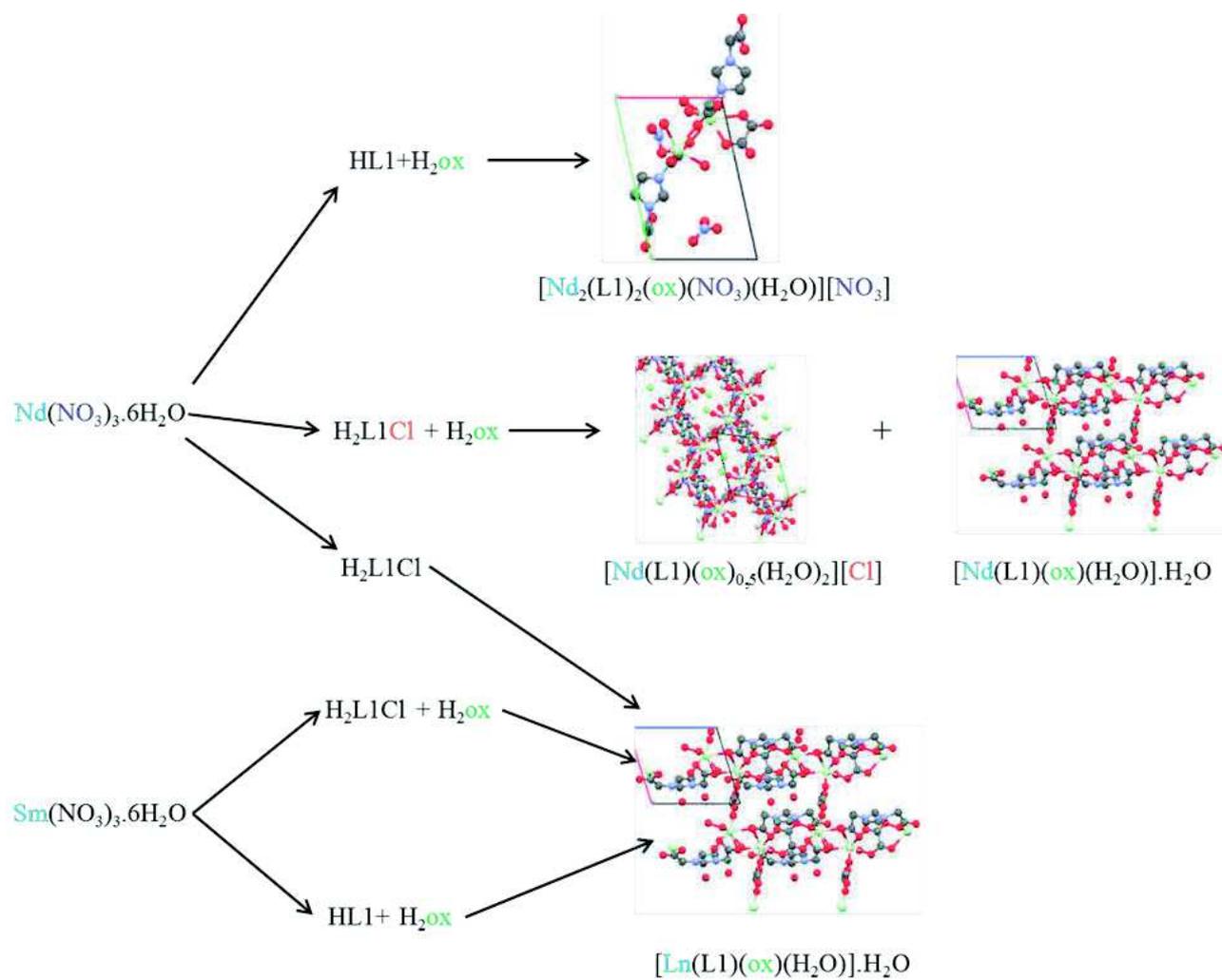


Schéma 1 : composés obtenus en fonction de la forme du ligand utilisée et de la présence ou non d'acide oxalique parmi les réactifs pour les sels de nitrate de néodyme et de samarium.

Tableau 3 : données cristallographiques des structures à base de samarium et néodyme.

Composé	[Sm(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O	[Nd(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O	[Nd ₂ (L1) ₂ (ox)(NO ₃)(H ₂ O) ₃][NO ₃]	[Nd(L1)(ox) _{0,5} (H ₂ O)][Cl]
formule	C ₉ H ₇ N ₂ O ₁₀ Sm ₁	C ₉ H ₇ N ₂ O ₁₀ Nd ₁	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂₁ Nd ₂	C ₈ H ₇ N ₂ O ₈ Cl ₁ Nd ₁
Taille du cristal (mm ³)	0,156*0,108*0,094	0,131*0,056*0,052	0,084*0,048*0,047	0,132*0,082*0,054
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	453,52	447,41	914,81	451,68
Température (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Dimension de la maille				
<i>a</i> (Å)	7,9948(9)	8,010(3)	8,076(3)	7,9870(10)
<i>b</i> (Å)	9,2408(15)	9,203(3)	12,545(4)	8,534(3)
<i>c</i> (Å)	9,434(2)	9,5230(19)	15,713(3)	11,259(3)
α (°)	80,411(13)	79,91(2)	71,896(18)	71,961(17)
β (°)	71,829(11)	72,043(16)	82,14(2)	84,27(2)
γ (°)	89,793(10)	89,27(2)	75,62(3)	68,045(18)
<i>V</i> (Å ³)	652,1(2)	656,8(3)	1462,7(8)	676,7(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	2,310	2,262	2,077	2,154
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	4,345	3,981	3,585	4,040
F (0 0 0)	434	430	880	420
Raies indexées	- 9 < h < 10 - 11 < k < 12 - 12 < l < 11	- 10 < h < 6 - 11 < k < 11 - 12 < l < 11	- 7 < h < 10 - 13 < k < 16 - 17 < l < 20	- 10 < h < 10 - 11 < k < 9 - 14 < l < 14
Réflexions collectées	6075	6785	15481	6346
Réflexions indépendante (Rint)	2983 (0,0382)	3005 (0,0518)	6677 (0,0840)	3091 (0,1740)
Réflexion observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2662	2725	3882	2334
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés	Méthode des moindres carrés	Méthode des moindres carrés	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0297, wR2 = 0,0632	R1 = 0,0289, wR2 = 0,0667	R1 = 0,0699, wR2 = 0,1366	R1 = 0,0802, wR2 = 0,1828
Indices R finaux [toutes les données]	R1 = 0,0387, wR2 = 0,0674	R1 = 0,0352, wR2 = 0,0697	R1 = 0,1517, wR2 = 0,1665	R1 = 0,1134, wR2 = 0,2089
S	1,087	1,074	1,051	1,076
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,436, -1,546	0,985, -1,643	4,237, -1,229	2,860, -3,995

Les composés $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux. Leur unité asymétrique est constituée d'un ion lanthanide au degré d'oxydation +3, d'un ligand L1, de deux demi ligands oxalate et d'une molécule d'eau coordonnée et d'une seconde molécule d'eau non coordonnée désordonnée ayant deux positions avec des taux d'occupation de 0,54 et 0,46 (figure 4).

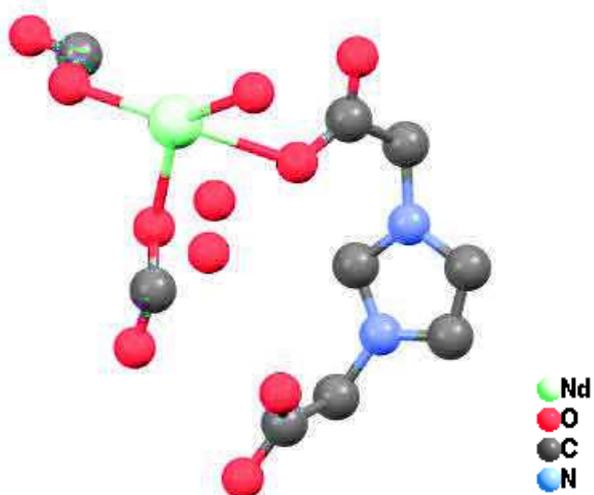


Figure 4 : unité asymétrique des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ ou Sm^{3+}).

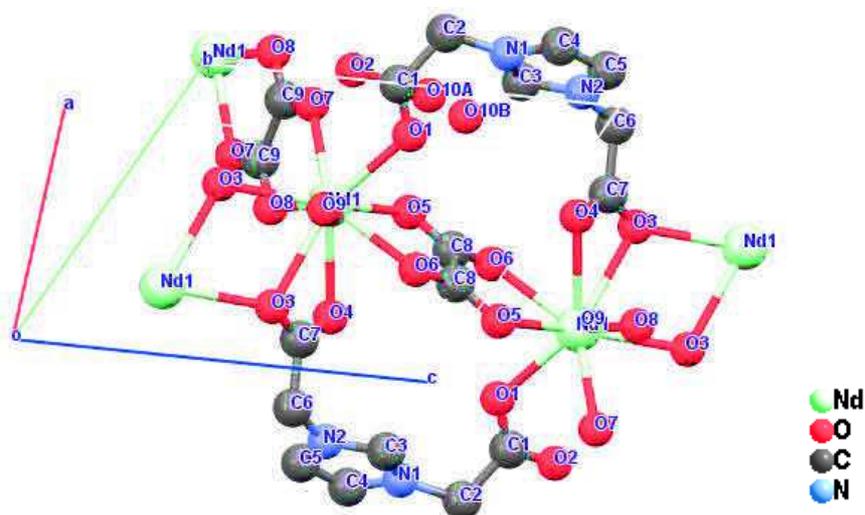


Figure 5 : vue des modes de coordination des ligands L1 et oxalate dans les structures $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ ou Sm^{3+}).

Dans ces réseaux l'ion lanthanide est entouré par neuf oxygènes provenant de deux ligands oxalate, soit quatre oxygènes, et des fonctions carboxylate de trois ligands imidazolium L1 différents, comptant pour quatre oxygènes également, et d'une molécule d'eau. Les deux fonctions carboxylate du ligand imidazolium L1 ont chacune un mode de coordination

différent (figure 5). L'une de ces fonctions carboxylate ne coordine qu'un seul ion lanthanide dans un mode de coordination monodentate (O1) et la seconde fonction carboxylate coordine deux ions lanthanides dans un mode de coordination bidentate chélate par O3 et O4 et pontant par l'oxygène O3 (figure 5) soit un mode de coordination $\mu_2\text{O3}$; $\kappa^2\text{O3O4}$. La coordination du ligand L1 mène à la formation de dimères de lanthanide (cercle vert sur la figure 6).

Ces dimères sont reliés entre eux par l'intermédiaire des ligands oxalate qui coordinent deux ions lanthanides issus de deux dimères distincts, dans un mode bis-bidentate pontant (cercles bleus sur la figure 6). On a ainsi des chaînes d'oxalate de dimère d'ions lanthanides qui sont associées aux autres grâce à d'autres ligands oxalate qui coordinent aussi deux lanthanides issus de deux dimères distincts, eux même provenant de deux chaînes différentes (cercles violets sur la figure 6 et figure 7a). Les réseaux $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont donc constitués de plan de dimère de lanthanide. On retrouve entre les différentes chaînes d'un plan les molécules d'eau non coordonnées (figure 7b).

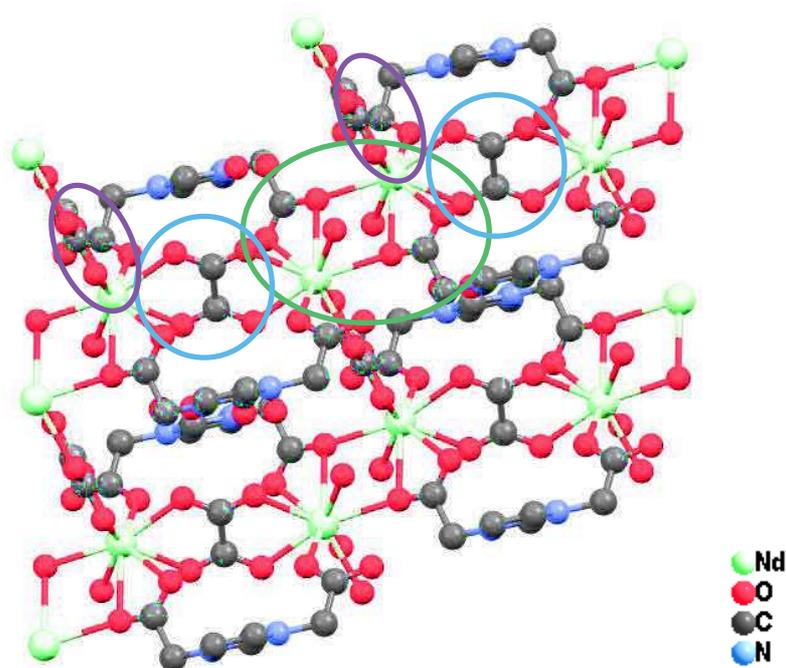


Figure 6 : vue des dimères de lanthanide constituant les réseaux $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ ou Sm^{3+}).

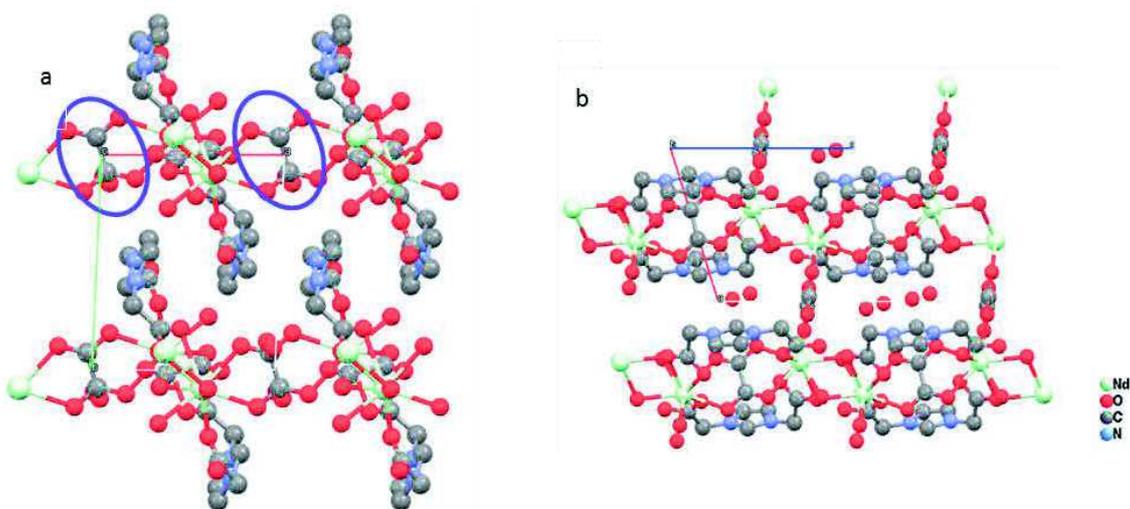


Figure 7 : (a) vue du réseau $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ suivant l'axe c, (b) vue du réseau $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ suivant l'axe b.

Le composé $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu sans ajout d'acide oxalique parmi les réactifs. La formation du ligand oxalate, mise en évidence lors de l'étude du composé par DRX sur monocristal, montre qu'une fois encore la génération *in situ* de ligand permet d'obtenir de nouveaux composés. En effet, un nombre important de structures à base d'ions Nd^{3+} et plus généralement à base d'ions lanthanides (Er^{3+} , Pr^{3+} , La^{3+} et Nd^{3+}) et de ligand L1 ont déjà été décrites mais aucune ne montre la formation *in-situ* d'oxalate.¹¹

Cependant le mécanisme de formation de l'oxalate n'a pas été étudié dans ce cas-là et il est donc difficile d'émettre une hypothèse de mécanisme sur la seule base de ce résultat.

La structure $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}]$ a été obtenue par réaction entre le nitrate de néodyme, le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ et l'acide oxalique. Cette synthèse donne un produit biphasique constitué de cristaux de $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ et de cristaux d'une deuxième phase. Le choix du cristal ayant permis de résoudre la structure n°2 a été fait « au hasard » puisque les deux phases forment des cristaux incolores de morphologie similaire.

L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'un ion Nd^{3+} , d'un ligand L1, d'un anion chlorure, d'un demi ligand oxalate et de deux molécules d'eau (figure 8).

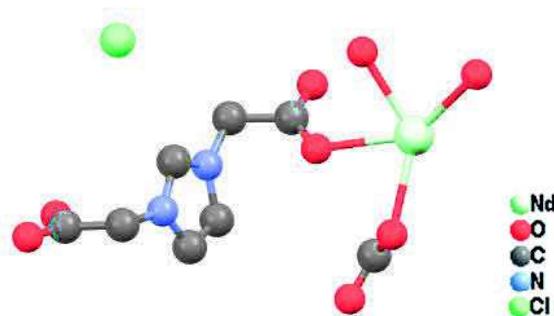


Figure 8 : unité asymétrique du composé $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}]$.

Dans ce réseau le cation Nd^{3+} est entouré par neuf oxygènes provenant des fonctions carboxylate de trois ligands L1 différents soit cinq oxygènes et du ligand oxalate soit deux oxygènes et des deux molécules d'eau coordonnées.

Les deux fonctions carboxylate du ligand L1 coordinent chacune deux ions Nd^{3+} , l'une dans un mode bidentate pontant (cercles verts figure 9) et la seconde possède un mode de coordination noté $\mu_2\text{O} ; \kappa^2 \text{OO}'$ (cercles violets figure 9). Pour cette fonction carboxylate un seul oxygène sert à « ponter » les deux néodymes et le second oxygène de la fonction carboxylate est coordonné à un seul néodyme. Ce mode de coordination donne alors des unités dimériques. La fonction carboxylate du ligand L1 qui coordine dans un mode bidentate pontant permet de relier les unités dimériques entre elles.

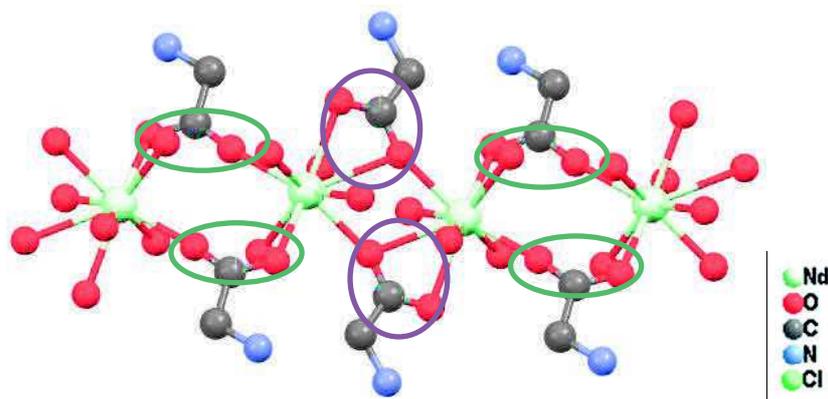


Figure 9 : vue simplifiée de la structure du composé $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}]$ montrant l'alternance des modes de coordination des fonctions carboxylate du ligand L1.

On a donc une succession de dimères de néodyme qui forment une chaîne qui est liée aux autres par les ligands oxalate. Les plans contenant ces chaînes sont parallèles au plan $a\text{Ob}$ et sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire des ligands L1 (figure 10) donnant alors un réseau tridimensionnel.

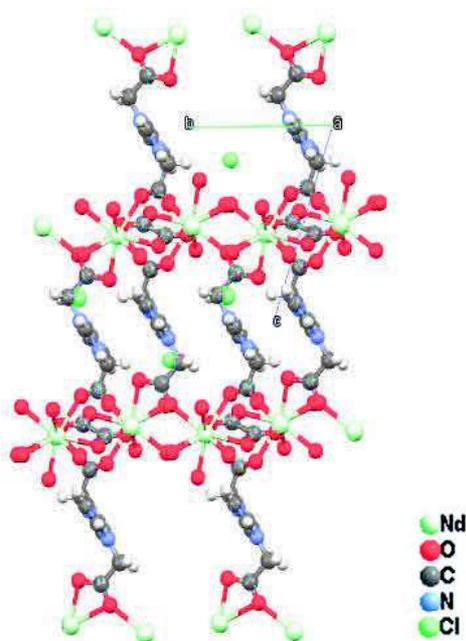


Figure 10 : vue du réseau $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}]$ suivant l'axe a.

L'anion chlorure est quant à lui inséré dans les pores du réseau et est maintenu stable grâce aux liaisons hydrogènes faites avec les molécules d'eau coordonnées (figure 11).

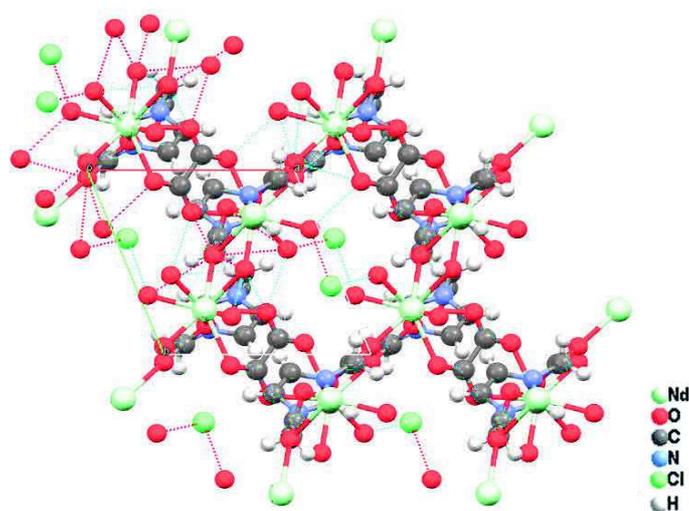


Figure 11 : vue de la structure de $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}]$ selon l'axe c et représentation des liaisons hydrogènes (traits en pointillés).

La structure du composé $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{NO}_3]$ issue de la synthèse entre le nitrate de néodyme, l'acide oxalique et le ligand HL1 est différente des deux précédents.

L'unité asymétrique est constituée de deux cations Nd^{3+} , d'un ligand oxalate, de deux ligands L1, de trois molécules d'eau coordonnées et de deux anions nitrate (figure 12).

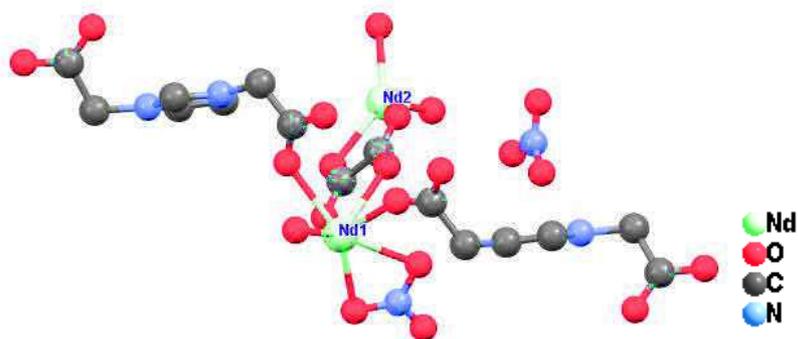


Figure 12 : unité asymétrique du composé $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$.

Dans l'unité asymétrique, les cations Nd^{3+} sont reliés ensemble par le ligand oxalate. L'un des anion nitrate est coordonné à un cation Nd^{3+} (Nd1) dans un mode bidentate chélate alors que le second n'est pas coordonné. Sur ce même néodyme (Nd1), une molécule d'eau est coordonnée ainsi que les deux ligands L1 que contient cette unité asymétrique. Le deuxième cation Nd^{3+} (Nd2) est quant à lui coordonné par deux autres molécules d'eau (figure 12).

Les unités asymétriques (ou dimères d'oxalate de néodyme – cercles verts sur la figure 13) sont liées les unes aux autres suivant l'axe a, par les fonctions carboxylate des ligands L1 qui coordinent dans un mode bidentate pontant (cercles violets sur la figure 13). Ces chaînes de dimères sont toutes parallèles à l'axe a.

La connexion entre ces chaînes est organisée de telle façon que les ions néodymes cristallographiquement équivalents de chaque dimère d'une chaîne différente soient coordonnés entre eux grâce aux fonctions carboxylate des ligands L1 (figure 14). Le mode de coordination des fonctions carboxylate du ligand L1 entre deux unités asymétriques est différent en fonction des néodymes considérés. Deux ions néodyme Nd1 de deux dimères distincts sont coordonnés par une fonction carboxylate du ligand imidazolium dans un mode bidentate pontant. En revanche, deux néodymes Nd2 de deux dimères sont eux coordonnés dans un mode bidentate chélate pontant par une fonction carboxylate du ligand L1.

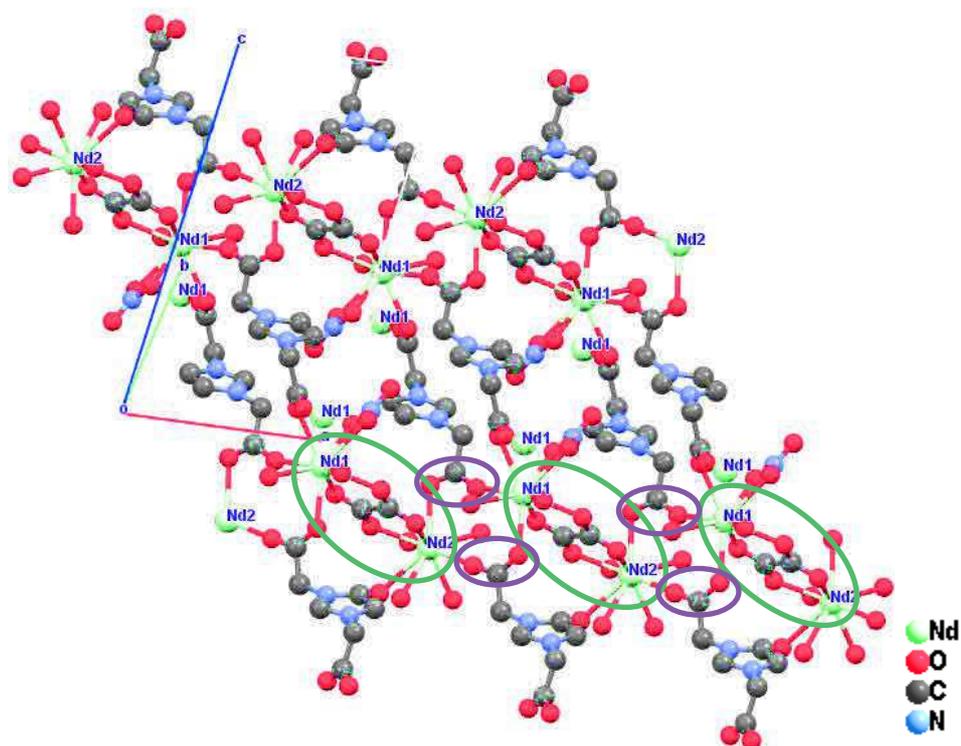


Figure 13 : vue montrant le mode de coordination des fonctions carboxylate entre les dimères d'ions néodyme.

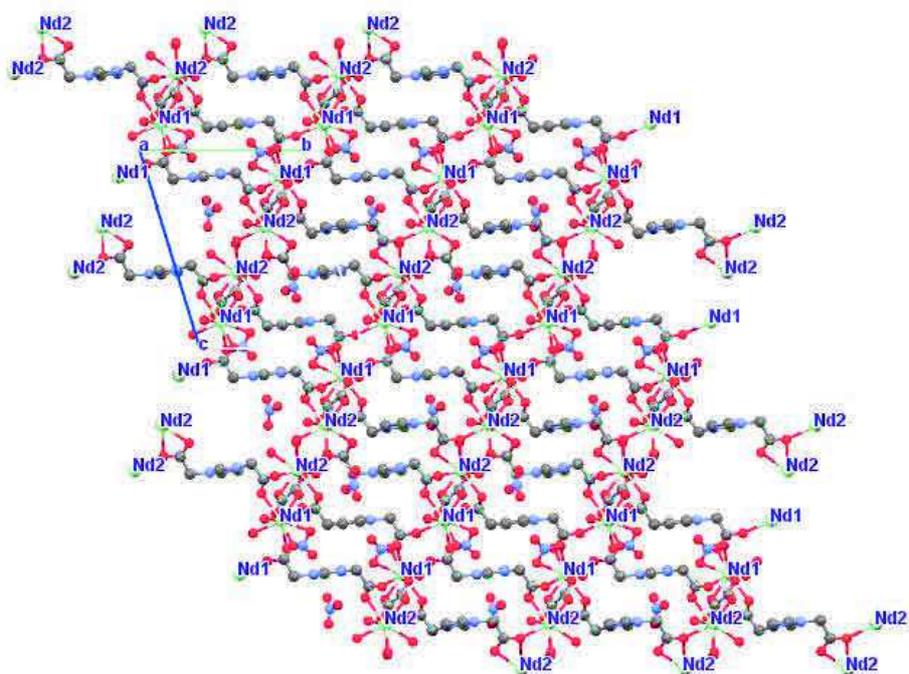


Figure 14 : vue du réseau $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ suivant l'axe a.

Le tableau 4 reporte les valeurs des distances Ln-O minimale et maximale observées pour les composés obtenus avec le ligand L1 et les ions Nd^{3+} et Sm^{3+} .

Tableau 4 : distance Ln-O minimale et maximale pour les composés à base d'ion Nd³⁺ et Sm³⁺.

Composé	Distance minimale Ln-O (Å)	Distance maximale Ln-O (Å)
[Nd(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O	2,413(3)	2,731(3)
[Nd(L1)(ox) _{0,5} (H ₂ O) ₂][Cl]	2,364(9)	2,714(8)
[Nd ₂ (L1) ₂ (ox)(NO ₃)(H ₂ O) ₃][NO ₃]	2,360(8)	2,800(10)
[Sm(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O	2,385(4)	2,716(3)

Pour les composés à base d'ion néodyme, la valeur de la distance minimale est comprise entre 2,360 et 2,413 Å. Cette distance correspond à la distance entre le cation Nd³⁺ et un oxygène d'une fonction carboxylate d'un ligand L1 coordonné soit de façon bidentate pontante ([Nd(L1)(ox)_{0,5}(H₂O)₂][Cl] et [Nd₂(L1)₂(ox)(NO₃)(H₂O)₃][NO₃]), soit de façon monodentate ([Nd(L1)(ox)(H₂O)].H₂O). Les distances maximales Nd-O sont comprises entre 2,714(8) et 2,800(10) Å et correspondent toutes à la distance entre le cation Nd³⁺ et un oxygène d'une fonction carboxylate du ligand L1 coordonnée dans un mode μ_2O ; $\kappa^2 OO'$.

Les distances Ln-O observées pour ces quatre composés sont similaires à celles reportées dans la littérature pour d'autres composés.^{11,12}

Notre protocole de caractérisation a été appliqué à la série des composés à base d'ions lanthanides.

V.1.3. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de H₂L1Cl

Les analyses par DRX sur poudre, spectroscopie FTIR et UV-visible, analyses thermiques, MEB et analyses élémentaires seront présentées simultanément pour les composés isostructuraux de la série [Ln(L1)(ox)(H₂O)] et les composés à base d'ions Sm³⁺ et Nd³⁺ seront présentés ensuite.

Le produit biphasique issu de la synthèse entre le nitrate de néodyme, l'acide oxalique et le ligand H₂L1Cl ([Nd(L1)(ox)_{0,5}(H₂O)₂][Cl]) ne sera pas traité.

V.1.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La première étape de caractérisation des composés est faite par DRX sur poudre et indique si la structure obtenue par DRX sur monocristal est bien représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre sont représentés sur les figures 15 et 16

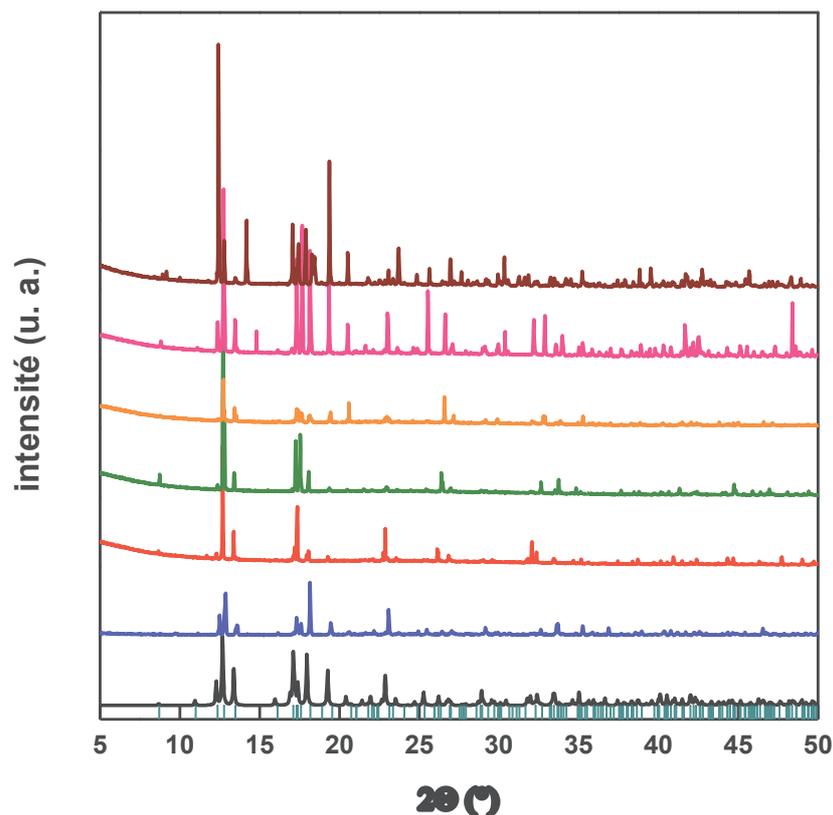


Figure 15 : diffractogrammes de poudre des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (bleu), Eu (rouge), Tb (vert), Dy (orange), Ho (rose) et Yb (bordeaux). Le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal est représenté en noir et les raies hkl sont représentées en vert.

Les diffractogrammes de poudre de chaque composé sont similaires les uns aux autres confirmant ainsi qu'il s'agit bien d'une série de composés isostructuraux. D'autre part, la comparaison de ces diffractogrammes avec le diffractogramme simulé à partir de la structure sur monocristal montre que les pics expérimentaux correspondent bien aux pics simulés et aux positions des raies hkl attendues (figure 15 et 16). Aucun pic supplémentaire n'est détecté confirmant que la structure obtenue par DRX sur monocristal est représentative de l'ensemble de l'échantillon et qu'aucune impureté cristalline n'est présente dans l'échantillon.

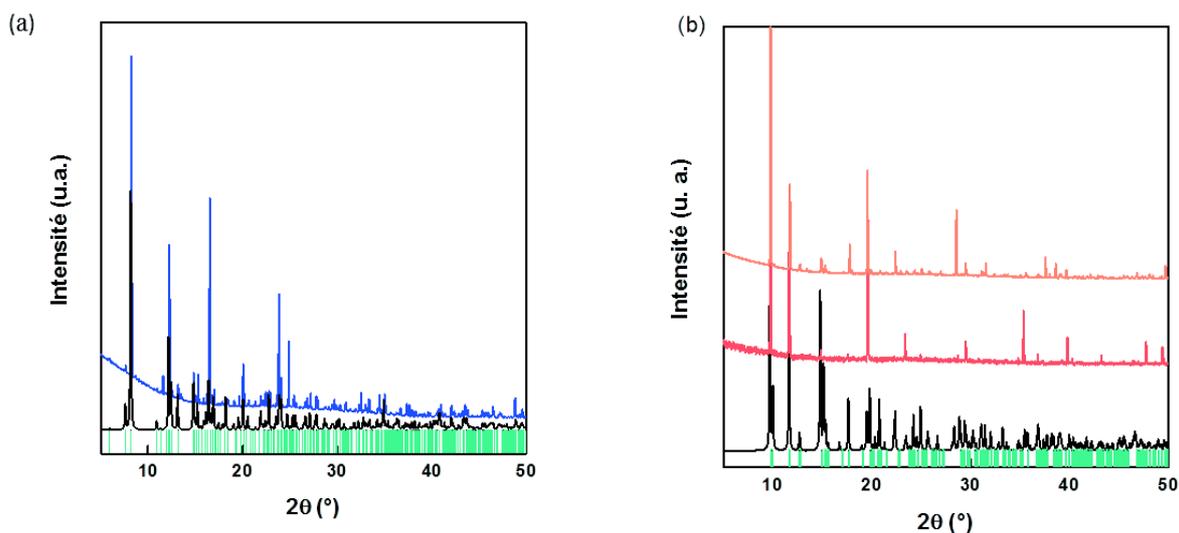


Figure 16 : (a) diffractogrammes de poudre expérimental (bleu), simulé (noir) et raies hkl (vert) du composé $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ et (b) diffractogrammes de poudre expérimentaux des composés $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rouge) et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange), simulé (noir) et raies hkl (vert).

V.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR des composés de la série $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ sont représentés sur la figure 17. Les spectres FTIR des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ sont identiques les uns par rapport aux autres comme attendu pour des composés isostructuraux.

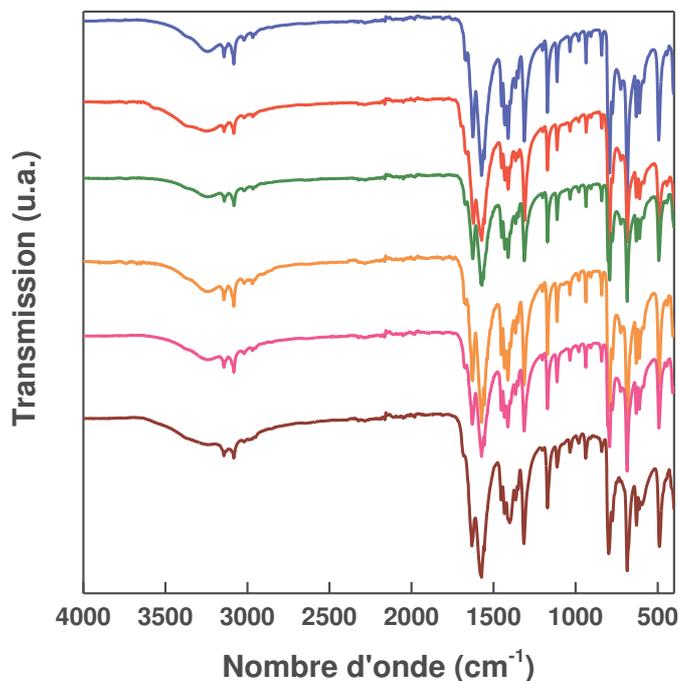


Figure 17 : spectres FTIR des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (bleu), Eu (rouge), Tb (vert), Dy (orange), Ho (rose) et Yb (bordeaux).

Dans la région 3500 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} , on retrouve les bandes habituellement observées, caractéristiques des liaisons C-H aromatique et aliphatique dues à la présence du ligand imidazolium dans la structure. On remarque également une bande large entre 3500 et 3000 cm^{-1} associée à la présence de la molécule d'eau coordinée.

Dans la région 2000 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} , on distingue plusieurs bandes de vibration associées aux fonctions carboxylate. Les bandes de vibration antisymétriques sont visibles à 1627 et 1571 cm^{-1} pour les fonctions carboxylate de l'oxalate et du ligand L1, respectivement. Les bandes de vibrations symétriques sont visibles à 1431 et 1411 cm^{-1} pour le ligand L1 et le ligand oxalate, respectivement. On a ainsi les valeurs de $\Delta\nu^{\text{COO}}_{\text{ox}} = 216\text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu^{\text{COO}}_{\text{L1}} = 140\text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs de $\Delta\nu$ sont en accord avec les modes de coordination observés, bis-bidentate pontant pour le ligand oxalate et bidentate chélate pour le ligand L1 et sont proches des valeurs reportées dans la littérature.^{11,13}

On note également la présence d'une bande de vibration à 1675 cm^{-1} correspondant à la molécule d'eau.

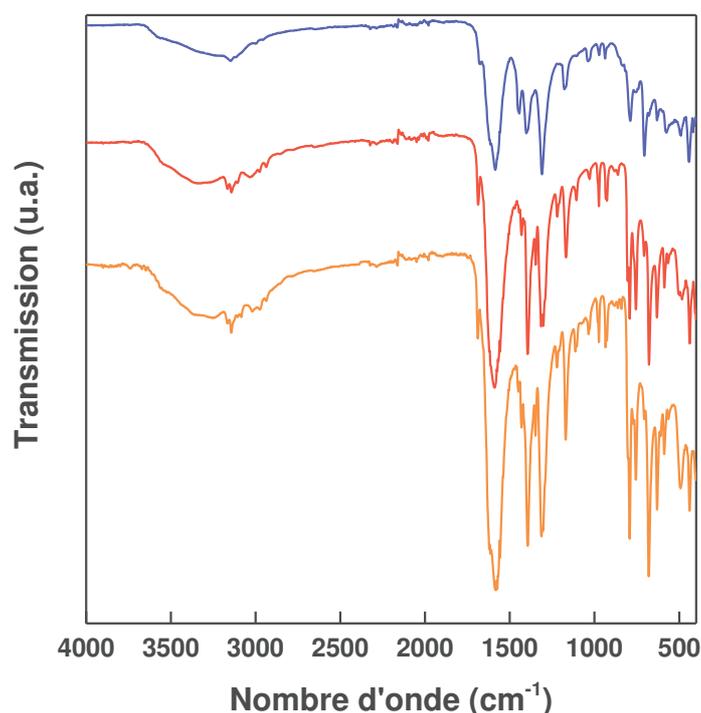


Figure 18 : spectres FTIR des composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (bleu), $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rouge) et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (orange).

Les spectres FTIR des composés à base d'ions néodyme et samarium sont reportés sur la figure 18. Sur ces trois spectres, on retrouve entre 3500 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} les bandes de vibration des liaisons C-H du cycle imidazolium (3200 - 3000 cm^{-1}) et des chaînes aliphatique

(3000-2800 cm^{-1}). On remarque la présence d'une bande large entre 3600 et 2900 cm^{-1} qui traduit la présence de molécules d'eau dans les trois composés.

Dans la région 2000-1000 cm^{-1} l'étude des bandes de vibration des fonctions carboxylate (tableau 5) donne à nouveau une information sur le mode de coordination des fonctions carboxylate.

Tableau 5 : valeurs des bandes de vibration antisymétriques et symétriques pour les fonctions carboxylate pour les composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$, $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$.

Composé	ν antisymétrique (cm^{-1})	ν symétrique (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})
$\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$	1614 et 1585	1403	211 et 182
$[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd^{3+} et Sm^{3+})	1616 et 1589	1394	222 et 195

Pour ces trois composés, une bande principale intense est observée vers 1585 cm^{-1} et correspond à la bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate. Sur chacun des spectres, on observe également la présence d'un épaulement vers 1615 cm^{-1} qui correspond aussi à une bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate. Vers 1400 cm^{-1} on trouve la bande de vibration symétrique des fonctions carboxylate des ligands oxalate et L1. Pour chacun de ces composés on obtient donc deux valeurs de $\Delta\nu$ (tableau 5). Néanmoins, les modes de coordination rencontrés dans ces composés sont nombreux et il n'est pas facile d'attribuer ces valeurs de $\Delta\nu$ à un ligand en particulier.

V.1.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible proche infrarouge

Les spectres UV-Visible proche infrarouge des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et des composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$, $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ sont représentés sur la figure 19.

Sur chaque spectre UV-Visible on observe une bande commune à 230 nm qui correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ intraligand des cycles imidazolium. Les autres bandes observées sur chacun des spectres ont été reportées dans le tableau 6.

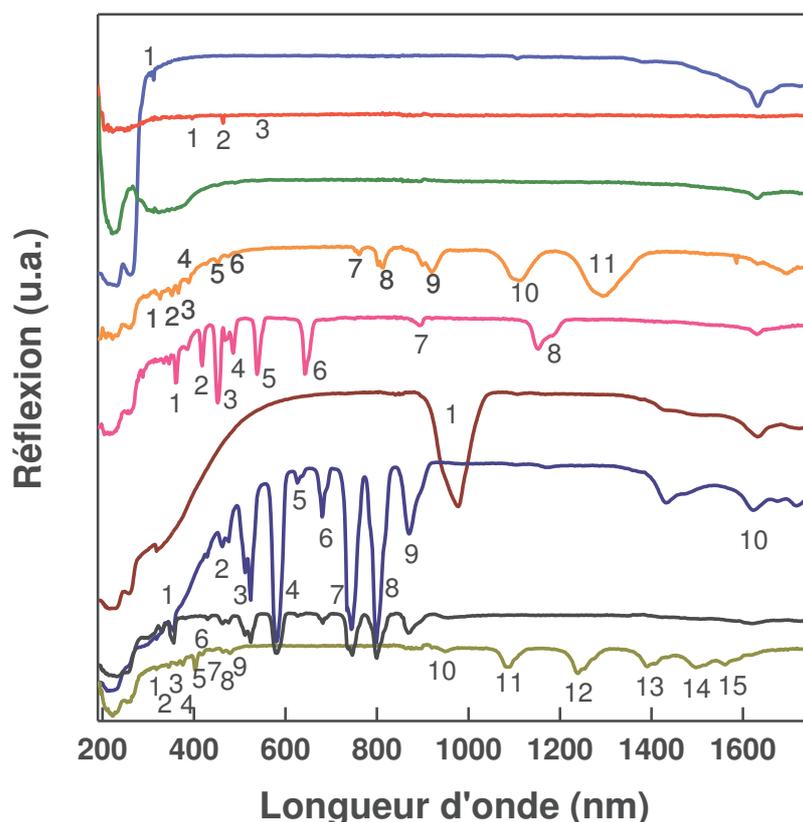


Figure 19 : spectres UV-Visible proche infrarouge des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (bleu), Eu (rouge), Tb (vert), Dy (orange), Ho (rose) et Yb (marron) et des composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (bleu marine), $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ (noir) et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ (jaune).

Chaque bande observée correspond à une transition énergétique entre l'état fondamental de l'ion lanthanide considéré et un état excité de ce même ion lanthanide.

Dans le cas du composé à base d'ion terbium une seule bande large est observée à 320 nm. Cette bande contient en réalité un ensemble de bandes correspondant aux transitions énergétiques de l'ion Tb^{3+} et il n'est pas possible de séparer chacune de ces bandes dans nos conditions d'enregistrement. Il est également possible de voir dans le cas du néodyme que la sphère de coordination a peu d'influence sur le spectre UV-visible puisque l'on retrouve essentiellement les mêmes bandes quel que soit le composé $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ ou $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 6 : bandes observées par spectroscopie UV-Visible et leur attribution aux transits électroniques des ions lanthanides. Les numéros se réfèrent à la figure 19.

lanthanide	Nd	Sm	Gd	Eu	Dy	Ho	Yb
Bande 1	356 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^2D_{1/2}$	318 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{11/2}$	306 nm $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$	396 nm $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	325 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4K_{15/2}$	360 nm $^5I_8 \rightarrow ^5H_6$	977 nm $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$
Bande 2	462 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2}$ $+ ^2P_{3/2} + ^2D_{3/2}$	344 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^3H_{7/2}$		465 nm $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	352 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2}$ $+ ^6P_{7/2}$	419 nm $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$	
Bande 3	524 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$	362 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$		535 nm $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	365 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	452 nm $^5I_8 \rightarrow ^5G_6 +$ 5F_1	
Bande 4	580 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^2G_{7/2}$	376 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{5/2}$			389 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{21} ^4I_{13/2} + ^4K_{17/2} +$ $^4F_{7/2}$	485 nm $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$	
Bande 5	626 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	404 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4K_{11/2}$			452 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	538 nm $^5I_8 \rightarrow ^5F_4$	
Bande 6	680 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	418 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2} + ^4M_{19/2}$			475 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	643 nm $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	
Bande 7	744 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	440 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2} + ^4I_{15/2}$			755 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$	894 nm $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$	
Bande 8	798 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	464 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^4I_{13/2}$			810 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	1183 nm $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$	
Bande 9	870 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	478 nm $^6H_{5/2}$ $\rightarrow ^4G_{7/2} ^4I_{11/2} + ^4M_{15/2}$			920 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$		
Bande 10	1624 nm $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	950 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$			1114 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{9/2} +$ $^6H_{7/2}$		
Bande 11		1088 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$			1297 nm $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ $+ ^6H_{9/2}$		
Bande 12		1240 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$					
Bande 13		1390 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$					
Bande 14		1496 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$					
Bande 15		1562 nm $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$					

V.1.3.4. Analyses thermiques

Les analyses thermiques des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ sont reportées sur la figure 20.

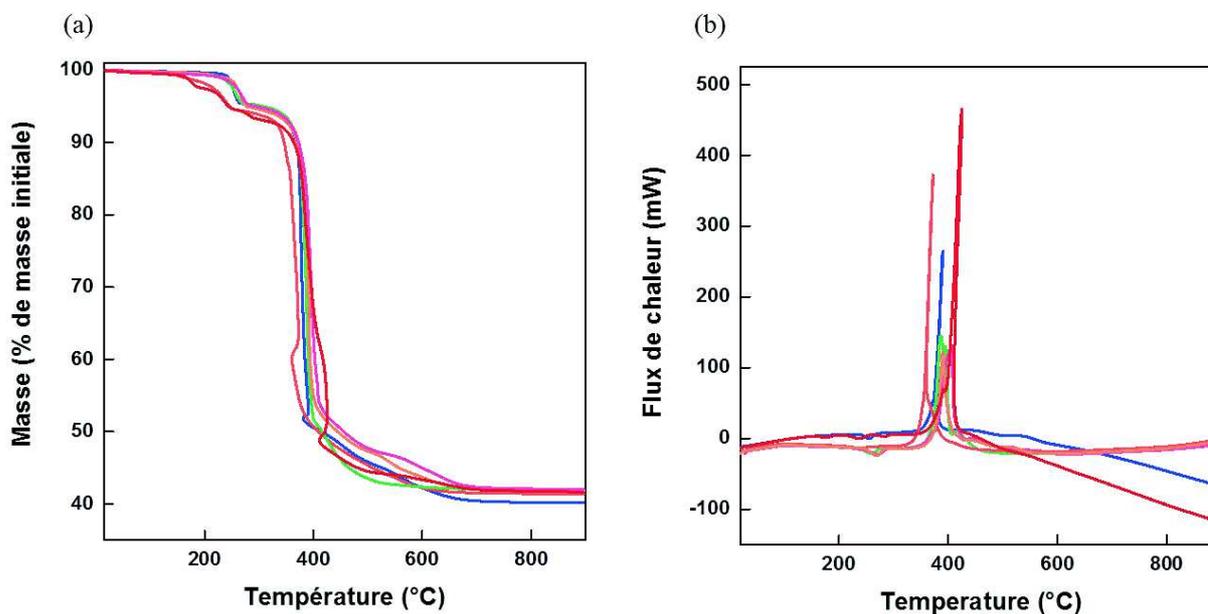


Figure 20 : (a) ATG et (b) ATD des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ avec Ln = Gd (bleu), Eu (rouge), Tb (vert), Dy (orange), Ho (rose) et Yb (bordeaux).

Les profils de perte de masse en fonction de la température varient peu suivant la nature de l'ion lanthanide. Dans tous les cas, on observe une première perte de masse entre 200 et 300°C associée au départ de la molécule d'eau coordonnée. Le départ de cette molécule d'eau se fait à une température élevée et ce phénomène peut s'expliquer par le fait que cette molécule est coordonnée au lanthanide. Le départ de la molécule d'eau se traduit par un pic endothermique visible sur les ATD. Une seconde perte de masse, associée à un signal exothermique, est observée entre 300 °C et 700 °C correspondant cette fois à la décomposition des espèces organiques (ligands L1 et oxalate) ainsi qu'à la formation de l'oxyde de lanthanide (Ln_2O_3). Les pourcentages de perte de masse sont répertoriés dans le tableau 7.

Tableau 7 : pertes de masse observées et calculées pour les composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} .

Composés	$[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$	Gd	Eu	Tb	Dy	Ho	Yb
Ln =							
Formule déterminée par résolution structurale							
Perte 1	Observée	4,85%	5,80%	4,80%	5,25%	5,05%	5,40%
	Théorique	4,03%	4,08%	4,02%	3,99%	3,97%	3,90%
Perte 2	Observée	57,75%	56,10%	56,03%	55,78%	55,79%	55,96%
	Théorique	57,67%	58,40%	57,45%	56,98%	56,66%	55,62%
Perte totale	Observée	59,80%	58,65%	58,14%	58,1%	58,02%	58,34%
	Théorique	59,38%	60,10%	59,16%	58,69%	58,38%	57,35%
Oxyde		Gd_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Yb_2O_3

Les pertes de masse observées sont en accord avec les pertes de masse théoriques à partir des données structurales, ce qui témoigne de l'homogénéité des composés obtenus.

Les analyses thermiques des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Nd^{3+}) et du composé $\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{NO}_3]$ sont reportées sur la figure 21.

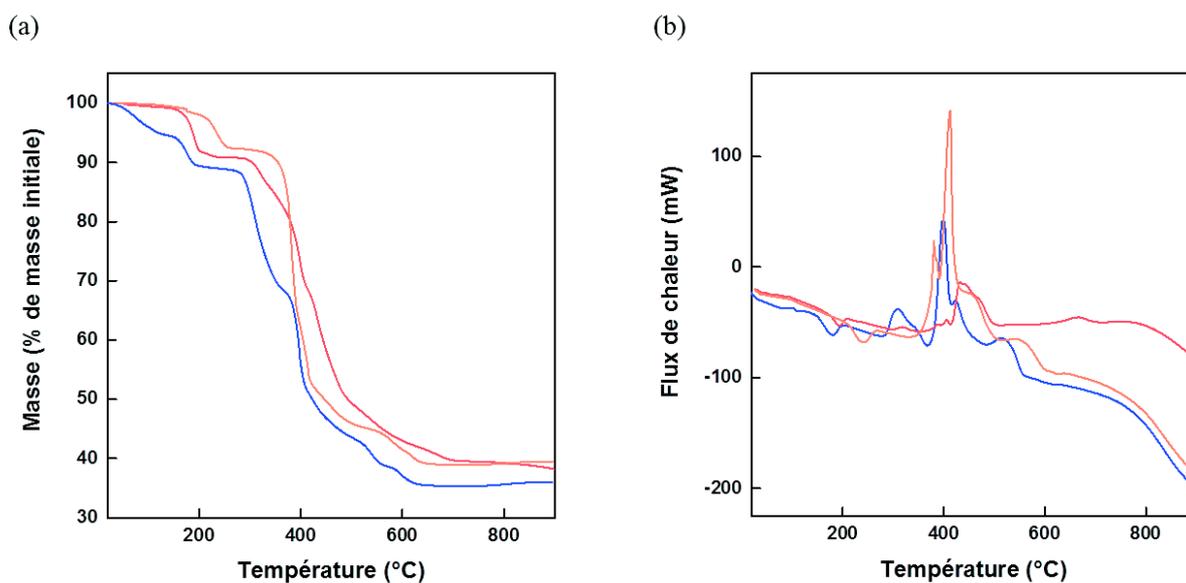


Figure 21 : (a) ATG et (b) ATD des composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$ (bleu), $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rouge) et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (orange).

Les composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Sm}$ ou Nd ont une première perte de masse endothermique entre 20°C et 280°C associée au départ des molécules d'eau. Les pertes

suivantes (qui sont exothermiques) entre 280°C et 800°C correspondent à la décomposition des espèces organiques (L1 et ligand oxalate) et à la formation de l'oxyde correspondant.

Un comportement proche est observé pour le composé $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{NO}_3]$ pour lequel une première perte est visible entre 20°C et 140°C suivi d'une seconde perte entre 140°C et 220°C puis d'une succession de pertes qui correspond à la décomposition des espèces organiques (L1 et ligand oxalate) et à la formation de l'oxyde Nd_2O_3 . La première perte de masse a été attribuée au départ de l'anion nitrate non coordonné (sous forme d'acide nitrique) et la seconde au départ des molécules d'eau et de l'anion hydroxyde. En effet, le pic endothermique caractéristique pour le départ des molécules d'eau est visible à 180°C.

Tableau 8 : pertes de masse calculées et observées pour les composés $[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$, $[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$.

Composé/ Formule déterminée par résolution structurale	Perte 1	Perte 2	Perte 3	Perte totale	Oxyde
$[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	Calc. : 7,87 % Obs. : 7,70 %	Calc. : 58,62 % Obs. : 57,25 %		Calc. : 61,87 % Obs. : 60,50 %	Sm_2O_3
$[\text{Nd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	Calc. : 7,98 % Obs. : 8,98 %	Calc. : 59,48 % Obs. : 57,93 %		Calc. : 62,72 % Obs. : 61,71 %	Nd_2O_3
$[\text{Nd}_2(\text{L1})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][\text{NO}_3]$	Calc. : 5,86 % Obs. : 5,43 %	Calc. : 7,16 % Obs. : 5,94 %	Calc. : 58,48 % Obs. : 59,54 %	Calc. : 63,45 % Obs. : 64,00 %	Nd_2O_3

Les pertes observées et calculées sont en bon accord et confirment la pureté des composés obtenus.

V.1.3.5. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés sont répertoriées dans le tableau 9.

Tableau 9 : analyses élémentaires des composés [Ln(L1)(ox)(H₂O)] (avec Ln = Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺) et des composés [Nd₂(L1)₂(ox)(NO₃)(H₂O)][NO₃], [Nd(L1)(ox)(H₂O)].H₂O et [Sm(L1)(ox)(H₂O)].H₂O.

Composé/ Formule chimique	déterminée par analyse		%C		%H		%N	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
[Gd(L1)(ox)(H ₂ O)]	23,96	24,20	2,05	2,02	6,24	6,27		
[Eu(L1)(ox)(H ₂ O)]	24,01	24,49	2,06	2,04	6,00	6,35		
[Tb(L1)(ox)(H ₂ O)]	23,68	24,11	2,07	2,01	6,10	6,25		
[Dy(L1)(ox)(H ₂ O)]	23,47	23,92	2,05	1,99	6,15	6,20		
[Ho(L1)(ox)(H ₂ O)].0,68H ₂ O	23,16	23,79	2,03	1,98	6,05	6,17		
[Yb(L1)(ox)(H ₂ O)]	23,08	23,37	2,10	1,95	5,95	6,06		
[Nd ₂ (L1) ₂ (ox)(NO ₃)(H ₂ O) ₃][NO ₃].2,9H ₂ O	19,42	19,74	2,53	2,65	8,14	8,63		
[Nd(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O + 1,10H ₂ O	22,52	22,93	2,56	2,80	6,32	5,95		
[Sm(L1)(ox)(H ₂ O)].H ₂ O	23,46	23,61	2,44	2,40	5,89	6,12		

Les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées à partir de la formule déterminée à partir de la structure monocristalline. Dans certains cas, l'analyse chimique mène à considérer de l'eau adsorbée supplémentaire par rapport à la formulation issue de l'analyse structurale.

V.1.3.6. Microscopie électronique à balayage

Une analyse en composition a été réalisée au MEB pour confirmer l'homogénéité des composés [Ln(L1)(ox)(H₂O)] et des composés [Nd₂(L1)₂(ox)(NO₃)(H₂O)][NO₃] et [Ln(L1)(ox)(H₂O)].H₂O (Ln = Sm³⁺ et Nd³⁺). Les clichés MEB représentatifs des échantillons sont présentés sur la figure 22.

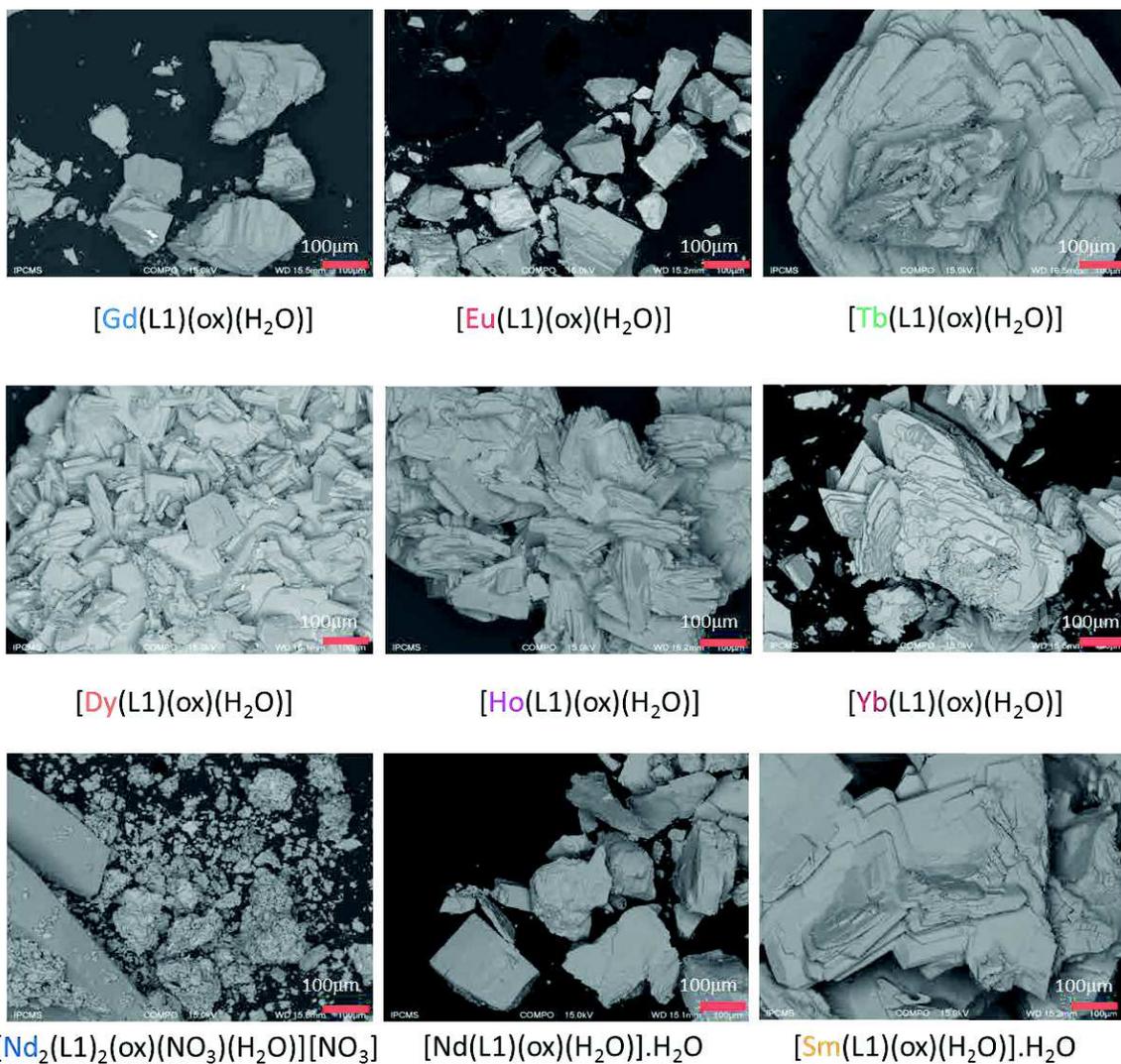


Figure 22 : clichés MEB des composés $[Ln(L1)(ox)(H_2O)]$ avec $Ln = Gd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}$ et des composés $[Nd_2(L1)_2(ox)(NO_3)(H_2O)][NO_3]$, $[Nd(L1)(ox)(H_2O)].H_2O$ et $[Sm(L1)(ox)(H_2O)].H_2O$.

Les images en composition ne montrent aucun dégradé de gris ce qui confirme que les composés synthétisés sont homogènes. Il n'est cependant pas possible de quantifier les éléments puisque seuls les ions lanthanides sont présents comme élément lourd. En revanche, les analyses EDX confirment que l'anion chlorure du ligand imidazolium n'est pas présent dans ces composés.

V.2. Synthèse de réseaux avec le ligand HL2 et les lanthanides

L'utilisation de H₂L1Cl et de nitrate de lanthanide (III) a mené à l'obtention de plusieurs nouveaux composés parmi lesquels certains sont isostructuraux. L'utilisation de nitrate de néodyme a également montré que la nature du précurseur H₂L1Cl ou HL1 de même que l'ajout d'acide oxalique en tant que réactif ont un effet sur la nature du composé obtenu. En effet, trois réseaux à base d'ions Nd³⁺ ont pu être caractérisés en fonction des conditions de synthèse. Cependant, l'ensemble de ces réseaux cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique et de ce fait ils ne remplissent pas la condition de symétrie pour espérer avoir des propriétés ferroélectriques. Le ligand HL2 a donc été utilisé pour la formation de réseaux à base d'ions lanthanide et induire la cristallisation de ces réseaux dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

V.2.1. Résolution structurale

Les conditions de synthèse sont identiques à celles employées pour la synthèse de réseaux avec le ligand H₂L1Cl, c'est-à-dire que le solvant utilisé est un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) et le milieu réactionnel est chauffé à 120 °C pendant 72 heures.

Une série de composés isostructuraux de formule [Ln₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] a également été obtenue. Contrairement au ligand H₂L1Cl, l'ion samarium se comporte, cette fois-ci, de façon identique aux autres ions et il est inclus dans la série qui contient donc les réseaux à base d'ions Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ et Yb³⁺.

En revanche, l'utilisation du nitrate de néodyme conduit à la formation d'oxalate de néodyme. Puisque les composés sont isostructuraux, seule la structure [Gd₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] sera décrite et les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 10.

Tableau 10 : données cristallographiques du composé [Gd₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂].

Composé	[Gd ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]
Formule	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₁₈ Gd ₂
Taille du cristal (mm ³)	0,214*0,096*0,092
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	946,5
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 1
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	8,3400(11)
<i>b</i> (Å)	9,4200(16)
<i>c</i> (Å)	10,1190(11)
α (°)	89,228(13)
β (°)	83,399(10)
γ (°)	69,380(20)
<i>V</i> (Å ³)	738,8(2)
<i>Z</i>	1
D _{calc} (g.cm ⁻³)	2,124
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	4,335
F (0 0 0)	454
Raies indexées	- 10 < h < 10 - 12 < k < 12 - 13 < l < 12
Réflexions collectées	7396
Réflexions indépendante (Rint)	5214
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4534
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carré
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0846, wR2 = 0,2227
Indices R finaux [<i>all data</i>]	R1 = 0,0953, wR2 = 0,2370
<i>S</i>	1,041
(<i>Df</i>) _{max, min} [e.Å ⁻³]	-2,584 ; 2,240
Paramètre de Flack	0,05(7)

L'unité asymétrique est constituée de deux ions gadoliniums 3+, de deux ligands L2, de deux ligands oxalate et de deux molécules d'eau coordonnées (figure 23).

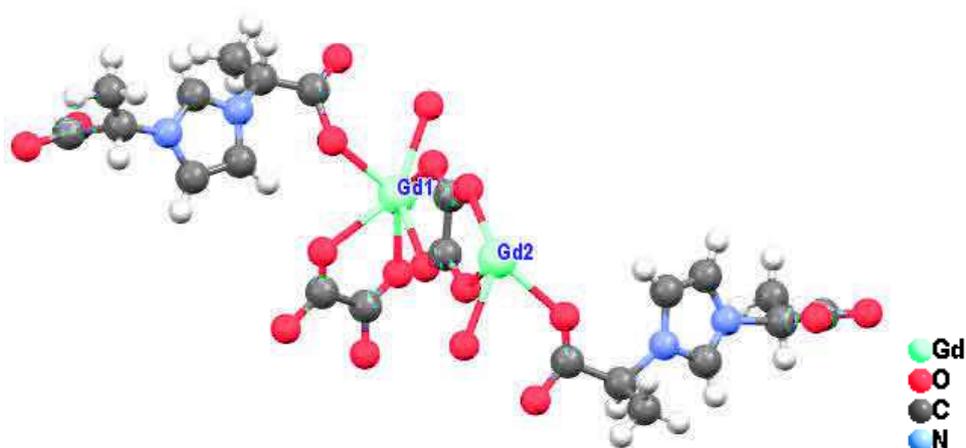


Figure 23 : unité asymétrique du composé $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$.

Les deux ions gadoliniums de l'unité asymétrique sont reliés l'un à l'autre grâce à un ligand oxalate qui coordine dans un mode bis-bidentate pontant. Chaque ion Gd^{3+} possède une molécule d'eau coordonnée et un ligand L2 également coordonné. Chaque ion gadolinium est entouré par huit oxygènes. L'un provient de la molécule d'eau coordonnée, quatre de deux ligands oxalate différents et trois des fonctions carboxylate du ligand L2. Cette unité asymétrique est liée à une seconde par l'intermédiaire du second ligand oxalate qui coordine un ion Gd^{3+} (Gd2) de l'autre unité asymétrique. L'enchaînement des unités asymétriques grâce aux ligands oxalate mène à la formation de chaînes d'oxalate de gadolinium parallèles à l'axe b (figure 24).

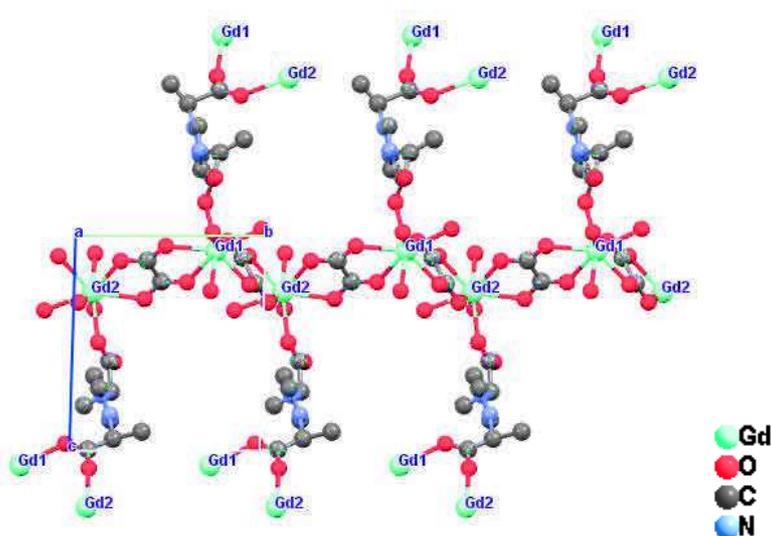


Figure 24 : vue selon l'axe a d'une chaîne d'oxalate constituant le réseau $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$.

Les chaînes d'oxalate sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire du ligand L2. L'une de ses fonctions carboxylate est liée dans un mode de coordination bidentate pontant entre deux gadoliniums cristallographiquement non équivalents (Gd1 et Gd2). Ces deux ions Gd^{3+} ne font pas partie de la même chaîne d'oxalate mais de deux chaînes différentes et cette coordination se fait suivant l'axe a et mène à la formation de plans parallèles au plan aOb (figure 25). Ces plans sont ensuite reliés les uns aux autres dans la direction c par le ligand L2 (figure 26). Chaque ligand L2 a deux modes de coordination différents. La première fonction carboxylate est liée dans un mode de coordination bidentate pontant et la seconde fonction carboxylate est liée dans un mode de coordination monodentate (figure 26).

Le paramètre de Flack pour cette structure est très proche de zéro ce qui indique que la configuration choisie est la bonne. L'analyse des carbones chiraux révèle que les deux ligands de l'unité asymétrique sont dans la configuration S, S - R, S ce qui est assez inattendu puisque l'on part du ligand énantiomériquement pur sous sa forme S, S.

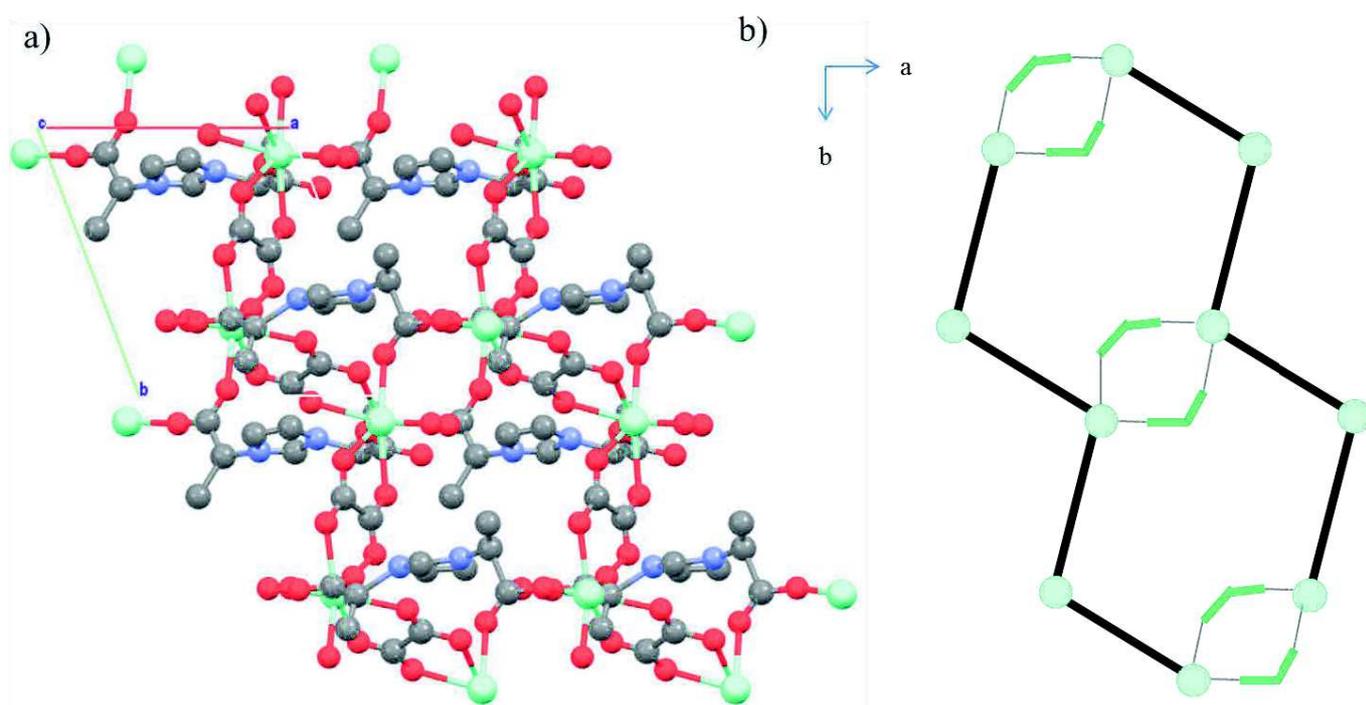


Figure 25 : (a) vue du réseau $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$ selon l'axe c et (b) représentation schématique de la coordination entre les chaînes d'oxalate avec en trait noir la représentation d'oxalate et en vert la fonction carboxylate coordinante entre deux chaînes et en bleu les ions Gd^{3+} .

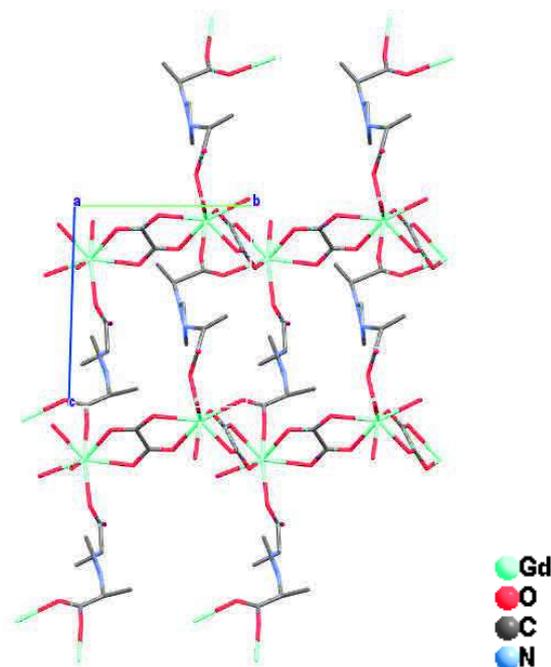


Figure 26 : vue du réseau $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et de la coordination entre les plans selon l'axe a.

V.2.2. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de HL2

V.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La figure 27 reporte les diffractogrammes expérimentaux des composés $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal.

La diffraction de rayon X sur poudre (figure 27) confirme d'abord que tous les composés de cette série sont bien isostructuraux puisque les diagrammes de poudre sont identiques les uns par rapport aux autres. De plus, la comparaison entre les diffractogrammes de poudre expérimentaux et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal prouve que la structure est bien représentative de l'ensemble des échantillons. Enfin les pics expérimentaux correspondent bien aux raies hkl théoriques (lignes verticales sur la figure 27) et aucun pic supplémentaire n'est détecté confirmant que les produits ne contiennent aucune impureté cristalline.

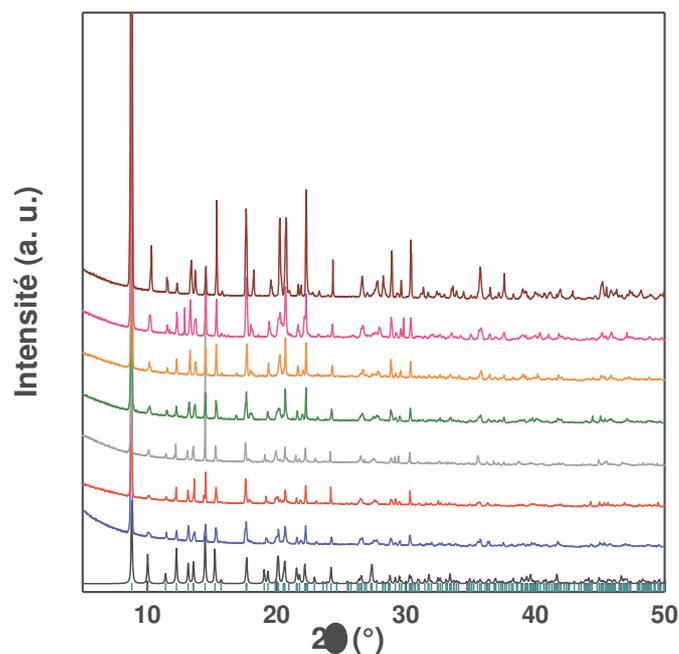


Figure 27 : diffractogrammes de rayon X sur poudre des composés $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (bleu), Eu^{3+} (rouge), Sm^{3+} (gris), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose), Yb^{3+} (bordeaux) et simulé à partir de la structure monocristalline (noir). Les raies hkl observables sont représentées par les lignes verticales vertes.

V.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR des composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont reportés sur la figure 28.

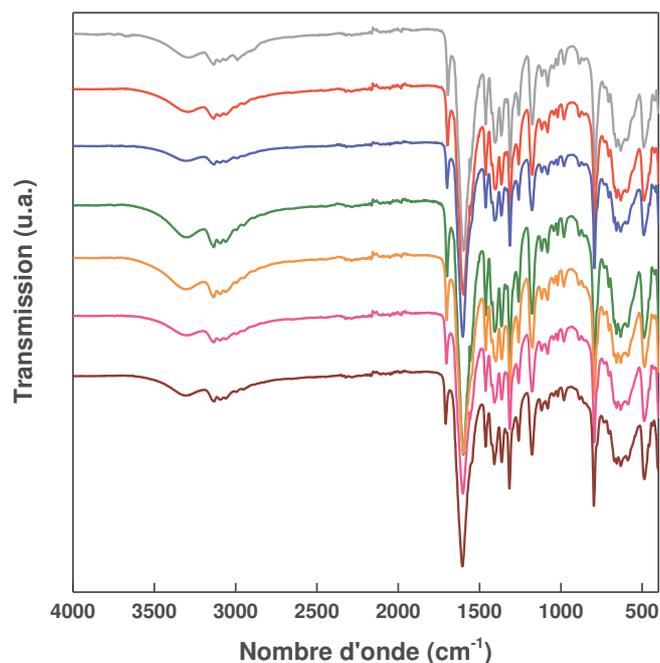


Figure 28 : spectres FTIR des composés $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (bleu), Eu^{3+} (rouge), Sm^{3+} (gris), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose), Yb^{3+} (bordeaux).

Dans la région 3500 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} , on relève plusieurs bandes caractéristiques de ces réseaux telles que la bande large observée entre 3500 et 3200 cm^{-1} qui confirme la présence de molécules d'eau et les bandes de vibration des liaisons C-H aromatique entre 3200 et 3000 cm^{-1} et aliphatique entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} .

Dans la région 2000 - 1000 cm^{-1} , les bandes de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate des ligands oxalate et imidazolium sont confondues, une seule bande est donc visible à 1605 cm^{-1} . La bande de vibration symétrique des fonctions carboxylate a été attribuée à la bande visible à 1316 cm^{-1} . Dans ce cas-là, il n'est pas possible de différencier les bandes de vibration des fonctions carboxylate du ligand oxalate et celles du ligand L2 et par conséquent l'information sur la valeur de $\Delta\nu$ est difficile à extraire. A 1710 cm^{-1} , on remarque une bande de vibration due à la présence d'eau dans le composé.

Cette étude par spectroscopie FTIR a donc confirmé que le ligand L2 est bien inséré dans les réseaux mais l'information sur le mode de coordination n'a pu être mise en avant car la bande de vibration antisymétrique des fonctions carboxylate que l'on observe sur le spectre est la somme de toutes les bandes de vibration antisymétriques que l'on devrait observer (une bande pour le ligand oxalate, une bande pour le mode bidentate pontant du ligand L2 et une seconde bande de vibration pour la fonction carboxylate monodentate du ligand L2).

V.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible proche infrarouge

Les spectres UV-visible-proche infrarouge des composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés sur la figure 29.

Sur chacun des spectres, on retrouve une bande à 220 nm qui est due aux transitions π - π^* intraligand du cycle imidazolium en accord avec la présence du ligand L2 dans les structures. L'ensemble des bandes observées dans la gamme du visible et du proche infrarouge correspond à une transition entre l'état fondamental de l'ion lanthanide considéré et l'un de ses niveaux excités. L'attribution des bandes et des transitions associées sont reportées dans le tableau 6 (page 199). Il apparaît en effet que toutes les bandes d'absorption sont identiques à celles des composés à base d'ions lanthanides et de ligand L1.

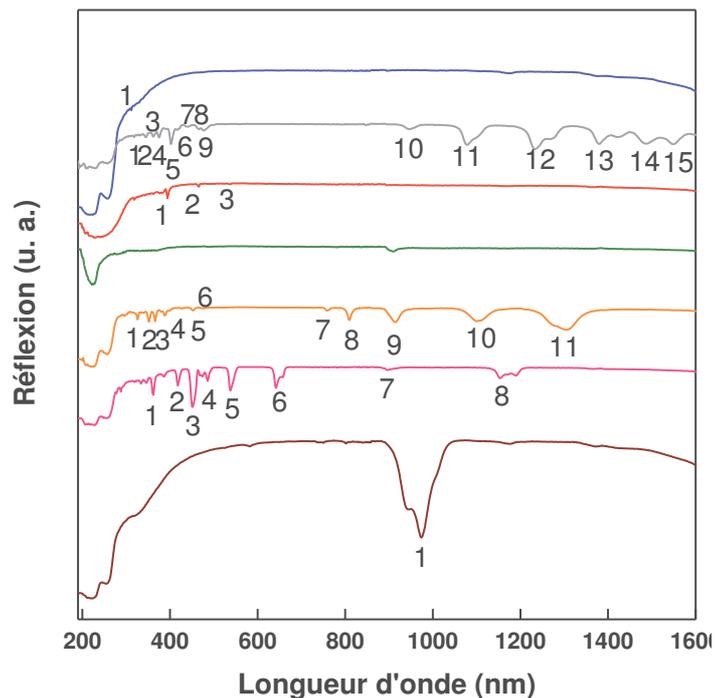


Figure 29 : spectres UV-visible-proche infrarouge des composés $[\text{Ln}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (bleu), Eu^{3+} (rouge), Sm^{3+} (gris), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose), Yb^{3+} (bordeaux).

V.2.2.4. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont reportées sur la figure 30.

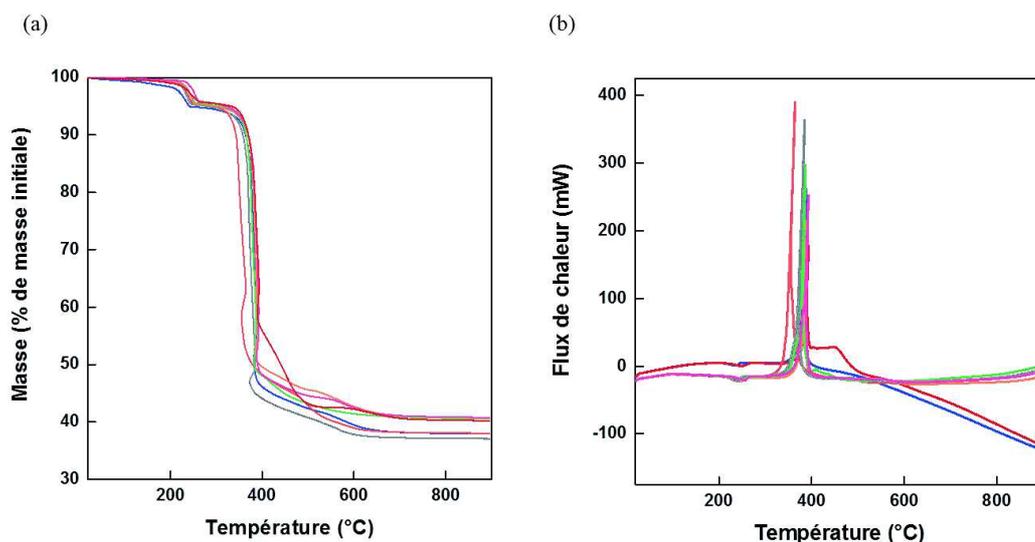


Figure 30 : (a) ATG et (b) ATD des composés $[\text{Ln}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (bleu), Eu^{3+} (rouge), Sm^{3+} (gris), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose), Yb^{3+} (bordeaux).

Pour l'ensemble des composés, le profil de perte de masse est identique et comporte une première perte de masse endothermique à 230°C qui correspond au départ des molécules d'eau coordonnées. Une seconde perte de masse, exothermique, est ensuite observée entre 300°C et 700°C correspondant à la décomposition des espèces organiques (ligand oxalate et ligand L2 entre 360°C et 390°C) et à la formation de l'oxyde Ln₂O₃. Les pertes de masse expérimentales sont proches des valeurs calculées à partir de la formule établie par DRX sur monocristal (tableau 11).

Tableau 11 : pertes de masse calculées et observées pour les composés [Ln₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] avec Ln = Gd³⁺ (bleu), Eu³⁺ (rouge), Sm³⁺ (gris), Tb³⁺ (vert), Dy³⁺ (orange), Ho³⁺ (rose), Yb³⁺ (bordeaux).

Composé/ Formule déterminée par résolution structurale	Perte 1 (départ de la molécule d'eau)	Perte 2 (décomposition des ligands organiques + formation oxyde)	Perte totale	oxyde
[Gd ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 5,30 % Calc. : 3,80 %	Obs. : 59,87 % Calc. : 60,27 %	Obs. : 62,04 % Calc. : 61,78 %	Gd ₂ O ₃
[Sm ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 5,00 % Calc. : 3,85 %	Obs. : 60,97 % Calc. : 61,14 %	Obs. : 62,92 % Calc. : 62,69 %	Sm ₂ O ₃
[Eu ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 4,60 % Calc. : 3,84 %	Obs. : 60,13 % Calc. : 60,98 %	Obs. : 61,96 % Calc. : 62,45 %	Eu ₂ O ₃
[Tb ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 4,58 % Calc. : 3,78 %	Obs. : 57,48 % Calc. : 60,05 %	Obs. : 59,43 % Calc. : 61,56 %	Tb ₂ O ₃
[Dy ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 4,80 % Calc. : 3,75 %	Obs. : 57,19 % Calc. : 59,59 %	Obs. : 59,25 % Calc. : 61,10 %	Dy ₂ O ₃
[Ho ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 4,25 % Calc. : 3,73 %	Obs. : 57,44 % Calc. : 59,27 %	Obs. : 59,25 % Calc. : 60,80 %	Ho ₂ O ₃
[Yb ₂ (L2) ₂ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	Obs. : 4,40 % Calc. : 3,67 %	Obs. : 57,95 % Calc. : 58,28 %	Obs. : 59,80 % Calc. : 59,80 %	Yb ₂ O ₃

V.2.2.5. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés de la série [Ln₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] ont été effectuées sur le carbone, l'azote et l'hydrogène et sont reportées dans le tableau 12.

Tableau 12 : analyses élémentaires des composés $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec Ln = Gd³⁺ (bleu), Eu³⁺ (rouge), Sm³⁺ (gris), Tb³⁺ (vert), Dy³⁺ (orange), Ho³⁺ (rose), Yb³⁺ (bordeaux).

Composé/ Formule déterminée par analyse chimique	%C	%C	%H	%H	%N	%N
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	27,28	27,30	2,70	2,90	5,68	5,79
$[\text{Sm}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,53\text{H}_2\text{O}$	27,65	27,68	2,85	2,95	5,61	5,87
$[\text{Eu}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,52\text{H}_2\text{O}$	27,58	27,60	2,82	2,93	5,72	5,88
$[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$	27,07	27,11	2,77	2,91	5,51	5,75
$[\text{Dy}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,60\text{H}_2\text{O}$	26,70	26,92	2,71	2,90	5,49	5,71
$[\text{Ho}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55\text{H}_2\text{O}$	26,71	26,84	2,72	2,87	5,44	5,69
$[\text{Yb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	26,77	26,93	2,69	2,65	5,60	5,71

Les pourcentages expérimentaux obtenus sont similaires aux pourcentages calculés, en tenant compte d'eau adsorbée, confirmant que les produits analysés sont purs.

V.2.2.6. Microscopie électronique à balayage

Les images en composition obtenues par microscopie électronique à balayage pour les composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentées sur la figure 31.

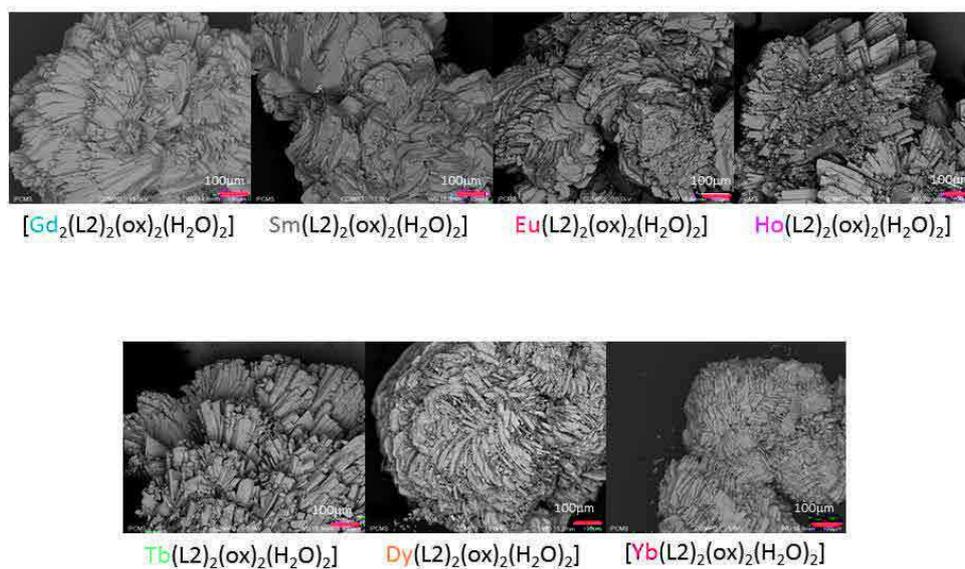


Figure 31 : images MEB en composition des composés $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec Ln = Gd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Yb³⁺.

Les images en composition des composés $[\text{Ln}(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ montre une uniformité de ton, signe que les composés sont bien homogènes. La microscopie confirme que les composés obtenus sont purs. Tous les composés présentent une morphologie plaquettaire.

V.3. Synthèse de réseaux de coordination à base de lanthanides et du ligand tétracarboxylique $\text{H}_3\text{L}3$

V.3.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal

Les premiers essais de synthèse ont été réalisés avec le nitrate de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans les mêmes conditions que pour les réseaux à base de $\text{H}_2\text{L}1\text{Cl}$ et $\text{HL}2$, c'est-à-dire dans un milieu eau/éthanol, avec ajout d'acide oxalique en tant que réactif et une température de chauffage de 120°C . De telles conditions ont abouti à la formation d'un composé amorphe. Tout comme dans les synthèses à base de métaux de transition (chapitre 4), la solubilité du ligand $\text{H}_3\text{L}3$ demeure le problème principal à surmonter pour qu'une réaction ait lieu entre les différents réactifs. Ainsi le choix du solvant s'est porté sur l'eau qui reste la meilleure alternative pour la solubilisation du ligand $\text{H}_3\text{L}3$. Cependant la synthèse entre le nitrate de gadolinium, le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ et l'acide oxalique en milieu aqueux ne donne pas un composé nouveau puisque le produit récupéré est un oxalate de gadolinium. L'absence du ligand $\text{H}_3\text{L}3$ dans le composé pourrait être imputée à sa faible solubilité dans l'eau à température ambiante alors que l'acide oxalique et le nitrate de gadolinium sont solubles. On peut donc supposer que l'acide oxalique et le nitrate de gadolinium réagissent ensemble avant que le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ ne soit entièrement solubilisé, empêchant alors l'insertion de celui-ci dans le réseau.

La synthèse du réseau s'est donc faite dans un milieu aqueux à 120°C par réaction entre le nitrate de gadolinium et le ligand $\text{H}_3\text{L}3$ sans ajout d'acide oxalique. A l'issue du refroidissement, des cristaux incolores ont été récupérés et analysés par DRX sur monocristal. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 13. Les conditions ont également été reproduites avec les sels de nitrate de néodyme, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium et ytterbium mais les structures n'ont pas encore été résolues par DRX sur monocristal. Comme nous le verrons plus tard, tous les composés obtenus sont isostructuraux au composé $[\text{Gd}(\text{L}3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Tableau 13 : données cristallographiques du composé [Gd(L3)(H₂O)₂].

Composé	[Gd(L3)(H ₂ O) ₂]
formule	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₁₀ Gd ₁
Taille du cristal (mm ³)	0,210*0,068*0,048
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	486,45
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	10,215(5)
<i>b</i> (Å)	18,569(12)
<i>c</i> (Å)	7,564(19)
α (°)	90
β (°)	102,92(5)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1398(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} (g.cm ⁻³)	2,310
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	4,767
F (0 0 0)	932
Raies indexées	- 12 < h < 13 - 20 < k < 24 - 9 < l < 9
Réflexions collectées	13517
Réflexions indépendante (Rint)	3210 (0,2320)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1729
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0871, wR2 = 0,1397
Indices R finaux [<i>toutes les données</i>]	R1 = 0,1920, wR2 = 0,1730
<i>S</i>	1,100
(<i>Dr</i>) _{max, min} [e.Å ⁻³]	1,660, -1,528

Le composé $[\text{Gd}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. L'unité asymétrique est constituée d'un ion gadolinium au degré d'oxydation 3+, d'un ligand L3 totalement déprotoné et de deux molécules d'eau coordonnées à l'ion gadolinium (figure 32).

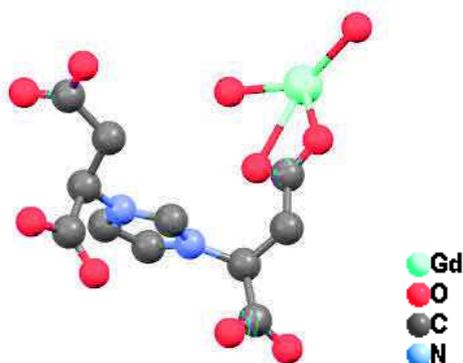


Figure 32 : unité asymétrique du composé $[\text{Gd}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Le cation Gd^{3+} est entouré de neuf oxygènes dont deux proviennent des molécules d'eau et sept de fonctions carboxylate de quatre ligands L3 différents. Ce ligand L3 relie quatre ions Gd^{3+} par l'intermédiaire de ses quatre fonctions carboxylate dont trois coordinent dans un mode bidentate chélate et la dernière dans un mode monodentate (figure 33).

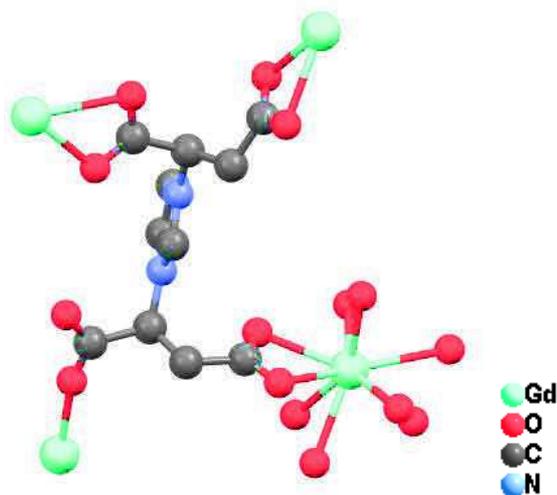


Figure 33 : représentation des modes de coordination des quatre fonctions carboxylate du ligand L3 dans le réseau $[\text{Gd}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Les quatre ions Gd^{3+} ainsi coordonnés se trouvent dans le même plan, parallèle au plan aOc et le réseau est un réseau bidimensionnel constitué de plans contenant les cations Gd^{3+} coordonnés par les ligands L3 (figure 34a). Cette cohésion entre les plans est assurée par un ensemble de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau coordonnées et les chaînes alkyles et entre

l'oxygène non coordonnant de la fonction carboxylate et les hydrogènes du cycle aromatique (figure 34b).

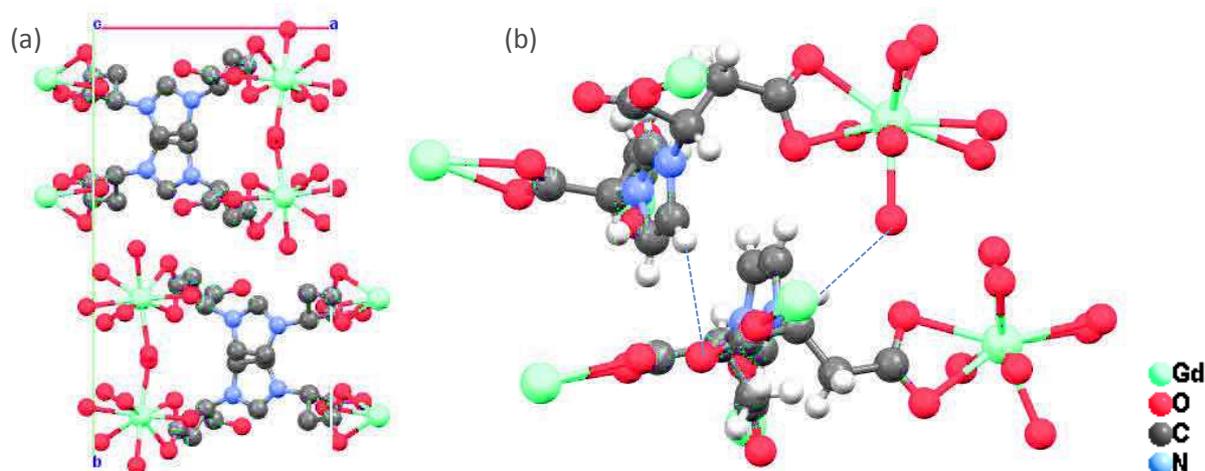


Figure 34 : vue du réseau suivant l'axe c indiquant le caractère bidimensionnel (a) et représentation des liaisons hydrogènes entre les plans (en pointillés bleus) (b).

V.3.2. Caractérisation des réseaux à base d'ions lanthanides et de H₃L3

V.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La figure 35 reporte les diffractogrammes de poudre des composés de la série [Ln(L3)(H₂O)₂].

On remarque dans un premier temps que l'ensemble des pics expérimentaux correspondent aux pics simulés à partir de la structure résolue par DRX sur monocristal. D'autre part, les raies hkl (en vert sur la figure 35) correspondent parfaitement aux pics expérimentaux. Ces deux aspects prouvent que la structure obtenue par DRX sur monocristal est parfaitement représentative de l'échantillon dans sa globalité et ensuite qu'aucune autre phase cristalline n'est présente dans l'échantillon.

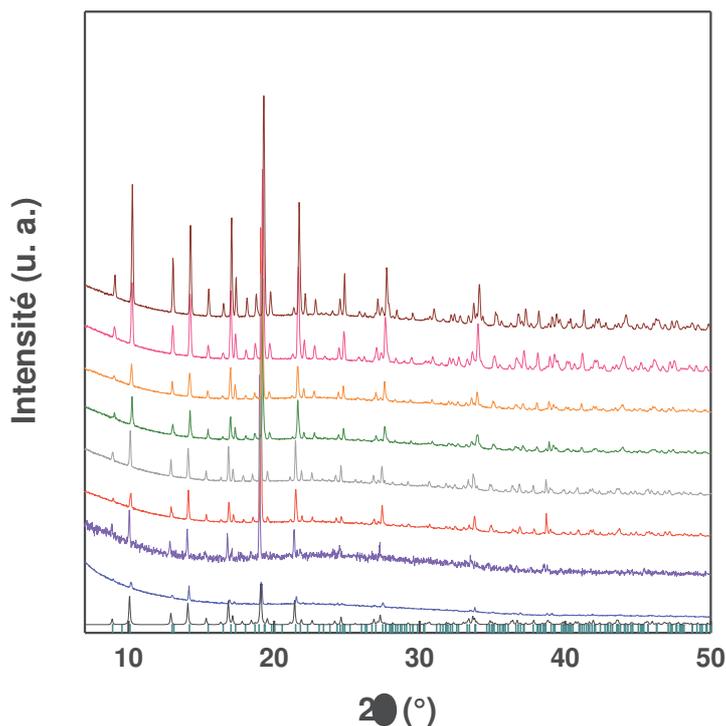


Figure 35 : diffractogrammes de rayons X sur poudre des composés de la série $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ (violet), Sm^{3+} (gris), Eu^{3+} (rouge), Gd^{3+} (bleu), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose) et Yb^{3+} (bordeaux). En noir le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal et les traits verticaux représentent les raies hkl observables.

La comparaison des diffractogrammes de poudre expérimentaux de tous les composés de la série confirme, malgré l'absence de structures obtenues par DRX sur monocristal, que tous ces échantillons synthétisés sont bien isostructuraux les uns aux autres et forment ainsi la première série de composés à base d'ions lanthanides et de ligand imidazolium tétracarboxylique L3.

V.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure 36 reporte les spectres FTIR des composés de la série $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Conformément au caractère isostructural de cette série de composés, le profil des spectres FTIR est identique d'un composé à l'autre. On retrouve ainsi, entre 3500 et 2800 cm^{-1} , une bande très large en accord avec la présence de molécules d'eau dans la structure. On retrouve également les bandes de vibration habituelles pour les liaisons C-H du cycle aromatique (entre 3200 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}) et les liaisons C-H des chaînes aliphatiques du ligand imidazolium (entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}). Enfin dans la région de 2000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , on retrouve plusieurs bandes caractéristiques de ces composés. Une première bande est observée à 1651 cm^{-1} imputable à la présence des molécules d'eau dans les composés. Ensuite, on observe les

bandes de vibration des fonctions carboxylate à 1573 cm^{-1} pour la bande de vibration antisymétrique et à 1393 et 1380 cm^{-1} pour les bandes de vibration symétrique. On obtient alors une valeur de $\Delta\nu$ égale à 180 cm^{-1} et 193 cm^{-1} respectivement. Ces deux valeurs sont en bon accord pour les modes de coordination monodentate en interaction hydrogène et bidentate chélate.

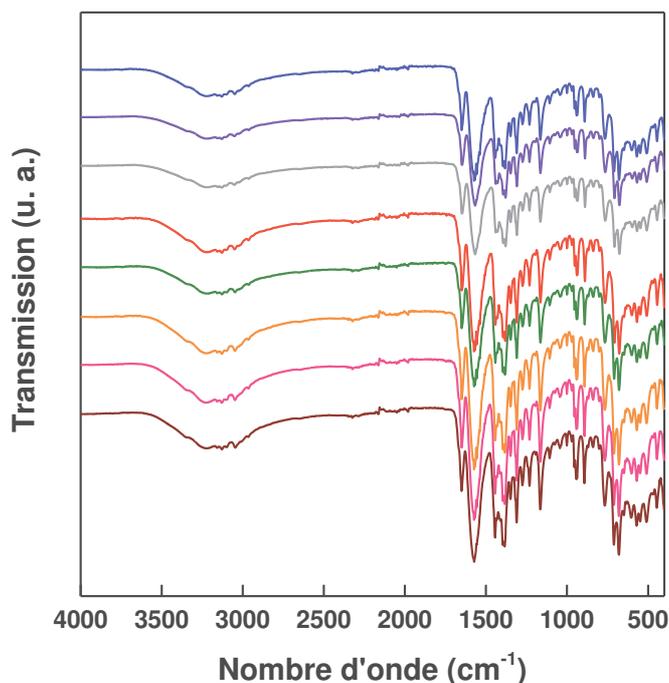


Figure 36 : spectres FTIR des composés $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ (violet), Sm^{3+} (gris), Eu^{3+} (rouge), Gd^{3+} (bleu), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose) et Yb^{3+} (bordeaux).

V.3.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible proche infrarouge

Les spectres UV-visibles-proche infrarouge des composés de la série $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés sur la figure 37.

La bande attendue à 220 nm qui est caractéristique de la présence du ligand imidazolium L3 est présente mais d'intensité très faible pour cette série de composés. On retrouve une partie des bandes précédemment observées correspondant aux transitions entre l'état fondamental du lanthanide et un état excité de ce même lanthanide. Cependant, la faible intensité ne permet pas de faire l'attribution de toutes les bandes qui avaient été observées pour les séries précédentes et l'attribution a été faite partiellement. Dans le cas des composés à base de Gd^{3+} , Tb^{3+} et Eu^{3+} il n'a pas été possible de distinguer une ou plusieurs bandes. L'attribution des bandes et des transitions associées sont reportées dans le tableau 6 (page 199).

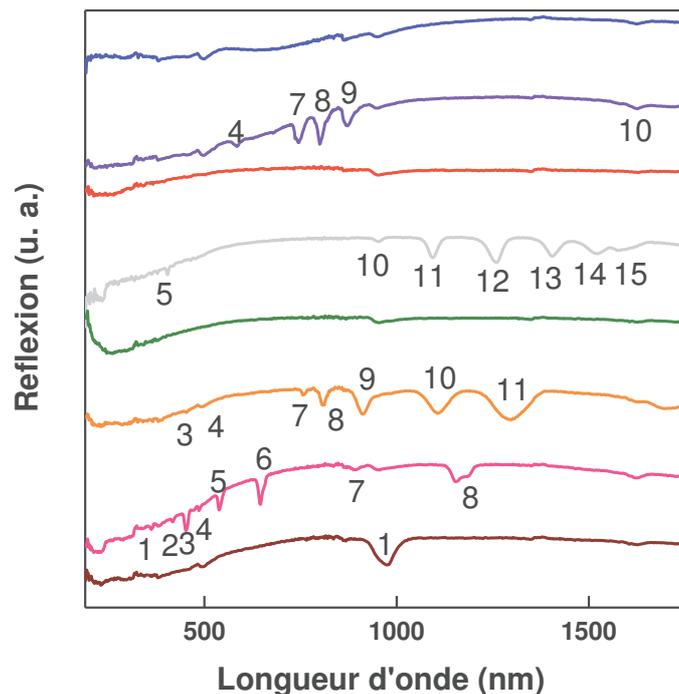


Figure 37 : spectres UV-visible des composés $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ (violet), Sm^{3+} (gris), Eu^{3+} (rouge), Gd^{3+} (bleu), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose) et Yb^{3+} (bordeaux).

V.3.2.4. Analyses thermiques

La figure 38 montre l'analyse thermique des composés $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

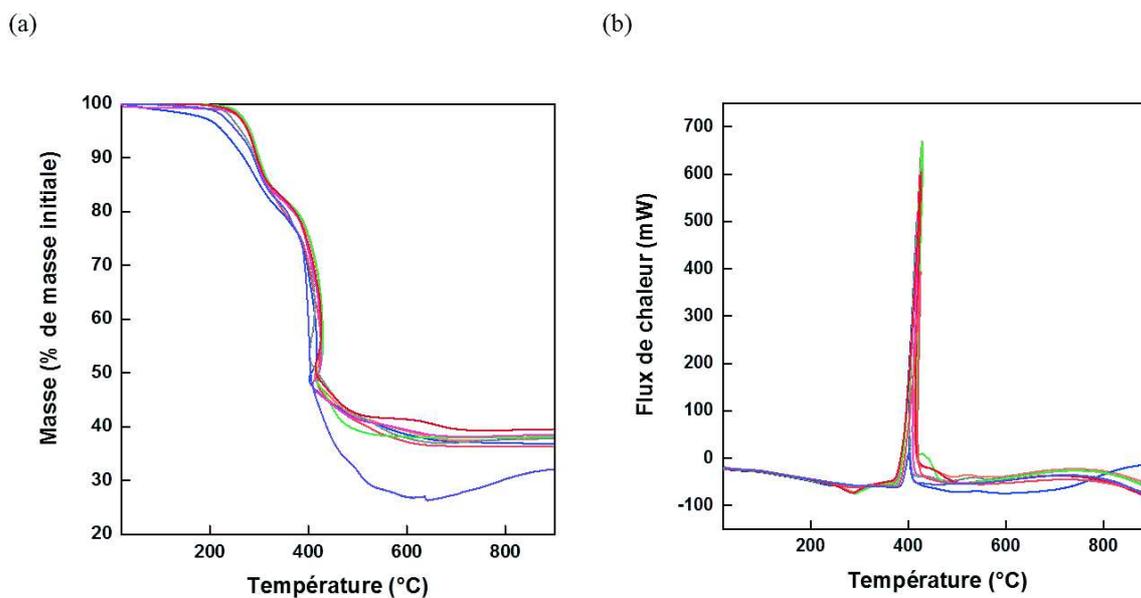


Figure 38 : (a) ATG et (b) ATD des composés $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ (violet), Sm^{3+} (gris), Eu^{3+} (rouge), Gd^{3+} (bleu), Tb^{3+} (vert), Dy^{3+} (orange), Ho^{3+} (rose) et Yb^{3+} (bordeaux).

Les profils de perte de masse des composés de la série sont similaires et comportent tous deux pertes successives entre 200°C et 900°C. La première perte endothermique (vers 290°C) correspond au départ des deux molécules d'eau tandis que la seconde perte qui est exothermique (vers 425°C) correspond à la décomposition du ligand L3 et à la formation de l'oxyde Ln₂O₃. L'enchaînement de ces deux pertes de masse se fait dans la continuité et il est difficile de pouvoir faire la distinction entre les deux événements. Par conséquent seule l'étude sur la perte totale a été analysée (tableau 14).

Tableau 14 : pertes de masse observées et calculées pour les composés [Ln(L3)(H₂O)₂] avec Ln = Nd³⁺ (violet), Sm³⁺ (gris), Eu³⁺ (rouge), Gd³⁺ (bleu), Tb³⁺ (vert), Dy³⁺ (orange), Ho³⁺ (rose) et Yb³⁺ (bordeaux).

Composé/ Formule déterminée par résolution structurale	Perte totale	Oxyde
[Gd(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 63,24 % Calc. : 63,25 %	Gd ₂ O ₃
[Nd(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 67,22 Calc. : 64,97 %	Nd ₂ O ₃
[Sm(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 62,18 % Calc. : 64,15 %	Sm ₂ O ₃
[Eu(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 63,74 % Calc. : 63,94 %	Eu ₂ O ₃
[Tb(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 61,82 % Calc. : 63,04 %	Tb ₂ O ₃
[Dy(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 62,22 % Calc. : 62,59 %	Dy ₂ O ₃
[Ho(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 61,52 % Calc. : 62,28 %	Ho ₂ O ₃
[Yb(L3)(H ₂ O) ₂]	Obs. : 60,50 % Calc. : 61,29 %	Yb ₂ O ₃

On peut noter que la perte de masse totale observée est en conformité avec la perte de masse totale calculée à partir de la formule déterminée par DRX sur monocristal. De plus, le départ des deux molécules d'eau qui se produit à plus haute température que ce qui est

habituellement observé peut s'expliquer par le fait qu'elles soient coordonnées à l'ion Ln³⁺ comme pour la série précédente.

V.3.2.5. Analyses élémentaires

Le tableau 15 reporte les analyses élémentaires des composés [Ln(L3)(H₂O)₂].

Tableau 15 : microanalyses des composés [Ln(L3)(H₂O)₂] avec Ln = Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ et Yb³⁺.

Composé Composé/ Formule déterminée par analyse chimique	%C	%C	%H	%H	%N	%N
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
[Gd(L3)(H ₂ O) ₂]	26,70	26,76	2,70	2,64	5,80	5,67
[Nd(L3)(H ₂ O) ₂]	27,40	27,48	2,71	2,71	6,00	5,83
[Sm(L3)(H ₂ O) ₂]	27,12	27,14	2,72	2,67	5,93	5,76
[Eu(L3)(H ₂ O) ₂]	26,90	27,05	2,68	2,66	5,73	5,73
[Tb(L3)(H ₂ O) ₂]	26,49	26,67	2,66	2,63	5,70	5,66
[Dy(L3)(H ₂ O) ₂]	26,28	26,48	2,62	2,61	5,62	5,62
[Ho(L3)(H ₂ O) ₂]	26,14	26,35	2,63	2,60	5,58	5,59
[Yb(L3)(H ₂ O) ₂]	25,68	25,93	2,57	2,55	5,42	5,50

Les analyses élémentaires effectuées sur les éléments carbone, azote et hydrogène sont en bon accord avec les pourcentages théoriques calculés à partir de la formule déterminée par DRX sur monocristal pour tous les composés.

V.3.2.6. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des composés de la série [Ln(L3)(H₂O)₂] sont présentés sur la figure 39.

On remarque une uniformité de ton signifiant que les composés sont homogènes ce qui confirme ainsi l'ensemble des analyses précédemment décrites. Ces composés ont une morphologie en plaquette.

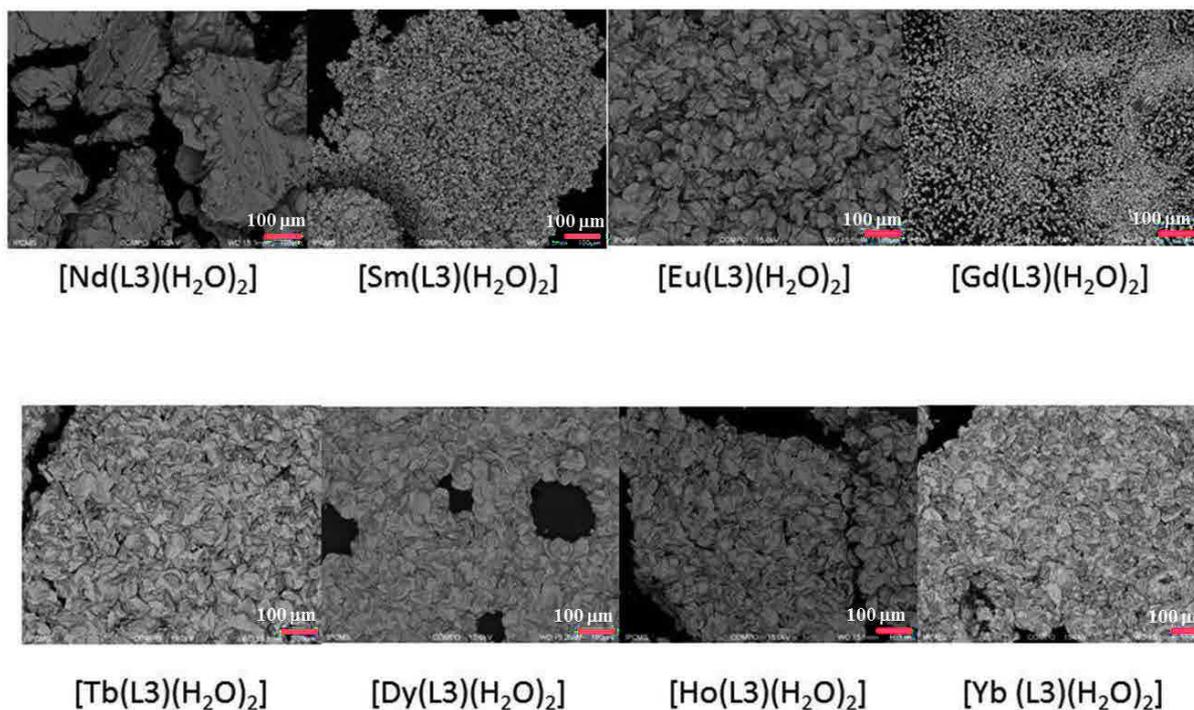


Figure 39 : cliché en composition des composés de la série $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ et Yb^{3+} .

Toutes les analyses ont montré que la synthèse de réseaux hybrides de coordination à base du ligand $\text{H}_3\text{L3}$ et d'ion lanthanide mène à la formation d'une nouvelle série de composés isostructuraux ayant pour formule $[\text{Ln}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

V.4. Propriétés physiques des composés $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Ln}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Les propriétés physiques des réseaux précédemment synthétisés sont présentées dans cette partie. L'obtention des réseaux à base de ligand L3 ayant été tardive, seules les propriétés magnétiques et de luminescence des réseaux à base des ligands L1 et L2 ont été étudiées et seront présentées dans ce chapitre. La description des propriétés se fera en fonction de la nature de l'ion lanthanide présent dans la structure et non pas en fonction du ligand.

V.4.1. Propriétés de luminescence

Les lanthanides sont connus pour leurs propriétés de luminescence car certains possèdent la particularité d'émettre un rayonnement dans le visible (notamment les ions europium et terbium qui émettent dans le vert et le rouge, respectivement).

L'étude des propriétés de luminescence est présentée ci-après. Les spectres d'excitation et d'émission sont enregistrés au maximum d'émission et d'excitation, respectivement, et seront présentés simultanément.

V.4.1.1. Luminescence des composés à base d'ion Eu^{3+}

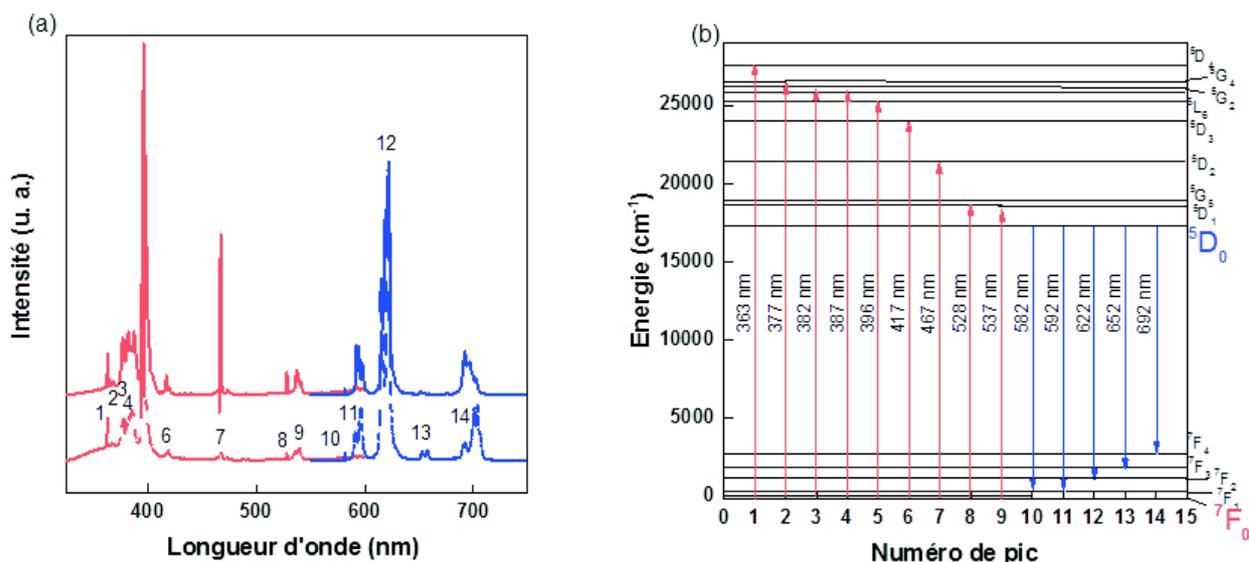


Figure 40 : (a) spectre d'excitation (rouge) et d'émission (bleu) du composé $[\text{Eu}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (trait plein) et du composé $[\text{Eu}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pointillés) et (b) transitions énergétiques associées.

Les spectres d'excitation et d'émission des composés $[\text{Eu}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Eu}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés sur la figure 40. On remarque que les spectres sont

similaires d'un composé à l'autre. Les spectres d'excitation des composés [Eu(L1)(ox)(H₂O)] et [Eu₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] (en rouge sur la figure 40a) présentent neuf bandes d'excitation correspondant chacune à une transition entre l'état fondamental de l'ion europium, ⁷F₀, et un état excité de l'ion europium (en rouge sur la figure 40b).¹⁴ On retrouve également certaines bandes déjà observées grâce à la spectroscopie UV-visible (bandes n°5 à 396 nm, n° 7 à 465 nm et n° 9 à 535 nm). Les spectres d'émission (en bleu sur les figures 40a et 40b) montrent cinq bandes qui correspondent à une transition entre l'état excité, ⁵D₀, et des états excités de basse énergie ⁷F_j (4 ≥ j ≥ 0). L'état ⁵D₀ est atteint après excitation à 396 nm par une désexcitation non radiative depuis l'état ⁵L₆. La bande d'émission la plus intense observée à 622 nm correspond à une émission dans le rouge. En outre, il est possible de déterminer la différence d'énergie entre l'état fondamental de l'euporium (⁷F₀) et le premier état excité (⁷F₁) qui est égale à la différence d'énergie entre les bandes 10 et 11, soit 320 cm⁻¹. Cette valeur sera comparée à celle déterminée par les mesures magnétiques.

V.4.1.2. Luminescence des composés à base d'ion Tb³⁺

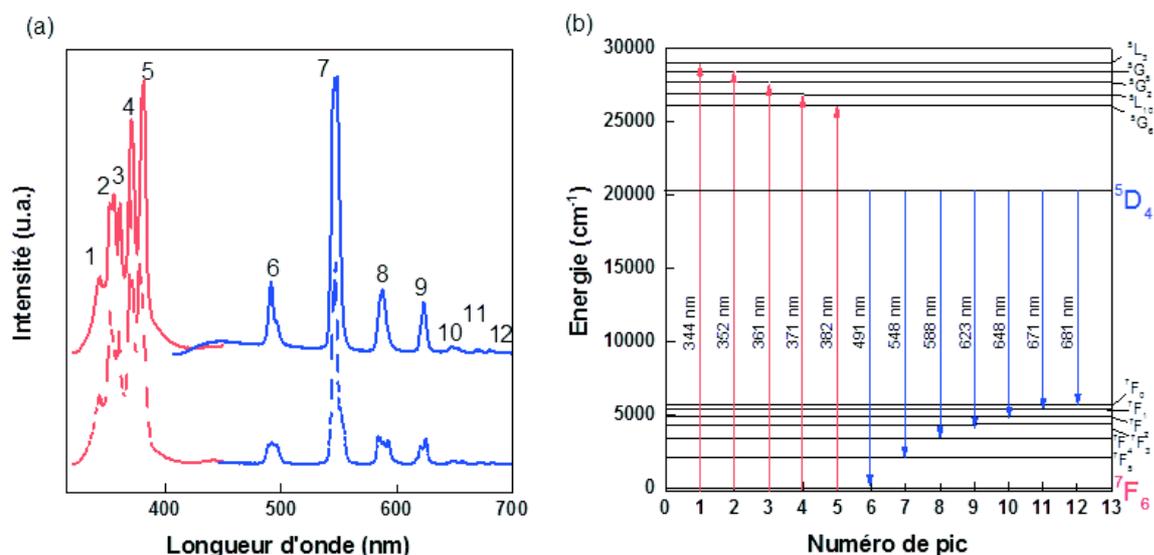


Figure 41 : (a) spectre d'excitation (rouge) et d'émission (bleu) des composés [Tb(L1)(ox)(H₂O)] (trait plein) et [Tb₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] (pointillés) et (b) transitions énergétiques associées.

Dans le cas des composés à base d'ion terbium (figure 41), les spectres d'émission et d'excitation sont de nouveau identiques d'un composé à l'autre. Les spectres d'excitation montrent cinq bandes qui correspondent à une transition énergétique entre l'état fondamental de l'ion terbium (⁷F₆) et les états excités (figure 41b).^{14,15} La bande observée en spectroscopie UV-Visible est la somme de ces cinq bandes d'excitation révélées par la photoluminescence.

Les spectres d'émission montrent sept bandes d'émission qui correspondent à une transition entre l'état excité de l'ion Tb^{3+} , 5D_4 , et les états de basse énergie 7F_j avec $6 \geq j \geq 0$ de ce même lanthanide. L'état excité 5D_4 est atteint par une succession de désexcitation non radiative depuis les états de plus haute énergie.

La bande d'émission la plus intense (n° 7) à 547 nm correspond à une émission verte.

V.4.1.3. Luminescence des composés à base d'ion Dy^{3+}

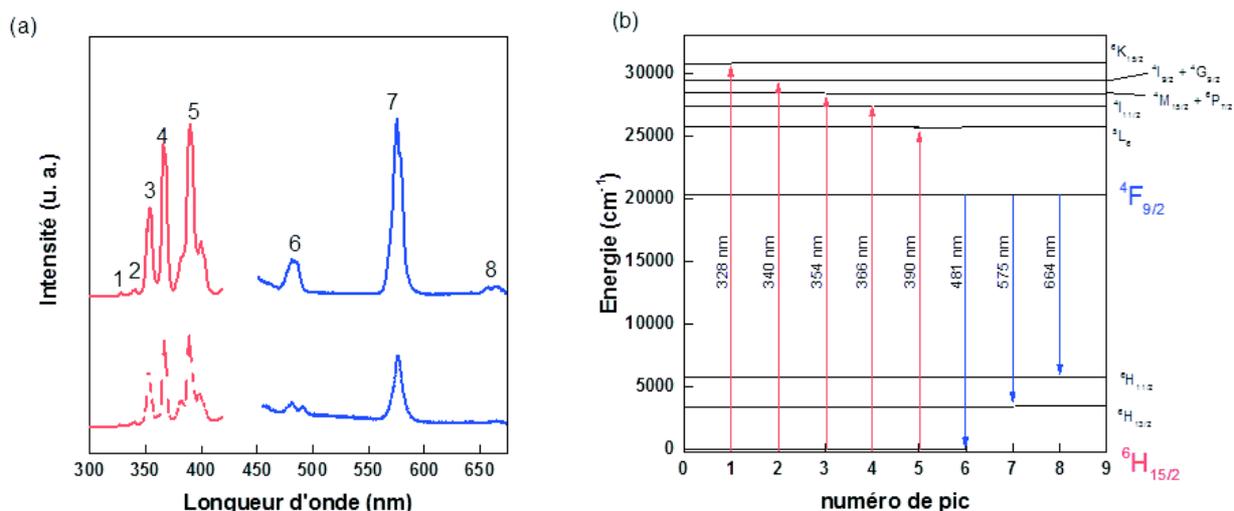


Figure 42 : (a) spectre d'excitation (rouge) et d'émission (bleu) des composés $[Dy(L1)(ox)(H_2O)]$ (trait plein) et $[Dy_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$ (pointillés) et (b) transitions énergétiques associées.

Pour les composés $[Dy(L1)(ox)(H_2O)]$ et $[Dy_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$, les spectres de photoluminescence sont également similaires pour les deux composés. Les spectres d'excitation (figures 42) montrent cinq bandes, précédemment observées par spectroscopie UV-Visible et qui correspondent à une transition entre l'état fondamental de l'ion Dy^{3+} , $^6H_{15/2}$, et ses états excités.¹⁶

Les spectres d'émission montrent trois bandes qui correspondent à une transition depuis un même état excité $^4F_{9/2}$ vers les états 6H_j avec $15/2 \geq j \geq 11/2$.¹⁴ Comme pour les composés à base d'euprium et de terbium, l'état excité est atteint suite à une désexcitation non radiative depuis l'état 5L_6 .

V.4.1.4. Luminescence des composés à base d'ion Yb³⁺

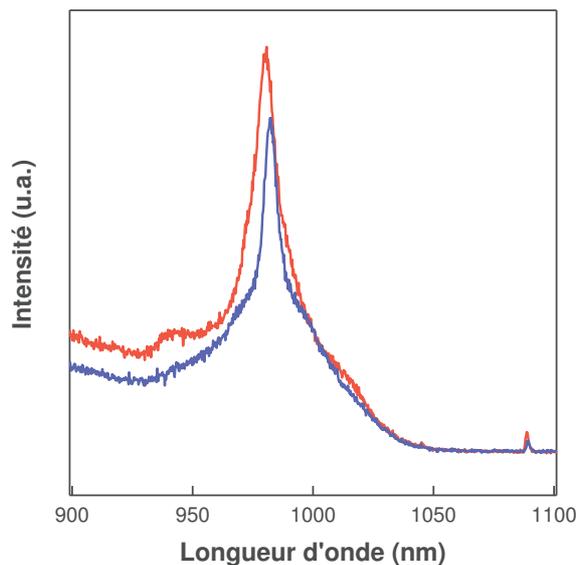


Figure 43 : spectres d'émission du composé [Yb(L1)(ox)(H₂O)] (bleu) et du composé [Yb₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] (rouge).

Les spectres d'émission des composés [Yb(L1)(ox)(H₂O)] et [Yb₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] ne montrent qu'une seule bande d'émission à 980 nm correspondant à la transition énergétique entre le premier état excité ²F_{5/2} et l'état fondamental ²F_{7/2} de l'ytterbium (figure 43).¹⁷

V.4.1.5. Luminescence des composés à base d'ion Gd³⁺

Les spectres d'excitation des composés à base de gadolinium (figure 44) montrent une seule bande large dont le maximum se situe à 365 nm. Les spectres d'émission quant à eux montrent deux bandes très larges (dont une qui semble constituée de trois composantes). Aucune de ces bandes ne correspond à une transition entre deux états énergétiques de l'ion Gd³⁺. En effet le premier état excité est séparé de l'état fondamental par 30000 cm⁻¹ et pour parvenir à un tel niveau il faudrait exciter avec une longueur de 330 nm ce qui est impossible avec le laser utilisé pour ces études puisque la longueur d'onde minimale est $\lambda_{\min} = 360$ nm. Les bandes observées ont donc été attribuées à la luminescence du ligand seul.

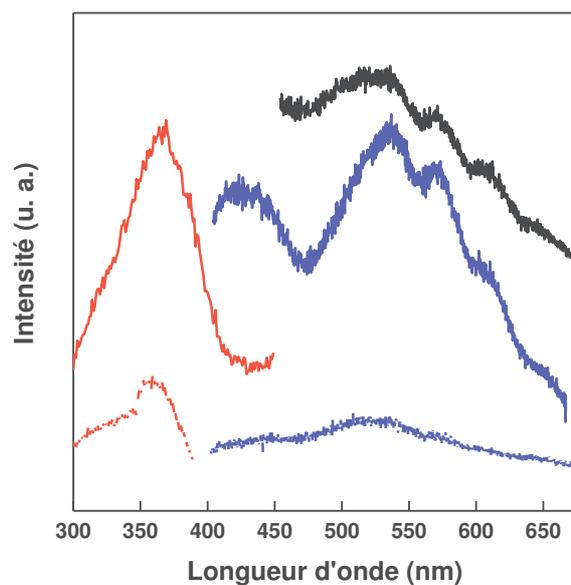


Figure 44 : spectres d'excitation (rouge) et d'émission (bleu) des composés $[\text{Gd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (trait plein) $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pointillés) et spectre d'émission du ligand (noir).

V.4.1.6. Luminescence des composés à base d'ion Ho^{3+}

Les spectres d'émission des composés à base d'holmium sont reportés sur la figure 45.

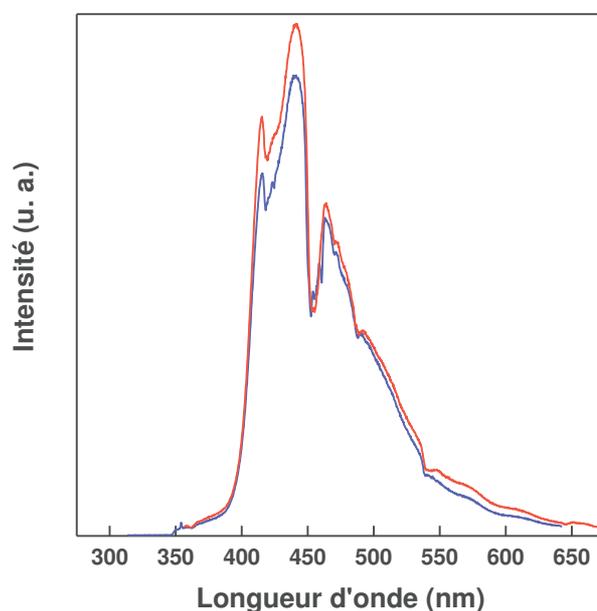


Figure 45 : spectre d'émission (bleu) du composé $[\text{Ho}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et spectre d'émission du composé $[\text{Ho}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (rouge).

Les spectres d'émission des composés à base d'holmium (figure 45) montrent plusieurs bandes dont deux ont pu être attribuées à des transitions entre un état excité et l'état

fondamental de l'holmium. La bande observée à 414 nm correspond à une transition entre l'état 5G_5 et l'état fondamental 5I_8 de l'ion Ho^{3+} et la bande observée à 440 nm correspond à la transition entre l'état $^5G_6+^7F_1$ et l'état fondamental de l'ion Ho^{3+} .¹⁷ Cependant, la bande d'émission large observée à 470 nm et 530 nm ne correspond à aucune transition entre deux niveaux d'énergie de l'holmium. De plus cette bande possède un profil similaire à la bande observée pour le composé à base de gadolinium. Nous avons donc attribué cette bande à la luminescence du ligand. La longueur d'onde d'excitation utilisée (650 nm) correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer une transition entre l'état fondamental de l'holmium 5I_8 et le niveau excité 5F_5 mais elle n'est pas suffisante pour exciter le ligand directement. Un transfert partiel d'énergie serait donc à l'origine de l'émission du ligand dans le cas des composés à base d'ion Ho^{3+} .

V.4.1.7. Luminescence des composés à base d'ion Sm^{3+}

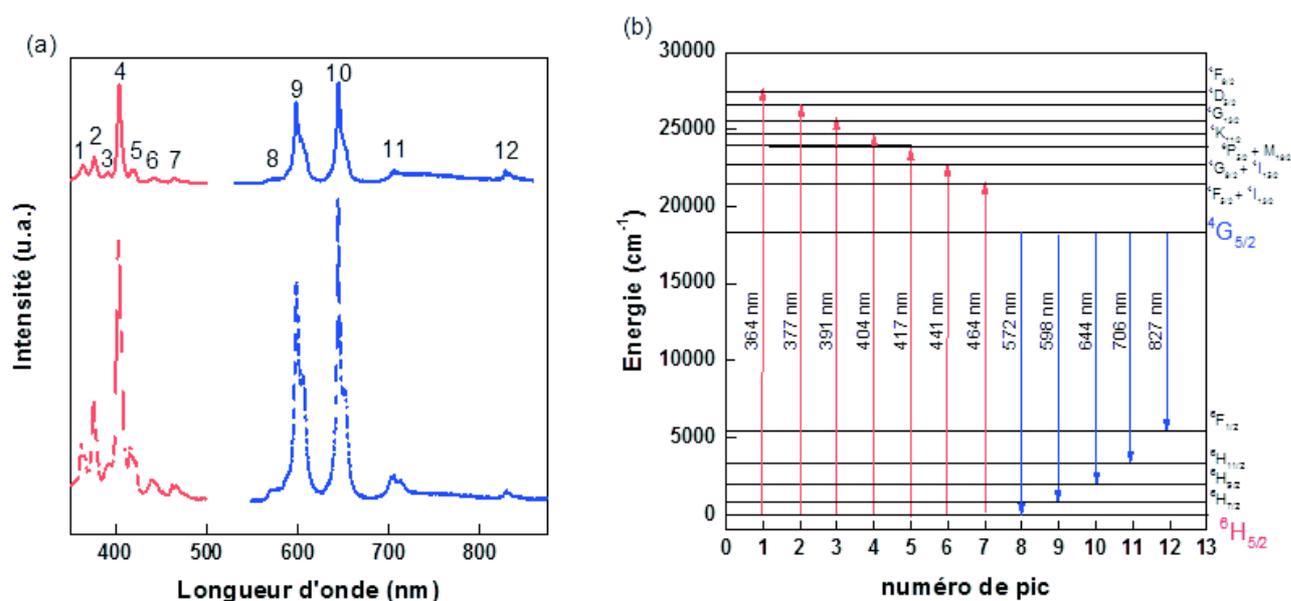


Figure 46 : spectres d'excitation (rouge) et d'émission (bleu) des composés $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trait plein) et $[\text{Sm}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pointillés) (a) et attribution des transitions observées (b).

Comme pour l'ensemble des composés précédents à base d'ions lanthanide et de ligand L1 et L2, les réseaux obtenus à partir de ces mêmes ligands et de l'ion Sm^{3+} présentent des spectres d'excitation et d'émission similaires. Sur les spectres d'excitation, on retrouve plusieurs bandes qui ont été attribuées grâce à la spectroscopie UV-visible et qui sont dues à un transfert d'énergie entre l'état fondamental $^6\text{H}_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} vers ses états excités (figure 46b). Sur les spectres d'émission, cinq bandes sont observées correspondant à une transition énergétique entre un seul et même état excité ($^4\text{G}_{5/2}$) et les états $^6\text{F}_{1/2}$ et $^6\text{H}_j$ avec $11/2 \geq j \geq$

5/2.¹⁶ L'état excité $^4G_{5/2}$ est atteint suite à désexcitation non radiative depuis les niveaux de plus haute énergie.

L'étude complète des propriétés de luminescence des composés à base d'ion terbium, europium, dysprosium et ytterbium, mais également ceux à base de samarium ont montré que seule la nature du lanthanide influait sur les propriétés de luminescence puisque les bandes d'excitation et d'émission sont uniquement dues à une transition entre deux états d'énergie de l'ion lanthanide considéré. Ces états sont peu influencés par de petites variations de la structure.

Dans le cas des composés à base d'ion gadolinium et d'holmium, les propriétés de luminescence ne sont plus inhérentes à la présence de l'ion lanthanide dans la structure mais sont en partie dues à celles du ligand L1 ou L2. Pour le composé à base d'ion gadolinium, seule la luminescence du ligand est observée et pour le composé à base d'ion holmium un transfert partiel d'énergie entre le lanthanide et le ligand se produit, entraînant ainsi la luminescence du ligand L1 ou L2.

Il est particulièrement intéressant de noter que la coordination et le nombre d'oxygènes qui composent la sphère de coordination de ces ions lanthanides n'ont pas d'influence sur les propriétés de luminescence de ces réseaux. Le cas des composés à base d'ion samarium illustre parfaitement ce point-là puisque le nombre de coordination (9 pour le réseau à base de L1 et 8 pour le réseau à base du ligand L2) ainsi que la coordination des ligands sont différents. Il en est de même dans le cas des réseaux à base d'ion europium pour lequel la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est souvent décrite comme étant fortement influencée par la coordination autour du lanthanide.^{12,18} Néanmoins les spectres d'émission des composés $[Eu(L1)(ox)(H_2O)]$ (coordination 8) et $[Eu_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$ (coordination 9) ont une bande (n° 12 sur la figure 40) d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ similaire.

V.4.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de ces réseaux ont été étudiées. L'analyse des résultats a été faite selon les approches décrites dans la littérature. Contrairement, aux cations de métaux de transition, les ions lanthanides présentent un fort couplage spin-orbite qui génère un éclatement des termes ^{2S+1}L . Cet écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité est important ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) sauf pour les ions Eu^{3+} ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) et Sm^{3+} ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). Cette séparation implique que seul l'état fondamental est peuplé entre 300 K et 1,8 K et pour des ions isolés la susceptibilité s'exprime alors :

$$\chi = \frac{Ng_J^2\beta^2J(J+1)}{3kT}$$

Où N est le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr et le g_J est le facteur de Zeeman

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Où J est le moment total, S le moment de spin et L le moment orbital.

Dans le cas de l'ion Gd^{3+} , le moment orbital est nul et J se réduit à $S = 7/2$. Pour les autres ions, la variation thermique de la susceptibilité diffère de celle attendue par la simple expression donnée ci-dessus. Ceci s'explique d'une part par la levée de dégénérescence partielle des niveaux J sous l'effet du champ électrique cristallin, Δ (effet de Stark). D'autre part, dans certains cas (Eu^{3+} , Sm^{3+}), le couplage spin-orbite éclate le niveau fondamental mais les niveaux résultants restent relativement proches les uns des autres (schéma 2).

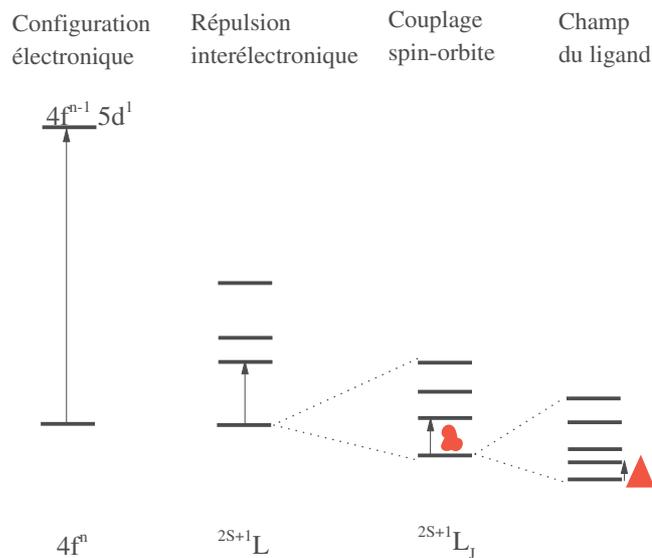


Schéma 2 : effet des perturbations sur la configuration électronique d'un ion lanthanide.¹⁹

Dans tous les cas, il faut considérer que plusieurs niveaux sont peuplés à température ambiante. Les expressions correspondantes de la susceptibilité pour des ions isolés sont décrites dans la littérature. Le plus souvent, seule la susceptibilité isotrope est considérée. En toute rigueur, il faudrait également prendre en compte la composante perpendiculaire, même si comme nous le verrons, la première approximation semble satisfaisante à notre niveau d'analyse.

Comme pour les propriétés de luminescence, les études magnétiques seront présentées simultanément pour les réseaux obtenus avec le même ion Ln^{3+} mais des ligands différents ($\text{H}_2\text{L1Cl}$ et HL2).

V.4.2.1. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Gd^{3+}

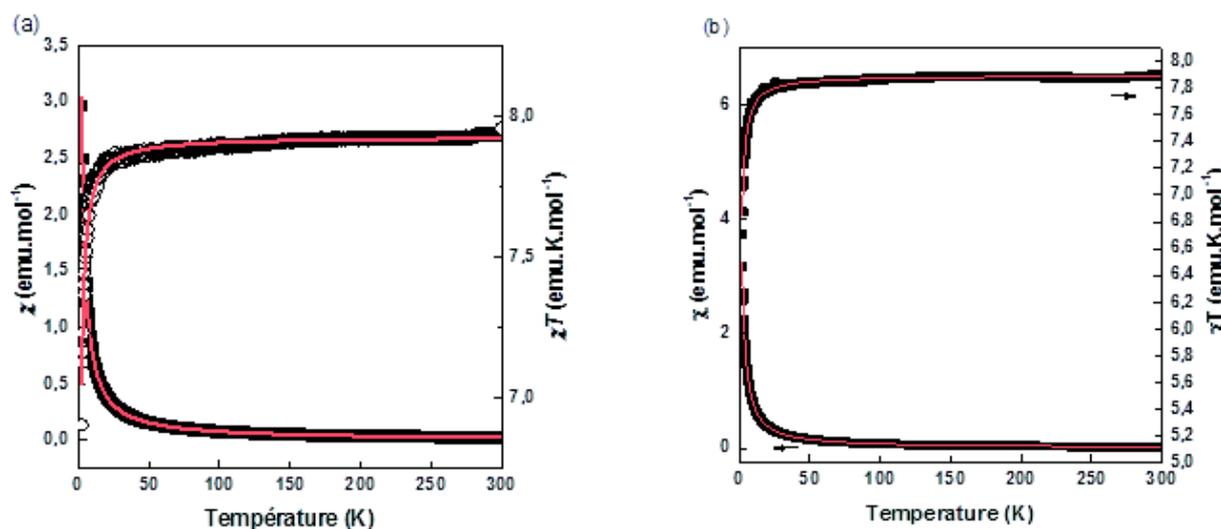


Figure 47 : comportements magnétiques des composés $[\text{Gd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (a) et $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. En noir les données expérimentales et en rouge le fit obtenu.

Les comportements magnétiques des composés $[\text{Gd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés sur la figure 47. Le comportement magnétique est identique d'un composé à un autre et le produit χT reste constant à $7,88 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ de 300 K à 30 K puis décroît jusqu'à $6,7 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. La valeur du produit χT à haute température est conforme à celle attendue et rapportée dans la littérature pour des ions Gd^{3+} .⁴

Les composés étant formés de chaînes linéaires, il est possible de déterminer la constante de couplage J entre ion Gd^{3+} ($S=5/2$) à l'aide de l'expression de Fischer^{20,21} pour des spins classiques. L'hamiltonien d'échange utilisé est : $\hat{H} = -J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$

L'expression de Fischer déjà vue dans les chapitres précédents peut s'écrire :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3kT} * \frac{1 + \coth\left[\frac{JS(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{JS(S+1)}}{1 - \coth\left[\frac{JS(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{JS(S+1)}}$$

Avec N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Zeeman, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr, S le spin ($7/2$ pour l'ion Gd^{3+}), J la constante de couplage et T la température.

Le fit simultané de la susceptibilité et du produit χT à l'aide de l'expression de Fischer donne les valeurs $g = 2$ et $J = -0,026 \text{ cm}^{-1}$ pour le composé $[\text{Gd}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et $g = 2$ et $J = -0,020 \text{ cm}^{-1}$ pour le composé $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

La valeur de g a été laissée libre lors l'ajustement des paramètres bien que celle-ci soit normalement tabulée et fixée à 2. On retrouve bien une valeur de g telle qu'attendue.

La valeur absolue de J indique que les interactions entre deux ions Gd^{3+} sont très faibles et le signe négatif de J indique que ces interactions sont antiferromagnétiques. Les deux valeurs de J sont du même ordre de grandeur et sont similaires à des valeurs reportées dans la littérature.^{10,22,23} La très faible valeur de J indique qu'il est raisonnable dans une première approche d'analyser les comportements magnétiques de nos séries de composés dans le cadre d'une approche ions isolés.

V.4.2.2. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Eu^{3+}

La figure 48 reporte les données magnétiques des composés à base d'ions Eu^{3+} .

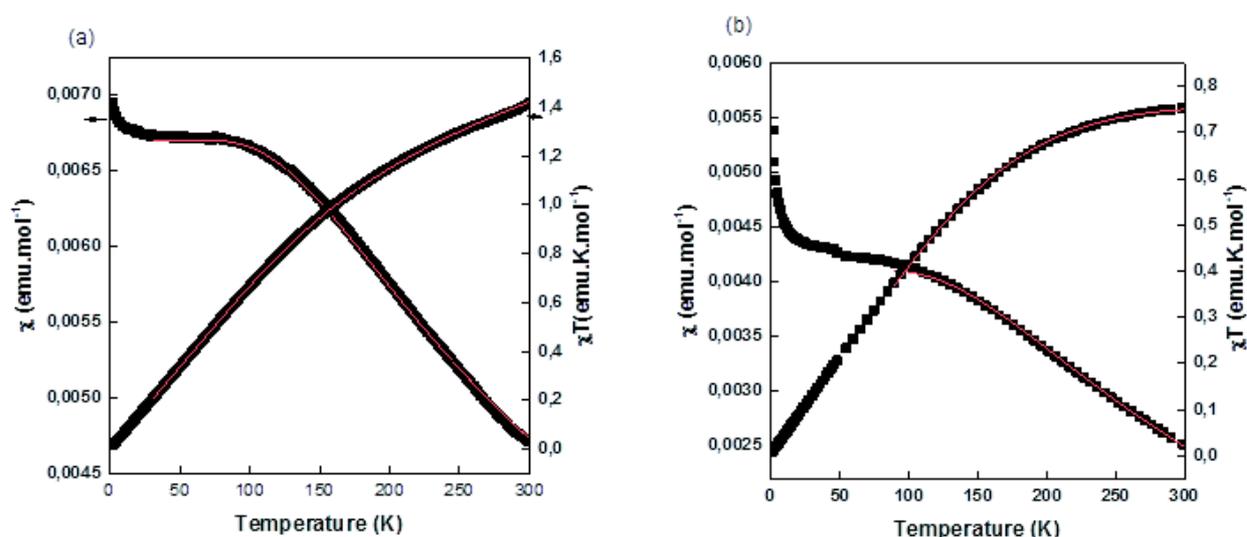


Figure 48 : comportements magnétiques des composés $[\text{Eu}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (a) et $[\text{Eu}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b). En noir les données expérimentales et en rouge le fit obtenu.

Dans le cas des composés à base d'ion Eu^{3+} , le produit χT décroît de $1,4 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à 0 emu.K.mol^{-1} à $1,8 \text{ K}$ pour le composé $[\text{Eu}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (figure 48a) et de $0,75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à 0 emu.K.mol^{-1} à $1,8 \text{ K}$ pour le composé $[\text{Eu}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figure 48b). Ce comportement est caractéristique d'ions Eu^{3+} dont l'état fondamental ${}^7\text{F}$ est éclaté par le couplage spin-orbite en sept sous niveaux ${}^7\text{F}_J$ ($6 \geq J \geq 0$). Le niveau J fondamental ${}^7\text{F}_0$ est diamagnétique mais les niveaux J excités sont proches et peuplés thermiquement, d'où la variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Pour évaluer le couplage spin-orbite, nous avons utilisé l'expression de la susceptibilité isotrope pour un ion Eu^{3+} isolé.²⁴

$$\chi =$$

$$\frac{N\beta^2}{3kTx} * \frac{24+(13,5x-1,5) \exp(-x)+(67,5x-2,5) \exp(-3x)+(189x-3,5) \exp(-6x)+(405x-4,5) \exp(-10x)+(742,5x-5,5) \exp(-15x)+(1228,5x-6,5) \exp(-21x)}{1+3 \exp(-x)+5 \exp(-3x)+7 \exp(-6x)+9 \exp(-10x)+11 \exp(-15x)+13 \exp(-21x)}$$

$$x = \frac{\lambda}{kT}$$

Avec N la constante d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr, T la température et λ le couplage spin-orbite.

L'approximation « ion isolé » se justifie au vu des résultats obtenus pour l'analogie au gadolinium. En effet, la valeur de la constante de couplage obtenue avec les composés à base d'ion gadolinium montre que les interactions entre Gd^{3+} sont très faibles. Puisque les réseaux sont isostructuraux, on peut alors imaginer que la constante de couplage, J, entre les lanthanides va rester du même ordre de grandeur. De plus, l'effet de couplage spin-orbite auquel sont soumis les ions lanthanides (sauf Gd^{3+}) est habituellement compris entre 100 et 10000 cm^{-1} . De ce fait, on peut *a priori* négliger le couplage entre les ions lanthanides et considérer que ces ions sont isolés les uns des autres.

L'ajustement des courbes magnétiques est présenté en rouge sur la figure 48.

Grâce à l'expression ci-dessus, un bon ajustement est obtenu pour $\lambda = 309,00$ (4) cm^{-1} pour le composé $[\text{Eu}(\text{L}1)(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et $\lambda = 336,36$ (2) cm^{-1} pour le composé $[\text{Eu}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Ces valeurs correspondent à l'écart énergétique entre l'état fondamental de l'ion europium (${}^7\text{F}_0$) et le premier état excité ${}^7\text{F}_1$ et sont proches de celle déterminée par le spectre d'émission (320 cm^{-1}).²⁵ Ce résultat indique que la considération de la composante isotrope de la susceptibilité est suffisante pour l'analyse des données magnétiques.

V.4.2.3. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Sm^{3+}

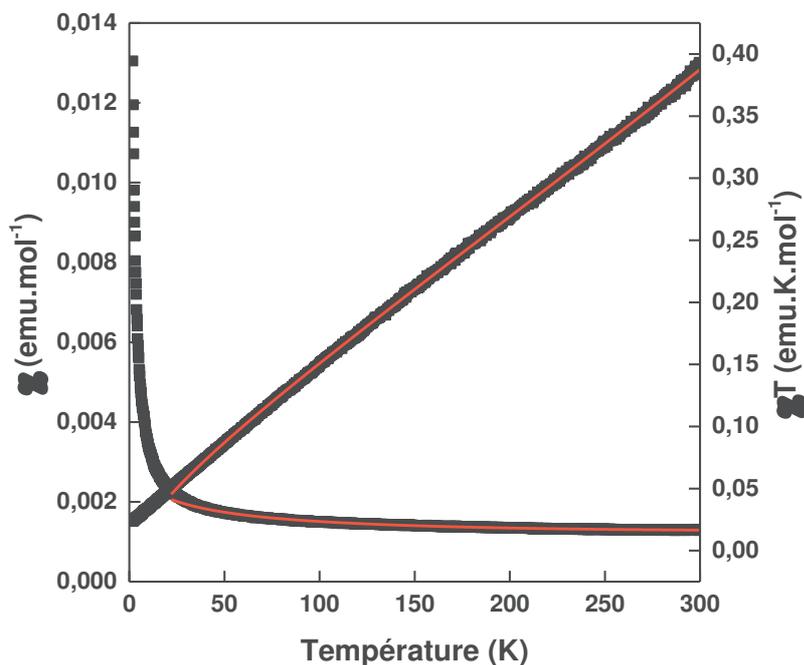


Figure 49 : comportement magnétique du composé $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$. En noir les données expérimentales et en rouge le fit obtenu.

Le produit χT du composé $[\text{Sm}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ (figure 49) décroît linéairement de 0,37 emu.K.mol^{-1} à 300 K jusqu'à 0,02 emu.K.mol^{-1} à 1,8 K. Le comportement linéaire du produit χT sur l'ensemble de la gamme de température a déjà été reporté.²⁶ A 52 K, la valeur du produit χT est de 0,089 emu.K.mol^{-1} et correspond à la valeur attendue pour un ion Sm^{3+} isolé à basse température.²⁴ La décroissance observée entre 52 K et 1,8 K peut donc être due à la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions samarium.

Comme pour l'ion Eu^{3+} , l'ion Sm^{3+} est un cas particulier. La dégénérescence du terme ${}^6\text{H}$ par le couplage spin orbite mène à six sous niveaux ${}^6\text{H}_J$ ($15/2 \geq J \geq 5/2$) et l'écart entre l'état fondamental et le premier état excité, ${}^6\text{H}_{7/2}$, est faible et par conséquent le premier état excité peut être peuplé. Avec une approche ions isolés, il est alors possible d'exprimer la susceptibilité magnétique en fonction de λ avec l'expression suivante:²⁴

$$\chi^1 = \frac{N\beta^2}{3kTx} \frac{2,143x + 7,347 + (42,92x + 1,641) \exp(-3,5x) + (283,7x - 0,6571) \exp(-8x) + (620,6x - 1,94) \exp(-13,5x) + (1122x - 2,835) \exp(-20x) + (1813x - 3,556) \exp(-27,5x)}{3 + 4 \exp(-3,5x) + 5 \exp(-8x) + 6 \exp(-13,5x) + 7 \exp(-20x) + 8 \exp(-27,5x)}$$

Avec $x = \frac{\lambda}{kT}$.

Ensuite pour modéliser les interactions entre les ions samarium on introduit le terme zJ' et on peut ensuite exprimer les interactions selon l'expression:²⁶

$$\chi = \frac{\chi^1}{1 - \chi^1 \frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2}}$$

Avec N la constante d'Avogadro, g le facteur de Zeeman, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr, λ le paramètre de couplage spin-orbite et zJ' la constante de couplage entre les ions samarium.

Le paramètre de couplage spin-orbite λ déterminé est de $256,5(2) \text{ cm}^{-1}$ et les interactions entre les ions samariums sont de $-4,11 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine de température $20 \text{ K} - 300 \text{ K}$.

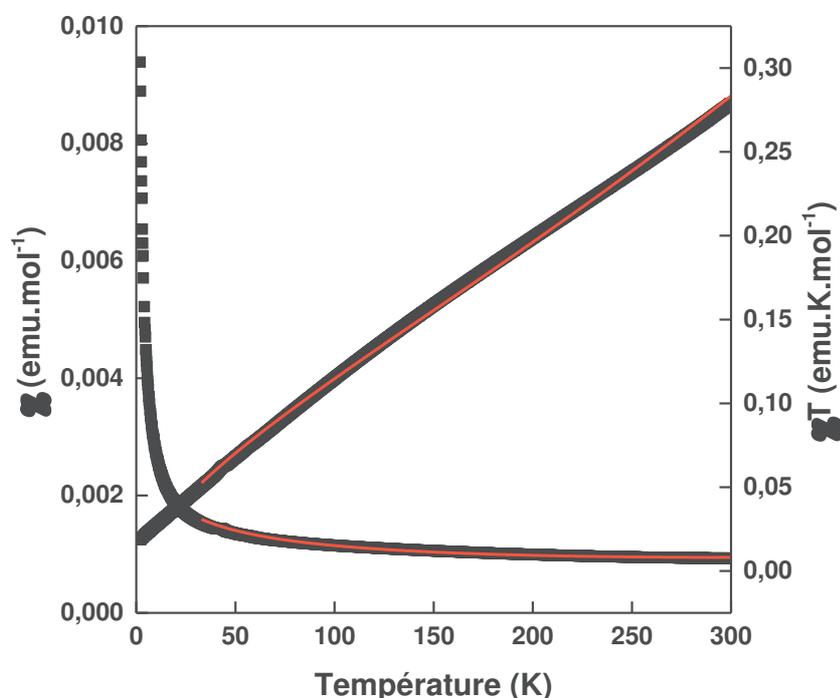


Figure 50 : comportement magnétique du composé $[\text{Sm}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (noir) et le fit obtenu (rouge).

Le comportement du composé $[\text{Sm}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ est représenté sur la figure 50. Le comportement est proche de celui observé avec le composé $[\text{Sm}(\text{L}1)(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ c'est-à-dire que le produit χT varie linéairement avec la température de $0,278 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $0,018 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à $1,8 \text{ K}$. De même que pour le premier composé à base d'ions samarium, la valeur de χT de $0,089 \text{ emu.K.mol}^{-1}$, supposée être atteinte à basse température,²⁴ est atteinte à 90 K . On peut donc penser que la diminution du produit χT observée en dessous de 90 K est due à nouveau à des interactions antiferromagnétiques entre les ions samarium. On peut alors calculer la valeur du couplage spin orbite et la constante d'interaction en

utilisant les expressions précédentes. L'ajustement est représenté en rouge sur la figure 50, on s'aperçoit que celui-ci est valable uniquement de 300 K à 20 K. Les paramètres déterminés sont la valeur du couplage spin-orbite λ d'une valeur égale à $237,5(1) \text{ cm}^{-1}$ et la constante de couplage entre ions Sm^{3+} zJ' égale à $-4,12(3) \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de couplage spin-orbite déterminées pour les composés $[\text{Sm}(\text{L}1)(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sm}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont proches l'une de l'autre et en accord avec celles reportées dans la littérature.²⁶ Les deux valeurs de constante de couplage sont similaires et indiquent la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Sm^{3+} .

Le paramètre de couplage spin orbite, λ , permet ensuite de déterminer l'écart énergétique entre l'état fondamental (${}^6\text{H}_{5/2}$) et l'état excité (${}^6\text{H}_{7/2}$). Pour l'ion Sm^{3+} la différence d'énergie entre ces deux états est donnée par la formule²⁷ : $E({}^6\text{H}_{7/2}) - E({}^6\text{H}_{5/2}) = (5/2 + 1) * \lambda = 7\lambda/2$. On obtient alors un écart de 898 cm^{-1} pour le composé $[\text{Sm}(\text{L}1)(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et de 831 cm^{-1} pour le composé $[\text{Sm}_2(\text{L}2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. L'écart déterminé grâce aux spectres d'émission des composés est de 760 cm^{-1} . Les valeurs déterminées par l'ajustement des paramètres sont légèrement plus élevées mais d'un ordre de grandeur acceptable.

L'étude des composés à base de Gd^{3+} et Eu^{3+} permet d'établir deux hypothèses pour faciliter l'analyse des comportements magnétiques des composés à base de Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tb^{3+} . Ainsi, nous avons établi que l'approche ions isolés est viable pour nos systèmes et que la composante isotrope de la susceptibilité est suffisante pour la description des comportements magnétiques. Pour les ions Dy^{3+} , Ho^{3+} et Yb^{3+} , le couplage spin orbite éclate aussi les niveaux ${}^{2S+1}\text{L}$ en sous ${}^{2S+1}\text{L}_J$ mais l'écart entre l'état fondamental et le premier état excité est trop élevé pour que le premier état excité soit peuplé et par conséquent seul l'état fondamental est peuplé. L'effet du champ de ligand peut séparer l'état fondamental en sous niveau m_J ($\hat{H} = \Delta L_z^2$). Une telle situation a été reportée pour l'ion Pr^{3+} .²⁸ Dans cet article, les auteurs expriment alors la susceptibilité en fonction de Δ qui traduit l'effet de Zero Field Splitting, c'est-à-dire l'éclatement des niveaux m_J . D'autres auteurs¹⁰ ont ensuite appliqué ce raisonnement aux autres ions lanthanides et décrit les expressions $\chi = f(\Delta)$ pour tous les ions lanthanides en considérant uniquement la composante isotrope de la susceptibilité.

V.4.2.4. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Dy³⁺

Les comportements magnétiques des composés à base d'ions Dy³⁺ sont présentés sur la figure 51.

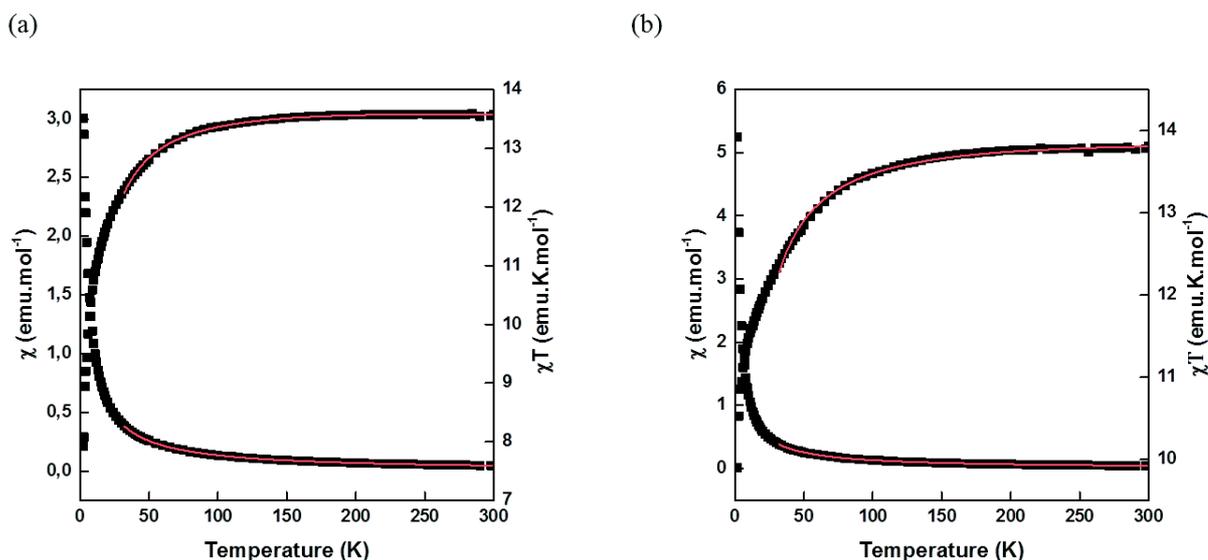


Figure 51: susceptibilité et produit χT des composés (a) [Dy(L1)(ox)(H₂O)] et (b) [Dy₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂]. En noir les données expérimentales et en rouge les courbes issues du paramétrage.

Le produit χT du composé [Dy(L1)(ox)(H₂O)] (figure 51a) décroît de 13,82 emu.K.mol⁻¹ à 300 K jusqu'à 9,90 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La valeur à 300 K est conforme à celle attendue pour un ion Dy³⁺ (14,17 emu.K.mol⁻¹ ; g = 1,33).⁴

Le produit χT du composé [Dy₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] (figure 51b) décroît de 13,58 emu.K.mol⁻¹ à 300 K jusqu'à 7,93 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La valeur à 300 K est conforme à celle attendue pour un ion Dy³⁺ (14,17 emu.K.mol⁻¹ ; g = 1,33). La décroissance du produit χT lorsque la température diminue est due à la dépopulation des niveaux de Stark.

Le paramétrage des données magnétiques s'est fait selon l'expression :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{0,5 \exp\left(\frac{-0,25\Delta}{kT}\right) + 4,5 \exp\left(\frac{-2,25\Delta}{kT}\right) + 12,5 \exp\left(\frac{-6,25\Delta}{kT}\right) + 24,5 \exp\left(\frac{-12,25\Delta}{kT}\right) + 40,5 \exp\left(\frac{-20,25\Delta}{kT}\right) + 60,5 \exp\left(\frac{-30,25\Delta}{kT}\right) + 84,5 \exp\left(\frac{-42,25\Delta}{kT}\right) + 112,5 \exp\left(\frac{-56,25\Delta}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{-0,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-2,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-6,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-12,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-20,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-30,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-42,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-56,25\Delta}{kT}\right)}$$

Avec N la constante d'Avogadro, g le facteur de Zeeman, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr et Δ le paramètre de ZFS.

Pour le composé $[\text{Dy}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$, la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 0,169(3) \text{ cm}^{-1}$ et pour le composé $[\text{Dy}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 0,237(3) \text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs sont proches l'une de l'autre et similaires à celles reportées.¹⁰

V.4.2.5. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Yb^{3+}

La figure 52 reporte les données magnétiques des composés à base d'ions Yb^{3+} .

Le produit χT du composé $[\text{Yb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ décroît de $2,48 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $1,61 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. La valeur du produit χT à haute température est proche de celle attendue pour un ion Yb^{3+} ($2,57 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $g = 1,14$).^{4,21}

Le produit χT du composé $[\text{Yb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ décroît de $2,04 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $0,99 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. La valeur du produit χT à haute température est proche de celle attendue pour un ion Yb^{3+} ($2,57 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $g = 1,14$).

La décroissance du produit χT lorsque la température diminue est due à la dépopulation des niveaux de Stark.

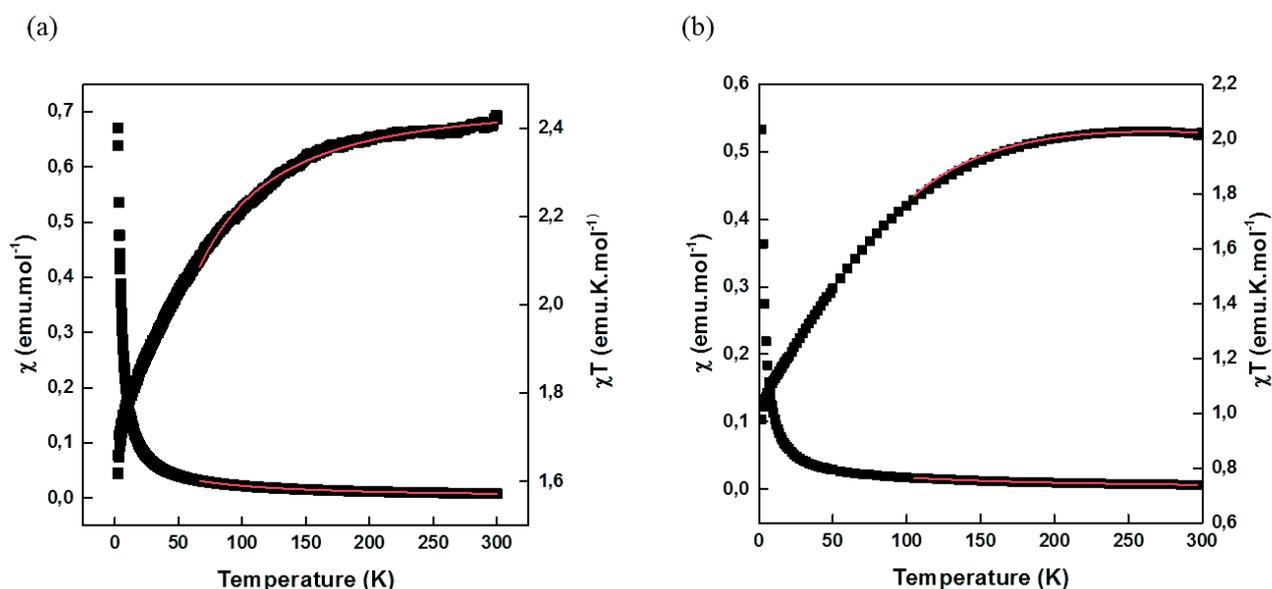


Figure 52 : susceptibilité et produit χT des composés (a) $[\text{Yb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et du composé (b) $[\text{Yb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. En noir les données expérimentales et en rouge les courbes issues du paramétrage.

Le paramétrage permet de déterminer la valeur du ZFS selon l'expression :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} * \frac{0,5 \exp\left(\frac{-0,25\Delta}{kT}\right) + 4,5 \exp\left(\frac{-2,25\Delta}{kT}\right) + 12,5 \exp\left(\frac{-6,25\Delta}{kT}\right) + 24,5 \exp\left(\frac{-12,25\Delta}{kT}\right)}{2 \exp\left(\frac{-0,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-2,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-6,25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-12,25\Delta}{kT}\right)}$$

Avec N la constante d'Avogadro, g le facteur de Zeeman, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr et Δ le paramètre de ZFS.

Pour le composé $[\text{Yb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$, la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 3,25(1) \text{ cm}^{-1}$ et pour le composé $[\text{Yb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 5,38(5) \text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs sont proches l'une de l'autre et similaires à celles reportées.¹⁰

V.4.2.6. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Ho^{3+}

La figure 53 reporte les données magnétiques des composés à base d'ions Ho^{3+} .

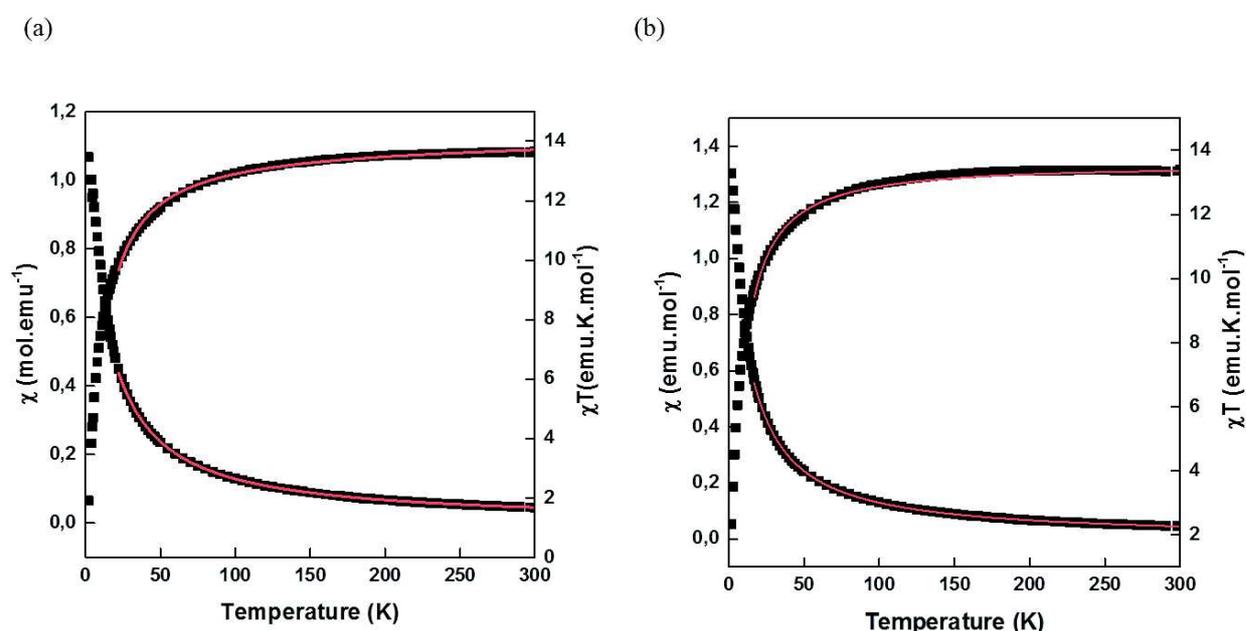


Figure 53 : susceptibilité et produit χT des composés (a) $[\text{Ho}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et du composé (b) $[\text{Ho}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. En noir les données expérimentales et en rouge les courbes issues du paramétrage.

Pour le composé $[\text{Ho}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ (figure a), le produit χT décroît légèrement entre 300 K et 100 K puis décroît fortement entre 100 K et 1,8 K passant ainsi de $13,67 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 emu.K.mol^{-1} . La valeur du produit χT à 300 K est cohérente avec celle attendue pour un ion Ho^{3+} ($14,07 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $g = 1,25$).^{4,29}

Pour le composé $[\text{Ho}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figure b), le produit χT décroît légèrement entre 300 K et 100 K puis décroît fortement entre 100 K et 1,8 K passant ainsi de $13,39 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à $2,34 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. La valeur du produit χT à 300 K est cohérente avec celle attendue pour un ion Ho^{3+} ($14,07 \text{ emu.K.mol}^{-1}$; $g = 1,25$). La décroissance du produit χT lorsque la température diminue est due à la dépopulation des niveaux de Stark.

Le paramétrage permet de déterminer la valeur du ZFS selon l'expression :

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{2 \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right) + 8 \exp\left(\frac{-4\Delta}{kT}\right) + 18 \exp\left(\frac{-9\Delta}{kT}\right) + 32 \exp\left(\frac{-16\Delta}{kT}\right) + 50 \exp\left(\frac{-25\Delta}{kT}\right) + 72 \exp\left(\frac{-36\Delta}{kT}\right) + 98 \exp\left(\frac{-49\Delta}{kT}\right) + 128 \exp\left(\frac{-64\Delta}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-4\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-9\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-16\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-25\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-36\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-49\Delta}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-64\Delta}{kT}\right)}$$

Avec N la constante d'Avogadro, g le facteur de Zeeman, k la constante de Boltzmann, β le magnéton de Bohr et Δ le paramètre de ZFS.

Pour le composé [Ho(L1)(ox)(H₂O)], la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 0,284(4) \text{ cm}^{-1}$ et pour le composé [Ho₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂], la valeur de Δ obtenue est $\Delta = 0,225(5) \text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs sont proches l'une de l'autre et similaires à celles reportées.¹⁰

V.4.2.7. Propriétés magnétiques des composés à base d'ion Tb³⁺

La figure 54 reporte les données magnétiques des composés à base d'ions Tb³⁺.

Le produit χT du composé [Tb(L1)(ox)(H₂O)] est présenté en noir sur la figure a. La valeur de 11,75 emu.K.mol⁻¹ à 300 K reste constante jusqu'à 175 K puis décroît ensuite pour atteindre une valeur de 8,75 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La valeur du produit χT à 300 K est conforme à celle attendue pour un ion Tb³⁺ (11,82 ; g = 1,5).^{4,14}

Le produit χT du composé [Tb₂(L2)₂(ox)₂(H₂O)₂] est présenté en noir sur la figure b. La valeur de 11,22 emu.K.mol⁻¹ à 300 K reste constante jusqu'à 100 K puis décroît ensuite pour atteindre une valeur de 4,50 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La valeur du produit χT à 300 K reste conforme à celle attendue pour un ion Tb³⁺ (11,82 ; g = 1,5).

La décroissance du produit χT lorsque la température diminue est due à la dépopulation des niveaux des Stark.

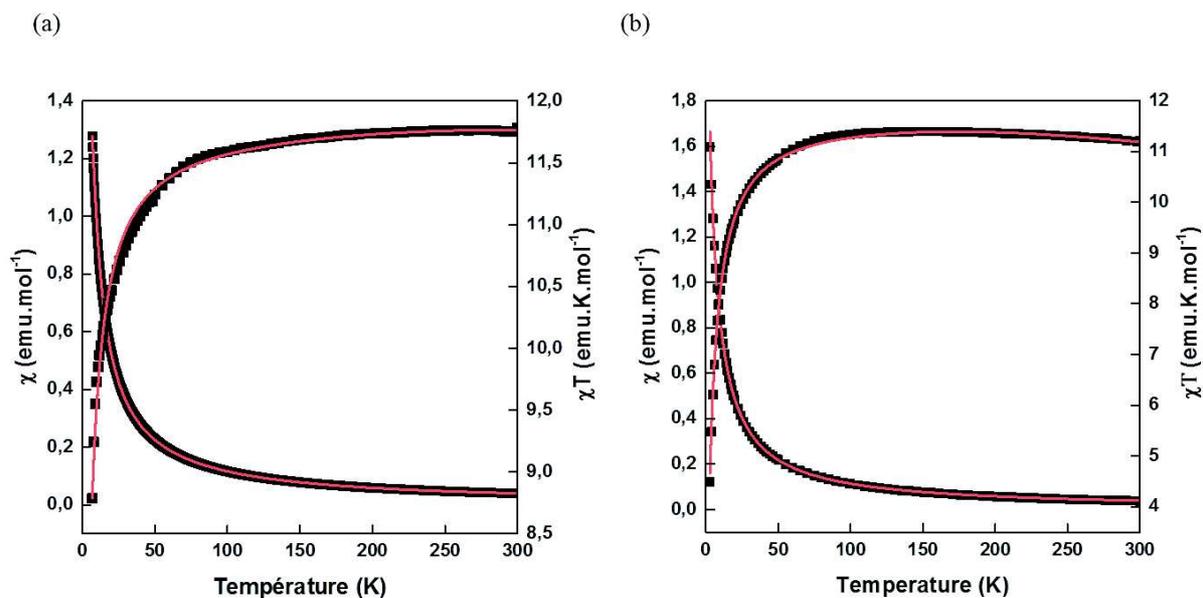


Figure 54 : susceptibilité et produit χT des composés (a) $[\text{Tb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et du composé (b) $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. En noir les données expérimentales et en rouge les courbes issues du paramétrage.

Le paramétrage des données magnétiques a été réalisé grâce à l'expression suivante²⁷ qui permet de déterminer le paramètre de couplage spin-orbite, λ .

$$\chi^1 = \frac{N\beta^2}{3kT} * \frac{1228.5x - 6,5 + (742,5x - 5,5) \exp(6x) + (405x - 4,5) \exp(11x) + (189x - 3,5) \exp(15x) + (67,5x - 2,5) \exp(18x) + (1,53x - 1,5) \exp(20x) + 6 \exp(21x)}{13 + 11 \exp(6x) + 9 \exp(11x) + 7 \exp(15x) + 5 \exp(18x) + 3 \exp(20x) + \exp(21x)}$$

Avec $x = \frac{\lambda}{kT}$.

De même que pour les composés à base d'ion Sm^{3+} , on introduit le terme zJ' pour exprimer les interactions entre les ions Tb^{3+} .²⁶

$$\chi = \frac{\chi^1}{1 - \chi^1 \frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2}}$$

Pour le composé $[\text{Tb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$, la valeur de λ obtenue est $\lambda = -303(75) \text{ cm}^{-1}$ et $zJ' = -0,058(1) \text{ cm}^{-1}$. Pour le composé $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, la valeur de λ obtenue est $\lambda = -304(80) \text{ cm}^{-1}$ et $zJ' = -0,106(1) \text{ cm}^{-1}$.

Le paramètre de couplage spin orbite λ permet ensuite de déterminer l'écart énergétique entre l'état fondamental (7F_6) et l'état excité (7F_5). Pour l'ion Tb^{3+} , la différence d'énergie entre ces deux états est donnée par la formule²⁷ : $E({}^7F_5) - E({}^7F_6) = -\lambda J = -6\lambda$.

On obtient alors un écart de 1818 cm^{-1} pour le composé $[\text{Tb}(\text{L1})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ et de 1824 cm^{-1} pour le composé $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour des ions Tb^{3+} isolés.^{30,31}

Conclusions

L'emploi des sels de lanthanide est motivé par la diversité que peuvent apporter ces mêmes lanthanides. Leur réactivité, leur nombre de coordination étaient autant d'espoir d'obtenir des nouveaux matériaux hybrides. L'utilisation du ligand non chiral H_2LICl a permis d'obtenir plusieurs nouveaux composés dont une série de composés isostructuraux. L'ensemble de ces composés a pu être caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal ainsi que par l'ensemble des techniques usuelles (DRX sur poudre, spectroscopie FTIR et UV-visible, analyses thermiques, élémentaires, MEB) qui ont confirmé la pureté des composés obtenus. Cependant, ces réseaux cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique et ne peuvent donc pas avoir des propriétés ferroélectriques. L'emploi des ligands HL2 et H_3L3 qui possèdent des centres de chiralité devait permettre la cristallisation des réseaux, à température ambiante, dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Pour le ligand HL2 une série de composés isostructuraux a pu être obtenue et ces composés cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique. En revanche, avec le ligand H_3L3 les composés synthétisés forment à nouveau une série de composés isostructuraux mais cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique.

L'étude des propriétés physiques, luminescence et magnétisme, des réseaux à base des ligands H_2LICl et HL2 a montré que l'ion lanthanide choisi pour chaque réseau est à l'origine de toutes les propriétés observées. Ainsi, en luminescence, les bandes observées correspondent uniquement à des transitions entre deux niveaux d'énergie du lanthanide considéré. A l'exception des composés à base de gadolinium et d'holmium pour lesquels la luminescence du réseau est due à la présence du ligand et à un transfert partiel du lanthanide au ligand, respectivement. La nature du ligand ainsi que le nombre d'oxygène dans la sphère de coordination n'ont pas d'influence sur les propriétés de luminescence des composés. Les propriétés magnétiques ont également fait l'objet d'une étude. Les comportements magnétiques observés sont caractéristiques pour les ions lanthanide considérés. L'analyse des composés à base d'ions Gd^{3+} a montré que des interactions antiferromagnétiques sont présentes mais que la constante de couplage entre deux ions est faible. Nous avons alors fait l'approximation d'ions isolés ce qui nous a permis de déterminer soit le paramètre Δ pour les ions Dy^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , soit le paramètre λ pour les ions Eu^{3+} , Sm^{3+} et Tb^{3+} qui permet ensuite de connaître l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité. Ces valeurs obtenues par le paramétrage des données magnétique sont en bon accord avec les valeurs déterminées grâce aux spectres d'émission des composés.

Références :

- (1) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926.
- (2) Bunzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- (3) Picot, A.; D'Aléo, A.; Baldeck, P. L.; Grichine, A.; Duperray, A.; Andraud, C.; Maury, O. *JACS* **2008**, *130*, 1532.
- (4) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
- (5) Li, D.-P.; Wang, T.-W.; Li, C.-H.; Liu, D.-S.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929.
- (6) Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadieu, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, L.; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2264.
- (7) Manna, S. C.; Zangrando, E.; Bencini, A.; Benelli, C.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9114.
- (8) Mohapatra, S.; Rajeswaran, B.; Chakraborty, A.; Sundaresan, A.; Maji, T. K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1673.
- (9) Guo, L.-R.; Tang, X.-L.; Ju, Z.-H.; Zhang, K.-M.; Jiang, H.-E.; Liu, W.-S. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9020.
- (10) Cepeda, J.; Balda, R.; Beobide, G.; Castillo, O.; Fernández, J.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7875.
- (11) Chai, X.-C.; Sun, Y.-Q.; Lei, R.; Chen, Y.-P.; Zhang, S.; Cao, Y.-N.; Zhang, H.-H. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *10*, 658.
- (12) Wang, X.-J.; Cen, Z.-M.; Ni, Q.-L.; Jiang, X.-F.; Lian, H.-C.; Gui, L.-C.; Zuo, H.-H.; Wang, Z.-Y. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2960.
- (13) Meng, Y.; Chen, Y.-C.; Zhang, Z.-M.; Lin, Z.-J.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9052.
- (14) Feng, X.; Zhao, J.; Liu, B.; Wang, L.; Ng, S.; Zhang, G.; Wang, J.; Shi, X.; Liu, Y. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1399.
- (15) Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C. D. S.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Rocha, J.; Carlos, L. D. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2824.
- (16) Li, Y.-C.; Chang, Y.-H.; Lin, Y.-F.; Chang, Y.-S.; Lin, Y.-J. *J. Alloys. Compd.* **2007**, *439*, 367.
- (17) Sun, L.; Qiu, Y.; Liu, T.; Zhang, J. Z.; Dang, S.; Feng, J.; Wang, Z.; Zhang, H.; Shi, L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 9585.
- (18) Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 541.
- (19) Sorace, L.; Gatteschi, D. In *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2015**, p 1.
- (20) Fisher, M. E. *American Journal of Physics* **1964**, *32*, 343.
- (21) Kahn, O. *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**.
- (22) Cañadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Fabelo, O.; Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10585.
- (23) Han, Z.-B.; Zhang, G.-X.; Zeng, M.-H.; Ge, C.-H.; Zou, X.-H.; Han, G.-X. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2629.
- (24) Andruh, M.; Bakalbassis, E.; Kahn, O.; Trombe, J. C.; Porcher, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1616.
- (25) Lhoste, J.; Perez-Campos, A.; Henry, N.; Loiseau, T.; Rabu, P.; Abraham, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9136.
- (26) Feng, X.; Ling, X.-L.; Liu, L.; Song, H.-L.; Wang, L.-Y.; Ng, S.-W.; Su, B. Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10292.
- (27) Boča, R. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*; Elsevier Science, **1999**.
- (28) Kahwa, I. A.; Selbin, J.; O'Connor, C. J.; Foise, J. W.; McPherson, G. L. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *148*, 265.

- (29) Bernini, M. C.; Brusau, E. V.; Narda, G. E.; Echeverria, G. E.; Pozzi, C. G.; Punte, G.; Lehmann, C. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 684.
- (30) Amar, N. B.; Hassairi, M. A.; Dammak, M. *Journal of Luminescence* **2016**, 173, 223.
- (31) Liu, G. K.; Carnall, W. T.; Jones, R. P.; Cone, R. L.; Huang, J. *J. Alloys. Compd.* **1994**, 207, 69.

VI. Vers des matériaux multiferroïques

Les chapitres 3, 4 et 5 ont décrit les synthèses et les caractérisations de nouveaux réseaux hybrides de coordination. Au cours de ces études, nous nous sommes aperçus que l'emploi du précurseur H_2L1Cl permettait d'obtenir un nombre important de nouvelles structures à base de métaux de transition ou d'ions lanthanide, toutes cristallisant dans un groupe d'espace centrosymétrique ce qui empêche l'existence de tout ordre électrique, du moins à température ambiante (on peut espérer un changement de symétrie lors d'une éventuelle transition de phase thermo-induite). En revanche, l'utilisation du ligand HL2 a permis de surmonter cet obstacle puisque l'ensemble des nouveaux réseaux obtenus cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique remplissant alors une des conditions nécessaires à la ferroélectricité. La stratégie employant un ligand chiral est donc intéressante pour espérer observer des propriétés ferroélectriques.

Du point de vue magnétique, ces deux ligands ont donné des matériaux dont les propriétés magnétiques sont principalement caractéristiques d'ions isolés ou d'un comportement de chaîne pour lesquels les interactions entre les centres métalliques ou les ions lanthanide sont de nature antiferromagnétique et faibles. L'emploi du ligand H_3L3 devait permettre de conserver la chiralité du ligand et d'augmenter le nombre de fonctions de coordination afin de favoriser les interactions entre les centres métalliques (ou les ions lanthanides). Or, il s'avère que les réseaux obtenus avec le ligand H_3L3 cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique et que les composés contiennent soit des dimères isolés les uns des autres (structures au cuivre) soit des cations isolés (cas des structures à base d'ions lanthanide).

Le chapitre suivant présente quelques pistes pour parvenir à répondre à la problématique posée, c'est-à-dire favoriser les interactions magnétiques, tout en ayant des structures cristallisant dans un groupe d'espace non centrosymétrique pour obtenir des matériaux ferroélectriques.

VI.1. Des réseaux ferroélectriques

Puisque la synthèse de réseaux hybrides avec le ligand HL2 et les sels de lanthanide donne des réseaux qui cristallisent dans le groupe d'espace non centrosymétrique P1, ils remplissent donc l'une des conditions nécessaire pour avoir de la ferroélectricité. Ces composés ont donc été choisis en priorité pour être soumis à des mesures de ferroélectricité.

VI.1.1. Le protocole de vérification

Avant de procéder aux mesures de ferroélectricité une première étape consiste à confirmer que le groupe d'espace est bien non centrosymétrique. Bien que la diffraction des rayons X sur monocristal soit une technique particulièrement efficace pour déterminer avec précision le groupe d'espace, une mesure optique de génération de second harmonique (GSH) permet de confirmer si un composé cristallise bien dans un groupe d'espace non centrosymétrique.

En effet, un composé non centrosymétrique, s'il est excité à une fréquence ω , doit émettre un signal correspondant à la fréquence 2ω .

Les mesures de GSH ($\lambda_{\text{ex}} = 900 \text{ nm}$) effectués sur les composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont présentés sur la figure 1.

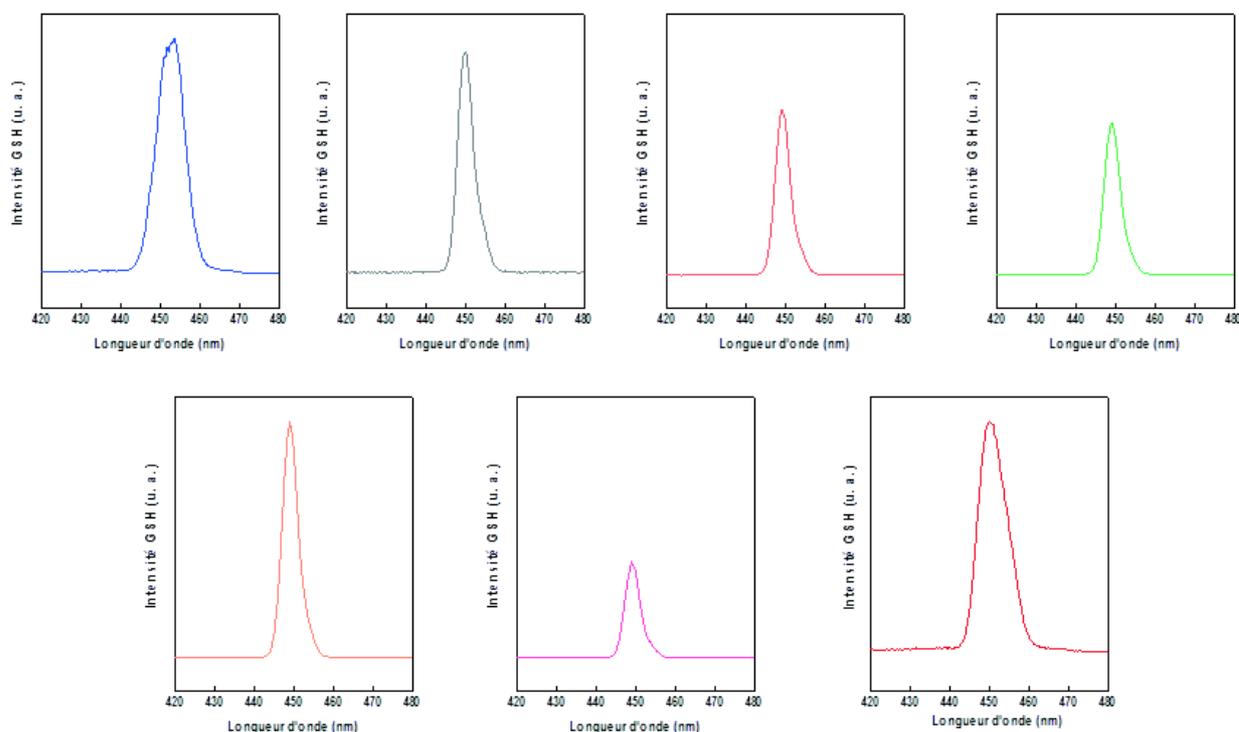


Figure 1 : réponse en GSH des composés de la série $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ (bleu), Sm (gris), Eu (rouge), Tb (vert), Dy (orange), Ho (rose), Yb (bordeaux).

Le laser a été utilisé à une longueur d'onde de 900 nm et les pics observés sur la figure 1 ont tous leur maximum à 450 nm, c'est-à-dire en 2ω de la longueur d'onde d'excitation. Ce signal est donc la preuve formelle que les réseaux cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante et qu'ils peuvent être testés pour des mesures de ferroélectricité.

VI.1.2. La mise en forme et les mesures de ferroélectricité

Dès qu'il est question de mesures ferroélectriques sur des matériaux hybrides, la description dans la littérature de la mise en œuvre de ces mesures reste peu détaillée et constitue sans doute encore aujourd'hui un challenge majeur pour la caractérisation de telles propriétés.

De manière générale, la mise en évidence des propriétés de ferroélectricité des matériaux hybrides se fait d'une manière indirecte. En effet, seules deux mesures complémentaires, la polarisation en fonction de la tension et la capacité en fonction de la tension, permettent de statuer sur la présence d'un ordre électrique.

Néanmoins, la difficulté associée au dispositif de mesure et à la préparation/mise en forme de l'échantillon incite très souvent les auteurs à montrer l'existence de la ferroélectricité par d'autres moyens. Une mesure par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) met en évidence un changement de structure très souvent corroboré par une analyse structurale par DRX sur monocristal. Celle-ci montre que pour une température supérieure à la température de transition, le composé cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique alors qu'à plus basse température, celui-ci cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Une troisième mesure de constante diélectrique vient s'ajouter à cela mettant alors en avant une anomalie de la constante diélectrique à la température de transition.¹ Ces trois analyses (DSC, DRX, mesure de constante diélectrique), si elles remplissent les critères énoncés ci-dessus, sont alors avancées pour certifier que le matériau est ferroélectrique. Il arrive parfois que les auteurs complètent leur analyse par une mesure de la polarisation en fonction de la tension mais le cycle obtenu ressemble bien trop souvent à l'artefact que Scott avait mis avant.²

Le système que nous avons employé pour les mesures de ferroélectricité (collaboration avec Salia Cherifi, IPCMS) est constitué d'une électrode en cuivre sur laquelle l'échantillon est déposé et le contact se fait par une seconde électrode de cuivre qui descend par gravité jusqu'à établissement d'un contact avec l'échantillon (figure 2). Les tensions appliquées sont comprises entre -25 V et + 25 V.

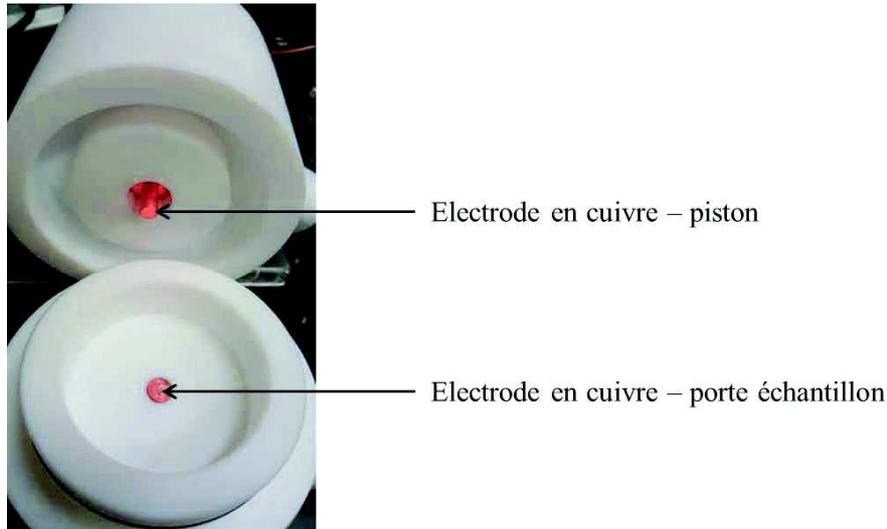


Figure 2 : photo du porte échantillon utilisé pour les mesures de ferroélectricité.

Une première approche a consisté à faire des mesures sur des pastilles de produit pur. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir contrôler la quantité de matière introduite et la planéité de l'échantillon ce qui est important pour l'établissement d'un bon contact. Malheureusement, les mesures faites sur ces pastilles montrent qu'on ne parvient pas à saturer l'échantillon car la polarisation P varie linéairement en fonction du champ appliqué. La cause de cette non saturation a été attribuée à une épaisseur trop élevée de la pastille et à une tension appliquée trop faible. Pour essayer de diminuer l'épaisseur, le choix a été fait d'effectuer les mesures sur un ensemble de petit cristaux. Là encore, l'échantillon analysé ne parvenait pas à être saturé. Il a donc fallu trouver un moyen de diminuer encore l'épaisseur. Pour ce faire, nous avons décidé d'encapsuler les cristaux dans une matrice polymérique (polyépoxyde) puis d'effectuer des coupes d'épaisseur inférieure à 500 nm.

Les premiers essais sur des dépôts de coupe d'épaisseur 100 nm, 200 nm puis 500 nm ont montré que l'on court-circuitait le système. En cause : une épaisseur trop faible.

Suite à ces essais, une épaisseur optimale a été trouvée à 1100 nm (figure 3). Ces coupes ont été effectuées par microtome, technique utilisée pour la préparation d'échantillons pour la microscopie électronique en transmission (collaboration Driss Ihiawakrim, IPCMS). Nous présentons nos résultats obtenus pour le composé au gadolinium $[\text{Gd}_2(\text{L}_2)_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

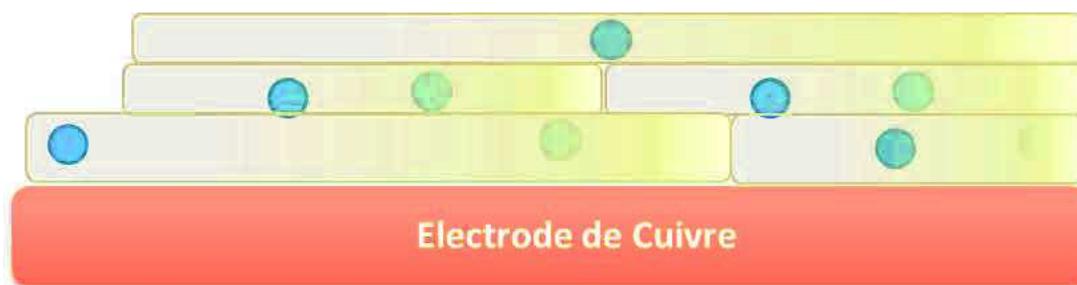


Figure 3 : représentation schématique d'un dépôt de couches de résine polymère contenant des cristaux du composé $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$ (boules bleues).

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée et montre que le produit est bien inséré dans la matrice polymère et qu'il n'est pas dégradé lors de la préparation du composite polymère-cristaux et lors de la coupe (figure 4).

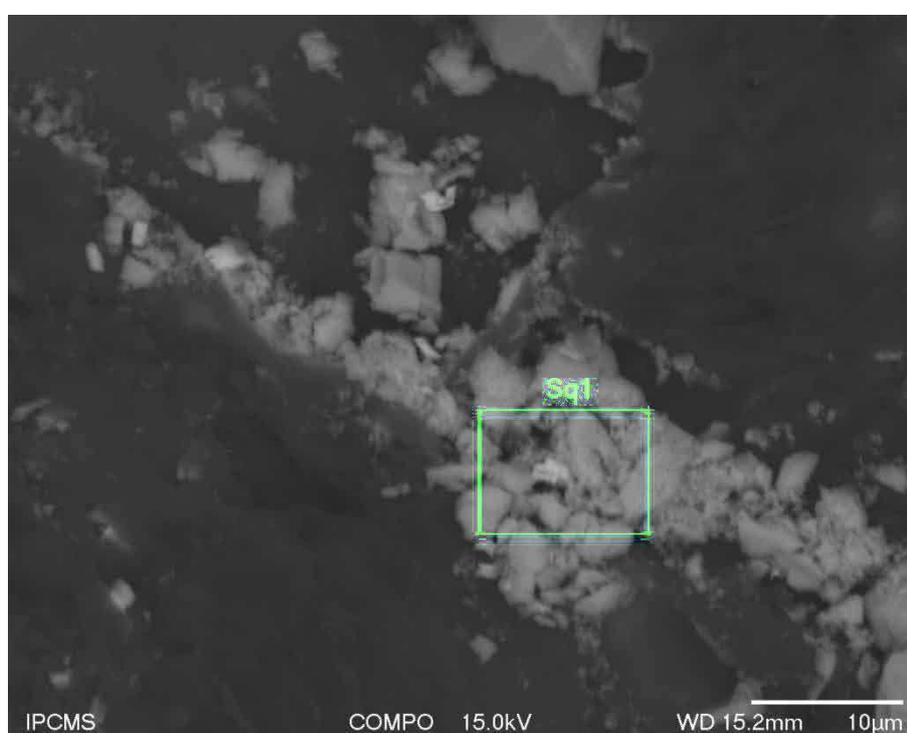


Figure 4 : image en composition du composé $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$ après préparation microtome.

Sur l'image en composition faite au MEB (figure 4), on distingue clairement deux nuances de gris. L'analyse par EDS de la zone en gris clair montre la présence du lanthanide alors que la seconde en noir ne présente que du carbone et de l'oxygène. La première zone correspond donc à notre composé tandis que la seconde correspond au polymère. L'analyse au MEB confirme donc que l'encapsulation de notre composé dans le polymère a été réussie et que celle-ci ne détruit pas le composé. Ce composé a donc été étudié pour des mesures de ferroélectricité.

La courbe de polarisation en fonction de la tension pour le composé $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ est représentée sur la figure 5.

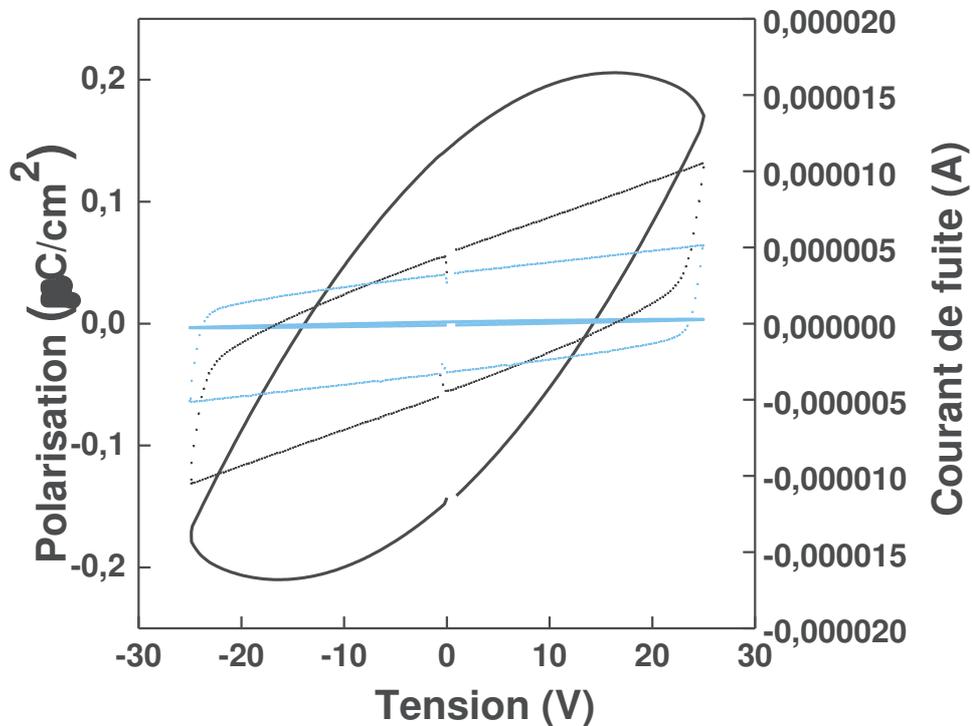


Figure 5 : courbes de polarisation en fonction de la tension appliquée pour le composé $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans la matrice polymère (ligne continue noire) et pour le polymère seul (ligne continue bleue), courant de fuite pour le composé $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans la matrice polymère (carrés noirs) et pour le polymère seul (carrés bleus).

La courbe de polarisation en fonction de la tension montre un cycle d'hystérèse ce qui est compatible avec un comportement ferroélectrique (figure 5). De plus, la polarisation de la matrice polymère seule est négligeable devant celle de l'échantillon ce qui confirme que la polarisation mesurée pour le composite polymère + échantillon est bien due à la présence du composé $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Le cycle de polarisation montre un maximum à $0,2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 15 V et un minimum de $-0,2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une tension de -15 V. La valeur de polarisation de l'échantillon à saturation reste plutôt faible par rapport aux matériaux référents ou encore par rapport à différents systèmes hybrides décrits dans la littérature^{3,4} mais est du même ordre de grandeur que celle du sel de Rochelle.⁵ Néanmoins, la valeur déterminée lors de la mesure de l'échantillon $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ doit être considérée avec prudence. En effet, la polarisation est dépendante de la surface de l'échantillon analysé et donc dans notre cas du nombre de cristaux enrobés dans la matrice polymère. Or, ce nombre a été estimé par observation au

microscope optique et il peut donc être erroné. De plus, la mesure des courants de fuite (en bleu sur la figure 5) montre que ceux-ci sont peu importants et confirment que le signal enregistré est dû à notre échantillon.

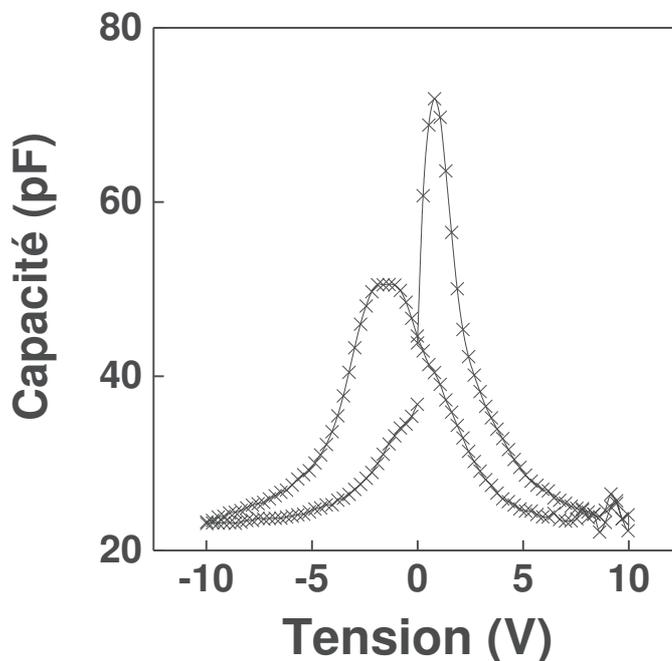


Figure 6 : courbe de capacité en fonction de la tension appliquée.

Pour permettre une analyse plus poussée, nous avons effectué des mesures de capacité sur notre échantillon. La courbe de capacité en fonction de la tension montre deux maximums à 71,8 pF et 50,5 pF pour des tensions appliquées de 0,80 V et -1,62 V, respectivement (figure 6).

La courbe de capacité en fonction du champ appliqué possède une forme de type papillon qui est caractéristique d'un matériau ferroélectrique et prouve que l'échantillon à base de gadolinium est bien ferroélectrique. Les courbes de capacité en fonction du champ habituellement présentées dans la littérature sont symétriques. Dans notre cas, l'asymétrie de la courbe peut s'expliquer par une répartition non homogène des cristaux dans la matrice polymère.

VI.1.3. La ferroélectricité pour les composés qui cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique

La synthèse de nouveaux réseaux avec les précurseurs H_2L1Cl et H_3L3 ont conduit à l'obtention de composés qui cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique. Ils ne

remplissent donc pas la condition nécessaire pour espérer avoir un ordre ferroélectrique, du moins à la température à laquelle les structures ont été résolues, c'est-à-dire à température ambiante. Or, un abaissement de la température peut engendrer un changement structural vers une symétrie plus basse qui pourrait être non centrosymétrique. Les réseaux de formate de métaux décrits dans la littérature en sont la parfaite illustration. A température ambiante ces réseaux cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique et ils subissent une transition de phase à des températures inférieures (entre 100 K et 190 K) et changent de groupe d'espace avec un abaissement de symétrie.^{6,7}

Une méthode efficace pour connaître la température à laquelle un tel changement se produit est l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Tout évènement physico-chimique qu'il s'agisse d'une réaction, d'une solubilisation ou solidification, d'une transition de phase... se traduit par un échange de chaleur entre le système et l'extérieur. L'analyse par DSC permet de quantifier ces flux de chaleur notamment lors de changements structuraux.

Les composés obtenus avec H_2L1Cl ont été étudiés par DSC jusqu'à $-100^\circ C$ mais aucun flux de chaleur n'a été détecté indiquant l'absence de transition.

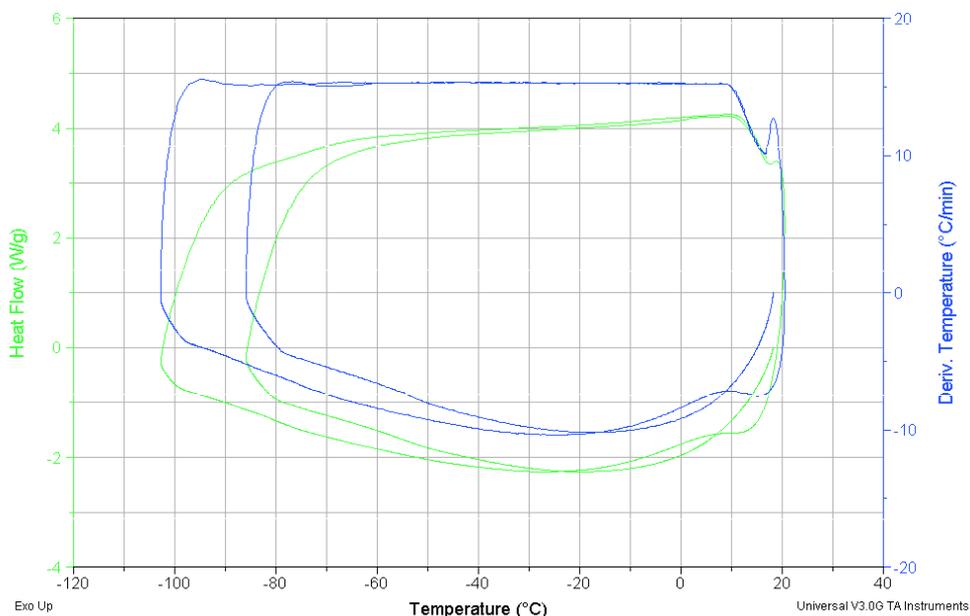


Figure 7 : mesure DSC sur l'échantillon [Co_{0.5}(L1)].

La figure 7 reporte l'exemple d'une analyse DSC effectuée sur le composé [Co_{0.5}(L1)] (collaboration J.-M. Rueff, CRISMAT Caen). La courbe verte représente les flux de chaleur. Deux cycles de refroidissement ont été réalisés à une vitesse de $-5^\circ C/min$ et aucun pic n'est visible ce qui signifie qu'il n'y a pas d'échange de chaleur et donc que le composé ne subit

pas un changement structural. Les mesures DSC pour les échantillons $[\text{Co}(\text{ox})_{0,5}(\text{L1})(\mu\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$, $[\text{Gd}(\text{ox})(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Gd}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].4\text{H}_2\text{O}$ ont également été réalisées mais aucun événement thermique n'a été mis en évidence.

VI.2. Des réseaux magnétiques

VI.2.1. Avec le précurseur $\text{H}_2\text{L1Cl}$

La seconde problématique à laquelle il faut répondre concerne les interactions magnétiques au sein des réseaux présentés jusqu'ici. Ces interactions essentiellement antiferromagnétiques sont faibles ou peu étendues et sont dans une grande majorité liées à la présence de ligand oxalate.

Une première possibilité pour induire des propriétés magnétiques plus intéressantes a été de synthétiser des composés comportant deux centres métalliques différents pour donner des propriétés ferrimagnétiques aux composés bimétalliques. Pour cela, des essais de réactions ont été faits en prenant le nitrate de cobalt et le nitrate de nickel en présence de $\text{H}_2\text{L1Cl}$ dans un milieu eau/éthanol. Pour rappel, l'emploi de ces sels séparément donne deux composés isostructuraux de formule $[\text{M}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ (chapitre 3 ; $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) où la formation *in situ* et l'insertion de ligand oxalate dans la structure sont observées.

A l'issue de la synthèse entre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{L1Cl}$ en milieu eau/éthanol (1 : 1 en volume) des cristaux pourpres sont récupérés. L'analyse en composition nous montre que le composé obtenu est homogène et que le ratio Co/Ni est égal à 1. Cette information a pu être utilisée lors de la résolution de la structure par DRX sur monocristal. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : données cristallographiques du composé [CoNi(L1)₂(ox)(μ₂-H₂O)₂].

Composé	[CoNi(L1) ₂ (ox)(μ ₂ -H ₂ O) ₂]
formule	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₁₃ Co ₁ Ni ₁
Taille du cristal (mm ³)	0,209*0,128*0,122
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	587,95
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2/c</i>
Dimension de la maille	
<i>a</i> (Å)	16,553(12)
<i>b</i> (Å)	7,707(8)
<i>c</i> (Å)	15,603(11)
α (°)	90
β (°)	90,18(11)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1991(3)
<i>Z</i>	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,962
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,856
F (0 0 0)	1188
Raies indexées	- 21 < h < 21, - 10 < k < 9, - 20 < l < 17
Réflexions collectées	23241
Réflexions indépendante (Rint)	4579 (0,2151)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2093
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés sur F ₂
Indices R finaux [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0880, wR2 = 0,1505
Indices R finaux [<i>all data</i>]	R1 = 0,2249, wR2 = 0,1991
<i>S</i>	1,042
(Dr) _{max, min} [e.Å ⁻³]	0,857, -0,687

La structure ressemble à celle des composés de formule $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ décrits dans le chapitre 2. Cependant dans cette structure l'insertion des cations Co^{2+} et Ni^{2+} ne semble pas être aléatoire puisque les chaînes de dimères sont constituées d'une alternance de dimère de nickel et de dimère de cobalt (figure 8).

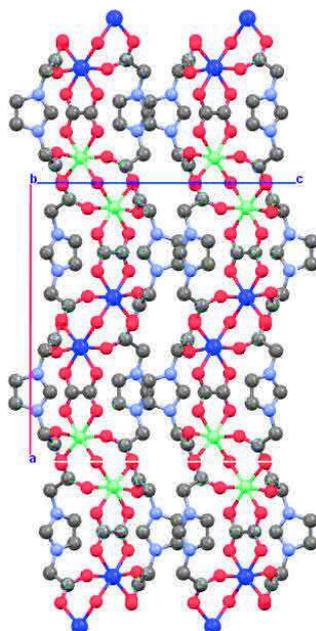


Figure 8 : vue selon l'axe b du réseau $[CoNi(L1)_2(ox)(\mu_2-H_2O)_2]$.

Cette répartition est directement proposée comme solution lors de la résolution structurale. De plus, le groupe d'espace proposé par le logiciel de résolution (WINGX) est $P2/c$ et non pas $Pbcm$. Ce changement de symétrie semble également être en faveur d'une répartition cationique non aléatoire. Des mesures de diffraction résonante (synchrotron) permettraient de confirmer que la répartition des cations dans le composé n'est pas aléatoire. Les mesures magnétiques sont en cours.

VI.2.2. Avec le ligand H_3L3

Initialement prévu pour favoriser les interactions magnétiques mais aussi pour induire de la non centrosymétrie aux réseaux hybrides grâce aux carbones chiraux, le ligand H_3L3 n'a pas encore répondu aux attentes suscitées mais demeure néanmoins une alternative intéressante pour pallier les difficultés que pose l'obtention de matériaux multiferroïques. Tout d'abord, il est possible qu'un changement de condition de réaction (température, pH...) puisse favoriser la formation de composés différents de ceux déjà obtenus avec notamment l'augmentation de la dimensionnalité du réseau inorganique par création de ponts hydroxo, ce qui induirait la

présence d'un ordre magnétique. Par exemple, il a récemment été montré que l'augmentation de pH favorisait une augmentation de la dimensionnalité du réseau inorganique pour les actinides (uranium) en présence de ligand imidazolium (H_2L1Cl). Ainsi pour des pH bas, la composante inorganique du réseau est constituée de dimères d'uranium à pont oxalate. A pH intermédiaire, le produit biphasique est constitué d'une première phase de monomère d'uranium et d'une seconde phase d'hexamère d'uranium. Pour des pH élevés, le réseau inorganique est cette fois-ci constitué de plans d'uranium.⁸

Par ailleurs, la stratégie de synthèse des ligands est extrêmement versatile et offre de nombreuses possibilités pour construire des ligands tétradentates. Un changement de groupement fonctionnel pourrait aider à améliorer les interactions magnétiques (figure 9).

VI.3. Conclusions et perspectives pour l'obtention de matériaux multiferroïques

L'obtention de matériaux multiferroïques est limitée par la difficulté à associer les ordres magnétiques et électriques. Ce chapitre présente les voies envisagées pour y parvenir. On a ainsi pu mettre en évidence que l'utilisation de ligand chiraux est un bon moyen d'obtenir des composés (cas de $[Gd_2(L2)_2(ox)_2(H_2O)_2]$) respectant la condition de symétrie à température ambiante. Ces mêmes composés présentent un ordre ferroélectrique et des propriétés magnétiques de basse dimensionnalité.

Plusieurs approches ont commencé à être étudiées pour favoriser à la fois les interactions magnétiques sans perdre les propriétés ferroélectriques. La première stratégie consiste à co-insérer plusieurs cations (Ln^{3+} ou/et M^{2+}) dans un seul et même réseau. Nous avons montré qu'il est possible d'associer les cations Co^{2+} et Ni^{2+} au sein d'un même matériau. Dans cet exemple le composé hétérométallique $[CoNi(L1)_2(ox)(\mu_2-H_2O)_2]$ est équivalent aux composés isostructuraux $[M(L1)(ox)_{0,5}(\mu_2-H_2O)_{0,5}]$ avec $M = Co^{2+}$ ou Ni^{2+} . D'autres essais avec d'autres métaux de transition sont en cours (Ni/Mn, Ni/Cu...) et on peut envisager que la présence de deux cations métalliques différents mène à la formation de nouveaux composés qui présenteraient des propriétés ferrimagnétiques. Dans tous les cas la présence de différents cations métalliques dans un même matériau devrait induire des propriétés magnétiques intéressantes. Par exemple dans le cas de complexe dinucléaire à base d'ions Cr^{3+} et d'un cation métallique Cu^{2+} ou Ni^{2+} ou Co^{2+} ou Mn^{2+} , les interactions magnétiques sont de nature ferromagnétiques⁹ alors que pour des complexes homométalliques ces interactions seront plutôt de nature antiferromagnétiques.¹⁰

Une seconde alternative consiste cette fois-ci à associer à la fois un cation métallique et un ion lanthanide dans un même composé. Le couplage d'un ion lanthanide et d'un ion métallique permettrait d'augmenter les interactions par rapport à un matériau uniquement à base d'ions lanthanide. De plus, les moments de spin d'un ion lanthanide et d'un ion métallique étant très différents on peut penser qu'un matériau de ce type aura des propriétés ferri ou ferromagnétiques.¹¹

Enfin l'élaboration de ligand multidentate (H_3L3) avait pour but de favoriser ces interactions magnétiques tout en conservant la chiralité. Néanmoins, le ligand se racémise au cours de la synthèse et ne produit pas l'effet escompté. De nouveau, plusieurs alternatives ont été considérées. La première consiste à changer les conditions de synthèse (faire la synthèse à température ambiante, faire varier le pH) afin de promouvoir la densification du réseau inorganique tout en conservant la non-centrosymétrie. Un deuxième aspect concerne cette fois-ci les fonctions de coordination du ligand. Jusqu'à présent, celles-ci étaient uniquement des fonctions carboxylate mais d'autres fonctions de coordination pourrait être employées (amines, cyanures, sulfonates). On peut également envisager d'utiliser des ligands asymétriques (figure 9).

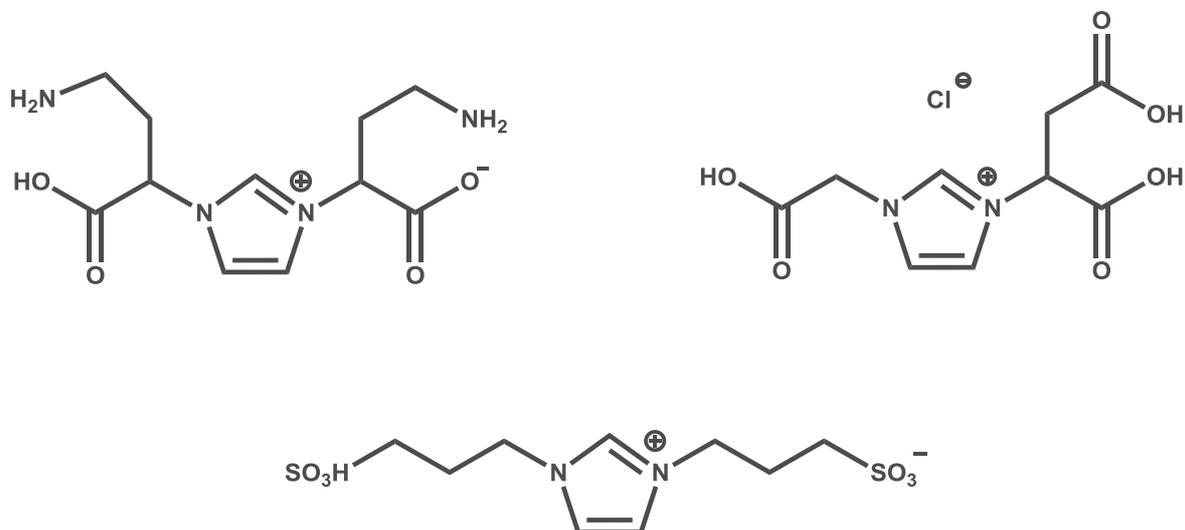


Figure 9 : représentation de quelques ligands envisageables pour l'obtention de réseaux de coordination.

Références :

- (1) Zhang, W.; Xiong, R.-G. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1163.
- (2) Scott, J. F. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 021001.
- (3) Ji, W.-J.; Zhai, Q.-G.; Li, S.-N.; Jiang, Y.-C.; Hu, M.-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3834.
- (4) Long, J.; Rouquette, J.; Thibaud, J.-M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Donnadiou, B.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Konczewicz, L.; Haines, J.; Guari, Y.; Larionova, J. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2264.
- (5) Valasek, J. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475.
- (6) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *JACS* **2009**, *131*, 13625.
- (7) Mączka, M.; Gağor, A.; Macalik, B.; Pikul, A.; Ptak, M.; Hanuza, J. *Inorg. Chem.* **2013**, *53*, 457.
- (8) Nicolas P. Martin, C. F., Christophe Volkringer, Natacha Henry, Pierre Farger, Camille Falk, Emilie Delahaye, Pierre Rabu, Thierry Loiseau, **2016**.
- (9) Ohba, M.; Tamaki, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5385.
- (10) Jieun Chun, Y. L., Seungmoon Pyo, Chan Im, Seung-Joo Kim, Hoseop Yun, and Junghwan Do *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1603.
- (11) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.

Conclusions

Pour rappel du contexte, les réseaux hybrides organiques/inorganiques (ou MOFs) sont obtenus par synthèse solvothermale c'est-à-dire que la réaction entre un sel métallique (ou un ion lanthanide) et le ligand organique se fait dans un solvant à des températures modérées (< 300°C).

La synthèse de ces matériaux hybrides organiques/inorganiques est régie par un ensemble de paramètres dont les principaux sont la température, le solvant, le pH...

L'influence de chacun des paramètres se répercute directement sur la structure du composé et donc sur ses propriétés. Le solvant, en particulier, a montré un intérêt pour la modulation de la structure d'un composé, de ses propriétés magnétiques et même de ses propriétés ferroélectriques. Depuis quelques temps maintenant, une nouvelle voie de synthèse est utilisée pour l'obtention de réseaux hybrides aux propriétés spécifiques. L'emploi de liquide ionique comme solvant de synthèse a ouvert la possibilité d'atteindre des composés impossibles à obtenir en conditions classiques. Cette voie de synthèse a également mené à l'obtention de composés possédant un ordre magnétique et/ou électrique. Néanmoins, il est fréquent de voir que le liquide ionique n'a pas un simple rôle de milieu réactionnel mais qu'il peut avoir plusieurs fonctions lors d'une synthèse ionothermale de réseaux hybrides. Ce liquide ionique peut jouer le rôle de contre ion du réseau hybride, d'agent structurant, ou de ligand en plus de sa fonction initiale de solvant.

L'objectif de ma thèse était de synthétiser des nouveaux réseaux hybrides en associant à la fois la synthèse solvothermale classique et l'emploi de liquide ionique. Le choix du liquide ionique s'est porté sur des sels d'imidazolium que l'on fonctionnalise par des fonctions carboxylate pour contrôler son rôle et obliger le sel d'imidazolium à jouer le rôle de ligand organique.

Au cours de cette thèse, trois ligands ont été synthétisés avec l'objectif de former des réseaux hybrides multiferroïques. Le premier ligand avait déjà été utilisé dans la formation de réseaux hybrides et a donc été mis en œuvre pour l'étude des différents paramètres de synthèse. Il devait permettre d'établir un protocole de synthèse de réseaux hybrides à base de sels d'imidazolium.

L'étude des paramètres solvant et précurseur métallique sur la synthèse de réseaux a montré que les conditions de synthèse avait un impact considérable sur le produit obtenu. Dans le cas des sels de cobalt (II) et de nickel (II) par exemple, la modification de ces deux paramètres a

permis d'obtenir six nouveaux composés. Cet effet est moins marqué dans le cas des sels de zinc (II) et de manganèse (II) puisque un seul composé est obtenu et seule la taille des cristaux est affectée par la modification des paramètres de synthèse. L'utilisation de sels de lanthanide a mené à l'obtention d'une série de composés isostructuraux ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), à un composé à base d'ions Sm^{3+} et à trois composés constitués d'ions Nd^{3+} .

Les propriétés magnétiques de l'ensemble des composés ont été étudiées. En relation avec la structure, les comportements observés sont caractéristiques d'ions isolés ou de réseaux magnétiques de basse dimensionnalité. On note en particulier des composés au cobalt présentant des ions Co(II) en site tétraédrique avec anisotropie axiale, ou encore des composés à chaînes antiferromagnétiques de spins entiers ou semi-entiers. De plus tous les composés obtenus cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique et ne subissent aucune transition de phase même à basse température. Ils ne peuvent donc pas prétendre à avoir des propriétés ferroélectriques.

Le second ligand a été synthétisé pour répondre au problème de la symétrie des composés précédents. La présence de deux centres de chiralité sur le ligand a permis d'obtenir plusieurs composés à base de cations $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ et Cu^{2+} . Tous ont cristallisé dans un groupe d'espace non centrosymétrique à température ambiante. L'utilisation de sels de lanthanide a aussi mené à la formation d'une nouvelle série de composés isostructuraux ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). Les composés de cette série cristallisent eux aussi dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Les mesures de génération de seconde harmonique ont confirmé que tous les composés à base de ce ligand cristallisent bien dans un groupe d'espace non centrosymétrique puisqu'une réponse est observée. L'étude des propriétés ferroélectriques du composé à base de Gd^{3+} a été faite. La mesure de polarisation en fonction de la tension montre une hystérèse indiquant alors que le composé est ferroélectrique. Les propriétés magnétiques sont en accord avec les structures et les comportements observés sont caractéristiques d'ions isolés, de dimères ou de réseaux de basse dimensionnalité.

Le troisième ligand qui possède quatre fonctions carboxylates et deux centres de chiralité devait permettre d'induire la cristallisation de réseaux hybrides étendus dans un groupe d'espace non centrosymétrique. La présence de quatre fonctions carboxylate devait favoriser l'augmentation de la dimensionnalité des réseaux et augmenter le nombre d'interactions magnétiques. Le ligand se racémisant au cours de la réaction, les composés obtenus ont tous cristallisé dans un groupe d'espace centrosymétrique. De plus, les composés obtenus sont constitués de dimères (Cu^{2+}) ou d'ions isolés (Ln).

Perspectives

Les perspectives à ce travail sont multiples. Concernant les propriétés magnétiques, quelques stratégies ont commencé à être mises en application avec l'obtention de composés hétérométalliques à base du ligand H_2L1Cl . Les analyses structurales et par microscopie confirment la présence des deux cations métalliques dans une même phase. Il faut maintenant étudier leurs propriétés magnétiques. L'emploi du ligand H_3L3 nécessite encore quelques études sur la synthèse pour limiter la racémisation au cours de la synthèse ce qui favoriserait la cristallisation des réseaux hybrides dans un groupe d'espace non centrosymétrique. La modification des paramètres de synthèse devrait également permettre d'obtenir des réseaux à dimensionnalité élevée (3D) et la présence d'ordre magnétique. De plus, la synthèse des ligands étant versatile, un changement des fonctions d'accroche (amines par exemple) est envisageable pour l'obtention de nouveaux réseaux hybrides.

Dans le contexte des composés multiferroïques, il convient sans doute d'insister dans la voie explorée durant ce travail de thèse, car elle permet une approche raisonnée de la construction de réseaux hybrides multipropriétés. Le volet magnétisme reste à améliorer en termes d'ordre à longue distance. Cependant, nous avons réussi à obtenir des composés à base de terre-rare qui sont ferroélectriques. Ceci nous a de plus amené à développer une méthode de mesure électrique originale qui peut sans doute être généralisée à beaucoup de composés difficilement frittés (méthode pour faire des pastilles denses) et obtenus sous forme de poudre.

Au-delà des multiferroïques, l'approche développée dans cette thèse peut s'appliquer à d'autres propriétés (photo-magnétisme, photo-catalyse, conduction ioniques, capteurs ...). Par exemple, des essais récents de thermométrie basée sur la luminescence des composés de terres rares ont été entrepris en collaboration avec le laboratoire de J. Rocha (Aveiro, Portugal). Les applications futures seront liées au choix judicieux des composantes organiques et inorganiques de départ.

Partie expérimentale :

I. Synthèse des ligands imidazolium

Synthèse du ligand chlorure de bis-1,3-(methylcarboxy)imidazolium (ligand H₂L1Cl)

Synthèse de l'intermédiaire chlorure de bis-1,3-(2-methoxy-2-oxoethyl)imidazolium ([Mim(COOCH₃)₂][Cl]).

Le 1-triméthylsilylimidazole (2,96 ml, 20 mmol) et le méthyl chloroacétate (3,5 ml, 40 mmol) sont chauffés à 60°C pendant 24h sous agitation sous atmosphère d'argon. Le composé obtenu est lavé par 3*10 ml de diéthyléther puis avec 2*10 ml d'acétone.

Rendement : 97 %

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) = 3,74 (s, 6) ; 5,07 (s, 4) ; 7,49 (d, 2) ; 8,88 (s, 1).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) = 49,61 ; 53,21 ; 123,18 ; 138,03 ; 168,06.

Saponification de [Mim(COOCH₃)₂][Cl].

[Mim(COOCH₃)₂][Cl] est dissout dans 4 ml d'eau distillée. On ajoute HCl (37%, 8 ml, 96 mmol) puis on chauffe le mélange à 95°C pendant 3h. La solution récupérée après refroidissement est évaporée sous vide. Une poudre blanche est ainsi obtenue et lavée avec du diéthyléther (3*10 ml) puis avec de l'acétone (2*10 ml).

Rendement : 90 %

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) = 5,05 (s, 4) ; 7,48 (d,2) ; 8,85 (s, 1) ppm

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) = 49,28 ; 123,05 ; 137,79 ; 169,24 ppm

IR (reflexion) : ν (cm⁻¹) = 3142, 3114, 3038, 2989, 2901, 2710, 2586, 2494, 2389, 1731, 1631, 1565, 1405, 1291, 1222, 1194, 1171, 1036, 975, 892, 831, 785, 754, 652, 619, 565, 434.

Synthèse du Ligand HL1

La glycine (3 g, 40 mmol), le glyoxal (2,96 ml, 25 mmol) et le paraformaldéhyde (750 mg, 25 mmol) sont chauffés dans 10 ml d'eau distillée à 90°C pendant 7h. La solution brune obtenue est concentrée par évaporation sous vide jusqu'à 2 ml environ. On ajoute quelques ml d'éthanol dans cette solution concentrée et on laisse précipiter. La poudre brune obtenue est filtrée, rincée avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit clair puis laissée séchée.

Rendement : 65 %.

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm) = 8,76 (s, 1) ; 7,43 (s, 2) ; 4,91 (s, 4).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm) = 170,3 ; 137,2 ; 122,9 ; 50,7.

IR (reflexion) : ν (cm⁻¹) = 3158, 3145, 3111, 3020, 3001, 2960, 1708, 1661, 1603, 1563, 1333, 1167, 866, 749, 667.

Synthèse du Ligand L1K

HL1 (183 mg, 1 mmol) et $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ (82,5 mg, 0,5 mmol) sont chauffés dans 2 ml d'eau distillée à 90°C pendant 12h. La solution brune obtenue est évaporée sous vide. La poudre brune obtenue est rincée avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit clair puis laissée séchée.

Rendement : 92 %.

RMN 1H (D_2O) δ (ppm) = 7,37 (s, 2) ; 4,76 (s, 4).

IR (reflexion) : ν (cm^{-1}) = 3250, 3140, 3110, 3049, 2958, 1615, 1427, 1380, 1307, 1177, 912, 791, 667.

Synthèse du bis-1,3-(carboxyethyl)imidazolium (Ligand HL2)

La L-alanine (4 g, 45 mmol), le glyoxal (2,96 ml, 25 mmol) et le paraformaldéhyde (750 mg, 25 mmol) sont chauffés dans 10 ml d'eau distillée à 70°C pendant 24h. La solution brune obtenue est concentrée par évaporation sous vide jusqu'à 2 ml environ. On ajoute quelques ml d'éthanol dans cette solution concentrée et on laisse précipiter. La poudre brune obtenue est filtrée, rincée avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat soit clair puis laissée séchée.

Rendement : 60 %.

RMN 1H (D_2O) δ (ppm) = 8,91 (s, 1) ; 7,51 (s, 2) ; 5,10 (q, 2) ; 1,73 (d, 6).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm) = 173,4 ; 134,9 ; 121,3 ; 58,7 ; 16,8.

IR (reflexion) : ν (cm^{-1}) = 3150, 3137, 3100, 3010, 2948, 1724, 1666, 1556, 1457, 1386, 1316, 1275, 1243, 1178, 899, 844, 754, 647.

Synthèse du ligand H₃L3

Le L-acide aspartique (2,66 g, 20 mmol) est dissout dans 10 ml d'eau distillée puis est chauffé à 90°C. On ajoute ensuite le glyoxal (1,48 ml, 12,5 mmol) et le paraformaldéhyde (375 mg, 12,5 mmol). Le mélange est chauffé à 90°C pendant 48h. Après refroidissement on ajoute 5 ml d'éthanol à la solution et on laisse le solide précipiter. On filtre la poudre beige obtenue. On lave cette poudre avec 10 ml d'une solution de NaCl (1,4 g dans 10 ml d'eau) et on rince avec l'éthanol (10 ml).

Rendement : 40 %.

RMN 1H (D_2O) δ (ppm) = 8,99 (s, 1) ; 7,52 (d, 2) ; 5,31 (q, 2) ; 3,21 (m, 4).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm) = 172,9 ; 171,19 ; 136,8 ; 121,57 ; 59,7 ; 36,46.

IR (reflexion): ν (cm^{-1}) = 3155, 3059, 3100, 2978, 1719, 1642, 1579, 1567, 1404, 1347, 1322, 1276, 1245, 1199, 1181, 957, 720, 634.

II. Synthèse des réseaux de coordination du chapitre 3

Synthèse du composé $[Co_{0,5}(L1)]$

Le ligand H₂L1Cl (550 mg, 2,5 mmol) et Co(OAc)₂.4H₂O (622,5 mg, 2,5 mmol) sont placés dans 6 ml de DMF. La solution est insérée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux violet obtenus après refroidissement à température ambiante sont filtrés et rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 60 %.

Analyses élémentaires ([Co_{0,5}(L1)].1,85H₂O) : Calc. C 36,66 %, H 3,86 %, N 12,22 % ; Exp. C 36,66 %, H 3,45 %, N 12,04 %.

Synthèse du composé [Zn_{0,5}(L1)]

Le ligand H₂L1Cl (550 mg, 2,5 mmol) et Zn(OAc)₂.2H₂O (547,5 mg, 2,5 mmol) sont dissous dans 6 ml de DMF. La solution est insérée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement à température ambiante sont filtrés et rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 64,0 %.

Analyses élémentaires ([Zn_{0,5}(L1)].0,49H₂O) : Calc. C 38,17 %, H 3,40 %, N 12,72 % ; Exp. C 38,17 %, H 3,18 %, N 12,67 %.

Synthèse du composé $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{L1})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (727 mg, 2,5 mmol) et le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (550 mg, 2,5 mmol) sont dissous dans 6 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux verts obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 20,0 % (basé sur le sel de nickel)

Analyses élémentaires $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{L1})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}] \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$: calc. C 31,83 % H 2,90 % N 9,28 %, exp. C 31,83 % H 2,83 % N 9,28 %.

Synthèse du composé $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{L1})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (727 mg, 2,5 mmol) et le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (550 mg, 2,5 mmol) sont dissous dans 6 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux roses obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 20,0 % (basé sur le sel de cobalt)

Analyses élémentaires $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{L1})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}] \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$: Calc. C 31,63 % H 2,95 % N 9,23 %, Exp. C 31,63 % H 2,81 % N 9,18 %

Synthèse du composé $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (622,1 mg, 2,5 mmol) et le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (550 mg, 2,5 mmol) sont dissous dans 6 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. La solution obtenue après refroidissement est laissée sous évaporation lente. Les cristaux verts obtenus après 2 jours sont séparés du reste de la solution.

Rendement : 50,0 %

Analyses élémentaires $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Calc. C 22,87 % H 4,63 % N 7,62 %, Exp. C 22,58 % H 4,53 % N 7,13 %

Synthèse du composé $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (622,5 mg, 2,5 mmol) et le ligand $\text{H}_2\text{L1Cl}$ (550 mg, 2,5 mmol) sont dissous dans 6 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. La solution obtenue après refroidissement est laissée sous évaporation lente. Les cristaux roses obtenus après 2 jours sont séparés du reste de la solution.

Rendement : 48,0 %

Analyses élémentaires $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Calc. C 22,86 % H 4,63 % N 7,62 %, Exp. C 23,09 % H 4,53 % N 7,24 %

Synthèse du composé [Ni(L1)(Cl)]

Ni(OAc)₂.4H₂O (622,1 mg, 2,5 mmol) et le ligand H₂L1Cl (550 mg, 2,5 mmol) sont placés dans 6 ml de DMF. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux jaunes et verts obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol. Les deux sont séparées manuellement.

Rendement : non calculé

Analyses élémentaires [Ni(L1)(Cl)] : Calc. C 30,30 % H 2,53 % N 10,10 %, Exp. C 30,20 % H 2,54 % N 10,10 %

Synthèse du composé [Mn(L1)(Cl)]

Mn(OAc)₂.4H₂O (612,5 mg, 2,5 mmol) et le ligand H₂L1Cl (550 mg, 2,5 mmol) sont placés dans 6 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 26,3 %

Analyses élémentaires [Mn(L1)(Cl)].0,60H₂O : Calc. C 29,57 % H 2,84 % N 9,86 %, Exp. C 29,09 % H 2,29 % N 10,10 %

III. Synthèse des réseaux de coordination du chapitre 4

Synthèse du réseau [Ni_{0,5}(L2)(H₂O)]

Ni(OAc)₂.4H₂O (496 mg, 2 mmol) et le ligand HL2 (424 mg, 2 mmol) sont placés dans 6 ml de butanol. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 80°C pendant 72h. Le produit vert obtenu après refroidissement est filtré puis rincé avec de l'éthanol.

Rendement : non calculé (présence d'une phase amorphe).

Analyses élémentaires [Ni_{0,5}(L2)(H₂O)] : non reportées (présence d'une phase amorphe).

Synthèse du réseau [Co_{0,5}(L2)(H₂O)]

Co(OAc)₂.4H₂O (498 mg, 2 mmol) et le ligand HL2 (424 mg, 2 mmol) sont placés dans 6 ml de butanol. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 80°C pendant 72h. La poudre rose obtenue après refroidissement est filtrée puis rincée avec de l'éthanol.

Rendement : 38,7 %

Analyses élémentaires [Co_{0,5}(L2)(H₂O)].0,68H₂O : Calc. C 39,89 % H 5,30 % N 10,34 %, Exp. C 39,89 % H 5,02 % N 9,67 %

Synthèse du réseau [Cu(L2)(NO₃)]·1,5H₂O

Cu(NO₃)₂·3H₂O (482 mg, 2 mmol) et le ligand HL2 (424 mg, 2 mmol) sont placés dans 6 ml d'heptanol. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 80°C pendant 72h. Les cristaux bleus obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 90 %

Analyses élémentaires [Cu(L2)(NO₃)]·0,5H₂O : Calc. C 31,25 % H 3,47 % N 12,15 %, Exp. C 31,21 % H 3,58 % N 12,08 %

Synthèse du réseau [Cu₂(L2)₂(H₂O)₂][CuCl₄]·H₂O

CuCl₂·2H₂O (340 mg, 2 mmol) et le ligand HL2 (424 mg, 2 mmol) sont placés dans 6 ml d'un mélange heptanol/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 80°C pendant 10h. Les cristaux verts obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 16 %

Analyses élémentaires [Cu₂(L2)₂(H₂O)₂][CuCl₄] : Calc. C 27,95 % H 3,36 % N 7,24 %, Exp. C 28,31 % H 3,86 % N 6,78 %

Synthèse du réseau [Cu₂(L3)₂(H₂O)₂][Cu(H₂O)₆]·4H₂O

Cu(OAc)₂·H₂O (200 mg, 1 mmol) et le ligand H₃L3 (140 mg, 0,46 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 90°C pendant 10h. Les cristaux bleus obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 47 % (basé sur le ligand)

Analyses élémentaires [Cu₂(L3)₂(H₂O)₂][Cu(H₂O)₆]·3H₂O : Calc. C 26,86 % H 4,07 % N 5,69 %, Exp. C 27,13 % H 3,97 % N 5,64 %

IV. Synthèse des réseaux de coordination du chapitre 5

Synthèse du réseau [Gd(ox)(L1)(H₂O)]

Gd(NO₃)₃·6H₂O (225,6 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 46,0 %

Analyses élémentaires [Gd(ox)(L1)(H₂O)] : Calc. C 24,20 % H 2,02 % N 6,27 %, Exp. C 23,96 % H 2,05 % N 6,24 %

Synthèse du réseau [Eu(ox)(L1)(H₂O)]

Eu(NO₃)₃.6H₂O (223,0 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 58,9 %

Analyses élémentaires [Eu(ox)(L1)(H₂O)]: Calc. C 24,49 % H 2,04 % N 6,35 %, Exp. C 24,01 % H 2,06 % N 6,00 %

Synthèse du réseau [Tb(ox)(L1)(H₂O)]

Tb(NO₃)₃.6H₂O (226,5 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 44,7 %

Analyses élémentaires [Tb(ox)(L1)(H₂O)]: Calc. C 24,11 % H 2,01 % N 6,25 %, Exp. C 23,68 % H 2,07 % N 6,10 %

Synthèse du réseau [Dy(ox)(L1)(H₂O)]

Dy(NO₃)₃.5H₂O (219,3 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 48,7 %

Analyses élémentaires [Dy(ox)(L1)(H₂O)]: Calc. C 23,92 % H 1,99 % N 6,20 %, Exp. C 23,47 % H 2,05 % N 6,15 %

Synthèse du réseau [Ho(ox)(L1)(H₂O)]

Ho(NO₃)₃.5H₂O (220,5 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux roses obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 41,0 %

Analyses élémentaires [Ho(ox)(L1)(H₂O)].0,68H₂O: Calc. C 23,79 % H 1,98 % N 6,17 %, Exp. C 23,16 % H 2,03 % N 6,05 %

Synthèse du réseau [Yb(ox)(L1)(H₂O)]

Yb(NO₃)₃.xH₂O (180,0 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 45,5 %

Analyses élémentaires [Yb(ox)(L1)(H₂O)]: Calc. C 23,37 % H 1,95 % N 6,06 %, Exp. C 23,08 % H 2,10 % N 5,95 %

Synthèse du réseau [Sm(ox)(L1)(H₂O)].H₂O

Sm(NO₃)₃.6H₂O (222,2 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 65,6 %

Analyses élémentaires [Sm(ox)(L1)(H₂O)].H₂O: Calc. C 23,61 % H 2,40 % N 6,12 %, Exp. C 23,46 % H 2,44 % N 5,89 %

Synthèse du réseau [Nd(ox)(L1)(H₂O)].H₂O

Nd(NO₃)₃.6H₂O (219,1 mg, 0,5 mmol) et le ligand H₂L1Cl (110 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 9,1 %

Analyses élémentaires [Nd(ox)(L1)(H₂O)].H₂O: Calc. C 24,20 % H 2,02 % N 6,27 %, Exp. C 23,96 % H 2,05 % N 6,24 %

Synthèse du réseau [Nd₂(ox)(L1)₂(NO₃)(H₂O)₃][NO₃]

Nd(NO₃)₃.6H₂O (219,1 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL1 (91 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 44,6 %

Analyses élémentaires [Nd₂(ox)(L1)₂(NO₃)(H₂O)₃][NO₃].2,9H₂O : Calc. C 19,74 % H 2,65 % N 8,63 %, Exp. C 19,42 % H 2,65 % N 8,14 %

Synthèse du réseau [Gd₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Gd(NO₃)₃.6H₂O (225,6 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 57,0 %

Analyses élémentaires [Gd₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].H₂O : Calc. C 27,30 % H 2,90 % N 5,79 %, Exp. C 27,28 % H 2,70 % N 5,68 %

Synthèse du réseau [Sm₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Sm(NO₃)₃.6H₂O (222,2 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 63,0 %

Analyses élémentaires [Sm₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].0,53H₂O : Calc. C 27,68 % H 2,95 % N 5,87 %, Exp. C 27,65 % H 2,85 % N 5,61 %

Synthèse du réseau [Eu₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Eu(NO₃)₃.6H₂O (223,0 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 50,2 %

Analyses élémentaires [Eu₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].0,52H₂O : Calc. C 27,60 % H 2,93 % N 5,88 %, Exp. C 27,58 % H 2,82 % N 5,72 %

Synthèse du réseau [Tb₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Tb(NO₃)₃.6H₂O (226,5 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 53,6 %

Analyses élémentaires [Tb₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].0,61H₂O : Calc. C 27,11 % H 2,91 % N 5,75 %, Exp. C 27,07 % H 2,77 % N 5,51 %

Synthèse du réseau [Dy₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Dy(NO₃)₃.5H₂O (219,3 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 36,9 %

Analyses élémentaires [Dy₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].0,60H₂O : Calc. C 26,92 % H 2,90 % N 5,71 %, Exp. C 26,70 % H 2,71 % N 5,49 %

Synthèse du réseau [Ho₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Ho(NO₃)₃.5H₂O (220,5 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux roses obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 44,8 %

Analyses élémentaires [Ho₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂].0,55H₂O : Calc. C 26,84 % H 2,87 % N 5,69 %, Exp. C 26,71 % H 2,72 % N 5,44 %

Synthèse du réseau [Yb₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂]

Yb(NO₃)₃.xH₂O (180,0 mg, 0,5 mmol), l'acide oxalique (34 mg, 0,25 mmol) et le ligand HL2 (106 mg, 0,5 mmol) sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1 : 1 en volume). La solution est placée dans une bombe en téflon de 6 ml puis chauffée à 120°C pendant 72h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 46,0 %

Analyses élémentaires [Yb₂(ox)₂(L2)₂(H₂O)₂] : Calc. C 26,93 % H 2,65 % N 5,71 %, Exp. C 26,77 % H 2,69 % N 5,60 %

Synthèse du réseau [Gd(L3)(H₂O)₂]

Gd(NO₃)₃.6H₂O (451,3 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 8,2 %

Analyses élémentaires [Gd(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 26,76 % H 2,64 % N 5,67 %, Exp. C 26,70 % H 2,70 % N 5,80 %

Synthèse du réseau [Nd(L3)(H₂O)₂]

Nd(NO₃)₃.6H₂O (438,2 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 7,6 %

Analyses élémentaires [Nd(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 27,48 % H 2,71 % N 5,76 %, Exp. C 27,40 % H 2,71 % N 6,00 %

Synthèse du réseau [Sm(L3)(H₂O)₂]

Sm(NO₃)₃.6H₂O (444,4 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 6,2 %

Analyses élémentaires [Sm(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 27,14 % H 2,67 % N 5,76 %, Exp. C 27,12 % H 2,72 % N 5,93 %

Synthèse du réseau [Eu(L3)(H₂O)₂]

Eu(NO₃)₃.6H₂O (446,0 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 6,2 %

Analyses élémentaires [Eu(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 27,05 % H 2,66 % N 5,73 %, Exp. C 26,90 % H 2,68 % N 5,73 %

Synthèse du réseau [Tb(L3)(H₂O)₂]

Tb(NO₃)₃.6H₂O (452,9 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 6,5 %

Analyses élémentaires [Tb(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 26,67 % H 2,63 % N 5,66 %, Exp. C 26,49 % H 2,66 % N 5,70 %

Synthèse du réseau [Dy(L3)(H₂O)₂]

Dy(NO₃)₃.5H₂O (438,5 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à

120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 10,1 %

Analyses élémentaires [Dy(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 26,48 % H 2,61 % N 5,62 %, Exp. C 26,28 % H 2,62 % N 5,62 %

Synthèse du réseau [Ho(L3)(H₂O)₂]

Ho(NO₃)₃.5H₂O (440,9 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux roses obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 7,3 %

Analyses élémentaires [Ho(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 26,35 % H 2,60 % N 5,59 %, Exp. C 26,14 % H 2,63 % N 5,58 %

Synthèse du réseau [Yb(L3)(H₂O)₂]

Yb(NO₃)₃.xH₂O (359,1 mg, 1,0 mmol) et le ligand H₃L3 (150 mg, 0,50 mmol) sont dissous dans 6 ml d'eau. La solution est placée dans une bombe en téflon de 23 ml puis chauffée à 120°C pendant 48h. Les cristaux incolores obtenus après refroidissement sont filtrés puis rincés avec de l'éthanol.

Rendement : 7,9 %

Analyses élémentaires [Yb(L3)(H₂O)₂] : Calc. C 25,93 % H 2,55 % N 5,50 %, Exp. C 25,68 % H 2,57 % N 5,42 %

V. Techniques utilisées

V.1. Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée sur trois diffractomètres différents à une longueur d'onde monochromatique $\lambda_{Mo} = 0,71073 \text{ \AA}$. La collection des données et l'affinement des structures réalisés par Michel François (Nancy - IJL) ont été faits avec un diffractomètre Brucker Apex-II Kappa CCD et la collection des données et l'affinement des structures réalisés par Régis Guillot (Orsay – ICMMO) ont été faits sur un diffractomètre Brucker Kappa X8 Apex II. La collection des données et l'affinement des structures réalisées au sein de notre institut ont été obtenues avec un diffractomètre Brucker Kappa Nonius CCD. Les structures ont été résolues par les méthodes directes avec SIR92 et affinées par la méthode des moindres carrés avec SHELXL-2013. Tous les calculs ont été faits avec l'utilisation la suite de cristallographie WINGX. Les structures ont été dessinées à l'aide du logiciel Mercury. Les atomes d'hydrogène ont été placés par différence de Fourier et introduits dans le modèle avec des paramètres thermiques isotropes.

V.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée sur un diffractomètre D8 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). L'échantillon est auparavant légèrement broyé, dispersé dans un peu d'éthanol puis étalé sur un support en verre. Les diffractogrammes de poudre présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés en mode réflexion avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 13 secondes par pas.

La diffraction en température (collaboration avec Thierry Dintzer - ICPEES) a été effectuée sur un diffractomètre D8 advance ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$) avec un détecteur Linx Eyes. La chambre de chauffage utilisée est une chambre Anton Paar HKT 1200. Un balayage d'air à 50 ml/min est maintenu lors de l'acquisition.

V.3. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two UATR-FTIR. Les spectres ont été enregistrés en réflexion avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 4 balayages entre 4000 et 400 cm^{-1} .

V.4. Spectroscopie UV-visible proche infrarouge

Les spectres UV-visible proche infrarouge ont été enregistrés dans la gamme 190 – 2500 nm à une vitesse de 221 nm.min⁻¹ et une résolution de 2 nm dans un mode réflexion sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 (avec sphère d'intégration de 150 mm).

V.5. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB (Cedric Leuvrey – IPCMS, UMR 7504) ont été réalisés sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un système d'analyse élémentaire par EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy).

V.6. Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques (Didier Burger – IPCMS, UMR 7504) ont été réalisées sur un TA SDT Q600 avec une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹ sous un flux d'air ou N₂.

V.7. Analyse calorimétrique (DSC)

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur un appareil TA Instruments 2920 DSC à une vitesse de refroidissement de 5°C.min⁻¹ (collaboration Jean-Michel Rueff, CRISMAT, UMR 6508).

V.8. Analyse élémentaire

Le dosage des éléments carbone, azote et hydrogène a été fait le service de microanalyses de l'Institut de Chimie de Strasbourg. Le chlore a été dosé à l'institut des sciences analytiques de Lyon 1.

V.9. Analyse par résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ¹H et ¹³C en solution ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300MHz. Les spectres RMN ¹³C du solide présenté dans le chapitre 3 (en collaboration avec Fabrice Leroux – Institut de chimie de Clermont Ferrand, UMR 6296) ont été réalisés

sur un spectromètre Brucker 300 à 75,47 Hz en utilisant les conditions à l'angle magique à 10 kHz et en utilisant un rotor en zirconium de 4 mm de diamètre. Le spectre ^{13}C a été obtenu par polarisation croisée améliorée avec comme référence le groupement carbonyle de la glycine calibré à 176,03 ppm. Le temps de cycle et de contact Hartman-Hahn appliqués ont été de 5 s et 1250 μs , respectivement. Le découplage du proton a été appliqué durant l'acquisition avec SPINEL64. L'obtention du spectre ^{13}C du composé $[\text{Zn}_{0,5}(\text{L1})]$ a nécessité 10 000 scans.

V.10. Génération de seconde harmonique

Les mesures de GSH (collaboration avec Grégory Taupier et Honorat Dorkenoo – IPCMS, UMR 7504) ont été réalisées à une longueur d'onde d'excitation de 900 nm obtenue grâce à un laser Ti-saphir. Le balayage est effectué par un porte échantillon motorisé XYZ. Le système est interfacé avec microscope Olympus X 20. Les intensités reçues sont collectées par un photomultiplicateur.

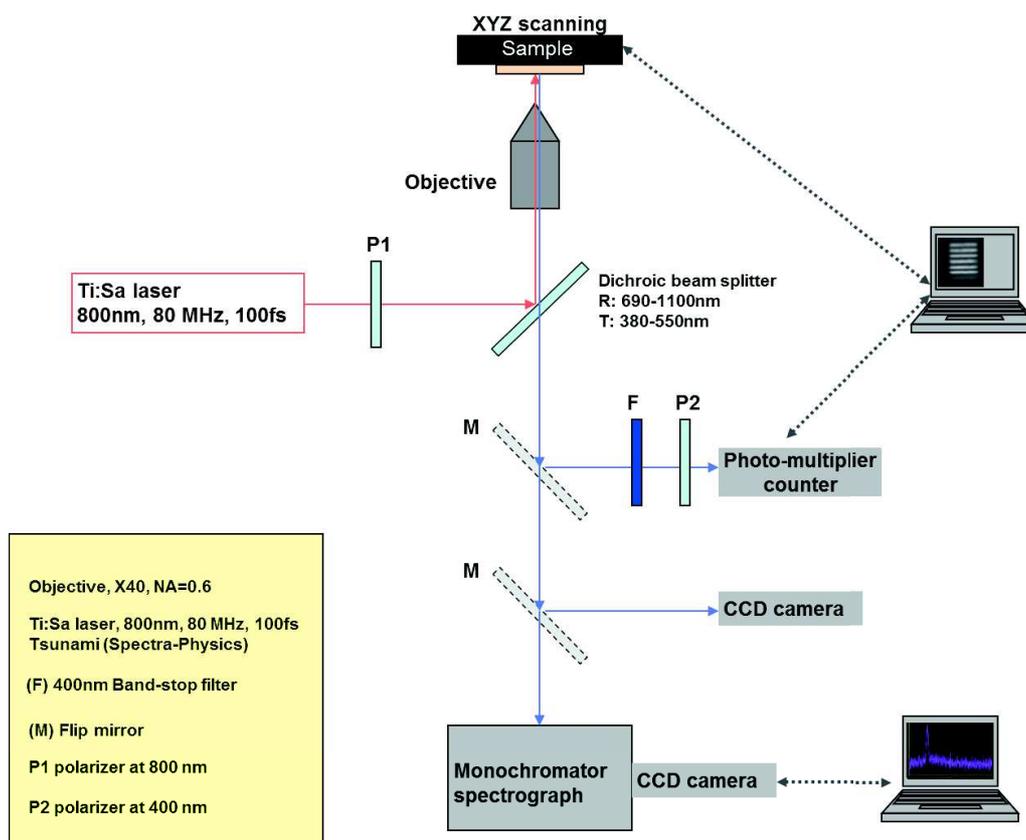


Figure 1 : schéma du montage de GSH.

V.11. Luminescence

Les mesures de luminescence (collaboration Mathieu Gallart – IPCMS, UMR 7504) ont été effectuées sur des pastilles KBr/échantillon. Les composés sont broyés dans du KBr (de l'ordre de 1 % en masse) et le mélange est mis sous forme de pastille.

Les mesures de spectroscopie de photoluminescence (PL) utilisent comme source la raie à 325 nm d'un laser HeCd. L'émission d'une lampe blanche à plasma de Xe (Energetiq® EQ-99FC) filtrée spectralement par un monochromateur est utilisée pour l'excitation de la photoluminescence (PLE). Dans les deux expériences, le signal émis par l'échantillon est dispersé dans un spectromètre et détecté par une caméra refroidie à transfert de charge (CCD) (figure 2).

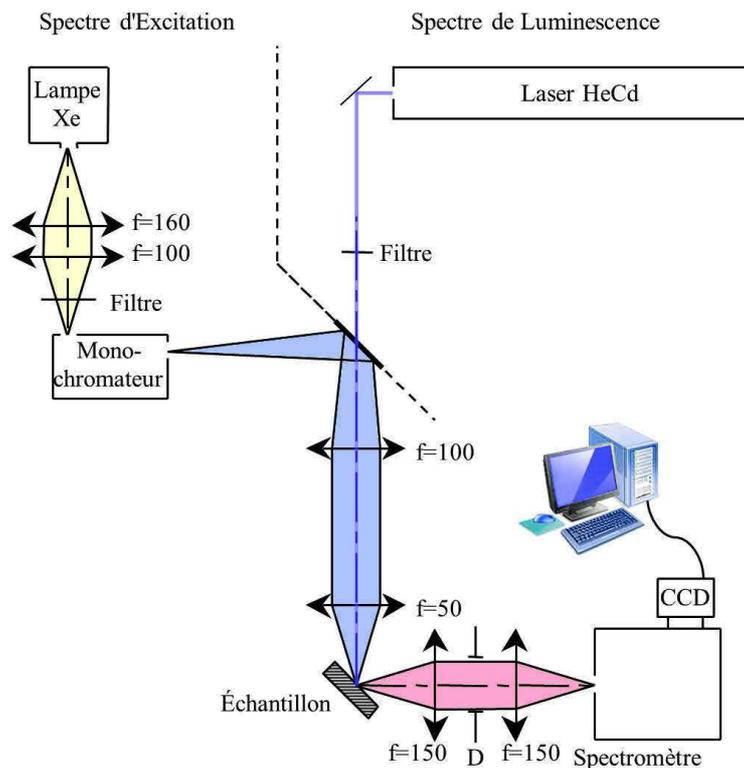


Figure 2 : schéma du dispositif utilisé pour les mesures de luminescence.

V.12. Mesure de pouvoir rotatoire

Les mesures de pouvoir rotatoire (collaboration Mathier Chessé – LCM, UMR 7509) ont été réalisées avec un polarimètre MCP-200 d'Anton Paar. La cuve utilisée a une longueur de 10 cm pour un volume totale de 0,7 ml.

V.13. Mesure de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les mesures RPE en bande X présentées dans le chapitre 2 ont été effectuées sur un spectromètre ESP-300-E à onde continue (Bruker Biospin GmbH) entre 4 et 20 K. le résonateur est un résonateur standard Bruker ER 4102ST à cavité rectangulaire opérant dans un mode TE₁₀₈ et qui est équipé cryostat Oxford ESR900. La variation de température entre 4 et 20 K a été mesurée avec un capteur Cernox (précision $\Delta T/T$: 5 %). Le spectromètre a été réglé de telle manière que les paramètres (bobines de modulation, puissance microonde incidente) ne distordent pas le signal RPE. L'ajustement des paramètres a été effectué avec le logiciel Easyspin.

V.14. Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur magnétomètre Quantum Design SQUID VSM entre 2 K et 300 K à 0,5 T. L'échantillon est placé dans une gélule qui est ensuite scellée.

VII. Synthèse assistée par microonde.

La synthèse des réseaux à base de métaux de transition et des ligands HL2 et H₃L3 a également été réalisée par voie microonde (Anton Paar Monowave 300). Les réactifs (sel métallique et ligand) ainsi que le solvant choisi sont placés dans un tube en verre de 10 ml. Le tube est fermé par un bouchon en téflon. Un insert placé sur le bouchon et trempe dans le milieu réactionnel (figure 3). Cet insert en verre permet de placer une sonde de température à l'intérieur du système. Le tube est placé dans le microonde et les paramètres de chauffage appliqués sont les suivants :

- Montée en température jusqu'à 80°C en 10 minutes
- Durée de chauffage de 2 h

- Refroidissement jusqu'à 55°C
- Agitation : 600 tours par minute
- Puissance maximale : 30 W

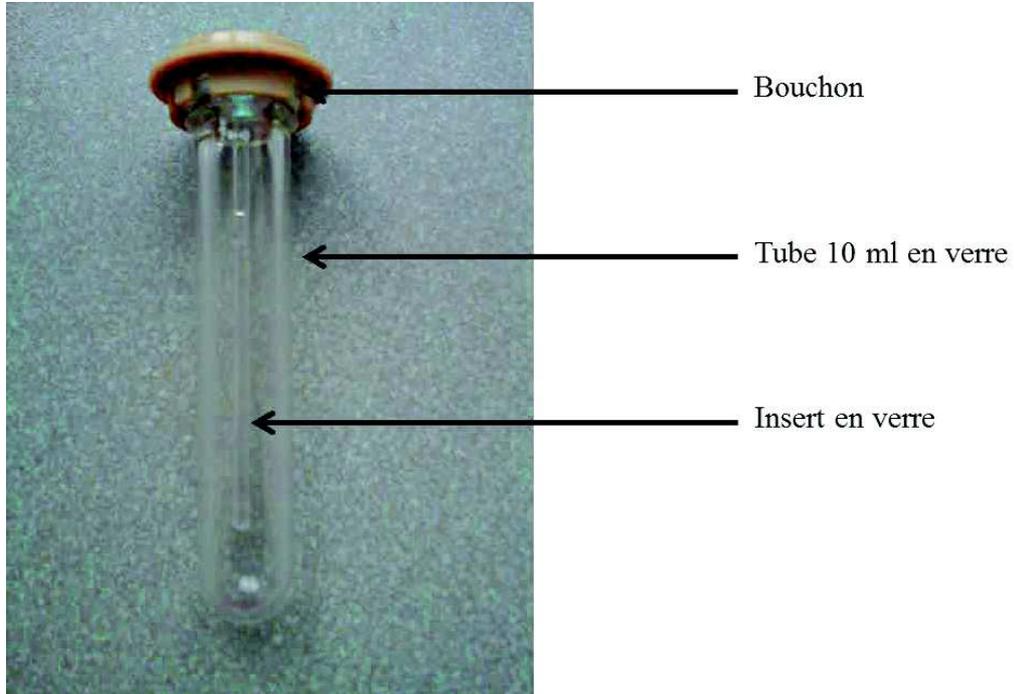


Figure 3 : tube en verre utilisé pour la synthèse assistée par microonde.

Synthèse ionothermale de réseaux hybrides multiferroïques

Résumé

Ce manuscrit présente la synthèse de nouveaux réseaux hybrides organiques/inorganiques à base de différents ligands imidazoliums. Trois ligands imidazoliums possédant chacun des caractéristiques spécifiques ont été synthétisés et utilisés avec l'objectif de parvenir à la formation de réseaux hybrides multiferroïques c'est-à-dire des réseaux qui possèdent à la fois un ordre magnétique et un ordre électrique. La modification du ligand a ainsi permis d'obtenir des composés répondant aux critères (de symétrie en particulier) à remplir pour la présence d'un ordre électrique. Pour construire le réseau inorganique magnétique nous avons travaillé sur la synthèse de composés à base de métaux de transition de la première série ou de lanthanides. L'ensemble des composés obtenus a été caractérisé par un ensemble de techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR et UV-Vis, analyses thermiques et élémentaires). Les propriétés magnétiques, de luminescence et de ferroélectricité des composés ont aussi été étudiées.

Mots clés : réseaux hybrides – imidazolium – magnétisme – ferroélectricité - caractérisation

Résumé en anglais

This thesis presents the syntheses of new hybrid coordination networks based on imidazolium ligands. Three kinds of ligands possessing their own features were synthesized and used with the main objective to obtain multiferroic hybrid networks meaning networks which display a magnetic order and a ferroelectric order. The modification of the ligand allowed to obtain compounds filling criteria (on the symmetry) for a ferroelectric order. The magnetic inorganic network was built due to the synthesis of compounds based on first row metals or lanthanides. All compounds were characterized by several techniques (X-rays diffraction, spectroscopic measurements, thermal and elemental analyses). Magnetic, luminescence and ferroelectric properties were also studied.

Keywords: hybrid networks – imidazolium – magnetism – ferroelectricity - characterization