HAL
open science

Synthèse, caractérisation et études magnétiques de complexes de Co(II) et de Ni(II) avec des ligands de type cryptands

Fatima El-Khatib

To cite this version:

Fatima El-Khatib. Synthèse, caractérisation et études magnétiques de complexes de Co(II) et de Ni(II) avec des ligands de type cryptands. Chimie de coordination. Université Paris Saclay (COmUE); École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2017. Français. NNT : 2017SACLS018 . tel-01552295v2

HAL Id: tel-01552295

https://theses.hal.science/tel-01552295v2

Submitted on 10 Jul 2017

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

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

NNT : 2017SACLS018

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE LIBANAISE
ET DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

Mme Fatima El-Khatib

Synthèse, caractérisation et études magnétiques de complexes de Co(II) et de Ni(II) avec des ligands de type cryptands

Thèse présentée et soutenue à Beyrouth, le 24 janvier 2017 :

Composition du Jury :

M. El Hajj Hassan, Hussein, Professeur, Université Libanaise, Président
M. Rogez, Guillaume, Chargé de recherche, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Rapporteur
M. Lescouezec, Rodrigue, Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, Rapporteur
M. Floquet, Sébastien, Maître de conférences, Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, Examinateur
M. Bassil, Bassem, Professeur Assistant, Université de Balamand, Examinateur
M. Mallah, Talal, Professeur, Université Paris Sud, Directeur de thèse
Mme Saad, Zeinab, Professeur, Université Libanaise, Directrice de thèse
Mme Hafez, Hala, Professeur, Université Libanaise, Co-directrice

Dédicaces

À tous les petits poucets qui ont posé leurs

cailloux pour que je trouve mon chemin :

Mes chers parents Houssein & Rana,

Mon frère Ali, & mes aimables sœurs,

Chahzanan, Zeinab, & Mariam, Merci!

Remerciements

On m'avait prévenue : « tu finis vraiment ta thèse quand tu écris les remerciements ». Cependant, je n'avais pas mesuré à quel point cela serait difficile, tant sont nombreuses les personnes que j'aimerais ici remercier à l'issue de trois ans au sein de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), et que je crains d'oublier. Je pourrais évidemment dire « merci à tous », « merci mon Dieu » pour toutes les grâces que vous m'avez accordées pour rester forte.

Tout d'abord, je souhaite remercier le Professeur ***Rodrigue Lescouezec*** *et le Docteur* ***Guillaume Roger*** *d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également les Docteurs* ***Sébastien Floquet*** *et* ***Bassem Bassil*** *pour avoir consenti à juger ce travail en tant qu'examinateurs. Ainsi que le président du jury, le Ministre Docteur* ***Hussein El Hajj Hassan*** *d'avoir accepté ce rôle si important et pour leur temps précieux. J'aurai grand plaisir à pouvoir partager des discussions scientifiques avec eux.*

À la question : « si tu revenais dans le temps, est-ce que tu ferais à nouveau cette thèse ? » Je répondrais sans hésiter : « Oui ».
Je voudrais commencer par remercier sincèrement Professeur ***Talal Mallah****, chef de l'équipe « Chimie Inorganique », et mon directeur de thèse pour son accueil. Je le remercie pour avoir consacré une grande partie de son temps au suivi de cette recherche malgré ses nombreuses responsabilités, pour sa disponibilité, son soutien moral dans les instants délicats, ses compétences, et ses conseils. Un immense merci pour cette expérience inoubliable.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse Professeur ***Zeinab Saad*** *pour la confiance qu'elle m'a accordée durant ces trois années. Je la remercie entièrement pour sa disponibilité malgré la distance qui nous séparait, son grand soutien, sa bonne humeur, et pour ses précieuses directives.*
J'ai bien sûr une pensée pour mon encadrante Professeur ***Hala Hafez*** *pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse. Je lui souhaite une très bonne continuation dans sa carrière, qui, j'en suis sûre, sera pleine de succès.*

Une spéciale dédicace pour le Docteur ***Mauricio López Jordà****. Que te dire Maurie, il n'y a pas de mots qui expriment ma gratitude. Je te remercie pour ton aide, ta rigueur scientifique, tes idées innovantes, ta disponibilité mais également pour ta gentillesse, et ta bonne humeur. Bref pour toutes tes qualités humaines qui t'ont permis de me supporter! Le travail avec toi était un grand plaisir. Je poursuivrai par remercier également Docteur* ***Philippe Berdagué*** *pour son gentil sourire qui m'a apporté le courage dont j'avais besoin.*

J'en profite également pour remercier toutes les personnes formidables que j'ai côtoyées tous les jours, pour les discussions plaisantes que nous avons pu avoir. Un grand merci est réservé aux docteurs et futur(e)s docteurs de notre équipe : Mes colocatrices de bureau, Olga, Marie et Linh. ***Olga****, je mémoriserai pour toujours ta fameuse phrase « Nous ne sommes que de passage » et pour nos sessions de langue Arabe et ta chanson « Shoof Shoof Shoof Ya habibi Shoof »; la petite* ***Marie****, notre guide touristique de bon esprit, pour tes coups de pouce et pour tes crazy-rires; et* ***Linho****, notre ressource de nourriture, t'es la vie de notre bureau. Ma belle* ***Clémence****, toujours adorable !* ***Feng*** *et* ***Yitting****, mon groupe chinois de paillasse, pour les beaux moments qu'on a passé en faisant les manips. Notre théoricien* ***Benjamin****, pour nos discussions chouettes des orbitales.* ***Christian****, je suis toujours vivante à cause de tes fruits bio-frais. Le maniaque* ***Arnaud****, pour ta bonne humeur et tes gentils compliments au labo et à la salle de sport.* ***Antoine****, le Bohn, mon coéquipier d'enlèvement des déchets chimiques.* ***Alice*** *et ses aventures,* ***Salomé*** *pour son calme et son sourire communicatif.* ***Virgile****, Fred's Nemesis.* ***Guillaume****, champion des mails en majuscules.* ***Luqiong****, Sleeping Princess, et* ***Khaled****, le peroxo. Merci aussi à Lucile, Hachem et Philippe. Je vous souhaite une très bonne continuation.*

Mes sincères remerciements s'adressent à mes ami(e)s libanai(e)s, avec qui, la vie en France n'aurait pas pu être aussi agréable sans votre présence. Merci ***Hawraa*** *et* ***Hiba*** *(mes inévitables !) pour les moments géniaux : les pauses-café, les sorties et les soirées parisiennes, les infinies repas, les bavardages et les fou-rires. Hawraa (ma drogue), tu seras une magnifique Bride. Hiba (ma coccinelle), tu gagneras du poids avec le temps. Merci* ***Sokna*** *et* ***Lama*** *pour les bons moments passés ensemble : les films et les séries turques, les visites familiales et le shopping. Sokna, les colonnes chromatographiques t'attendront, take a deep breath. Merci Mostafa, Moussa, Mohamad, Alaa (et sa voiture), Hussein, Georges et sa mignonne fille Chloé, vous étiez une deuxième famille en France.*

Je n'oublierai pas ***Feda****, ma chère amie, notre ingénieure et futur docteur, notre chemin a commencé depuis Beyrouth pour finir en France et au cours duquel nous avons vécu des larmes et des fou-rires. Ce chemin reste long et difficile mais ta présence fidèle le rend sans doute une belle aventure. J'ajoute un merci délicat à mes amies Bassima, Roba et Mirna pour sa joie de vivre.*

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille. Malgré mon éloignement, votre tendresse, votre amour et votre confiance me portaient et me guidaient tous les jours. ***Maman****, le printemps de ma vie.* ***Papa****, ma patience sucrée. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Plein de courage à mes sœurs* ***Chahzanane****,* ***Zeinab*** *et* ***Mariam*** *que j'aime tant, pour la suite de leurs études. Tous mes vœux pour mon frère* ***Ali*** *et sa fiancée* ***Kristina****. Sans votre soutien, cette aventure n'aurait pas vu le jour. Je vous aime.*

Tables des matières

Introduction générale……..

Chapitre I . Introduction, concepts fondamentaux et aspects théoriques des Molécules-Aimants.....

I. 1. La Chimie de Coordination, un outil de synthèse pour la construction des Matériaux Moléculaires 2

I. 2. De la Magnésie au Mn_{12} 3

I. 2. 1. Le magnétisme : Depuis l'antiquité.....3

I. 2. 2. Le magnétisme moléculaire.....5

I. 2. 3. Caractéristiques et comportements magnétiques.....5

I. 3. Les molécules-aimants (SMMs) 9

I. 3. 1. Anisotropie magnétique.....10

I. 3. 2. Bistabilité magnétique 12

I. 3. 3. Approximation du spin géant 15

I. 3. 4. Mesures de la relaxation de l'aimantation.....16

i. Mesure de susceptibilité en champ alternatif (ac).....17

ii. Mesures directes de l'aimantation en fonction du temps 19

I. 4. Le Mn_{12}, premier aimant unimoléculaire.....20

I. 5. Après le Mn_{12}.....23

I. 6. Les molécules-aimants mononucléaires de Co(II) et Ni(II) 24

A. Les complexes mononucléaires de Co(II).....29

I. 6. 1. Les composés tétracoordinés de Co(II) 29

I. 6. 1. i Le composé $[Co(SPh)_4]^{2-}$ 29

I. 6. 1. ii Le composé $[(3G)CoCl](CF_3SO_3)$ 31

I. 6. 1. iii Le composé [dmphCoBr].....31

I. 6. 2. Les composés pentacoordinés de Co(II).....32

I. 6. 3. Les composés hexacoordinés (et plus) de Co(II).....34

B. Les complexes mononucléaires de Ni(II) 35

I. 6. 4. Le composé pentacoordiné $[Ni(TMC)(N_3)](ClO_4)$.....35

I. 6. 5. Le complexe pentacoordiné $[Ni(MDABCO)_2Cl_3]ClO_4$ 36

I. 7. Conclusion 37

I. 8. Références.....37

Chapitre II Synthèse, caractérisation, et étude des propriétés magnétiques des complexes mononucléaires de Co (II) pentacoordinés .....

II. 1. Généralités 44

II. 1. 1. Les composés mononucléaires $Co(Me_6tren)X]ClO_4$ 44
II. 1. 2. Choix du ligand 45
II. 2. Synthèse des ligands 46
II. 3. Synthèse des composés Mononucléaires 47
II. 3. 1. Le composé $[Co(N_3)(3H)L^1](NO_3)_4$ 48
II. 3. 1. i Méthode générale de synthèse 48
II. 3. 1. ii Synthèse et description de la structure cristalline 50
II. 3. 1. iii Etude des propriétés magnétiques 52
II. 3. 2. Le composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ 57
II. 3. 2. i Synthèse et description de la structure cristalline 57
II. 3. 2. ii Etude des propriétés magnétiques 61
II. 3. 3. Résultats des calculs théoriques 64
II. 4. Conclusion 66
II. 5. Références 67
Chapitre III Synthèse, caractérisation, et étude des propriétés magnétiques des complexes binucléaires de Co (II) pentacoordinés .....
III. 1. Généralités. 71
III. 2. Synthèse des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]X_3$ 73
III. 2. 1. Synthèse et description des structures cristallines 73
III. 2. 1. i Le composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ 73
III. 2. 1. ii Le composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)\ L^1](NO_3)_3$ 76
III. 3. Etude des propriétés magnétiques 82
III. 4. Le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ 84
III. 4. 1. Synthèse et description de la structure cristalline 84
III. 4. 2. Etude des propriétés magnétiques 86
III. 5. Le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ 87
III. 5. 1. Synthèse et caractérisation 87
III. 5. 2. Etude des propriétés magnétiques 88
III. 6. Analyse théorique de l'interaction d'échange 90
III. 7. Conclusion 92
III. 8. Références 93
Chapitre IV Synthèse, caractérisation et étude magnétique des complexes dilués de Co (II) et Zn (II) .....
IV. 1. Propriétés magnétiques des composés $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ et $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$ 98
IV. 2. Méthode générale de synthèse des complexes dilués 100
IV. 3. Le composé $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ (x = 0.5) 101
IV. 3. 1. Structure cristalline 101

IV. 3. 2. Etude des propriétés magnétiques 102
IV. 4. Le composé $[Co(\mu\text{-}Cl)ZnL^1](ClO_4)_3$ (x = 0.5) 104
IV. 4. 1. Structure cristalline 104
IV. 4. 2. Etude des propriétés magnétiques 105
IV. 5. Le composé $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1]Br_3$ 106
IV. 5. 1. Structure cristalline 106
IV. 5. 2. Etude des propriétés magnétiques 107
IV. 6. Conclusion 109
IV. 7. Références 109
Chapitre V Synthèse, caractérisation et étude magnétique des complexes binucléaires de Nickel (II) .....
V. 1. Le composé binucléaire $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$ 114
V. 1. 1. Synthèse et description de la structure cristalline 114
V. 1. 2. Etude des propriétés magnétiques 116
V. 2. Le composé binucléaire $[Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$ 120
V. 2. 1. Synthèse et description de la structure cristalline 120
V. 2. 2. Etude des propriétés magnétiques 121
V. 3. Le composé binucléaire $[Ni_{0.36}(\mu\text{-}Im)Zn_{0.64}L^2](ClO_4)_3$ 123
V. 3. 1. Synthèse et structure cristalline 123
V. 3. 2. Etude des propriétés magnétiques 124
V. 4. Conclusion 125
V. 5. Références 127
Annexe I : Partie expérimentale .....
I. Synthèse des ligands macrocycliques (cryptands) 135
I. 1. Tris-para-xylylBistren (para-Bistren) $[L^1]$ 135
I. 2. Tris-méta-xylylBistren (méta-Bistren) $[L^2]$ 135
II. Synthèse des composés mononucléaires $[Co(N_3)L^1(3H^+)]X_4$ 136
II. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co(N_3)L^1(3H^+)](NO_3)_4$ 136
II. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co(N_3)L^1(3H^+)]\ Cl_4$ 138
III. Synthèse des composés binucléaires de Cobalt(II) 140
III. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ 4 140
III. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)][CoN_3Cl_3]Cl$ 141
III. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ 142
III. 4. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Br_3$ 143

III. 5. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ 144

III. 6. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ 144

IV. Synthèse des complexes dilués $[Co(\mu\text{-}Y)ZnL^1](X)_3$ 145

IV. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.5}(\mu\text{-}Br)Zn_{0.5}L^1](ClO_4)_3$ 145

IV. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.5}(\mu\text{-}Cl)Zn_{0.5}L^1](ClO_4)_3$ 146

IV. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1](Br)_3$ 146

V. Synthèse des complexes binucléaires de Nickel (II)..... 147

V. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3](NO_3)_4$ 147

V. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$ 147

V. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Ni_{0.36}(\mu\text{-}Im)_{0.64}ZnL^2](ClO_4)_3$..... 148

Annexe II : Techniques expérimentales de mesures magnétiques .....

I. Principe de fonctionnement de magnétomètre à SQUID..... 151

I. 1. Les mesures dynamiques ac du complexe $[CoN_3(3H)L^1](X)_4$ 152

I. 2. Les propriétés magnétiques du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Cl)_3$..... 154

I. 3. Les propriétés magnétiques du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ 154

Annexe III :Techniques expérimentales de mesures cristallographiques .....

I. Diffraction des rayons X sur les monocristaux..... 157

II. Les données cristallographiques 157

II. 1. Les données cristallographiques du complexe $[Co(N_3)(3H)L^1](X)_4$ (avec X= NO_3, Cl)..... 157

II. 2. Les données cristallographiques des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](X)_3$ (avec X= Cl, NO_3, et Br) 159

II. 3. Les données cristallographiques des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^1](I)_3$..... 164

II. 4. Les données cristallographiques des complexes dilués $[Co(\mu\text{-}X)ZnL^1](ClO_4)_3$ (avec X= Br, Cl, et N_3) 165

II. 5. Les données cristallographiques des complexes binucléaires de Nickel(II)..... 168

Liste des figures

Figure I-1: Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique (i), ferromagnétique (ii) et antiferromagnétique (iii). 8
Figure I-2: Représentation schématique de différentes formes d'anisotropie magnétique possibles : fortement axiale (i) et planaire (ii). La limite isotrope est représentée en (iii). Les flèches bleues représentent des orientations possibles/préférentielles du moment magnétique pour chaque type d'anisotropie représenté. Les axes rouges correspondent quant à eux aux axes du repère xyz.....10
Figure I-3: Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une anisotropie magnétique fortement axiale. L'orientation du moment magnétique est symbolisée par les flèches noires. Les mécanismes possibles pour la relaxation du moment magnétique sont : l'effet tunnel (en rose), la relaxation purement thermique (en bleu), et l'effet tunnel thermiquement assisté (en vert). Cette relaxation fait suite à la dépopulation d'un des deux puits de potentiel par application d'un champ magnétique externe (figure du milieu). 12
Figure I-4: Au départ (Point **a**) le matériau n'est pas aimanté. L'application d'un champ H va lui faire une aimantation (point **b**). Lorsque H est retiré, le matériau conserve son aimantation (point **c**) : c'est devenu un aimant. 13
Figure I-5 : Susceptibilité imaginaire pour le complexe $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, S = 9/2 a) dépendance en température à différentes fréquences, b) dépendance en fréquence à différentes températures.[48].....18
Figure I-6: a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/Ms à différentes températures (où Ms est l'aimantation à saturation du composé sous un champ 1T ; orientation du cristal le long de l'axe facile b) ; b) Représentation de τ en fonction de 1/T déterminée par des mesures d'aimantation (symboles rouges-mesures ac ; symboles bleus-mesures dc). Le trait plein noir indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-7}$ s et Δeff/kB =14 K. Ces courbes ont été obtenues lors de l'étude du composé $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, S = 9/2.....19
Figure I-7: Structure moléculaire de cluster Mn_{12} ; les cations Mn^{IV} sont en pourpres, Mn^{III} sont en roses et les seuls oxygènes des ponts oxo sont en rouges, les autres atomes sont représentés par des cylindres sauf les hydrogènes qui sont masqués. 20
Figure I-8: Dépendance en température des cycles d'hystérèses en aimantation mesurés sur un monocristal de Mn_{12} [27].....21
Figure I-9: structure moléculaire en couronne de Mn_{84}.....22
Figure I-10: structure moléculaire de Fe_{19} (à gauche, a) et de Fe_4 (à droite, b).....23
Figure I-11: structure moléculaire en roue de Ni_{12}.....24
Figure I-12: structure moléculaire en cubane de Co_4 24
Figure I-13: a) structure moléculaire du $[Co(SPh)_4]^{2-}$,b) diagramme de la levée de dégénérescence des orbitales d pour l'ion tétracoordiné de Co(II) 29
Figure I-14: La courbe de la χ_M''=f (ν) à des différents valeurs du champ appliqué 30
Figure I-15: Structure moléculaire du complexe $[(3G)CoCl](CF_3SO_3)$ 31
Figure I-16: structure moléculaire du complexe dmphCoBr.....31
Figure I-17: design du ligand bis(imino)pyridine.....32
Figure I-18: structure moléculaire des complexes a)$[Co(LMe)(NCS)_2]$ et b)$[Co(LPh)(NCS)_2]$....32
Figure I-19: structure moléculaire du complexe $(Co^{II}Co^{III}_3L_6)^-(HNEt_3)^+$ 34
Figure I-20:Structure cristalline du complexe $[Ni(TMC)(N_3)](ClO_4)$.....35
Figure I-21: Structure cristalline du complexe $[Ni(MDABCO)_2Cl_3]ClO_4$ 36
Figure II-1: Les complexes $[Co(Me_6\text{-tren})Br]ClO_4$ (à gauche) et Complexe $[Co(Me_6\text{-tren})Cl]ClO_4$ (à droite) 45
Figure II-2: Synthèse des ligands para- et méta- Bistren..... 47
Figure II-3: Représentation du complexe pentacoordinée: Si $\beta=\alpha=180^\circ$, la géométrie est pyramide à base carrée (pbc), et si $\beta=180^\circ$ et $\alpha=120^\circ$, la géométrie est bipyramide trigonale 48

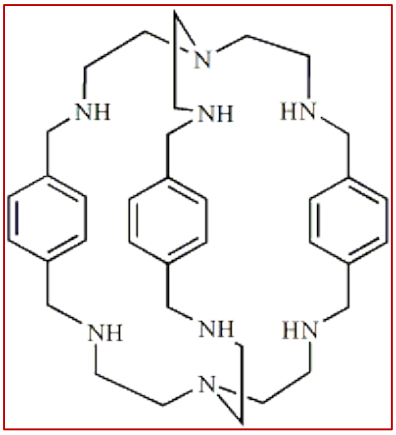
Figure II-4: Vue de la structure du composé $[Co(N_3)(3H)para\text{-}Bistren]^{4+}$ où les protons H^+ liés aux amines secondaires ont été colorés en rouge 49
Figure II-5: structure cristalline du composé $[CoN_3(3H)para\text{-}Bistren](NO_3)_4$ **1** 51
Figure II-6: Représentation des courbes de susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K obtenues expérimentalement (en pointillé) et par le calcul (traits pleins) de $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$..... 53
Figure II-7: Évolution de l'aimantation $M=f(\mu_0H)$ et $M=(\mu_0H/T)$ à des différents faibles températures 2, 4 et 6 K du complexe $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$..... 54
Figure II-8: Dépendance en fréquence du signal hors phase (χ'') de la susceptibilité ac en présence d'un champ statique 500 Oe pour le composé $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ **1** 56
Figure II-9:ln (τ) = f (1/T) pour la relaxation d'aimantation du composé $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (**1**) 56
Figure II-10: Spectre d'énergie des sous-niveaux M_S pour le Co(II) dans le cas où D est négatif 57
Figure II-11: Spectre IR comparatif des composés $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ (en rose) et $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (en bleu) 58
Figure II-12: Structure cristalline du composé $[CoN_3(3H)para\text{-}Bistren](Cl)_4$ **2**..... 59
Figure II-13: Représentation des contacts au sein du complexe $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ 61
Figure II-14: Représentation des courbes de susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K obtenues expérimentalement (en pointillé) et par le calcul (traits pleins) de $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ 62
Figure II-15: Évolution de l'aimantation $M=f(\mu_0H)$ et $M=(\mu_0H/T)$ à des différents faibles températures 2, 4 et 6 K du composé $[CoN_3L^1](Cl)_4$..... 62
Figure II-16: Dépendance en fréquence du signal hors phase (χ'') de la susceptibilité ac a et champ statique 500 Oe pour le composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2** 63
Figure II-17: ln (τ) = f(1/T) du composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2**..... 64
Figure II-18: Les spectres énergétiques avec les contributions de D (en cm^{-1}) de chaque état excité pour les complexes **1** et **2** 65
Figure III-1: Représentation de la structure cristalline du composé $[CoN_3Co\ L^1](Cl_3)$ **4** avec les axes de symétrie C_3 et C_2..... 75
Figure III-2: Vue de la sphère de coordination de l'ion Co (II) (à gauche) et la symétrie dans le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_4$ **4** 76
Figure III-3:Structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ **5**..... 77
Figure III-4:La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)\ L^1](NO_3)_3$ **5** avec les valeurs des liaisons hydrogènes entre les amines du ligand et l'oxygène du nitrate..... 78
Figure III-5: La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6** 80
Figure III-6: La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6** avec les valeurs des liaisons hydrogènes..... 80
Figure III-7: La variation thermique de 2(χ_MT)du composé mononucléaire $[Co(N_3)(3H)L^1](X)_4$ el la variation de χ_MT du composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](X)_3$ 83
Figure III-8: a) Variation de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit χ_MT du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6** en fonction de la température. b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0T)$à 2, 4, et 6 K 84
Figure III-9: Structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7**..... 85
Figure III-10: La variation de χ_MT = f(T) (a) et M = f(μ_0H) (b) du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7** 86
Figure III-11:Les courbes d'aimantation M = f (μ_0H) a 2, 4, et 6 K du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7**..... 87
Figure III-12: Variation du produit de la susceptibilité magnétique χ_MT du complexe $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ **8** en fonction de la température 89
Figure III-13: Les courbes d'aimantation M = f (μ_0H) et M= f(μ_0H/T) à 2, 3, et 5 K du composé $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ **8**..... 89
Figure III-14: Levée de dégénérescence des orbitales d pour une symétrie C_3v..... 90
Figure III-15: Vue schématique des plus hautes orbitales moléculaires occupées du ligand N_3^-.. 90

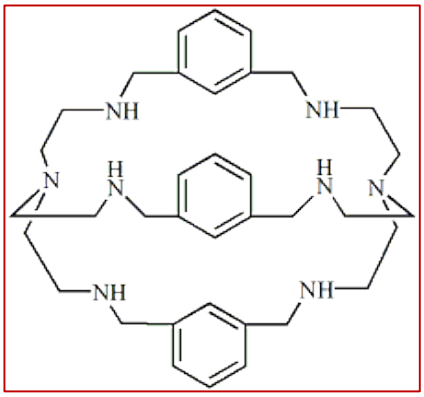
Figure III-16: Vue schématique du recouvrement non nul entre les orbitales dz^2 des deux centres magnétiques quand l'angle NCoNN3 est inférieur à 180° 91
Figure III-17: Vue schématique du recouvrement nul entre les orbitales magnétiques des deux centres quand l'angle NCoNN3est égal à 180° 91
Figure III-18: Vue schématique de l'interaction orbitalaire montrant l'intégrale de recouvrement non nul entre les orbitales d_{xz} des deux centres Co(II) à travers le pont N_3^- ; une autre interaction existe impliquent l'orbitale d_{yz} orthogonale à celle-là. 92
Figure IV-1: $\chi_M T$ et $\chi_M = f(T)$ des complexes $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$ (haut) et $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ (bas). 99
Figure IV-2: Structure cristalline du composé $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ **9** 101
Figure IV-3: Les courbes experimentales et théoriques de $\chi_M T=f(T)$ (gauche) et $M(N\beta)=(\mu_0 H)$ (droite) pour le composé dilué $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ **9** 103
Figure IV-4: Structure cristalline du composé $[Co(\mu\text{-}Cl)ZnL^1](ClO_4)_3$ **10** 104
Figure IV-5:a) Les courbes de la variation du produit de la susceptibilité $\chi_M T$ du complexe dilué $[Co_{0.5}(\mu\text{-}Cl)Zn_{0.5}L^1](ClO_4)_3$ **10** en fonction de la température (à gauche) b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$ à 2, 4, et 6 K (à droite). Les données expérimentales (en pointillé) et calculées (traits pleins). 106
Figure IV-6: Structure cristalline du complexe dilué $[Co_{0.03}(\mu\text{-}Cl)Zn_{0.97}L^1]Br_3$ **11**..... 107
Figure IV-7: a) Les courbes de la variation du produit de la susceptibilité $\chi_M T$ du complexe dilué $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1]Br_3$ **11** en fonction de la température (gauche) b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$ à 2, 4, et 6 K (droite). Les données expérimentales (en pointillé) et calculées (traits pleins). 108
Figure V-1: Levée de dégénérescence des orbitales d pour une symétrie C_{3v}..... 113
Figure V-2: Structure cristalline du composé $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$ **12** 115
Figure V-3: Evolution du produit $\chi_M T$ du composé Ni_4 **12** en fonction de la température (gauche), et les courbes d'aimantation $M=f(\mu_0 H)$ à basses températures (droite). ((o) : les données expérimentales et (-) : les données calculées) 116
Figure V-4: Courbes théoriques $M=f(\mu_0 H)$ pour le composé Ni_4 **12** à T=2 K(gauche) et 8K (droite) avec D= 0 et -4 cm^{-1} 118
Figure V-5: Vue schématique de la structure du complexe Ni4 et l'orientation des liaisons M-L ; on prend l'axe z selon les liaisons Ni-L les plus courtes qui correspondent à la direction N_{ax}-Ni-O_{NO3} 118
Figure V-6: Vue schématique des interactions orbitalaires au sein de l'entité binucléaire (gauche) entre les orbitales de type d_z2 des ions Ni1 et Ni2 et entre les orbitales de type $d_x2_{-y}2$ des ions Ni2 appartenant aux différentes entités binucléaires (droite). 120
Figure V-7:Structure cristalline du composé $[Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$ **13**..... 121
Figure V-8: La variation du produit $\chi_M T$ du composé $[Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$ **13** en fonction de la température (gauche), et les courbes d'aimantation $M=f(\mu_0 H/T)$ à 4 et 6 K (droite)..... 122
Figure V-9: Représentation des orbitales moléculaires H.O. (gauche) et H.O.-1 (droite) de l'imidazolate..... 123
Figure V-10: Structure cristalline du composé $[Ni_{0.36}(\mu\text{-}Im)Zn_{0.64}L^2](ClO_4)_3$ **14**..... 124
Figure V-11: a)Evolution du produit $\chi_M T$ du complexe $[Ni_{0.36}(\mu\text{-}Im)Zn_{0.65}L^2](ClO_4)_3$ **14** en fonction de la température (gauche), b)les courbes d'aimantation $M=f(\mu_0 H)$ à faibles températures (droite). ((o) : les données expérimentales et (–) : les données calculées) 125
Figure V-12: Structure cristalline du composé binucléaire de Ni(II) montrant l'orientation des cycles de l'imidazole et du ligand cryptand 126
Figure A.I.1 : Spectre IR comparative de trois composés **1**, **2** et **3** 140
Figure A.I.2: Structure cristalline du complexe $[Co_2(\mu\text{-}N_3)][CoN_3Cl_3]Cl$ 142

Figure A.II.1:Principe de la mesure de l'aimantation 151
Figure A.II.2:Dépendance en fréquence du signal en phase (χ') de la susceptibilité ac pour le complexe (1)..... 152
Figure A.II.3:Dépendance en fréquence du signal en phase (χ') de la susceptibilité ac pour le complexe (2)..... 153
Figure A.II.4: Cole-cole du complexe **1** (haut) et du complexe **2** (bas) 153
Figure A.II.5:Variation expérimentale (o) et calculée (-) du produit $\chi_M T$ en fonction de la température (à gauche), et les courbes des aimantations à faibles températures (à droite) du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ **4** 154
Figure A.II.6: a) Variation de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit $\chi_M T$ du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ (5) en fonction de la température. b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$à 2 et 5 K..... 154
Figure A.III.1: Structure cristalline des complexes $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (1) et $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ (2 et 3) 157

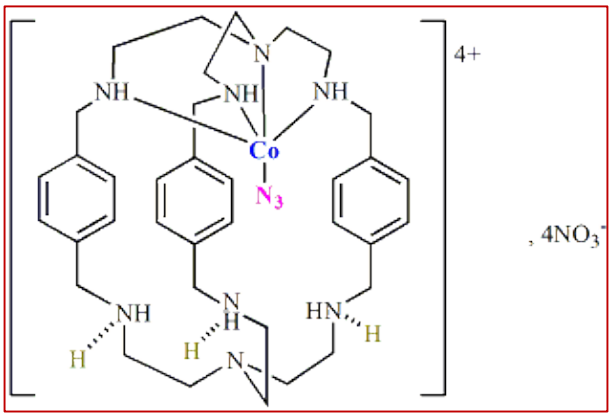
Liste Des Composés

(L^1) *para*-Bistren

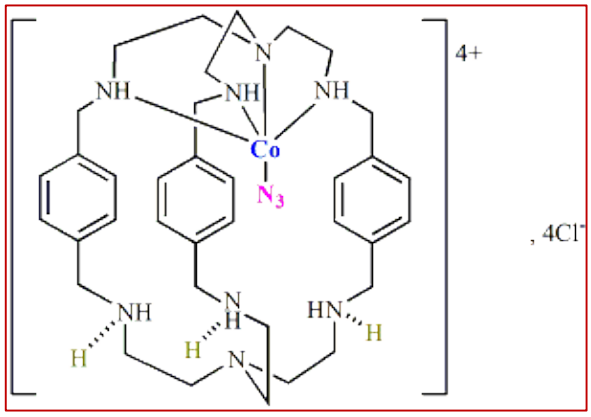




(L^2) *méta*-Bistren

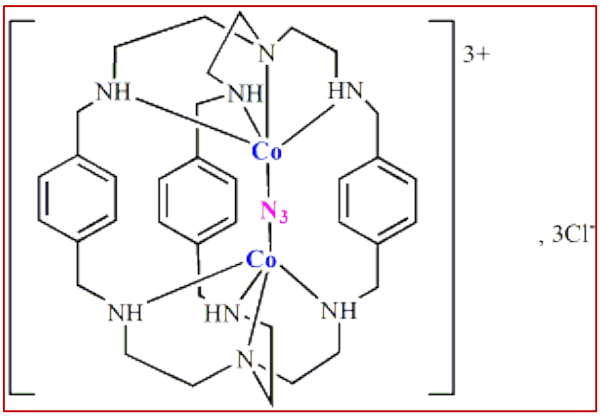


(1) $[Co(N_3)L^1(3H^+)](NO_3)_4$

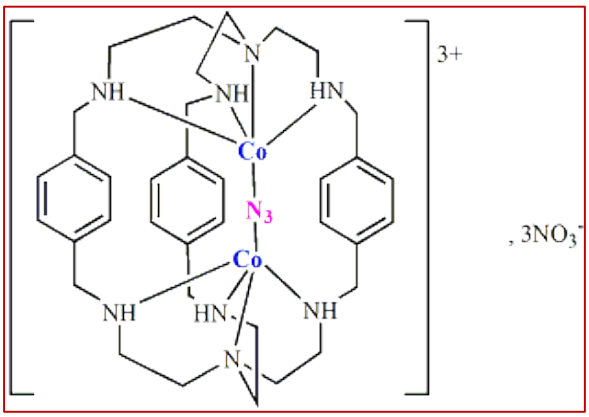


(2) $[Co(N_3)L^1(3H^+)]Cl_4$ Symétrique

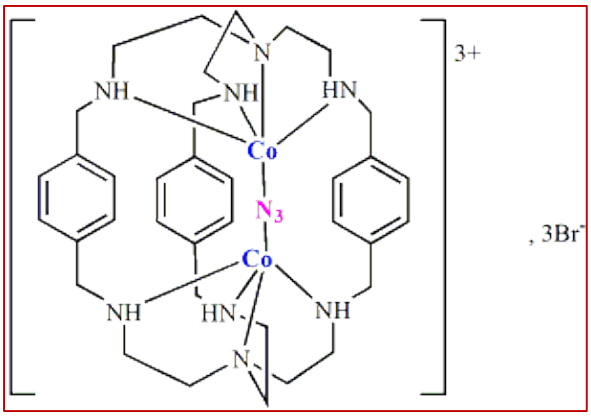
(3) $[Co(N_3)L^1(3H^+)]Cl_4$ Non Symétrique



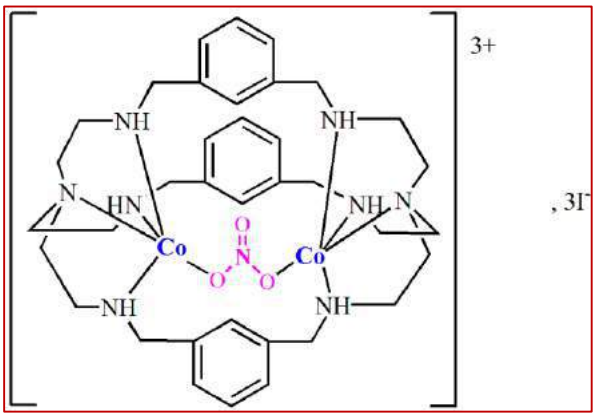
(4) $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$



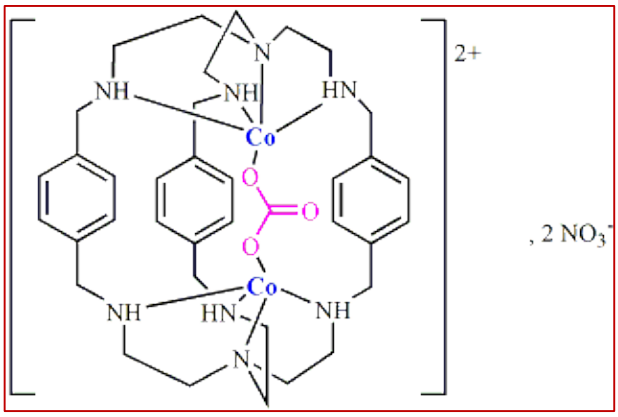
(5) $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$



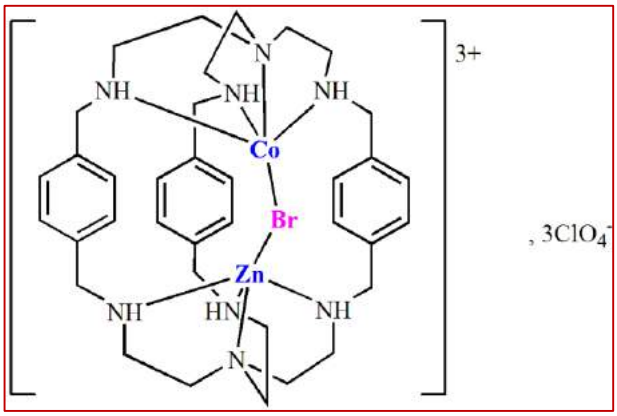
(6) $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Br_3$



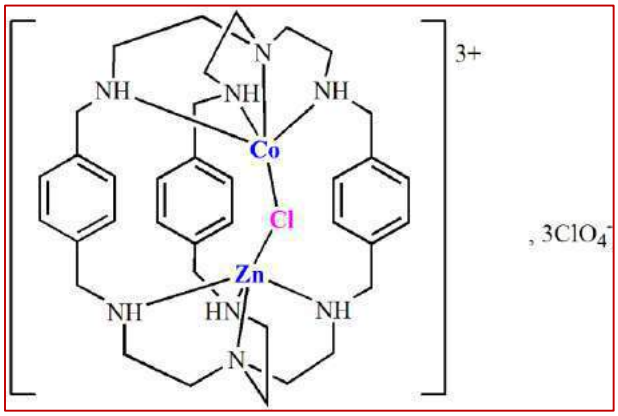
(7) $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$



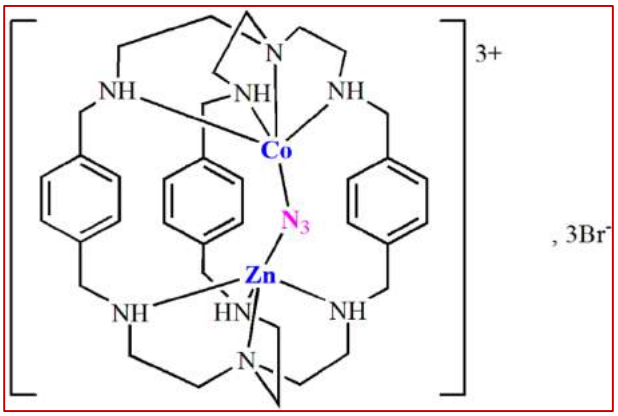
(8) **[$Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$**



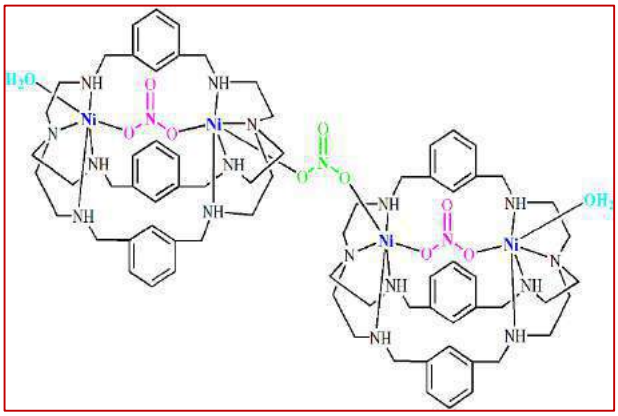
(9) **[$Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$**



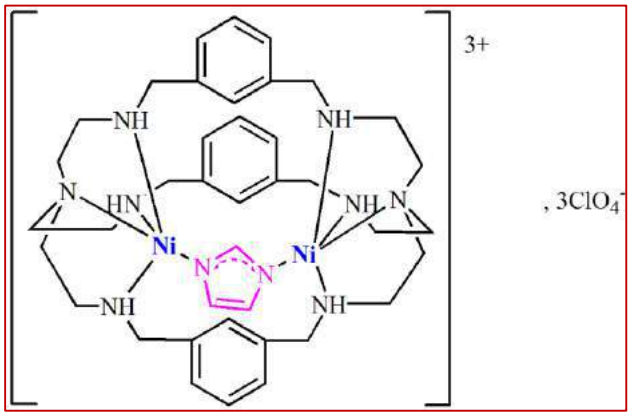
(10) **[$Co(\mu\text{-}Cl)ZnL^1](ClO_4)_3$**



(11) **[$Co(\mu\text{-}N_3)ZnL^1]Br_3$**

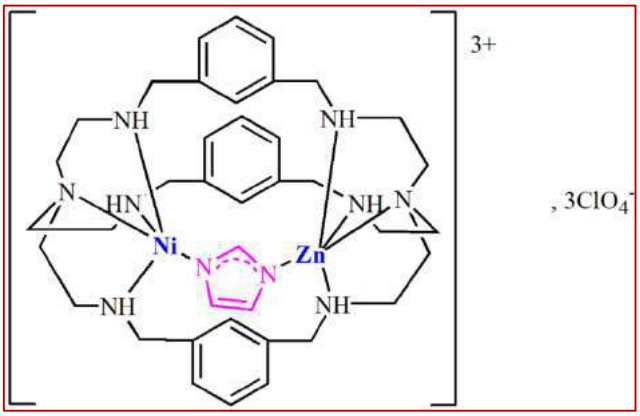


(12) **[$Ni_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]_2(\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$**



(13) **[$Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$**

Liste Des Composés



(14) **[$Ni\ (\mu\text{-}Im)ZnL^2](ClO_4)_3$**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« *Le magnétisme n'est pas un état, c'est l'existence humaine elle-même* ».

Le réveil, le radio, la voiture, la carte de crédit, les appareils téléphoniques, les ordinateurs, et même devant la porte de notre lieu de travail, badges ou cartes magnétiques remplacent souvent les clefs. Il ne reste que la force d'attraction du lit qui ne soit pas magnétique mais simplement aimant! Rajoutons à ces applications quotidiennes quelques techniques dépendantes du magnétisme comme la résonance magnétique nucléaire et son imagerie médicale ou les grands accélérateurs de particules circulaires et un modèle de train à grande vitesse. Alors sans tomber dans la paranoïa, je dois reconnaître que dans mon cas, ma vie, est pleine du magnétisme.

Dans nos sociétés avides de nouvelles technologies, la course vers la modernisation et la quête incessante d'efficacité sont les moteurs d'une recherche toujours plus innovante et performante. L'un des enjeux actuels face à la masse croissante de données à classer, ranger, archiver, transporter ou échanger, est la miniaturisation des dispositifs de stockage. Pour cela, l'homme a besoin d'augmenter ses capacités à analyser et stocker beaucoup d'informations simultanément et rapidement. Il est donc indispensable de concevoir des nouveaux systèmes répondant à ces critères.

Pour ce faire, des nouvelles approches et stratégies se sont développées pour concevoir et maîtriser les propriétés d'objets de la taille du nanomètre ou de la dizaine de nanomètres. Parmi elles, les molécules-aimants constituent une réponse originale ; elles sont devenues durant les deux dernières décennies l'objet d'une intense activité de recherche.
On désigne par ce terme une molécule qui présente des caractéristiques très proches de celle d'un aimant (cycle d'hystérèse) due à une relaxation lente de son aimantation conduisant à un blocage en dessous d'une certaine température dite de blocage T_B [1] [2].
De nos jours, un grand intérêt est consacré aux matériaux moléculaires conducteurs (moléculaires ou polymères), dans le but d'obtenir des composés doués de propriétés électriques « classiques » associant des propriétés mécaniques améliorées, pour d'éventuelles applications en électronique moléculaire comme conducteurs ou semi-conducteurs, diodes, transistors, écrans plats ou souples [3], [4], [5], [6].

Alors, un des enjeux majeurs dans le domaine du magnétisme moléculaire est de mieux de mieux comprendre et prévoir, dans les composés à base moléculaire, les corrélations qui existent entre les propriétés structurales (modulables à partir de méthodes de synthèse de type « bottom-up ») et les propriétés magnétiques. En particulier, la compréhension et la maîtrise de l'anisotropie magnétique à l'échelle locale est primordiale, notamment en vue de concevoir des molécules-aimants avec de plus hautes températures de blocage.

La relaxation lente de l'aimantation qui est à l'origine de la température de blocage qui conditionne les applications futures de ces molécules dans le stockage de l'information est due à l'existence d'une barrière d'énergie élevée au sein de l'état fondamental magnétique. Cette barrière est le résultat d'une forte anisotropie magnétique axiale. Pour concevoir des molécules-aimants, il est donc très important de pouvoir contrôler les facteurs favorisant l'anisotropie magnétique, en particulier l'influence des paramètres structuraux et éventuellement le couplage spin-orbite.

Dans un premier chapitre introductif, nous verrons l'importance dans la vie courante des complexes de coordination et comment, actuellement, ils sont devenus un des centres d'intérêt majeurs de la recherche sur les aimants moléculaires. Ensuite les aspects théoriques simples, dont nous aurons besoin, et sur lesquels nous pourrons nous baser tout au long du manuscrit. Après, nous introduisons les concepts fondamentaux du magnétisme moléculaire et finalement une description des propriétés magnétiques dans les complexes des ions de transition.

Le deuxième chapitre focalise sur la synthèse des complexes mononucléaires à base de cobalt(II), leur caractérisation et l'étude de leurs propriétés magnétiques.

Le troisième chapitre est dédié à la synthèse, la caractérisation, et l'étude des propriétés magnétiques de complexes binucléaires de cobalt(II) en fonction de la nature des ligands pontants les deux ions de cobalt(II).

Le quatrième chapitre est centré sur la synthèse de complexes de cobalt(II) dilués au sein d'une matrice diamagnétique de zinc(II) avec plusieurs ligands pontants, et leurs propriétés magnétiques.

Le cinquième chapitre concerne la synthèse des complexes binucléaires de nickel(II), et leurs comportements magnétiques avec différents ligands pontants. Et enfin, nous conclurons en faisant un bilan des résultats obtenus avant de discuter les perspectives de ce travail de doctorat.

Références

[1] O. Kahn, “Molecular Magnetism,” *VCH, New York*, 1993.

[2] J.-N. Rebilly and T. Mallah, “Synthesis of Single-molecule Magnets Using Metallocyanates,” *Struct. Bond.*, vol. 122, pp. 103–131, 2006.

[3] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, and C. M. Lieber, “Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks,” *Science*, vol. 294, no. 5545, pp. 1313–7, 2001.

[4] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. J. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, “Are Single Molecular Wires Conducting?,” *Science (80-.).*, vol. 271, p. 1705, 1996.

[5] R. C. O’Handley, “Modern Magnetic Materials: Principles and Applications,” *John Wiley Sons, New York*, 2000.

[6] A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, “Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future,” *Science (80-.).*, vol. 294, no. 5546, pp. 1488–1495, 2001.

CHAPITRE I

INTRODUCTION, CONCEPTS FONDAMENTAUX ET ASPECTS THEORIQUES DES MOLÉCULES-AIMANTS

I. 1. La Chimie de Coordination, un outil de synthèse pour la construction des Matériaux Moléculaires

Un complexe de coordination est défini pour la première fois par le chimiste Alfred Werner (prix Nobel en 1913),[1]: il est constitué d'un atome ou ion métallique central, entouré de plusieurs ligands. La classification actuelle est basée sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux que comporte un complexe. Ces organisés autour d'un seul ion central sont appelés monométalliques. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire) ou polymétallique (polynucléaire). Lorsque la distance entre les centres métalliques est courte, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est alors appelé agrégat (cluster en anglais).

Au fil du temps, l'utilisation de ces composés est devenue très courante dans différents domaines.[2] En médecine, certains complexes du platine (tel que le cis-platine [$PtCl_2(NH_3)_2$]) sont actuellement largement utilisés en cancérologie pour le traitement de certaines tumeurs.[3] En chimie fine, les complexes de coordination sont devenus des outils incontournables pour la création de réactions nouvelles. L'utilisation de catalyseurs homogènes, à base de métaux de transition ou de métaux à couche f ouverte, permet de diminuer le nombre d'étapes des réactions en chimie organique classique et d'améliorer la sélectivité des réactions.[4]

La flexibilité de la chimie de coordination durant ces dernières décennies a permis de créer de nouvelles molécules et de nouveaux édifices supramoléculaires, citons la grande famille des dérivés du Bleu de Prusse qui a joué un rôle assez important dans le domaine du magnétisme moléculaire, dont certains dérivés se comportent comme des aimants à température ambiante.[5]

Plusieurs domaines de recherche ont émergé en sciences moléculaires, comme par exemple la conception d'aimants moléculaires,[6] de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques, [7]–[9] et des conducteurs moléculaires.[10]

La découverte des molécules-aimants au début des années 1990 a ouvert le champ pour le stockage de l'information au niveau de la molécule unique.[11]–[13] Ces découvertes ont suscité des propositions pour l'utilisation des molécules-aimants pour le stockage,

non pas seulement classique, mais aussi quantique de l'information car elles possèdent à basse température un comportement d'un bit quantique.[14], [15] Tous ces phénomènes ont leur origine dans le comportement magnétique des complexes de métaux de transition. Nous allons donc, par la suite, nous intéresser à cet aspect.

I. 2. De la Magnésie au Mn_{12}

I. 2. 1. Le magnétisme : Depuis l'antiquité

Les premiers phénomènes magnétiques se sont révélés à l'Homme il y a plus de 3000 ans, avec la découverte, en Grèce antique, dans la région de Thessalie (Magnésie), de roches naturelles minérales « Magnétite » (oxyde de fer, $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) présentant des propriétés tout à fait particulières, capables de s'attirer ou de se repousser mutuellement.[16]

Ensuite, c'est de Chine que vient la première application pratique des pierres d'aimant quand Shen Kua a trouvé un procédé pour aimanter ces aiguilles de fer et inventé la boussole.[16]

Plus tard, en 1600, William Gilbert, médecin de la reine Elisabeth I d'Angleterre, a publié son livre *De magnete* où il a expliqué que le magnétisme est *«l'esprit de la Terre»* et que les aimants s'attirent par leurs pôles opposés. Il a séparé l'attraction électrostatique de l'attraction magnétique. Ayant taillé un bloc de magnétite en forme de sphère, il explique, preuve à l'appui, que la boussole s'oriente toujours selon un méridien.[17]

«Magnus magnes ipse est globus terrestris» Le globe terrestre est lui-même un grand aimant. W.Gilbert, *De Magnete ».*

Et puisque ces phénomènes ont toujours suscité la fascination des humains, certains physiciens depuis le 19ème siècle, ont participé à avancer la compréhension du magnétisme, citons Hans Christian Oersted qui a été le premier à soupçonner le lien entre courant électrique et champ magnétique,[18] suivi par James Clerk Maxwell qui a unifié des propriétés magnétiques et électriques.

Puis en 1952, Brebis Bleaney et Kevin D. Bowers ont discuté pour la première fois une interprétation des propriétés magnétiques de l'acétate de cuivre(II) avant même que sa

structure ne soit connue. Leur idée a été d'avoir imaginé un système à deux centres métalliques donnant lieu à un système de spin à deux niveaux, un état singulet fondamental et un état triplet excité, résultant du couplage entre deux spins ½. Ces travaux ont constitué la première description de l'interaction d'échange entre deux ions paramagnétiques dans une molécule.[19] La structure de l'acétate de cuivre(II) sera publiée un peu plus tard par J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening, et confirmera l'intuition géniale de B. Bleaney et K. Bowers, à savoir que ce sont les ions cuivre(II) qui interagissent pour former une paire dans une même molécule.[20], [21]

En 1976, Olivier Kahn et Bernard Briat ont interprété les propriétés magnétiques des complexes moléculaires binucléaires en utilisant une approche orbitalaire, en s'appuyant sur le modèle de Heitler et London développé pour la molécule d'hydrogène.[22] Ainsi, ce modèle a permis, aux chimistes, d'interpréter les propriétés magnétiques de nombreux complexes moléculaires homodinucléaires puis d'anticiper comment se comporteraient des complexes moléculaires hétérodinucléaires en utilisant un modèle orbitalaire. En 1986, R. Carlin a publié un livre intitulé « *Magnétochimie* » qui traite des propriétés magnétiques de la matière, depuis l'ion isolé jusqu'aux matériaux magnétiques.[23] En 1993, O. Kahn dans son livre « *Magnétisme moléculaire* » donne aux molécules une place de choix dans le magnétisme.[6]

La compréhension des propriétés magnétiques de la matière a émergé relativement tardivement surtout grâce, à la mécanique quantique et le développement de notre théorie actuelle de la structure de la matière. À l'image de cette physique qui a cherché les réponses dans l'infiniment petit, le magnétisme du 20ème siècle s'est développé, à l'interface entre la physique et la chimie : le magnétisme à base moléculaire, grâce à la découverte de propriétés magnétiques liés aux molécules isolées.

Il faut noter que les textes qui ont abordé le magnétisme par une perspective historique sont rares, surtout du point de vue de la chimie moléculaire. Il y a principalement le premier chapitre du livre de D. Mattis, réédité en 2006,[24] qui a traité de l'évolution de la pensée scientifique vis-à-vis du magnétisme mais seulement jusqu'au milieu du 20ème siècle. En 2005, un livre d'A. Guimarães complètement dédié à l'histoire du magnétisme est apparu. [25] Mais, tout comme Mattis, Guimarães a axé la partie contemporaine sur le magnétisme des alliages. Finalement, le premier chapitre de

l'ouvrage collectif sur le magnétisme du laboratoire Louis Néel de Grenoble a survolé rapidement l'histoire du magnétisme jusqu'aux travaux de Néel.[26]

I. 2. 2. Le magnétisme moléculaire

Le terme « magnétisme » recouvre non seulement une large gamme de composés chimiques mais aussi une grande variété de phénomènes physiques,[6], [23] et de nombreuses tentatives (et réussites) d'applications technologiques.[27] C'est la collaboration entre théoriciens, physiciens expérimentateurs et chimistes motivés par le développement de nouveaux matériaux qui donne à ce domaine de recherche sa richesse et sa variété.

Le magnétisme est, cette fois, à la base non pas d'une révolution au sein de la physique mais au sein de la vie quotidienne. Au-delà de cette industrie prospère, de nombreuses autres avancées furent la conséquence d'une recherche active dans ce domaine. Son histoire est retracée dans plusieurs ouvrages,[24] [28] et l'objectif de ce chapitre est de présenter plutôt le développement du magnétisme à l'échelle moléculaire, comme dans le livre de O.Kahn.[6]

« At this stage, it is probably necessary to specify the scope of molecular magnetism. Molecular magnetism deals with the magnetic properties of isolated molecules and assemblies of molecules. These molecules may contain one or more magnetic centers. Assemblies of molecules are most often found in molecular crystals with very weak interactions between the molecular entities » [6] O. Kahn, Molecular Magnetism.

Avant de rentrer plus en profondeur dans le domaine du magnétisme moléculaire, il convient de définir plusieurs notions fondamentales du magnétisme et d'expliquer leur utilité dans l'interprétation des propriétés magnétiques.

I. 2. 3. Caractéristiques et comportements magnétiques

En termes de magnétisme, les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique,[6] c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe. Pour une mole de matière,

$$\chi M = \frac{\partial \overrightarrow{M}}{\partial \overrightarrow{H}}$$

Avec χ_M, la susceptibilité magnétique molaire (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2), $\vec{M}$ l'aimantation (décrite par un vecteur), et $\vec{H}$ un champ magnétique externe (décrit par un tenseur axial).

Le magnétisme est un phénomène vaste et qui regroupe un grand nombre d'aspects et des propriétés. Nous allons ici nous contenter de décrire brièvement quelques comportements magnétiques de base.

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique et résultent de la contribution de deux phénomènes : le diamagnétisme et le paramagnétisme.

Le diamagnétisme est présent dans tous les matériaux, il provient du phénomène d'induction associé au mouvement des électrons dans un champ magnétique. A l'échelle macroscopique, cette contribution est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et indépendante de la température, notée χ^D ($\chi^D \approx -10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}).

Le paramagnétisme n'est quant à lui présent que dans les matériaux contenant des atomes ou des molécules avec un moment magnétique $\vec{\mu}$ non nul. Ce moment engendre en effet l'apparition d'un champ magnétique non nul dans l'environnement de ces atomes ou molécules leur permettant ainsi d'interagir soit avec un champ magnétique externe, soit avec le moment magnétique des atomes ou molécules voisins. En présence d'un champ magnétique externe les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ, conduisant *in fine* à l'apparition d'une aimantation macroscopique dans les matériaux. En l'absence d'un tel champ et en fonction de la force des **interactions des moments magnétiques** entre eux, trois types de comportements macroscopiques peuvent être observés :

a. Si les interactions entre moments magnétiques sont faibles par rapport à l'agitation thermique dans le matériau ($\approx k_BT$), les moments magnétiques microscopiques s'orientent de façon aléatoire. Le matériau est alors dit paramagnétique (Fig. I-1, i) et possède une aimantation nulle en champ nul, puisque statistiquement, tous les moments magnétiques microscopiques se compensent.

b. Si les interactions entre moments magnétiques sont, par contre, plus fortes que l'agitation thermique (≈ $k_B T$), les moments magnétiques microscopiques ont plutôt tendance à s'organiser les uns par rapport aux autres :

c. S'ils s'alignent parallèlement, le matériau est dit ferromagnétique (Fig. I-1, ii) et peut posséder alors une aimantation non nulle en champ nul, correspondant à la résultante des moments magnétiques microscopiques. La température qui caractérise le passage d'un comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Curie (T_C) est défini dans cadre du modèle de champ moyen comme

$$T_C = \frac{|zJ|S(S+1)}{3k_B}$$

où zJ est l'amplitude de l'interaction entre moments magnétiques de spin, elle prend une valeur positive lorsque la nature du couplage est ferromagnétique, et se calcule à partir de l'Hamiltonien d'Heisenberg [29] ou Hamiltonien d'échange suivant :

$$H = -2J\ \hat{S}_A\ \hat{S}_B$$

où S_A et S_B sont les spins respectifs des entités A et B. Cette aimantation est spontanée en dessous de T_C, et persiste même en l'absence de champ magnétique externe

d. Si par contre les moments magnétiques s'alignent antiparallèlement, le matériau est dit antiferromagnétique (ou ferrimagnétique, si les moments ne se compensent pas) (Fig. I-1, iii), par analogie à la température de Curie, la température qui caractérise le passage d'un comportement antiferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Néel (T_N).

Dans le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul, faisant ainsi disparaitre toute propriété magnétique au sein du composé en dessous de T_N.

T_N peut être déterminée de la même façon de T_C, où la valeur de J est négative.

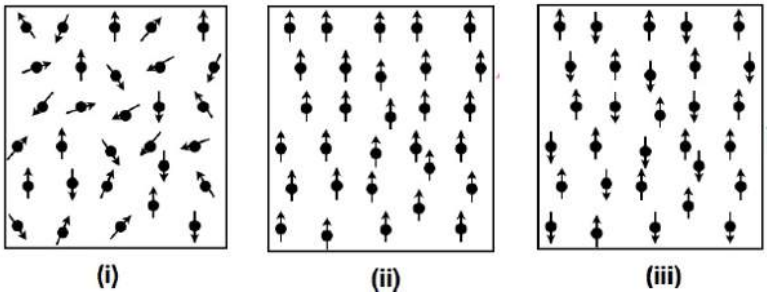


Figure I-1: Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique (i), ferromagnétique (ii) et antiferromagnétique (iii).

A l'échelle macroscopique, le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive, notée χ^P. Et la susceptibilité magnétique molaire d'un échantillon est donnée par la somme des deux contributions diamagnétiques χ^D et paramagnétique χ^P,

$$\chi_M = \chi^D + \chi^P$$

La dépendance en température de l'aimantation d'un matériau paramagnétique est décrite par la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{Ng^2\mu_B{}^2\, S(S+1)}{3\, k_B\, T}$$

où *N* est le nombre d'Avogadro, *g* est le facteur gyromagnétique ($g \approx 2$ pour un électron libre), μ_B le magnéton de Bohr, *S* le spin, *T* la température, *C* la constante de Curie, et k_B la constante de Boltzmann.

Pour les systèmes moléculaires qui sont généralement paramagnétique, il est souvent plus pratique de travailler avec le produit de la susceptibilité molaire par la température $\chi_M T$, il permet d'avoir une évaluation qualitative des interactions présentes au sein d'un composé polynucléaire.[6], [30]

Cependant, si des interactions sont présentes entre spins voisins, une perturbation peut être modélisée en remplaçant *T* par le paramètre *(T – θ)*, obtenant ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

où θ est la constante de Weiss.

$$\theta = \frac{zJ\, S_T\, (S_T + 1)}{3k}$$

Si θ est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques, alors qu'une valeur négative implique des interactions antiferromagnétiques. Quand ces interactions deviennent assez fortes, un ordre magnétique à longue distance apparaît.

La susceptibilité magnétique, en tenant compte les interactions entre les voisins, peut s'écrire de la façon suivante :

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B{}^2\, S(S+1)}{3\, k_B T - zJ\, S(S+1)}$$

I. 3. Les molécules-aimants (SMMs)

Au-delà de la recherche d'un nouvel aimant qui simule les propriétés des composés solides, le magnétisme à base moléculaire désire aussi cumuler les caractéristiques physiques inédites des complexes de coordination, afin de créer des systèmes magnétiques multifonctionnels.

Une nouvelle classe de matériaux magnétiques a vu le jour au début des années 1990, ce sont les molécules-aimants ou *Single Molecule Magnets* (SMMs) en anglais qui se différencient des aimants classiques par l'apparition d'une bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule individuelle, permettant ainsi d'envisager un stockage de l'information dans des objets magnétiques de la taille du nanomètre.[31]

L'origine de la bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule, qui globalement possède un comportement paramagnétique et a donc une aimantation nulle en champ nul, est la présence d'un temps de relaxation relativement lent de leur aimantation en dessous d'une température donnée, appelée température de blocage T_B.[32] Cette relaxation lente confère, pendant un certain temps qui peut être très long, à la molécule individuelle une aimantation non nulle en champ nul.

L'information pourrait être codée par l'orientation de leur moment magnétique, stable à basse température, accroissant ainsi la capacité de stockage informatique.

Une autre caractéristique inhérente à ces molécules issues de la chimie de coordination, est la possibilité de rendre leur magnétisme dépendant de stimuli extérieurs tels que la

lumière, ou la température. De telles propriétés pourraient être mises en œuvre dans la fabrication de détecteurs, de capteurs,[33] de mémoires,[34] ou bien encore, dans la conception de dispositifs optoélectroniques.[35]

Cependant, l'électronique conventionnelle où l'unité de stockage de l'information peut avoir deux états stables n'est pas la seule possibilité d'application. Les molécules-aimants peuvent être aussi considérées comme des bits quantiques car l'état fondamental est un état de superposition des deux orientations du moment magnétique.[27] Cela ouvre la possibilité du traitement quantique de l'information.

I. 3. 1. Anisotropie magnétique

Le comportement magnétique des SMMs est notamment lié à l'existence d'une forte anisotropie magnétique au sein même de la molécule,[36] (Fig. I-2). Cette anisotropie trouve son origine dans la structure électronique unique de ce type de molécules et caractérise les orientations préférentielles du moment magnétique de la molécule.[37] Dans le cas d'une anisotropie fortement uniaxiale (Fig. I-2, i), il n'y a qu'une seule direction possible pour le moment magnétique de la molécule, avec soit une orientation *up*, soit une orientation *down* (par analogie avec le spin). L'axe déterminé par cette direction est appelé axe de facile aimantation colinéaire en général à l'axe principal de symétrie de la molécule. Cette anisotropie uniaxiale est indispensable à l'observation d'un comportement de molécule-aimant puisqu'elle conduit à l'apparition d'une barrière d'énergie entre les moments magnétiques qui garantit le caractère binaire du système magnétique.

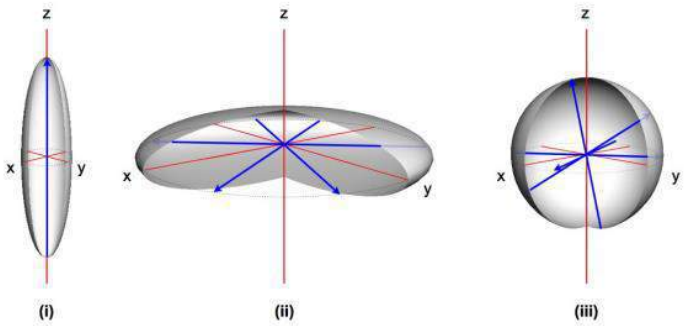


Figure I-2: Représentation schématique de différentes formes d'anisotropie magnétique possibles : fortement axiale (i) et planaire (ii). La limite isotrope est représentée en (iii). Les flèches bleues représentent des orientations possibles/préférentielles du moment magnétique pour chaque type d'anisotropie représenté. Les axes rouges correspondent quant à eux aux axes du repère xyz.

Du point de vue énergétique, l'anisotropie axiale est souvent schématisée par un double puits (barrière d'énergie), où chacun des minima correspond à une orientation possible du moment magnétique (*up* et *down*) (Fig. I-3). Plus la barrière énergétique effective pour le renversement du moment magnétique, souvent notée ΔE, est grande, plus la relaxation du moment magnétique est lente, pouvant *in fine* conduire au phénomène d'hystérèse magnétique (Fig. I-3).[38] Tout comme dans le cas des matériaux ferromagnétiques, ce phénomène d'hystérèse (voir plus loin) n'est observable que dans la limite d'une température de blocage, analogue à la température de Curie. La barrière effective pour le renversement du moment magnétique n'est pas forcément égale à la barrière énergétique caractéristique de la structure en double puits basé sur un seul mécanisme de relaxation, mais peut dépendre aussi d'autres mécanismes microscopiques de la relaxation.[13], [39] Trois mécanismes de relaxation sont possibles (Fig. I-3) :

i. La relaxation thermique (Fig. I-3, en bleu) qui passe par l'absorption et l'émission de phonons d'énergie suffisante pour passer la barrière ΔE qui sépare les micro-états de *Ms* positifs et négatifs. Cette barrière, notée U_{eff} est proportionnelle au produit $|D|S^2$ si le spin est entier, ou au produit $|D|(S^2-1/4)$ si le spin est demi-entier où D est le paramètre axial de l'anisotropie magnétique. [40] C'est le mécanisme de relaxation au-dessus de la barrière.

ii. L'effet tunnel, ou *quantum tunneling of the magnetization* en anglais (QTM) (Fig. I-3, en rose), qui implique le retournement de l'aimantation malgré la présence d'une barrière de potentiel entre les deux orientations opposées (donc à travers la barrière). Ceci n'est possible que lorsque le recouvrement des fonctions d'onde de deux valeurs de M_S est non nul et leur énergie est le même. À basse température, ce processus peut être annihilé efficacement par l'application d'un champ magnétique change l'énergie des deux états. En champ nul on aurait un effet tunnel, mais l'application d'un faible champ magnétique supprimerait cet effet.

iii. L'effet tunnel thermiquement assisté, *thermally assisted tunnelling* en anglais (Fig. I-3, en vert), qui est une combinaison des deux mécanismes précédents : l'absorption de phonons d'énergie moindre que la barrière ΔE permet d'amener le système dans un état intermédiaire à partir duquel il peut

passer la barrière par effet tunnel. Ce mécanisme a lieu quand un champ magnétqiue est appliqué qui conduit à l'alignement des énergies des sous-niveaux de valeurs de M_S différentes dont les fonctions d'onde sont mélangées.

iv. La relaxation par l'absorption de plusieurs photons simultanément. Ce phénomène est peu probable à basse température, mais devenir dominant à des températures supérieures à 4 K.

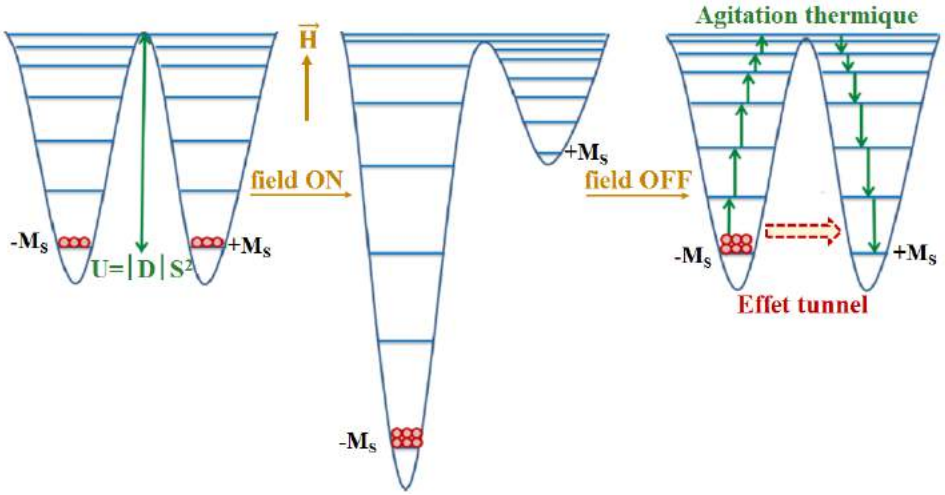


Figure I-3: Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une anisotropie magnétique fortement axiale. L'orientation du moment magnétique est symbolisée par les flèches noires. Les mécanismes possibles pour la relaxation du moment magnétique sont : l'effet tunnel (en rose), la relaxation purement thermique (en bleu), et l'effet tunnel thermiquement assisté (en vert). Cette relaxation fait suite à la dépopulation d'un des deux puits de potentiel par application d'un champ magnétique externe (figure du milieu).

I. 3. 2. Bistabilité magnétique

« La bistabilité moléculaire se définit comme l'aptitude d'une molécule ou d'un ensemble de molécules à évoluer d'un état électronique stable vers un autre de façon réversible et détectable sous l'action d'une perturbation contrôlable » O. Kahn.[6]

Cette définition proposée par O. Kahn met en avant la présence d'un couple « perturbation – réponse » engagé dans le phénomène de bistabilité.

Ainsi les excitations possibles s'avèrent variées : thermiques, magnétiques, électriques, impulsions lumineuses. De même, les réponses se présentent sous différentes formes, modulation du champ magnétique, du courant transmis, de la couleur, ces différents cas ne s'excluant pas mutuellement.

Les molécules-aimants peuvent, donc, adopter le comportement d'un aimant classique avec une bistabilité magnétique en dessous d'une température appelée température de blocage de l'aimantation T_B comme expliquée ci-dessus.[41] Cette bistabilité se traduit par la présence d'une boucle d'hystérèse dont l'origine est différente pour les molécules et pour les matériaux magnétiques classiques. Nous allons décrire succinctement les caractéristiques du cycle d'hystérèse dans les ferroaimants. Le cycle d'hystérèse décrit le réarrangement des domaines magnétiques lors de l'établissement d'un champ magnétique, de sa coupure, de l'établissement d'un champ opposé de même valeur, puis de retour jusqu'au champ magnétique établi (Fig. I-4) [6].

L'une des caractéristiques des cycles d'hystérèse est que l'aimantation du matériau ne dépend que du champ appliqué, mais aussi de ses états antérieurs donc de sa «mémoire ».

Outre sa forme, le cycle d'hystérèse possède trois points caractéristiques, l'aimantation rémanente M_r, l'aimantation à saturation M_{sat} et le champ coercitif H_C. L'aimantation à saturation, M_{sat}, est obtenue en appliquant un très haut champ magnétique, de façon à orienter complètement tous les domaines magnétiques. Une aimantation persiste même en champ nul, l'aimantation rémanente M_r. En champ appliqué nul, l'aimantation d'un matériau vaut $+M_S$ ou $-M_S$. Ces deux directions opposées définissent l'état « 0 » et « 1 » d'un bit d'information. Le champ coercitif H_C est le champ nécessaire pour faire repasser l'aimantation à zéro.

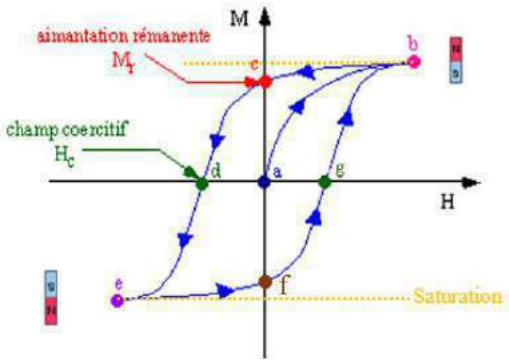


*Figure I-4: Au départ (Point **a**) le matériau n'est pas aimanté. L'application d'un champ H va lui faire une aimantation (point **b**). Lorsque H est retiré, le matériau conserve son aimantation (point **c**) : c'est devenu un aimant.*
*En appliquant un champ coercitif $-H_c$ le matériau perd son aimantation (point **d**), un champ –H plus intense aimante le matériau dans l'autre sens **e**. Là encore lorsqu'on retire le champ appliqué, le matériau conserve son aimantation (point **f**), et finalement un champ $+H_c$ est nécessaire pour lui faire perdre son aimantation (point **g**). Un champ plus intense +H inversera de nouveau son aimantation (point **b**).*

D'un point de vue classique, l'aimantation est décrite de la façon suivante :

$$M = \frac{-\partial E}{\partial H}$$

L'aimantation macroscopique M est obtenue en additionnant les moments magnétiques microscopiques pondérés par la loi de Boltzmann [42] :

$$M = N_A \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{-\partial E_i}{\partial H} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^{n} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}$$

van Vleck a donné une simplification de cette équation permettant de la manipuler avec plus d'aisance

$$M = N\, g\, \mu_B\, S\, .\, B_S(y)$$

où la fonction Brillouin $B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}\, y\right) - \frac{1}{2S} \coth(\frac{y}{2S})$

avec $y = \frac{g\, S\, \mu_B\, H}{k_B T}$

Si $H << kBT$, on retrouve la loi de Curie qui donne la relation entre la susceptibilité magnétique molaire et la température$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N g^2 \mu_B{}^2\, S(S+1)}{3\, k_B\, T}$.

A l'inverse, pour $H >> kBT$, la fonction de Brillouin tend vers 1 et le système atteint un maximum appelé aimantation à saturation, noté M_s, correspondant à l'alignement de tous les spins dans le sens du champ magnétique appliqué :

$$M_S = N\, g\, \mu_B\, S$$

Généralement, M_s est exprimée en magnéton de Bohr par mole, noté (Nβ). Lorsque cette valeur est atteinte, il est possible de déduire le spin *S* de l'état fondamental du composé étudié. C'est pourquoi il est important de faire les mesures à basse température, afin de s'affranchir de l'agitation thermique, et d'atteindre la saturation avec un champ magnétique disponible dans les magnétomètres SQUID utilisés au laboratoire (7 Tesla). A titre d'indication, il faut noter qu'une valeur du champ magnétique appliqué de 7 Tesla correspond à une énergie proche de 7 cm^{-1}(10 K) pour

un spin ½. Il faut donc effectuer les mesures d'aimantation à des températures inférieures à cette valeur pour pouvoir saturer l'aimantation, sinon l'agitation thermique orienterait de manière aléatoire les moments magnétiques.

I. 3. 3. Approximation du spin géant

Dans le cas de complexes polynucléaires, les spins des ions métalliques sont couplés par de fortes interactions d'échange et les ligands, diamagnétiques, permettent d'isoler magnétiquement les molécules les unes des autres dans le matériau. Ainsi, les couplages d'échange entre molécules-aimants sont le plus souvent négligeables, il ne reste alors que le couplage dû au champ dipolaire. En général, ces molécules s'organisent au sein de leur structure cristalline de telle sorte à toutes posséder une voire deux orientations différentes, rarement plus. Les molécules étant identiques et les couplages intermoléculaires négligeables, les mesures macroscopiques sur poudre ou sur monocristal donnent accès aux propriétés d'une seule molécule. Un tel système de spins possède un grand nombre de niveaux d'énergie bien définis, peuplés suivant la statistique de Boltzmann. À très basse température, quand les énergies de couplage sont grandes devant k_BT, seul l'état fondamental S_T (dépendant des spins individuels et de la nature de leur couplage) est peuplé. Ces systèmes moléculaires peuvent être traités comme un spin géant (macrospin) avec un spin total S_T. Par ailleurs, ces molécules-aimants possèdent une anisotropie magnétique due à l'anisotropie des ions dans leur champ cristallin.[43], [44] À basse température quand seul l'état fondamental S_T est peuplé, le modèle le plus simple [11] pour discuter des propriétés d'une SMM est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 + E\,(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\,\mu_B\,\overrightarrow{S_T}.\vec{H}$$

où $\vec{S}_T$ est l'opérateur de spin de l'état fondamental ; S_{Tx}, S_{Ty} et S_{Tz} sont les trois composantes de S_T ; D et E sont les paramètres d'anisotropie respectivement axiale et rhombique (transversale). Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent à la levée de dégénérescence en champ nul tandis que le dernier terme décrit l'énergie Zeeman qui caractérise l'interaction du spin S_T avec le champ magnétique externe $\vec{H}$.

Pour une anisotropie quasiment uniaxiale, D est négatif par convention et E est non nul avec |D| >> E, implique que *x*, *y* et *z* sont respectivement les directions d'aimantation

dure, intermédiaire et facile. Dans une première approximation, E peut être considéré comme négligeable et l'Hamiltonien devient :

$$H_D = DS_{Tz}^2 - g\,\mu_B\,\vec{S}_{Tz}.\vec{H}_z$$

I. 3. 4. Mesures de la relaxation de l'aimantation

Dans le cas où l'état fondamental de spin S_T est bien séparé des états excités et en présence d'anisotropie uniaxiale, les composantes M_S voient leur dégénérescence levée en champ nul avec les niveaux $M_S = \pm S_T$ au fondamental et le niveau $M_S = 0$ ($M_S = \pm 1/2$ dans le cas de spin demi-entier) le plus haut en énergie. La présence de l'anisotropie uniaxiale est donc responsable de la barrière d'énergie et les moments magnétiques sont bloqués suivant une direction de l'espace, en général, parallèle à l'axe d'anisotropie.

Pour obtenir la relaxation lente de l'aimantation à une température supérieure quelques degrés kelvin, il faut alors que la barrière d'énergie soit la plus grande possible, de sorte qu'on piège l'aimantation dans le puits de potentiels (énergie d'activation très haute) comme le montre la Figure I-3 de manière schématique.[45]

Comme c'est déjà présenté ci-dessus, dans la partie précédente (I.3.1), à une température plus basse que T_B et sous l'application d'un champ magnétique suivant l'axe de facile aimantation (cas d'un monocristal), le moment magnétique s'oriente dans le sens du champ, créant ainsi une aimantation $M \neq 0$. Lorsque le champ magnétique est coupé, le système retourne à son état d'équilibre d'aimantation nulle suivant une dynamique propre à chaque composé, ce qui induit une relaxation lente de l'aimantation. Ce temps est un critère pour être une molécule-aimant, celle-ci est due à la présence de la barrière d'énergie ΔE qui empêche le retour immédiat de l'aimantation vers la situation d'équilibre (50% « up » et 50% « down »).

L'aimantation *M* en fonction du temps peut être décrite de la façon suivante :

$$M_{(t)} = M_{s\,(t=0)} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

où $M_{S\,(t=0)}$ est l'aimantation saturée à t = 0, $M_{(t)}$ est l'aimantation au temps t et τ est le temps de relaxation [46]. Cette relaxation de l'aimantation est peut donc être thermiquement activée suivant une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

où ΔE est la hauteur de la barrière, k_B est la constante de Boltzmann et τ_0 est un pré-facteur déterminé expérimentalement qui peut être considéré comme le temps relaxation à température infinie. Toutefois, à l'échelle humaine du temps ou des techniques de mesures actuellement à disposition, il n'est possible d'observer ces phénomènes de relaxation qu'à basse température (souvent inférieure à 5 K, pour la plupart des molécules-aimants connues). Récemment des températures plus élevées dans le cas de complexes de lanthanides ont été observées. Deux techniques sont utilisées pour suivre ces processus.

i. <u>Mesure de susceptibilité en champ alternatif (ac)</u>

Expérimentalement, la technique la plus utilisée pour mettre en évidence la dynamique des SMMs est la mesure de la susceptibilité magnétique en présence d'un champ magnétique de l'ordre de quelques gauss oscillant à une fréquence ν_{exp}.[47]

$$\chi = \chi' + i\,\chi''$$

Ainsi, lorsque le temps de relaxation du composé τ est beaucoup plus faible que le temps caractéristique de l'expérience τ_{exp}, défini par $\tau_{exp} = 1/(2\pi\nu_{exp})$, la réponse du composé est en phase avec l'oscillation et seule une composante réelle de la susceptibilité, χ', est observée.

En revanche, lorsque τ_{exp} est beaucoup plus faible que τ, l'aimantation ne peut plus suivre l'oscillation du champ et il en résulte un déphasage de la réponse de l'échantillon, qui se traduit par l'apparition d'une composante imaginaire de la susceptibilité χ'' (en quadrature de phase avec le champ).

À une température fixe, un maximum apparaît sur la courbe χ'' en fonction de la fréquence pour $\tau = \tau_{exp}$. Comme le temps de relaxation est activé avec la température, la fréquence du maximum de χ'' dépend aussi de la température.

Dans le cas d'une molécule-aimant, χ'' est non-nulle et positive (Fig. 5). La température T_ν, correspondant au maximum de la courbe χ''= f(T), définit par la température de blocage T_B, est alors déterminée pour chaque fréquence ν, On extrait de ces types de mesures les points (T_B ; ν_B) tels que :

ν_B est la fréquence au maximum du signal χ'' à la température T_B pour les mesures en fréquence (Fig. I-5a), et T_B est la température au maximum du signal χ'' à la fréquence ν_B pour les mesures en température (Fig. I-5b).

Puis, le temps de relaxation est déduit à chaque température T_B par la relation $\tau = 1/(2\pi\nu_B)$. Pour démontrer le caractère thermiquement activé du temps de relaxation, on trace la courbe graphique ln(τ) = f(1/T). Le comportement linéaire démontre que le temps de relaxation est thermiquement activé et on peut déduire directement ΔE par la valeur de la pente de cette droite et l'ordonnée à l'origine donne la valeur de τ_0. [48]

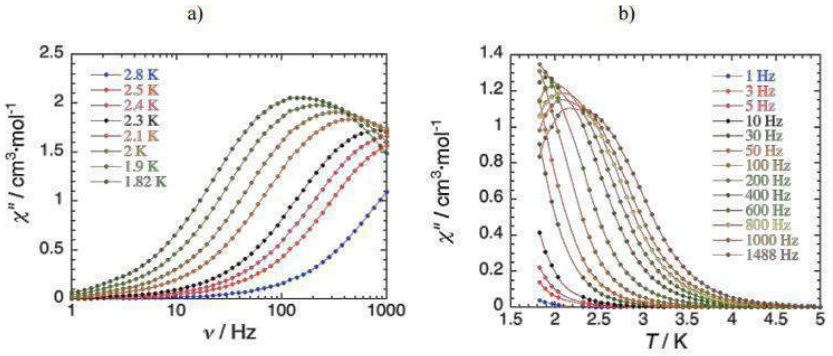


Figure I-5 : Susceptibilité imaginaire pour le complexe $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, S = 9/2 a) dépendance en température à différentes fréquences, b) dépendance en fréquence à différentes températures.[48]

ii. Mesures directes de l'aimantation en fonction du temps

La deuxième technique consiste à suivre l'évolution de l'aimantation avec le temps. À température fixe, le composé est aimanté sous champ, un temps donné t_M. Puis le champ est renvoyé à 0 et l'aimantation du matériau est alors mesurée au cours du temps. L'expérience est réalisée à différentes températures, mais toujours avec le même temps d'aimantation t_M pour toute la série de mesures.

Pour vérifier que la dynamique de relaxation est la même sur toute la gamme de températures étudiées, toutes les courbes de relaxation peuvent être recalées en une seule courbe maîtresse. Le temps de relaxation τ est alors extrait à chaque température

en prenant τ = t quand l'aimantation atteint 1/e. En pratique, on représente $M_{(t)}/M_{S\,(t=0)}$ en fonction du temps à différentes températures (Fig. I-6) comme dans le cas du même exemple de la partie précédente $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$.[48]

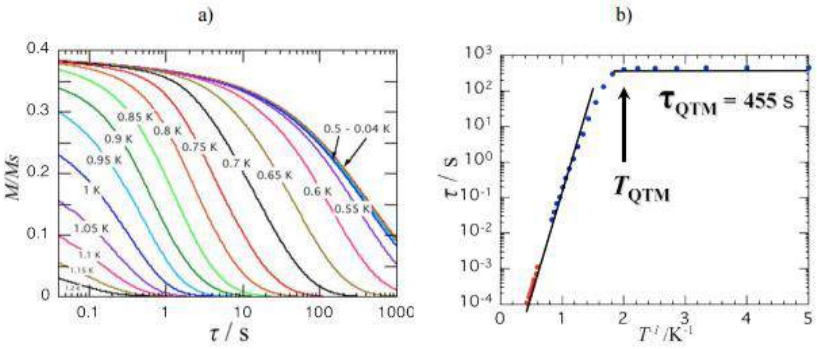


Figure I-6: a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/Ms à différentes températures (où Ms est l'aimantation à saturation du composé sous un champ 1T ; orientation du cristal le long de l'axe facile b) ; b) Représentation de τ en fonction de 1/T déterminée par des mesures d'aimantation (symboles rouges-mesures ac ; symboles bleus-mesures dc). Le trait plein noir indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-7}$ s et Δeff/kB =14 K. Ces courbes ont été obtenues lors de l'étude du composé $(NEt_4)[Mn^{III}_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe^{III}(CN)_6]$, S = 9/2.

En effet, les graphes de la Figure I-6 mettent en évidence un régime thermiquement activé en dessus de T_{QTM} = 0.4 K puis un régime indépendant de la température à basse température. De toute évidence les courbes de la Figure I-6.b montrent plusieurs phénomènes. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée à haute température, cela n'est plus vrai à basse température, le processus de relaxation n'est plus seulement activé thermiquement mais est régi par des processus quantiques déjà présentés dans la partie I. 3.1.

I. 4. Le Mn_{12}, premier aimant unimoléculaire

L'histoire de ces aimants unimoléculaires débuta par l'obtention en 1980, par *Tadeusz Lis*, de l'Université de Wroclaw en Pologne, d'un complexe possédant douze cations de manganèse, reliés par des ponts oxo et acétates.[49] Sa formule est $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4]$ nommé pour la suite Mn_{12} (Fig. I-7).

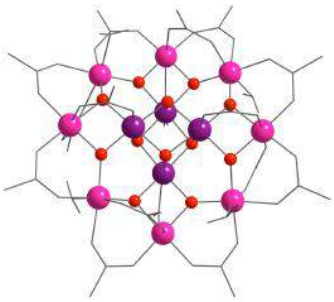


Figure I-7: Structure moléculaire de cluster Mn_{12} ; les cations Mn^{IV} sont en pourpres, Mn^{III} sont en roses et les seuls oxygènes des ponts oxo sont en rouges, les autres atomes sont représentés par des cylindres sauf les hydrogènes qui sont masqués.

Le Mn_{12} devient célèbre une décennie après sa synthèse quand fut déterminé le spin S = 10 de l'état fondamental et l'existence d'une relaxation lente de son moment magnétique à basse température, par *R. Sessoli* et *D. Gatteschi* de l'Université de Florence.[31], [32]

Le cœur de cette molécule est, à l'origine de l'essentiel de ses propriétés magnétiques. Il est constitué de 4 atomes de Manganèse de degré d'oxydation IV dans une structure cubique, et de 8 atomes de Manganèse de degré d'oxydation III dans une structure de type couronne. Les 4 atomes de Mn^{IV} ($3d^3$, S=3/2) du cœur sont couplés ferromagnétiquement pour donner un spin total de 6. Les 8 ions de Mn^{III} ($3d^4$, S=2) de la couronne sont aussi couplés ferromagnétiquement ce qui donne spin total de 16. Le couplage antiferromagnétique entre les ions de cœur de la couronne Mn^{IV} et Mn^{III} conduit à un spin total S = 16 – 6 = 10 pour chaque molécule.[50]

Le Mn_{12} possède une anisotropie axiale significative avec un axe de facile aimantation résultant de la symétrie S_4 du complexe. Cette anisotropie provoque une levée de dégénérescence partielle de l'état fondamental S = 10 en l'absence de champ extérieur. En effet, l'ajustement des courbes de l'aimantation indique une anisotropie magnétique en champ nul de valeur $D \approx -0.46\ cm^{-1}$ qui a été mise en évidence à la fois par la technique de la Résonance Paramagnétique Electronique à haut champ et haute fréquence, la diffusion inélastique de neutrons (INS) et la magnétométrie de couple.[51] La barrière d'anisotropie associée est donc estimée à $\Delta E = |D|S^2 = 46\ cm^{-1}$, tandis que la température de blocage est trouvée égale à $T_B \approx 4\ K$. Cela signifie que la molécule présente les caractéristiques d'un aimant uniquement au-dessous de cette température.

À basse température ($T < T_B$), les mesures d'aimantation sur monocristal (le champ magnétique est parallèle à l'axe de facile aimantation du cristal) montrent en effet l'existence d'un cycle d'hystérèse en fonction du champ magnétique appliqué, caractéristique d'un système magnétique bistable, qui a cependant la particularité de présenter une succession de plateaux pour lesquels les temps de relaxation de l'aimantation sont particulièrement longs (Fig. I-8). Les plateaux des courbes d'hystérèse correspondent aux valeurs du champ magnétique où les niveaux M_S des deux côtés de la barrière ne sont pas alignés. Pour les valeurs du champ où on observe une variation forte de l'aimantation (donc relaxation rapide), les niveaux M_S sont alignés et à cause du mélange des fonctions d'onde on a le phénomène de l'effet tunnel quantique.

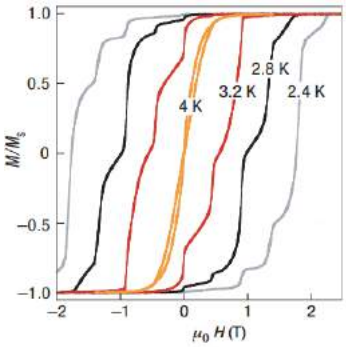


Figure I-8: Dépendance en température des cycles d'hystérèses en aimantation mesurés sur un monocristal de Mn_{12} [27]

On remarque que les courbes d'hystérèse se ferment à T = 4 K, ce qui donne une bonne estimation de la température de blocage. Il est possible, comme mentionné plus haut, de réaliser les mesures de susceptibilité en champ alternatif.

La fréquence de relaxation de l'aimantation suit une loi de type Arrhenius qui décrit un processus de relaxation thermiquement activé. Pour le complexe de [Mn_{12}] le temps caractéristique de relaxation de l'aimantation à une température de 3.5 K est estimé à de deux mois environ.[50]

Du fait de ces propriétés, on a donné à cette molécule le nom de molécule-aimant. Des expériences menées sur des solutions diluées de ce complexe, par RPE haute fréquence, ont montré que la lente relaxation du moment magnétique est un effet lié à chaque molécule prise individuellement, et pas à des domaines magnétiques comme c'est le cas pour des aimants classiques. Il n'y a pratiquement aucun phénomène du couplage

intermoléculaire et chaque molécule prise individuellement peut avoir un moment magnétique dirigé vers une direction indépendante de ses voisines, et donc pour ce qui nous intéresse, former l'équivalente d'un bit d'information magnétique.

À l'époque de la découverte des propriétés du Mn12, une course à la molécule de plus haut spin dans le but d'augmenter la barrière énergétique et donc la température de blocage a eu lieu. Ainsi le comportement de molécule-aimant a été observé dans des complexes de nucléarité variable de manganèse (Mn_2, Mn_4, Mn_6, Mn_7, Mn_8, Mn_9, Mn_{10}, Mn_{18}, Mn_{19}, Mn_{22}, Mn_{25}, Mn_{26}, Mn_{30} jusqu'à Mn_{84}). Dans ces composés, deux sont particulièrement remarquables : le composé Mn_{19} présente un état fondamental avec un spin record S = 83/2 et le composé Mn_{84} (Fig. I-9), qui est à ce jour le plus gros complexe avec des propriétés de molécule-aimant synthétisé. Ce dernier est composé de 1032 atomes, possède un diamètre de 4,2 nm et une épaisseur de 1,2 nm (soit un peu plus grand que la plus petite particule de cobalt magnétique).[52]

Dans tous ces systèmes malgré la grande nucléarité et la grande valeur du spin dans l'état fondamental, la barrière énergétique n'est pas plus grande que dans la famille des Mn_{12} (51.4 cm^{-1}). La première raison est que la valeur du paramètre d'anisotropie diminue quand le valeur du spin augmente ne permettant pas une augmentation de la barrière d'énergie.[53] La deuxième raison est la haute symétrie des complexes de haute nucléarité ; cette haute symétrie conduit intrinsèquement à des valeurs faibles du paramètre D et dans certains cas à des valeurs de D presque nulle.[54]

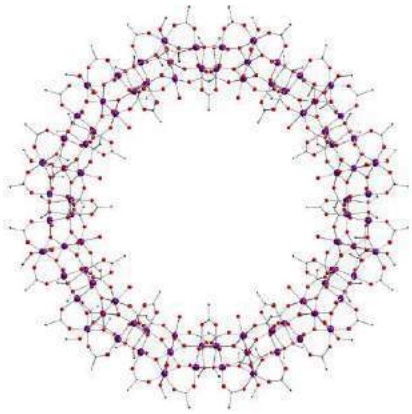


Figure I-9: structure moléculaire en couronne de Mn_{84}

I. 5. Après le Mn_{12}

Après les clusters de Manganèse, une grande majorité des SMMs à base des métaux de transition tels que le Fer, le Nikel, et le Cobalt est rapportée dans la littérature. Citons quelques exemples de ces composés, parmi les plus étudiés à base de fer est le cluster «Fe_{19}*metheidi*» qui a été décrit par *Powell et al.* de formule $[Fe_{19}(metheidi)_{10}(OH)_{14}(O)_6(H2O)_{12}]NO_3$ (Fig. I-10.a) dont le ligand *metheidi* est : *N(CHmethylCH₂OH)(CH₂COOH)₂*.[55] Ce composé est formé de dix-neuf ions de fer Fe^{III} avec un état fondamental de spin S = 33/2. L'étude magnétique montre une anisotropie axiale avec une valeur de D = - 0.035 cm^{-1} et une température de blocage de l'ordre de 1 K.[56] Un autre cluster, le « $Fe_4(OCH_3)_6(dpm)_6$» dont le ligand Hdpm est *: dipivaloylmethane*, qui présente la particularité d'agencer ces quatre ions Fe^{III} en forme d'étoile dans un plan (Fig. I-10.b). L'interaction antiferromagnetique du spin central, avec les trois spins externes, conduit à un spin à l'état fondamental S = 5. Une anisotropie de type Ising (uniaxiale) est observée (D = - 0.2 cm^{-1}).[57]

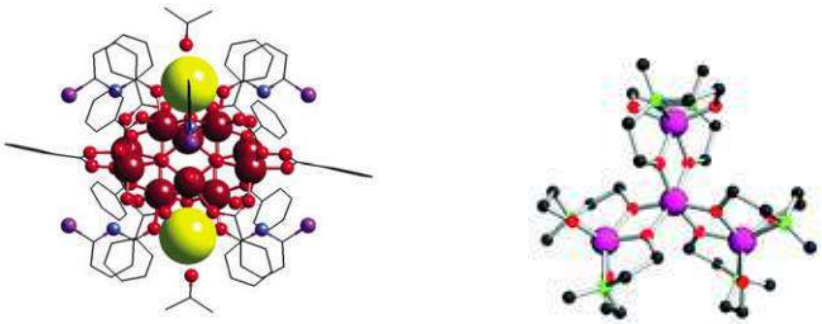


Figure I-10: structure moléculaire de Fe_{19} (à gauche, a) et de Fe_4 (à droite, b)

Pour le nickel, l'exemple le plus connu est le $[Ni_{12}(chp)_{12}(O_2CMe)_{12}(H_2O)_6(THF)_6]$ dont le ligand *chp* est *: 6-chloro-2-hydroxypyridonate* (Fig. I-11), ce cluster étudié par *Winpenny et al.* est décrit comme une roue comportant douze ions de Nickel Ni^{II}. Les études montrent une interaction ferromagnétique entre les ions de Ni qui conduit à un état fondamental de spin S = 12 avec un paramètre d'anisotropie de valeur D = - 0.046 cm^{-1}.[58],[59]

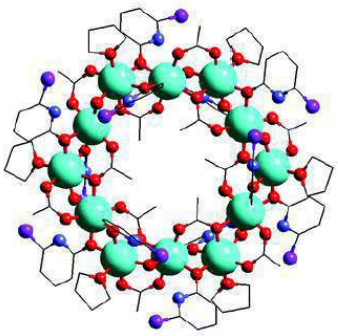


Figure I-11: structure moléculaire en roue de Ni_{12}

Le premier cluster qui se comporte comme un SMM à base de Cobalt est le $[Co_4(hmp)_4(MeOH)_4Cl_4]$ dont le ligand *hmp* est le *2-hydroxyméthylpyridine* (Fig. I-12) et il a été rapporté en 2002 par *Christou et al.* Ce complexe est formé de 4 ions de Co^{II} agencés dans une structure de type cubane avec un paramètre d'anisotropie axiale D = - 3 cm^{-1} et un état fondamental de spin S = 6.[60]

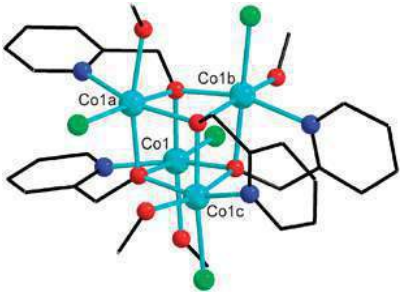


Figure I-12: structure moléculaire en cubane de Co_4

I. 6. Les molécules-aimants mononucléaires de Co(II) et Ni(II)

Pendant que le spin total des complexes a été considéré comme extrêmement important dans l'évaluation de la barrière d'énergie conduisant à des gros clusters métalliques, il a été récemment montré que l'anisotropie est en fait le paramètre essentiel,[61] et les stratégies de conception développées dans les premiers jours à base de complexes à haut spin ont été largement abandonnées. De nouvelles stratégies pour atteindre des barrières énergétiques très élevées sont basées sur la synthèse d'une nouvelle génération de SMMs qui sont les complexes mononucléaires, elles se concentrent sur des ions métalliques hautement anisotropes et des moments magnétiques qui peuvent être élevés comme pour les lanthanides, mais aussi sur les métaux de transition qui eux possèdent

des moments magnétiques faibles et qui ne sont pas intrinsèquement aussi anisotropes que les lanthanides.[62] La forte anisotropie des lanthanides vient du fort couplage spin-orbite de ces ions associé au champ électrostatique (plus faible que le couplage spin-orbite) imposé par les ligands. Pour les métaux de transition, la situation est différente car le champ de ligand est plus important que le couplage spin-orbite ce qui, en général, conduit à une faible anisotropie magnétique. Néanmoins, les métaux de transition sont intéressants pour deux raisons : (i) il est possible de moduler très fortement l'anisotropie par la géométrie (ou la symétrie) du champ électrostatique imposé par les ligands sur les orbitales 3d, ce qui est moins aisé avec les lanthanides puisque les orbitales 4f sont plus proches du noyau et interagissent peu avec les ligands, (ii) il est possible de construire des complexes binucléaires avec les métaux de transition et contrôler l'interaction d'échange entre les spins des centres métalliques plus facilement qu'avec les lanthanides où l'interaction à travers les ligands pontant est beaucoup plus faible pour la même raison évoquée plus haut *i.e.* la contraction des orbitales 4f sur le noyau.

Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés aux métaux de transition dans ce travail, en synthétisant des complexes mononucléaires et binucléaires de Ni(II) et de Co(II) et en étudiant leur anisotropie magnétique. L'objectif est de préparer des complexes binucléaires avec une forte anisotropie locale uniaxiale (D négatif et grand en valeur absolue) et possédant une interaction d'échange plus faible que l'anisotropie locale.

La partie suivante examinera l'état actuel de la littérature pour les SMMs mononucléaires 3d basée principalement sur le Co(II). Nous avons aussi étudié des complexes de Ni(II) qui peuvent avoir une très forte anisotropie magnétique sans pour autant avoir une relaxation lente de l'aimantation.

Le Cobalt existe essentiellement aux différents degrés d'oxydation, dont les plus importants sont +II, et +III. Le Co(III) est exclusivement hexacoordonnée et possède presque toujours une configuration t_{2g}^6 avec des électrons appariées et donc de spin nul. Par contre, Le Co(II) existe sous la forme de complexes tétra, penta, et hexa-coordonnée, et possède dans la plupart des cas 3 électrons célibataires (S = 3/2). Les propriétés d'anisotropie des complexes de Co(II) dépendent fortement de leur géométrie (et symétrie). Les complexes les plus étudiés étaient jusqu'à récemment de géométrie octaédrique avec une symétrie très proche de O_h. Dans ce cas, la configuration électronique des complexes est $t_{2g}^5e_g^2$ conduit à un état électronique

fondamental $^4T_{1g}$ (schéma I-1). Cet état subit un couplage spin-orbite au premier ordre à cause de la dégénérescence orbitale du terme T_{1g} qui conduit à un ensemble de trois niveaux (J = 5/2, J = 3/2 et J = 1/2). Dans la plupart des cas, l'état fondamental est celui qui possède la valeur de J la plus faible (1/2) et il est décrit comme un état de spin effectif S_{eff} = ½ où il n'y a pas de blocage de l'aimantation. En effet, cet état correspond à la situation où le moment magnétique est bloqué dans le plan (anisotropie planaire) et non pas sur un axe et donc la relaxation du moment magnétique est rapide (car le moment magnétique peut tourner librement dans le plan). La symétrie strictement octaédrique est rare. Dans beaucoup de composés hexacoordonnés, les complexes présentent un environnement octaédrique distordu qui lève la dégénérescence de l'état $^4T_{1g}$. Par exemple, si la distorsion est tétragonale, la dégénérescence de l'état $^4T_{1g}$ est levée en deux termes $^4A_{2g}$ et ^4E_g. Dans le cas d'une élongation suivant l'axe de distorsion, l'état fondamental devient $^4A_{2g}$ avec l'état excité ^4E_g (schéma. I-1). L'effet du couplage spin-orbite (au second ordre dans ce cas car le terme A_{2g} n'a pas de moment orbital) sur ces niveaux conduit à une levée de dégénérescence du terme $^4A_{2g}$ en deux doublets de Kramers M_S = ± 3/2 et ±1/2 avec une séparation égale à deux fois le paramètre d'anisotropie axiale (2|D|). On voit donc ici que l'anisotropie magnétique axiale est due à l'effet conjugué du couplage spin orbite et d'une distorsion axiale. Il est important de noter que l'ordre relatif des doublets de Kramers est difficile à prédire qualitativement. Nous verrons plus loin que des calculs théoriques sont nécessaires pour comprendre la nature axiale (axe de facile aimantation) ou planaire (plan de facile aimantation) de l'anisotropie magnétique.

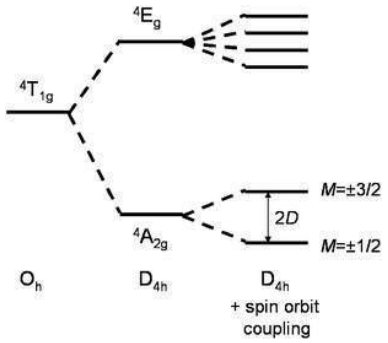


Schéma I-1: une distorsion tétragonale (élongation) avec du couplage spin-orbite sur les niveaux d'énergie du Co (II) haut spin octaédrique.

Pour faire une comparaison rapide, il est intéressant de calculer la valeur de |D| nécessaire pour un complexe de Co(II) pour avoir la même valeur de la barrière

d'énergie que le Mn_{12}. Pour le Mn_{12}, la barrière de réorientation de l'aimantation est proche de 50 cm^{-1}. Donc, pour avoir la même barrière dans un complexe de Co(II), il faut qu'il ait une valeur de |D| de 25 cm^{-1}. Un des défis est donc de préparer des complexes de Co(II) avec des valeurs du paramètre d'anisotropie axiale D de cet ordre de grandeur ou supérieur.

Nous avons mentionné, plus haut, qu'il ne suffit pas d'avoir une grande barrière d'énergie entre les valeurs de M_S car il existe d'autres mécanisme de passer d'une direction d'aimantation à une autre qu'au-dessus de la barrière ; il s'agit de l'effet tunnel. Ce mécanisme se présente quand les fonctions d'onde des deux états M_S se mélangent. Cette situation se présente quand la symétrie n'est pas strictement axiale ; dans ce cas il existe un autre terme dans l'anisotropie qu'on appelle le terme rhombique (E dans la Hamiltonien de spin défini plus haut) qui est responsable de l'effet tunnel de l'aimantation. Dans le cas du Co(II), le terme rhombique mélange les niveaux M_S ayant une différence de ±2 : +3/2 avec -1/2 et +1/2 avec -3/2. Les deux sous-niveaux ±3/2 ne se mélangent pas, mais chacun contient une contribution du niveau ±1/2 qui ne possède pas d'anisotropie magnétique. Cela suffit pour conduire à un effet tunnel de l'aimantation (faible) et donc réduire la barrière d'énergie. On dit qu'on a, dans ce cas, une barrière effective qui est plus faible que la barrière théoriquement calculée à partir de $D(S^2-1/4)$ et la relaxation de l'aimantation sera plus rapide.

Ainsi, pour avoir la barrière la plus élevée il est nécessaire de synthétiser des complexes ayant une anisotropie rhombique la plus faible possible et idéalement nulle. Cela est possible si la symétrie des complexes est la plus proche d'une symétrie axiale et idéalement une symétrie strictement axiale.

Pour les complexes de Ni(II), la situation est similaire. La différence importante est que la valeur du spin est 1 au lieu de 3/2 pour le Co(II). Dans ce cas, le couplage spin-orbite et la distorsion lèvent la dégénérescence des sous-niveaux en M_S = ±1 et 0 séparés de |D| et non pas 2|D|. La barrière est donc égale à *D*. De plus, puisque le spin est entier, le terme rhombique lève directement la dégénérescence des sous-niveaux ±1 et donc à un mélange important de leur fonction d'onde et donc conduit à un effet tunnel important. Il est, malheureusement, extrêmement difficile chimiquement d'obtenir un complexe de Ni(II) avec une symétrie axiale stricte avec une valeur de E = 0,[36] ce qui fait qu'il est très difficile d'avoir un blocage de l'aimantation dans un complexe

mononucléaire de Ni(II). L'intérêt de ces complexes réside en leur utilisation comme modèles pour étudier les effets géométriques sur l'anisotropie puisqu'on a seulement deux électrons célibataires et non pas trois comme pour le Co(II).

Comme nous l'avons présenté plus haut dans le cas du complexe de Mn_{12}, l'effet tunnel est observé dans les courbes d'aimantation (chute important de la valeur de l'aimantation) à basse température quand deux sous-niveaux M_S dont les fonctions d'onde peuvent se mélanger ont leur énergie qui est la même de part et d'autre de la barrière. Par contre, si la valeur du champ est telle que les sous-niveaux n'ont pas la même énergie, on n'observe pas l'effet tunnel (plateau dans le cycle d'hystérèse). Cette observation est importante car elle conduit à la conclusion qu'en champ magnétique nul où tous les niveaux $M_S = \pm S, \pm(S-1), \pm(S-2)$ sont alignés l'effet tunnel existe si les fonctions d'onde se mélangent par l'anisotropie rhombique, par exemple. Par contre, si un très faible champ magnétique est appliqué, les niveaux M_S de part et d'autre de la barrière n'ont plus la même énergie et l'effet tunnel de l'aimantation ne peut pas avoir lieu. Donc, pour minimiser l'effet tunnel, on est parfois amené à appliquer un faible champ magnétique lors de la mesure des temps de relaxation à différentes températures et en fonction de la fréquence. De plus, l'observation du blocage de l'aimantation en champ nul est le signe de l'absence de l'effet tunnel ou d'un effet tunnel très faible permettant l'observation du blocage si la fréquence du champ alternatif est suffisamment grande.

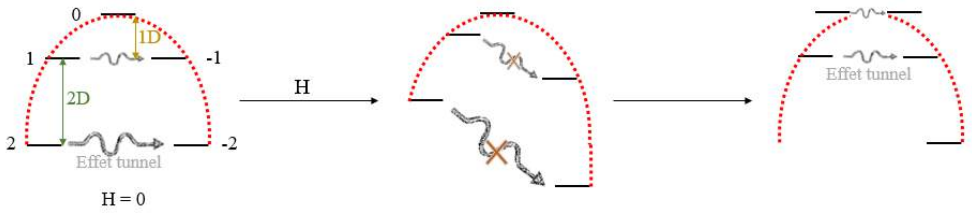


Schéma I-2: schéma de niveaux d'énergie pour un ion de Ni(II) (S = 1) en champ nul avec un effet tunnel qui peut se produire ; sous l'application d'un faible champ, les sous-niveaux ne sont pas alignés et l'effet tunnel est absent

Les parties suivantes porteront sur des exemples de complexes mononucléaires de Co(II) et Ni(II) étudiés pendant les dernières années avec différentes coordination dictées principalement par le choix des ligands. Certains parmi eux se comportent comme des SMMs

A. Les complexes mononucléaires de Co(II)

I. 6. 1. Les composés tétracoordinés de Co(II)

I. 6. 1. i Le composé $[Co(SPh)_4]^{2-}$

Un exemple d'un complexe tétraédrique de Co(II) qui présente une relaxation lente de l'aimantation en champ nul est le $[Co(SPh)_4]^{2-}$ où le ligand *SPh* est : *tétraphénylphosphonium* (Fig. I-13.a). a été rapporté en 2011 par Long et Zadrozny.[63] Ce complexe montre une forte anisotropie axiale dont D = -70 cm^{-1} avec un faible paramètre d'anisotropie rhombique E (E/D < 0.09). Cette forte anisotropie magnétique axiale peut être expliquée qualitativement en considérant la distribution des électrons sur les orbitales *d* dans le diagramme d'énergie ci-dessous (Fig. I-13.b).

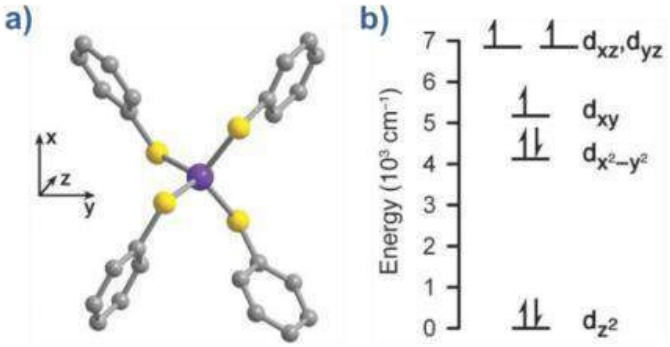


Figure I-13: a) structure moléculaire du $[Co(SPh)_4]^{2-}$,b) diagramme de la levée de dégénérescence des orbitales d pour l'ion tétracoordiné de Co(II)

L'arrangement du ligand autour de l'ion Co(II) conduit à une géométrie tétraédrique distordue, les orbitales les plus stables dz^2 et dx^2-y^2 sont remplies. L'orbitale *dxy* occupé par un seul électron est suffisamment proche de l'orbitale dx^2-y^2. Dans ce cas, le premier état excité est très proche de l'état fondamental avec lequel il se couple par le spin-orbite conduisant à une forte anisotropie et donc à une grande barrière d'énergie. La barrière théorique attendue devrait être égale à 140 cm^{-1} (2|*D*|). Mais expérimentalement, la valeur obtenue est de 21 cm^{-1} bien plus faible que celle prévue théoriquement à cause de l'anisotropie rhombique (E = 7 cm^{-1}) qui induit un effet tunnel et aussi aux interactions dipolaires magnétiques entre les complexes. Lors de la réalisation des mesures en courant alternatif ac sur ce complexe, une caractéristique intéressante est observée dans la courbe de χ_M'' en fonction de ν à des différents valeurs du champ H appliqué (Fig. I-14).

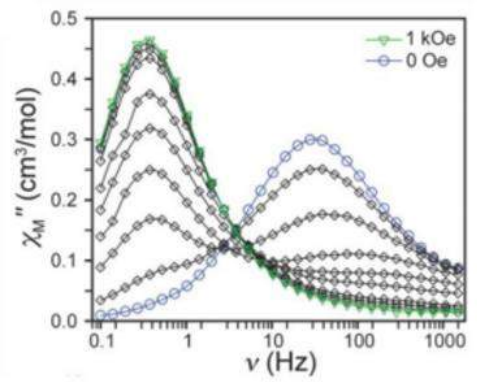


Figure I-14: La courbe de la χ_M''=f (ν) à des différents valeurs du champ appliqué

En augmentant la valeur du champ appliqué, un processus de relaxation (à des fréquences plus élevées) diminue en intensité et un autre processus (à des fréquences plus basses) commence à apparaître et son intensité devient de plus en plus importante. Ceci illustre le changement des mécanismes de relaxation en fonction du champ appliqué en courant continu dc. Pour connaître l'origine de l'abaissement de la barrière d'énergie théorique et donc de la relaxation plus rapide, une dilution du composé $[Co(SPh)_4]^{2-}$ est faite dans une matrice du composé diamagnétique $[Zn(SPh)_4]^{2-}$, pour obtenir le composé $[Co_{0.09}Zn_{0,91}(SPh)_4]^{2-}$ qui se comporte toujours comme SMM, avec une relaxation plus lente mais toujours plus rapide que celle prévue par la valeur de |*D*|. Ce complexe ne présente pas le deuxième processus de relaxation ce qui indique que les interactions intermoléculaires dipolaires magnétiques sont en partie responsables de l'abaissement de la barrière d'énergie dans le composé non dilué.

I. 6. 1. ii Le composé [(3G)CoCl](CF_3SO_3)

Un autre exemple de complexes mononucléaires de Co(II) de géométrie tétraédrique distordue est le [(3G)CoCl](CF_3SO_3) où le ligand *3G* est : *1,1,1-tris-[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)méthyl]éthane)*(Fig. I-15).[64] La structure cristalline du complexe montre une symétrie C_{3v} distordue à cause de la déviation du ligand chlorure par rapport à l'axe principale de symétrie C_3. L'étude des propriétés magnétiques de ce complexe a montré une anisotropie planaire (D > 0). Sous champ magnétique et à basse température, l'ajustement des courbes de l'aimantation montre une valeur du paramètre d'anisotropie D = 11.4 cm^{-1}. Cette valeur est en bon accord avec les résultats obtenu par HF-RPE (D = 12.7 ; E = 1.2 cm^{-1}).

La relaxation lente est observée en appliquant un champ magnétique. Mais le mécanisme n'est pas clair puisque l'anisotropie est de type planaire où l'aimantation est libre de tourner dans un plan. Pour expliquer cette relaxation lente, les auteurs ont proposé un mécanisme de couplage du moment magnétique avec les phonons du réseau.[65]

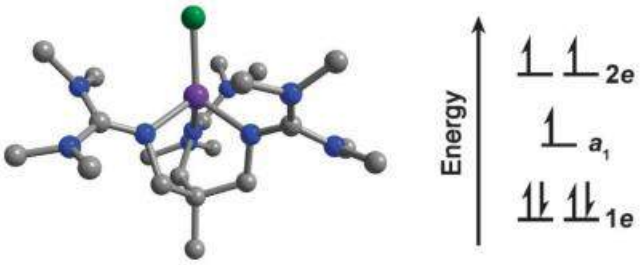


Figure I-15: Structure moléculaire du complexe [(3G)CoCl](CF_3SO_3)

I. 6. 1. iii Le composé [dmphCoBr]

Le complexe dmphCoBr est un autre exemple de complexes mononucléaires de Co(II) rapporté dans la littérature en 2013 où *dmph* est : *2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline* (Fig. I-16).[66]

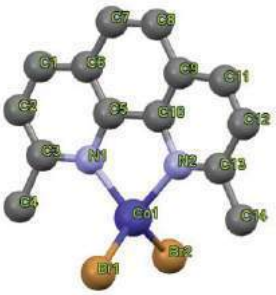


Figure I-16: structure moléculaire du complexe dmphCoBr

La structure cristallographique montre une géométrie tétraédrique distordue due à l'élongation de la liaison Co-Br et possède une symétrie approximative D_{2d}. L'ajustement de résultats de l'aimantation donne une valeur D = 10.62 cm^{-1} et E = -0.011 cm^{-1}. Ensuite, le composé $dmphCo_{0.2}Zn_{0.8}Br$ (préparé par dilution du complexe dmphCoBr dans une matrice iso-structurale diamagnétique dmphZnBr) a conduit à l'élimination de l'effet tunnel dû aux interactions dipolaires intermoléculaires. Comme dans le composé précédent, le mécanisme conduisant au blocage de l'aimantation n'est pas clair.

I. 6. 2. Les composés pentacoordinés de Co(II)

Le *bis(imino)pyridine*, un des ligands neutres planaires en forme de pince a attiré l'attention des chercheurs à cause de sa capacité de moduler la géométrie de la molécule en variant le groupe R (Fig. I-17).[67]

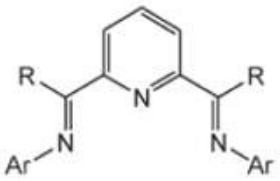


Figure I-17: design du ligand bis(imino)pyridine

Les deux complexes $[Co(\{ArN=CMe\}_2(NPh))(NCS)_2]$ et $[Co(\{ArN=CPh\}_2(NPh))(NCS)_2]$ présentent une géométrie pentacoordonnée.[68] Les composés seront appelés par la suite $[Co(LMe)(NCS)_2]$ et $[Co(LPh)(NCS)_2]$ (Fig. I-18).

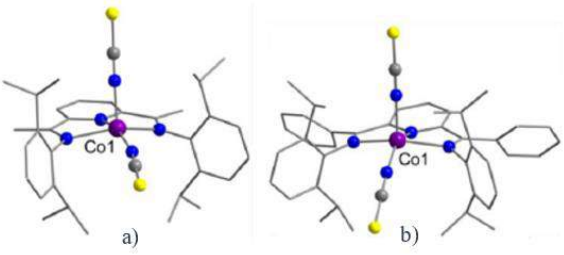


Figure I-18: structure moléculaire des complexes a)$[Co(LMe)(NCS)_2]$ et b)$[Co(LPh)(NCS)_2]$

La géométrie pyramide à base carrée est favorisée sur une géométrie bipyramide trigonale. Les centres Co(II) ont des géométries pyramidales à base carré déformées où les 3 atomes d'azote provenant du ligand avec l'atome d'azote du ligand isothiocyanate forment la base. La sphère de coordination est complétée par un atome d'azote d'un second ligand isothiocyanate en position apicale.

Le rôle du groupe R du ligand sur la distorsion de la géométrie du Co(II) a été démontré dans ces deux structures; dans le cas du complexe $[Co(LMe)(NCS)_2]$, le Co(II) est à 0.39 Å au-dessus du plan de base N_4. Un remplacement du Me par Ph (c'est le cas du complexe $[Co(LPh)(NCS)_2]$) conduit à une distorsion plus marquée dont le Co(II) est à 0.52 Å hors du plan de base N_4.

Cette distorsion de la géométrie est représentée dans le schéma. I-3 où la position du Co(II) hors du plan de base conduit à une levée de dégénérescence différente de l'autre complexe. Cette différence conduit à une anisotropie axiale plus importante pour le premier composé (D = - 40 cm^{-1}) et un comportement de SMM.[68] On voit bien dans cet exemple l'influence de la géométrie du complexe sur son anisotropie magnétique ce qui permettra par la suite de synthétiser des complexes avec une anisotropie prévisible.

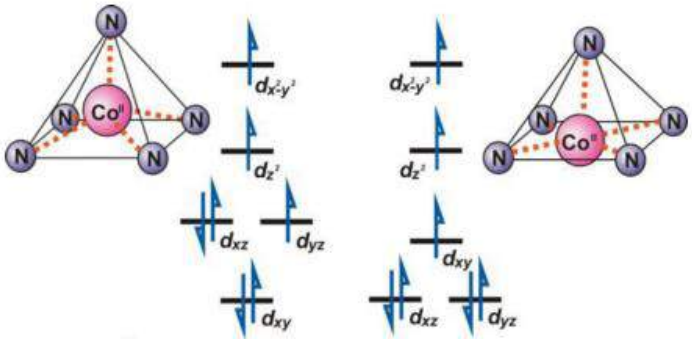


Schéma I-3: Diagramme énergétique des orbitales d dans la géométrie pyramidale carrée : à gauche le Co(II) hors du plan de base N_4 et à droite le Co(II) dans le plan de base N_4

I. 6. 3. Les composés hexacoordinés (et plus) de Co(II)

Jusqu'à présent la majorité des SMM mononucléaires de Co(II) avec une anisotropie magnétique axiale importante ont été des complexes avec des nombres de coordination N ≤ 5. Cela peut être attribué à l'anisotropie planaire avec un D > 0 observée dans les complexes avec un nombre de coordination plus élevées.

Un complexe $(Co^{II}Co^{III}_3L_6)^-(HNEt_3)^+$ rapporté par S. Gao et al.[69] (Fig. I-19) comporte un Co (II) paramagnétique entouré par trois Co(III) diamagnétiques. Il a été obtenu par une coordination de Co^{II} avec H_2L (*R-4-bromo-2-((2-hydroxy-1-phényléthylimino) méthyl) phénol)* (schéma I-4)

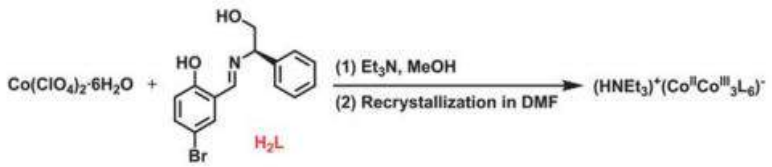


schéma I-4: synthèse du complexe $(Co^{II}Co^{III}_3L_6)^-(HNEt_3)^+$

L'ion central du Co(II) est coordonné à six atomes d'oxygène du ligand L_6. Il en résulte une géométrique distordue du prisme triangulaire avec une symétrie D_3. L'étude du comportement magnétique de ce composé provenant uniquement du centre Co(II) montre un système fortement anisotrope uniaxial (D = -115 cm^{-1}) avec une haute barrière énergétique effective de réorientation U_{eff} = 109 K

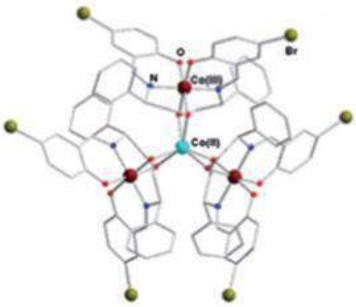


Figure I-19: structure moléculaire du complexe $(Co^{II}Co^{III}_3L_6)^-(HNEt_3)^+$

La barrière élevée de relaxation a été attribuée à la très forte anisotropie axiale et à la faible anisotropie rhombique dans ce système, ce qui réduit l'effet tunnel de l'aimantation. En outre, les trois ions Co(III) périphériques servent à affaiblir l'échange intermoléculaire et les interactions dipolaires entre les centres Co(II) produisent ainsi un effet de dilution semblable qui est bien connu pour augmenter U_{eff}.

On voit bien dans cet exemple l'influence de la géométrie du complexe sur son anisotropie magnétique ce qui permettra par la suite de synthétiser des complexes avec une anisotropie prévisible.

Un autre complexe avec un nombre de coordination élevé pour un ion de Co(II) a été rapporté récemment et se comporte aussi comme un SMM. Il s'agit du complexe $[Co^{II}(12C4)_2](I_3)_2(12C4)]$ octacoordonné qui présente une anisotropie axiale (D ≈ -70 cm^{-1}) et une relaxation lente d'aimantation sous un champ de courant continu dc (avec faible barrière U_{eff} = 17 cm^{-1}).[70]

B. Les complexes mononucléaires de Ni(II)

I. 6. 4. Le composé pentacoordiné $[Ni(TMC)(N_3)](ClO_4)$

Un exemple étudié au sein de notre laboratoire d'un complexe pentacoordiné est présenté dans cette partie, le $[Ni(TMC)(N_3)](ClO_4)$ dont le ligand TMC est : *N-tétraméthylcyclam* (Fig. I-20).[71]

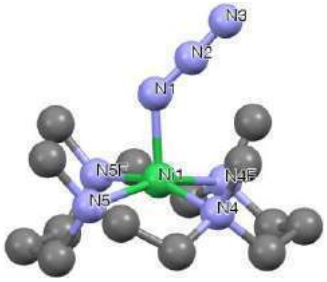


Figure I-20:Structure cristalline du complexe [Ni(TMC)(N_3)](ClO_4)

La structure cristalline présente une géométrie pyramide à base carrée idéale (τ = 0) avec un plan de symétrie qui contient l'atome de Ni et le ligand axial N_3. Une forte anisotropie magnétique représentée par l'allure des courbes d'aimantation à très faibles températures. Le paramètre D est positif (27 cm^{-1}) indiquant une anisotropie de type planaire.

I. 6. 5. Le complexe pentacoordiné $[Ni(MDABCO)_2Cl_3]ClO_4$

Le complexe $[Ni(MDABCO)_2Cl_3]ClO_4$ est un autre exemple de complexes mononucléaires de Ni(II) de géométrie bipyramide trigonale peu distordue rapporté dans la littérature en 2015 où *MDABCO* est : *1-Methyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octanium iodide* (Fig. I-21).[72]

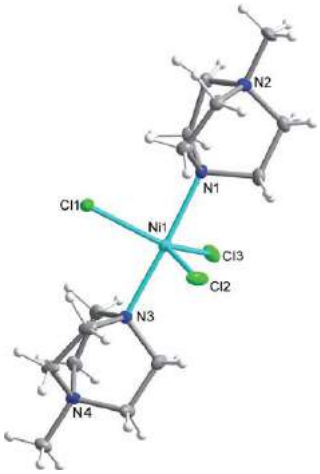


Figure I-21: Structure cristalline du complexe $[Ni(MDABCO)_2Cl_3]ClO_4$

Les observations expérimentales ainsi les études magnétiques réalisées sur ce composé montrent que la suppression des effets Jahn-Teller dans une géométrie bipyramide trigonale (schéma I-5) en chélatant les positions axiales par des ligands rigides et volumineux, conduit à une anisotropie axiale géante (D = - 311 cm^{-1}) qui pourrait

conduire à une nouvelle génération de SMMs avec des températures de blocage assez importants.[72]

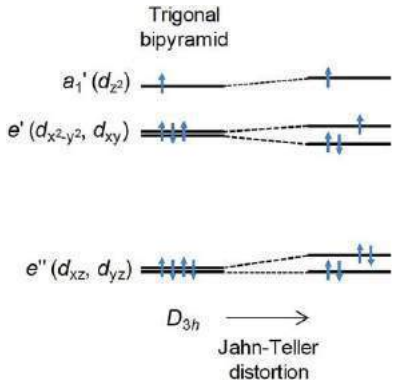


Schéma I-5: La dégénérescence de l'orbital d pour un Ni (II) haut spin dans une géométrie bpt idéale (gauche), ainsi l'effet de la distorsion Jahn Teller sur la levée de la dégénérescence de l'orbital d (droite)

I. 7. Conclusion

Dans les dernières années, une réorientation assez importante dans le domaine de SMMs a eu lieu avec la première découverte des propriétés des SMMs dans les composés mononucléaires de Cobalt(II).

L'objectif des recherches actuelles est d'augmenter la température de blocage et le temps de relaxation d'une part et d'autre part préparer des complexes binucléaires où chaque ion est anisotrope et où les ions sont couplés de manière antiferromagnétique.

C'est dans ce contexte que inscrit mon travail de thèse où nous allons étudier la chimie de coordination et les propriétés magnétiques d'une famille des complexes mono- et bi-nucléaires avec les ions de cobalt(II) et de nickel(II) qui sont fortement anisotropies.

I. 8. Références

[1] A. Werner, "Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen," *Z. Anorg. Chem.*, vol. 3, pp. 267–330, 1893.

[2] P. S. Lakshminarayanan, I. Ravikumar, E. Suresh, and P. Ghosh, "Molecular recognition studies of an octaaminocryptand upon different degree of protonation," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 8, pp. 2842–2852, 2008.

[3] S. Lippard and K. Berg, "Principe de Biochimie Minérale," *Boeck Univ.*, 1997.

[4] J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, and T. Tsukuda, "A New Binding Motif

of Sterically Demanding Thiolates on a Gold Cluster," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 134, pp. 14295–14297, 2012.

[5] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, and G. S. Behrooz, "Prussian Blue Analogues for CO2 and SO2 Capture and Separation Applications," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 11, pp. 4909–4915, 2010.

[6] O. Kahn, "Molecular Magnetism," *VCH, New York*, 1993.

[7] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. J. Nichols, "A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups," *Nature*, vol. 408, pp. 67–69, 2000.

[8] O. Kahn and C. J. Martinez, "Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices," *Science (80-.).*, vol. 279, no. 5347, p. 44, 1998.

[9] M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, and R. E. P. Winpenny, "Linking Rings through Diamines and Clusters: Exploring Synthetic Methods for Making Magnetic Quantum Gates," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 40, pp. 6496–6500, 2005.

[10] F. Chen, J. He, C. Nuckolls, T. Roberts, J. E. Klare, and S. Lindsay, "A Molecular Switch Based on Potential-Induced Changes of Oxidation State," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 503–506, 2005.

[11] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, and G. Christou, "Quantum Phase Interference and Spin-Parity in Mn12 Single-Molecule Magnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 3, p. 4, 2005.

[12] E. del Barco, A. D. KentS, S. Hill, J. M. North, N. S. Dalal, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, N. Chakov, and G. Christou, "Magnetic Quantum Tunneling in the Single-Molecule Magnet Mn12-Acetate," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 140, pp. 119–174, 2005.

[13] D. Gatteschi and R. Sessoli, "Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 3, pp. 268–297, 2003.

[14] W. Wernsdorfer, "Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters," *Adv. Chem. Phys.*, vol. 118, p. 94, 2001.

[15] M. N. Leuenberger and D. Loss, "Quantum computing in molecular magnets," *Nature*, vol. 410, pp. 789–793, 2001.

[16] D. C. Mattis, "The Theory of Magnetism," *Berlin, Springer-Verlag*, vol. I, 1981.

[17] W. Gilbert, *De Magnete (1600)*. 1967.

[18] S. Schaffer, *Hans Christian Ørsted and the Romantic Legacy in Science: Ideas, Disciplines, Practices*, vol. 100. 2009.

[19] B. Bleaney and K. D. Bower, “Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate,” *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 214, no. 1119, pp. 451–465, 1952.

[20] S. J. Bell, K. L. Jennings, E. D. Danielson, E. I. Solomon, and R. L. Musselma, “Single-crystal morphology of the cpper acetate dimers Cu2(CH3COO)4.2H2= and Cu2(CH3COO)4 pz,” *J. Cryst. Growth*, vol. 154, no. 1–2, pp. 108–112, 1995.

[21] J. N. V. Niekerk and F. R. L. Shoening, “A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, Cu2(CH3COO)4.2H2O,” *Acta Cryst.*, vol. 6, pp. 227–232, 1953.

[22] B. Briat, M. F. Russel, J. C. Rivoal, J. P. Chapelle, and O. Kahn, “Exchange interactions in polynuclear complexes,” *Mol. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1357–1389, 1977.

[23] R. L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, and M. Verdaguer, “Magnetochemistry of copper(II): exchange interactions in catenated acetatodiamminebromocopper.,” *Inorg. Chem.*, vol. 25, no. 11, pp. 1786–1789, 1986.

[24] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple: An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful Mathematical Methods, World Scientific*. 2006.

[25] A. P. Guimarães, *From Lodestone to Supermagnets: Understanding Magnetic Phenomena*. (Wiley-VCH 2005), 2006.

[26] L. Néel, *Magnétisme I - Fondements, Matériaux et applications*. 1999.

[27] L. Bogani and W. Wernsdorfer, “Molecular spintronics using single-molecule magnets.,” *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 179–186, 2008.

[28] A. M. Polyakov, *Supermagnets and sigma models*. 2005.

[29] W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus,” *Z. Phys.*, vol. 49, no. 9–10, pp. 619–636, 1928.

[30] J. H. Van Vleck, “The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities,” *Oxford Univ. Press London*, 1932.

[31] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, “Magnetic bistability in a metal-ion cluster,” *Nature*, vol. 365, pp. 141–143, 1993.

[32] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, “Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn12O12(Ch3COO)16(H2O)4].2CH3COOH.4H2O,” *J. Am. Chem. Soc*, vol. 113, no. 15, pp. 5873–5874, 1991.

[33] C. C. Chang, K. W. Sun, S. F. Lee, and L. S. Kan, “Self-assembled molecular magnets on patterned silicon substrates: Bridging bio-molecules with

nanoelectronics," *Biomaterials*, vol. 28, no. 11, pp. 1941–1947, 2007.

[34] M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, and F. Biscarini, "Magnetic information storage on polymers by using patterned single-molecule magnets," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 6, pp. 888–892, 2005.

[35] S. Sanvito, "Molecular spintronics," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 6, p. 3336, 2011.

[36] J.-N. Rebilly, G. Charron, E. Rivière, R. Guillot, A.-L. Barra, M. D. Serrano, J. van Slageren, and T. Mallah, "Large magnetic anisotropy in pentacoordinate Ni(II) complexes.," *Chem. Eur. J.*, vol. 14, pp. 1169–1177, 2008.

[37] J. Rinehart and J. Long, "Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets," *Chem. Sci.*, vol. 2, p. 2078, 2011.

[38] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, and J. Tang, "Relaxation dynamics of dysprosium(iii) single molecule magnets," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 39, p. 9953, 2011.

[39] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, "Molecular Nanomagnets," *Oxford Univeristy Press*, 2011.

[40] F. Neese and D. A. Pantazisa, "What is not required to make a single molecule magnet," *Faraday Discuss.*, vol. 148, pp. 229–238, 2011.

[41] A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, W. Wernsdorfer, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J.-P. Bourgoin, and T. Mallah, "Magnetic Bistability of Individual Single-Molecule Magnets Grafted on Single-Wall Carbon Nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 27, pp. 4949–4952, 2009.

[42] J. H. Van Vleck, "Quantum mechanics: the key to understanding magnetism.," *Physics (College. Park. Md).*, pp. 354–368, 1977.

[43] H. A. Jahn and E. Teller, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Sci.*, vol. 161, no. 905, pp. 220–235, 1937.

[44] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, F. Neese, and J. Kortus, "How to build molecules with large magnetic anisotropy," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 16, pp. 4078–4087, 2009.

[45] L. Sorace, C. Benellib, and D. Gatteschi, "Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new fiel," *Chem. Soc. Rev* ., vol. 40, pp. 3092–3104, 2011.

[46] J. . Villain, F. . Hartman-Boutron, R. . Sessoli, and A. Rettori, "Magnetic Relaxation in Big Magnetic Molecules," *Europhys. Lett.*, vol. 27, pp. 159–164, 1994.

[47] D. Ghatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, "Molecular Nanomagnets," *Oxford*

Univeristy Press. New York, 2006.

[48] M. Ferbinteanu, H. Miyasak, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, and R. Clerac, "Single-Chain Magnet (NEt4)[Mn2(5-MeOsalen)2Fe(CN)6] Made of MnIII-FeIII-MnIII Trinuclear Single-Molecule Magnet with an ST) 9/2 Spin Ground State," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 127, pp. 3090–3099, 2005.

[49] T. Lis, "Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate," *Acta Cryst.*, vol. B36, pp. 2042–2046, 1980.

[50] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, and R. Sessoli, "Single-Molecule Magnets," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 11, pp. 66–71, 2000.

[51] J. Linares, E. Codjovi, and Y. Garcia, "Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection," *Sensors*, vol. 12, no. 4, pp. 4479–4492, 2012.

[52] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. Abboud, and G. Christou, "Giant single-molecule magnets: a [Mn84] torus and its supramolecular nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 16, pp. 21117–21, 2004.

[53] O. Waldmann, "A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 24, pp. 10035–10037, 2007.

[54] Y. Q. Zhang and C. L. Luo, "Theoretical study of magnetostructural correlations in a family of triangular manganese(iii) complexes," *Dalt. Trans.*, no. 29, p. 5627, 2009.

[55] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, and F. Pieralli, "Synthesis, Structures, and Magnetic-Properties of Fe-2, Fe-17, and Fe-19 Oxo-Bridged Iron Clusters - the Stabilization of High Ground-State Spins by Cluster Aggregates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 9, pp. 2491–2502, 1995.

[56] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, and S. L. Heath, "Towards nanostructured arrays of single molecule magnets: new Fe19 oxyhydroxide clusters displaying high ground state spins and hysteresis †," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 12, pp. 1835–1840, 2000.

[57] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, and L. Sorace, "Single-molecule magnet behavior of a tetranuclear iron(III) complex. The origin of slow magnetic relaxation in iron(III) clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 22, pp. 5302–5310, 1999.

[58] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, and R. E. P. Winpenny, "The synthesis, structure and magnetic properties of a cyclic dodecanuclear nickel complex," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 2363–2364, 1994.

[59] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac, and D. Weller, "Stable ultrahigh-density magneto-optical recordings using introduced linear defects,"

Nature, vol. 410, pp. 444–446, 2001.

[60] E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, and G. Christou, "Cobalt single-molecule magnet," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 7382, 2002.

[61] A.-L. Barra, L.-C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, and R. Ressoli, "High-Frequency EPR Spectroscopy of Large Metal Ion Clusters: From Zero Field Splitting to Quantum Tunneling of the Magnetization," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 460–466, 1998.

[62] J. Caballero-Jiménez, F. Habib, D. Ramírez-Rosales, R. Grande-Aztatzi, G. Merino, I. Korobkov, M. K. Singh, G. Rajaraman, Y. Reyes-Ortegaa, and M. Murugesu, "Inducing Magmetic communication in caged dinuclear Co(II)systems," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 8649–8659, 2015.

[63] J. M. Zadrozny and J. R. Long, "Slow magnetic relaxation at zero field in the tetrahedral complex [Co(SPh) 4] 2-," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 51, pp. 20732–20734, 2011.

[64] J. M. Zadrozny, J. Liu, N. a. Piro, C. J. Chang, S. Hill, and J. R. Long, "Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(II) complex with easy-plane anisotropy," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 33, p. 3927, 2012.

[65] J. M. Zadrozny, J. Telser, and J. R. Long, "Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt (II) complexes," *Polyhedron*, vol. 64, pp. 209–217, 2013.

[66] W. Huang, T. Liu, D. Wu, J. Cheng, Z. W. Ouyang, and C. Duan, "Field-induced slow relaxation of magnetization in a tetrahedral Co(II) complex with easy plane anisotropy.," *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 43, pp. 15326–15331, 2013.

[67] T. Jurca, I. Korobkov, G. P. A. Yap, S. I. Gorelsky, and D. S. Richeson, "Harnessing low-valent metal centers through non-bonding orbital interactions," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 22, pp. 10635–10641, 2010.

[68] T. Jurca, A. Farghal, P. H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, and D. S. Richeson, "Single-molecule magnet behavior with a single metal center enhanced through peripheral ligand modifications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 40, pp. 15814–15817, 2011.

[69] Y. Y. Zhu, C. Cui, Y. Q. Zhang, J. H. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S. D. Jiang, B. W. Wang, Z. M. Wang, and S. Gao, "Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(ii) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier," *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1802, 2013.

[70] L. Chen, J. Wang, J. M. Wei, W. Wernsdorfer, X. T. Chen, Y. Q. Zhang, Y. Song, and Z. L. Xue, "Slow magnetic relaxation in a mononuclear eight-coordinate Cobalt(II) complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 35, pp. 12213–12216, 2014.

[71] M. J. D'aniello, M. T. Mocella, F. Wagner, E. K. Barefield, and I. C. Paul,

"Structure of a Square Pyrimidal Pentacoordinate Complex of Ni(N-tetramethylcyclam)2+. A Kinetically Determined Ligand Stereochemistry," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 97, pp. 1973–1975, 1975.

[72] K. E. R. Marriott, L. Bhaskaran, C. Wilson, M. Medarde, S. T. Ochsenbein, S. Hill, and M. Murrie, "Pushing the limits of magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni(II)," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 6823–6828, 2015.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTES MAGNÉTIQUES DE COMPLEXES MONONUCLÉAIRES DE COBALT(II) PENTACOORDINÉS

II. 1. Généralités

Depuis la découverte des SMMs,[1] beaucoup d'effort ont été déployé pour préparer des complexes à haut spin avec forte anisotropie uniaxiale conduisant à la présence d'une barrière pour la réorientation de l'aimantation [2]. Le nombre de véritables SMMs est faible à cause de l'effet tunnel qui mélange les fonctions d'onde des deux sous-niveaux Ms détruisant la bistabilité magnétique en champ nul. Même quand toutes les conditions pour obtenir des véritables SMMs sont réunies, la plupart des molécules montrent une faible stabilité chimique en solution ou pendant le processus d'évaporation pour les assembler sur les surfaces. Cette fragilité peut être due à la nature polynucléaire des complexes ou tout simplement à des changements structuraux détruisant leur anisotropie quand ils sont en contact avec une surface et non plus au sein du cristal. Néanmoins, pendant les dernières années, certaines équipes parmi elle notre équipe LCI, ont montré que certains molécules gardent leur stabilité magnétique à l'état isolé.[3], [4]

II. 1. 1. Les composés mononucléaires $Co(Me_6tren)X]ClO_4$

Durant sa thèse, Georges Zakhia s'est penché avec Luke Batchelor, un post-doc au sein de notre équipe, sur un cas idéal des complexes mononucléaires qui se comportent comme des molécules-aimants avec une boucle d'hystérèse ouverte en champ nul.[5] Il s'agit des complexes de formule générale $[Co(Me_6\text{-tren})X]ClO_4$ (X= Br, Cl),[6] formés par la coordination du ligand tétradente Tris [2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me_6tren) qui devrait conduire à une symétrie C_{3v}.[7], [6]

L'étude structurale de ces deux complexes montre une sphère de coordination du cobalt pentacoordonée, avec une géométrie bipyramide trigonale (bpt) idéale. La symétrie de la molécule est C_{3v}, l'axe C_3 étant celui de la liaison N_1CoX (Fig. II-1).

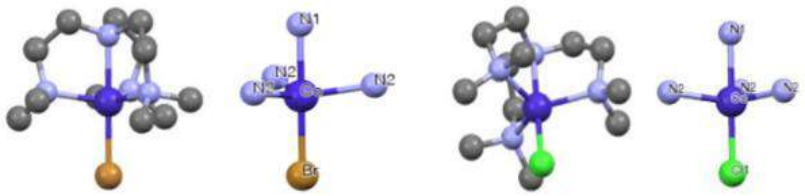


Figure II-1: Les complexes [Co(Me$_6$-tren)Br]ClO$_4$ (à gauche) et Complexe [Co(Me$_6$-tren)Cl]ClO$_4$ (à droite)

L'étude de leurs propriétés magnétiques montrent une levée de dégénérescence en champ nul au sein de l'état S = 3/2, et une anisotropie uniaxiale (D ≈ -8 cm^{-1}) avec un axe de facile aimantation le long de l'axe C_3.

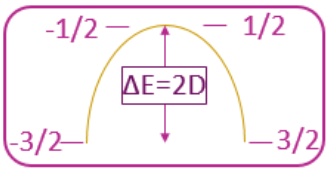


Schéma II-1: Vue schématique de la levée de dégénérescence avec la barrière d'anisotropie dans le cas d'un spin S = 3/2 avec un D négatif

Les mesures de susceptibilité alternative en fonction de la fréquence et de la température montrent une relaxation thermiquement activé avec τ_0= 2.8x10^{-8} s et U_{eff}= 15.3cm^{-1} (schéma II-1). La valeur théorique de la barrière obtenue expérimentalement est très proche de celle prévue à partir de la valeur 2|D| (16 cm^{-1}) montrant que la relaxation par effet tunnel est presque absente dans ce type de composés.[5] Cela a été attribué à l'absence du terme rhombique de l'anisotropie. Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus pour le composé dilué dans une matrice diamagnétique de Zn(II), qui permet d'annuler les interactions antiferromagnétiques intermoléculaires.

II. 1. 2. Choix du ligand

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il n'est pas aisé de préparer des complexes mononucléaires de Co(II) avec une anisotropie axiale appréciable et une anisotropie rhombique nulle qui sont les conditions nécessaires du blocage de l'aimantation et de l'absence de l'effet tunnel. L'exemple du complexe [Co(Me$_6$tren)Cl]$^{2+}$ est unique à notre connaissance. Cette molécule se comporte donc comme un bit quantique à basse température. Néanmoins, pour réaliser des portes logiques quantiques, il est nécessaire de faire communiquer deux bits quantiques. Un moyen pour ce faire est de réaliser des

complexes binucléaires formés par deux SMMs couplés électroniquement. De plus, il est important que les complexes binucléaires soient stables en solution pour pouvoir, éventuellement, les organiser sur une surface pour réaliser des études sur des molécules individuelles. Pour réaliser la synthèse de complexes binucléaires, nous avons choisi un type de ligand capable d'accueillir deux centres métalliques qui peuvent être pontés par un ligand qui assure le couplage électronique. Les ligands macrocycliques de type « *Polyaza cryptands* » nous ont semblé être un bon choix.[8] Bien que ces macrocycles soient connus et étudiés depuis longtemps,[9] peu de complexes de métaux de transition ont été rapportés à ce jour.[10] [11] Chaque cavité du ligand présente une géométrie très similaire à celle du *Me_6tren ;* ils nous permettent d'obtenir des complexes stables pentacoordonés avec les propriétés magnétiques locales des meilleurs complexes de Co(II) mononucléaires, mais sous forme de complexes binucléaires.

II. 2. Synthèse des ligands

Nous avons utilisé deux ligands similaires qu'on appellera par la suite *para*-Bistren (L^1) et *méta*-Bistren (L^2). La synthèse du ligand tris-*para* xylylBistren (*para*-Bistren : L^1) a été rapportée par *Chen et al.* en 1991 [12] avec un rendement autour de 35%. Une amélioration du rendement jusqu'à 90% a été réalisée par *Ghosh et al.* en 2008.[13]

Le ligand est obtenu en deux étapes : la première étape consiste à synthétiser la base de Schiff par condensation du téréphthaldéhyde avec le tris(2-aminomethyl)amine (*tren*) dans du méthanol sous agitation pendant 24 h. Et la deuxième étape consiste à réduire la base de Schiff par l'agent réducteur $NaBH_4$ (Fig. II-2).

Le ligand tris-*méta* xylylBistren (*méta*-Bistren : L^2) est synthétisé de manière similaire [14] avec un très bon rendement de 85% [15] (Fig. II-2).

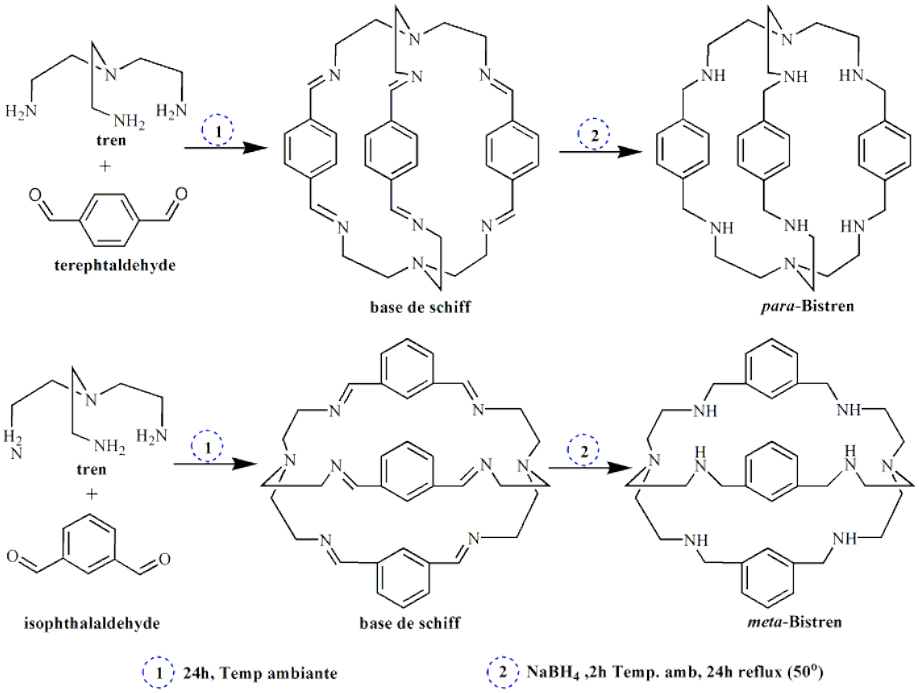


Figure II-2: Synthèse des ligands para- et méta- Bistren

II. 3. Synthèse des composés Mononucléaires

Avant de décrire la synthèse et les caractérisations cristallographiques par diffraction des Rayons X sur monocristal des complexes, il est important de définir la géométrie attendue des ions métalliques dans le site de coordination des ligands L^1 et L^2. Comme le montre la Figure II-2, les sites de coordination comptent 4 atomes d'azote comme pour le Me_6tren. L'inclusion d'un centre métallique devrait conduire donc à une géométrie proche de la bipyramide trigonale si on suppose qu'un cinquième ligand puisse coordonner en position axiale en trans de l'amine tertiaire. Néanmoins la géométrie peut être distordue et il est important de définir cette distorsion. Pour les complexes pentacoordonnés qui peuvent avoir une géométrie intermédiaire entre la pyramide à base carrée (pbc) et la bipyramide trigonale (bpt), il est possible de définir un paramètre $\tau = (\beta-\alpha)/60$ où β et α sont définis ci-dessous (Fig. II-3).[16] Quand $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), la géométrie est exactement pbc et quand $\tau = 1$($\beta = 180°$ et $\alpha = 120°$), la géométrie est exactement bpt.

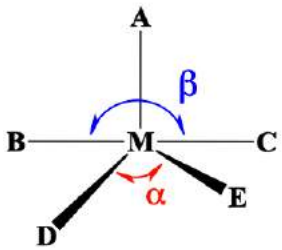


Figure II-3: Représentation du complexe pentacoordinée: Si β=α=180˚, la géométrie est pyramide à base carrée (pbc), et si β=180˚ et α=120˚, la géométrie est bipyramide trigonale

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, la structure cristalline et les propriétés magnétiques de trois composés mononucléaires de Co(II) de formule générale $[Co(N_3)(3H)$*para*-Bistren$](X)_4$ où X désigne le contre anion du complexe. Nous étudierons l'influence du contre-anion sur l'arrangement des molécules dans le cristal et surtout sur la géométrie locale autour de l'ion Co(II). On verra que des différences dans la géométrie locale induisent des différences dans l'anisotropie magnétique des complexes.

II. 3. 1. Le composé $[Co(N_3)(3H)L^1](NO_3)_4$

II. 3. 1. i Méthode générale de synthèse

La synthèse de complexes mononucléaires en utilisant le ligand cryptand L^1 n'est pas directe à cause de la présence de deux sites de coordination apparemment identique. En principe, l'ajout d'un équivalent molaire d'une solution d'un sel d'un métal de transition ($Co(H_2O)_6^{2+}$) à un équivalent molaire d'une solution du ligand devrait conduire à mélange de complexes binucléaire et mononucléaire en solution. Cet essai a été réalisé en présence de différents ligands pontant, et c'est effectivement un mélange qui est obtenu. Néanmoins, nous avons supposé que si deux ions métalliques différents sont ajoutés, la coordination d'un des ions métalliques modifierait la nature chimique du deuxième site de coordination et permettrait de préparer un complexe hétérobinucléaire. En fait un tel complexe a été rapporté dans littérature avec le Cu(II) et le Zn(II) en utilisant l'imidazolate comme ligand pontant.[17] Pour essayer de réaliser un complexe hétérobinucléaire, nous avons choisi le couple Co(II) et Fe(III) à cause de leur réactivité différente vis à vis des amines du ligand. Cette synthèse a conduit en présence du ligand pontant N_3^- à deux composés différents : le composé binucléaire de formule $[Co(N_3)Fe$ *para*-Bistren$](NO_3)_3$ attendu et un autre

complexe mononucléaire de formule [Co(N_3)(3H)*para*-Bistren](NO_3)$_4$ qui s'est avéré être le complexe majoritaire. La synthèse a été réalisée de la manière suivante : un mélange de deux équivalents molaires de nitrate de cobalt(II) hexahydratés et de fer(III) nonahydratés (1:1) dans un mélange méthanol-acétonitrile (1:1) avec quinze équivalents d'orthoformiate de méthyle pour éliminer les molécules d'eau, est versé sur la solution d'un équivalent du ligand *para*-Bistren. Ensuite un équivalent d'azoture de sodium est ajouté au milieu réactionnel. La solution est filtrée pour éliminer un précipité de couleur rouille. Le filtrat est partagé en deux parties. Des cristaux verts sont formés en diffusant l'éther diéthylique dans la solution. Cette expérience a été reproduite plusieurs fois et a toujours conduit aux mêmes cristaux verts obtenus en grande quantité avec un rendement variant entre 70 et 80 %. Ces cristaux correspondent au complexe mononucléaire [Co(N_3)(3H)*para*-Bistren](NO_3)$_4$ (Figure II-4) (Partie II.3.1.ii)

Par contre une diffusion de l'acétate d'éthyle dans la deuxième partie de la solution conduit à la formation de seulement quelques cristaux. L'analyse structurale montre qu'il s'agit du complexe hétérobinucléaire de formule [Co(μ-N_3)Fe *para*-Bistren](NO_3)$_3$.

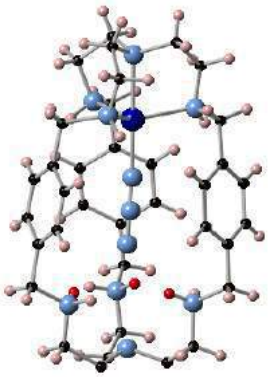


Figure II-4: Vue de la structure du composé [Co(N_3)(3H)para-Bistren]$^{4+}$ où les protons H^+ liés aux amines secondaires ont été colorés en rouge

L'analyse du précipité de couleur rouille montre qu'il s'agit d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de fer. La présence de ce composé montre que les ions fer(III) ont réagi avec l'eau présente en solution (malgré la présence de l'orthoformiate de méthyl) et des protons ont été produit en solution qui ont servi à protoner un des sites de coordination du ligand. Il est remarquable de constater qu'un seul site de coordination du ligand a été protoné,

tandis que l'autre site a réagi avec les ions Co(II). Il est important de noter que le complexe binucléaire (CoFe) a été obtenu en très petite quantité et l'expérience a été très difficilement reproduite. Néanmoins, l'obtention, par hasard, du complexe mononucléaire nous a incité à développer une synthèse pour le préparer de manière contrôlée.

Le ligand *para*-Bistren est protoné par trois équivalents d'acide nitrique dans un mélange méthanol-acétonitrile. Ensuite un équivalent de nitrate de cobalt(II) hexahydraté est ajouté à la solution du ligand protoné. Enfin, un équivalent d'azoture de sodium est additionné au milieu et on obtient une solution qui devrait contenir l'entité cationique $[Co(N_3)$*para*-Bistren$(3H)]^{4+}$.
L'addition d'éther diéthylique sur une partie de la solution permet d'obtenir un précipité. L'autre partie de la solution est laissée pour évaporation et des cristaux verts sont obtenus. Le détail des synthèses sont donnés dans la partie annexe A.I.

La protonation du ligand en présence de fer(III) a lieu car le fer (III) est un acide de Lewis parmi les plus forts.[18] Le méthanol est un solvant amphiprotique qui en présence du fer(III) libère des protons en solution et conduit à la formation d'ammoniums,[19] en solution et par conséquent des oxyhydroxydes de fer(III).[20]

Le comportement thermique de Fe(III) en solution aqueuse diluée est très complexe. En effet plusieurs paramètres (pH, la concentration initiale, la température, la durée de vieillissement de la solution) influent sur la nature des espèces présentes (des variétés oxyhydroxydes) et sur la nature des réactions mises en jeu, rendant ainsi la caractérisation de ce type de solution très difficile [20].

II. 3. 1. ii Synthèse et description de la structure cristalline

Le cristaux du composé $[CoN_3(3H)$para-Bistren$](NO_3)_4$ **1** obtenu soit par la première voie (nitrate de fer (III)), soit par la deuxième voie (acide nitrique), possèdent les mêmes paramètres de la maille.
La structure cristallographique du composé **1** est présentée ci-dessous (Fig. II-5). Les données de la structure ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblées dans le tableau 2 (annexe III).

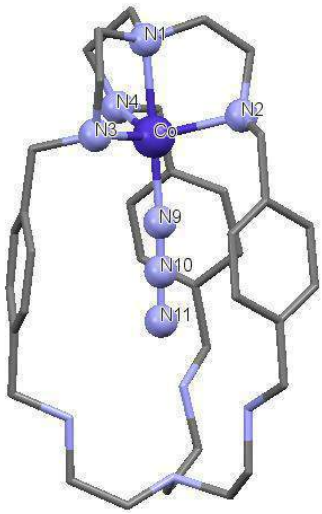


Figure II-5: structure cristalline du composé [CoN_3(3H)para-Bistren](NO_3)$_4$ ***1***

Le complexe cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue puis affinée dans le groupe d'espace $P2_1/n$.

La sphère de coordination du cobalt est pentacoordonée de géométrie bipyramide trigonale bpt légèrement distordue, avec une symétrie proche de C_{3v}. Les trois positions du plan équatorial sont occupées par les amines secondaires N2, N3 et N4 du ligand *para*-Bistren (nommés après $N_{éq}$) et les positions axiales par l'amine tertiaire N1 du ligand et l'anion azoture N_3^- (N9) (Fig. II-5). Les trois atomes d'azote du deuxième site de coordination du ligand (N6, N7 et N8) sont protonés. La charge globale du complexe est 4+, la neutralité est apportée par quatre anions nitrate.

L'axe principal du pseudo-bpt C_3 est celui de la liaison N1CoN9. L'angle N1CoN9 et égale à 177.5° très proche de 180°. L'ion Co(II) se trouve à 0.271 Å du plan équatorial N2N3N4 avec un angle $N_{éq}$-Co-N9 de 100.5°. Les angles $N_{éq}$-Co-$N_{éq}$ ne sont pas égaux, deux sont proches et le troisième est différent (Tableau II-1).

La liaison Co-N1 (amine tertiaire du ligand) est plus longue que Co-N9 (N_3) et sont égales à 2.27 Å et 2.0 Å respectivement. Les longueurs de liaisons entre Co et les atomes d'azote équatoriaux sont de 2.13, 2.09, et 2.14 Å pour Co-N2, Co-N3, et Co-N4 respectivement. Les valeurs des distances et des angles sont données dans les deux tableaux II-1 et 2.

Des liaisons hydrogènes peuvent existent entre les ions ammoniums secondaires du complexe et les ions nitrate (2.9 Å).

		Longueurs des liaisons
Co-N1 axial		2.272 (6)
Co-Néq	Co-N2	2.131 (6)
	Co-N3	2.094 (9)
	Co-N4	2.147 (7)
Co-N9 (N_3)		2.001 (5)

Tableau II-1: Les valeurs de longueurs des liaisons du Cobalt (II)

		Les angles (°)
N1-Co-Néq	N1-Co-N2	79.8 (2)
	N1-Co-N3	78.3 (3)
	N1-Co-N4	78.8 (3)
N1-Co-N9 (N_3)		177.5 (3)
Néq-Co-Néq	N2-Co-N3	117.4 (3)
	N3-Co-N4	113.6 (4)
	N2-Co-N4	118.4 (4)
Néq-Co-N9 (N_3)	N2-Co-N9	100.5 (2)
	N3-Co-N9	99.3 (3)
	N4-Co-N9	103.1 (3)

Tableau II-2: Les valeurs des angles autour de l'environnement du Co(II)

II. 3. 1. iii Etude des propriétés magnétiques

a. Mesures en champ statique

Le comportement magnétique du composé $[Co(N_3)(3H)L^1](NO_3)_4$ **1** est représenté sur la Figure II-6 sous la forme d'une variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ ($cm^3\ mol^{-1}\ K$).

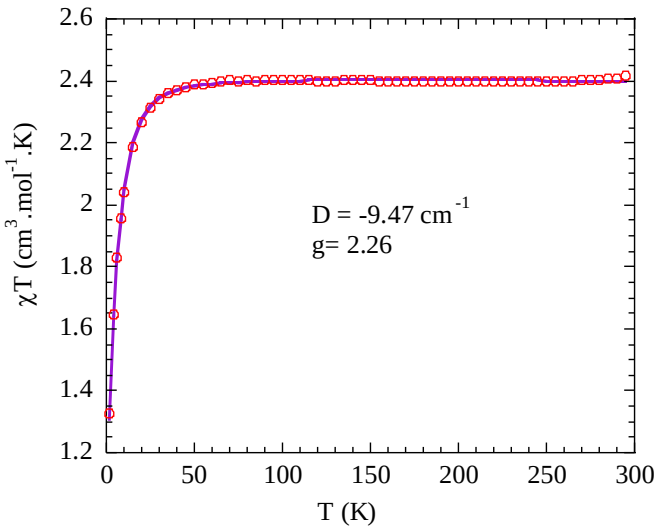


Figure II-6: Représentation des courbes de susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K obtenues expérimentalement (en pointillé) et par le calcul (traits pleins) de $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$

A 300 K, la valeur du produit $\chi_M T$ est de 2.4 $cm^3\ mol^{-1}$ K en accord avec la valeur attendue pour un complexe de Co(II) possédant une valeur de g de 2.26, supposant une loi de Curie ($\chi_M T = Ng^2\beta^2\ S(S+1)/3k = C$) dans ce domaine de température. $\chi_M T$ diminue faiblement entre 100 et 50 K, et puis plus rapidement jusqu'à atteindre 1.33 $cm^3\ mol^{-1}$ K à 2 K. On peut remarquer que cette valeur du produit $\chi_M T$ et l'allure de la courbe sont tout à fait cohérentes avec les données connues dans la littérature des complexes mononucléaires du Co (II) haut spin (S = 3/2) possédant un état électronique fondamental non dégénéré du point de vue orbital ($^4A_2$).[21] C'est en effet le cas pour un complexe de Co(II) possédant une symétrie proche de C_{3V}. La forte diminution de $\chi_M T$ à basse température est, en général due, ou bien à des interactions intermoléculaires antiferromagnétiques ou à la présence d'une levée de dégénérescence en champ nul résultant d'une anisotropie magnétique au sein du composé. Dans le cas présent, la structure cristalline ne montre pas d'interactions intermoléculaires qui justifient de fortes interactions antiferromagnétiques. Nous supposerons donc que la diminution du produit $\chi_M T$ à basse température est due à une anisotropie magnétique du complexe.[22] De plus la présence d'interactions antiferromagnétiques non négligeable à 2 K conduirait à une valeur plus faible du produit $\chi_M T$.

Le meilleur ajustement des données expérimentales $\chi_M T = f(T)$ utilisant l'Hamiltonien suivant :

$H = g\,\beta\,H.S + D\,[(S_Z^2 - S(S+1)/3])$ où H est le champ magnétique, S l'opérateur de spin, D le paramètre d'anisotropie axiale, S_z la composante z de l'opérateur de spin et S la valeur du spin, conduit aux valeurs suivantes D = -9.5 cm^{-1} et g = 2.26 avec un facteur d'accord R = 5.85×10^{-6}.

Le signe négatif de D montre que l'anisotropie magnétique du complexe est axiale avec un axe facile de l'aimantation (D < 0, type Ising). C'est ce qui est attendu pour une telle géométrie bpt et une symétrie proche de C_{3v} comme dans le cas des complexes $[Co(Me_6tren)X]^+$.[23] Pour avoir une meilleure évaluation du paramètre D, nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique à basse température (T = 2, 4 et 6 K).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la figure II-7 (courbes $M = f(\mu_0 H)$ et $M = f(\mu_0 H/T)$).

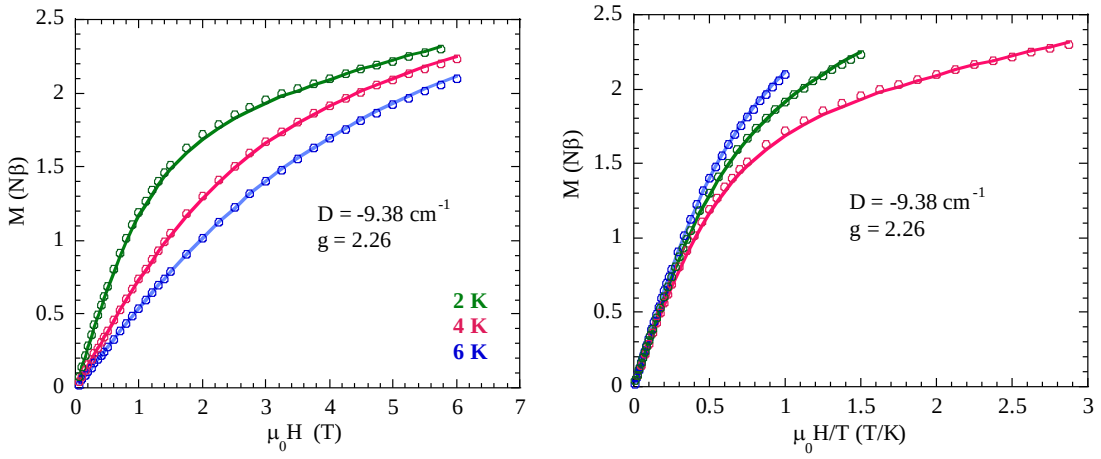


Figure II-7: Évolution de l'aimantation $M=f(\mu_0 H)$ et $M=(\mu_0 H/T)$ à des différents faibles températures 2, 4 et 6 K du complexe $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$

Les courbes d'aimantation $M = f(\mu_0 H/T)$ ne sont pas superposables, ce qui indique la présence d'une anisotropie magnétique. L'ajustement des données a été effectué simultanément pour les trois températures. Le meilleur ajustement aboutit aux valeurs suivants D = - 9.38 cm^{-1} et g = 2.26 avec un bon facteur d'accord R = 8.67×10^{-5}.

Des essais de calculs de l'aimantation avec des valeurs positives pour le paramètre D ne conduisent pas à un bon accord avec les données expérimentales.

Il est important de noter que les mesures ont été réalisées plusieurs fois sur différentes échantillons du complexe de différentes préparations, et les résultats étaient (aux incertitudes expérimentales près) les mêmes pour toutes les expériences, sachant que les mesures ont toujours été réalisées sur les cristaux broyés et conditionnés sous forme de pastille pour éviter toutes orientations des cristallites avec le champ magnétique.

b. Mesures dynamiques

Concernant l'aspect dynamique des propriétés magnétiques du complexe de Co(II), comme c'est connu dans la littérature, l'observation d'une dépendance en fréquence de la composante hors phase (ou retardée) de la susceptibilité magnétique en champ alternatif ac (et champ statique nul) entre 1.8 K et 7 K (Partie I.3.4.) est caractéristique de la relaxation lente du moment magnétique du système dans cette même gamme de température. La lenteur de cette relaxation pourrait conduire à un cycle d'hystérèse magnétique et donc à un effet mémoire à très basse température.[24]

Les mesures de la susceptibilité alternative ac ont été réalisées sur des échantillons en poudre polycristalline dans l'eicosane de 1.8 à 5 K en présence d'un champ magnétique oscillant de 3 Oe avec des fréquences allant de 1 à 1400 Hz. Deux modes de mesures sont effectués et se complètent, à fréquence fixe et température variable ou à fréquence variable et température fixe.

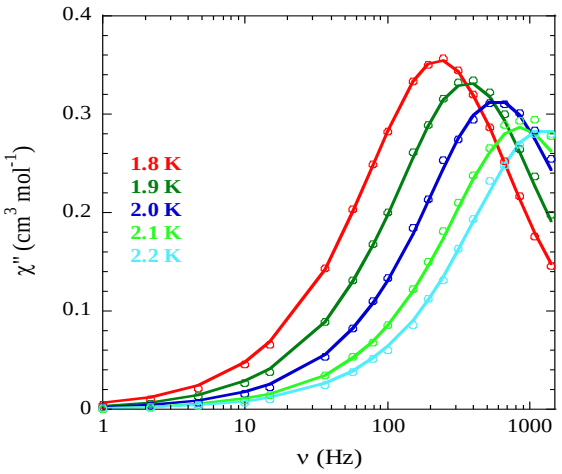


*Figure II-8: Dépendance en fréquence du signal hors phase (χ'') de la susceptibilité ac en présence d'un champ statique 500 Oe pour le composé $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ **1***

La relaxation reste relativement rapide au-dessus de 1.8 K, puisqu'à 1.8 K le maximum de la courbe χ'' en fonction de la fréquence est de 246 Hz, ainsi que les courbes χ'' = f(T) (Fig. II-8) montrent que la température de blocage est 2.2 K à une fréquence de 1400 Hz.

L'analyse des courbes χ'' = f(T) permet de tracer la courbe ln(τ) = f(1/T) où τ est le temps de relaxation donnée par (1/2πf), et T est la température du maximum de la courbe χ'' = f(T) à une fréquence donnée. On trouve une dépendance linéaire de ln(1/2πν) en fonction de 1/T (Fig. II-9) en accord avec une loi de type Arrhenius indiquant une activation thermique du processus du relaxation.

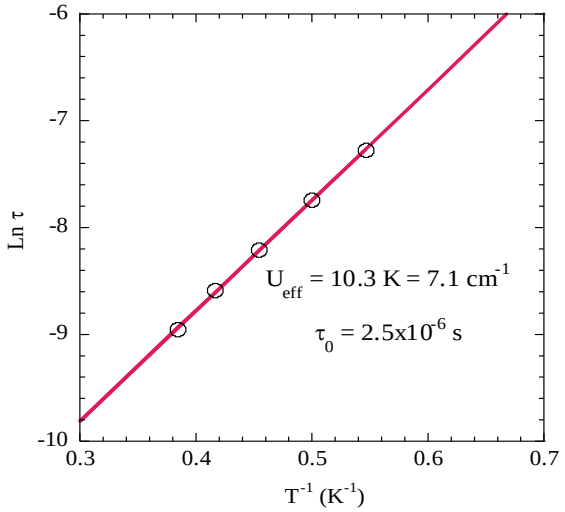


*Figure II-9:ln (τ) = f (1/T) pour la relaxation d'aimantation du composé $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (**1**)*

Pour un mécanisme activé thermiquement, $\tau = 1/2\pi\nu = \tau_0 (-U_{eff}/kT)$ où τ_0 est le temps de relaxation à température infinie et U_{eff} est la barrière effective de relaxation thermique. L'ajustement de la courbe $\ln(\tau) = f(1/T_B)$ conduit à $U_{eff} = 7.1$ cm^{-1} et $\tau_0 = 2.5\times10^{-6}$ s. La valeur théorique maximale de l'énergie d'activation U_{eff} devrait être égale à 2|D| qui correspond à la différence d'énergie entre les sous-niveaux ±3/2 et ±1/2 (Fig. II-10). La valeur expérimentale obtenue (7.1 cm^{-1}) est plus faible que 2|D| (19 cm^{-1}), ce qui montre que la relaxation ne correspond pas à un phénomène purement activé thermiquement ; il y a d'autres voies de relaxation qui contribuent à diminuer la barrière.

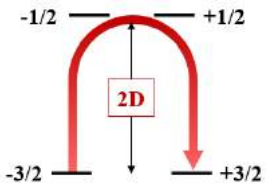


Figure II-10: Spectre d'énergie des sous-niveaux M_S pour le Co(II) dans le cas où D est négatif

II. 3. 2. Le composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$

II. 3. 2. i Synthèse et description de la structure cristalline

Le complexe $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ a été synthétisé sjkuivant le protocole proposé et décrit dans la partie précédente (II. 3. 1. ii) mais dans l'acétonitrile. La voie de synthèse se fait de la manière suivante : une solution d'un équivalent de chlorure de cobalt(II) est ajoutée à une solution du ligand *para*-Bistren protoné par trois équivalents d'acide chlorhydrique dissous dans l'acétonitrile. Après une agitation d'une demi-heure, un équivalent d'azoture de sodium est versé au milieu. Le complexe précipite sous forme de poudre verte, il est lavé avec de l'acétonitrile, et puis filtré. Des cristaux verts apparaissent au bout de deux jours par une diffusion de l'acétate d'éthyle dans une solution méthanolique de la poudre formée avec un rendement variant entre 55 et 60%.

Le spectre dans le domaine de l'infra-rouge (IR) permet de montrer la présence de l'anion azoture au sein du complexe grâce aux vibrations dans la région 2000 – 2250 cm^{-1}. Il est aussi possible, en principe, de différencier entre les ligands N_3^- non coordonnés à un métal, terminaux et pontant. Le spectre IR de la poudre obtenue après synthèse montre la présence

de la bande à 2104 cm^{-1} correspondant au ligand N_3^- terminal. Ainsi que celui des cristaux obtenus après recristallisation montre toujours la présence de la même bande à 2104 cm^{-1}. Donc en consultant l'IR, on remarque que les deux spectres de deux composés avec le nitrate et le chlorure sont parfaitement similaires sauf la bande large de nitrate qui apparaît (Fig. II. 11).

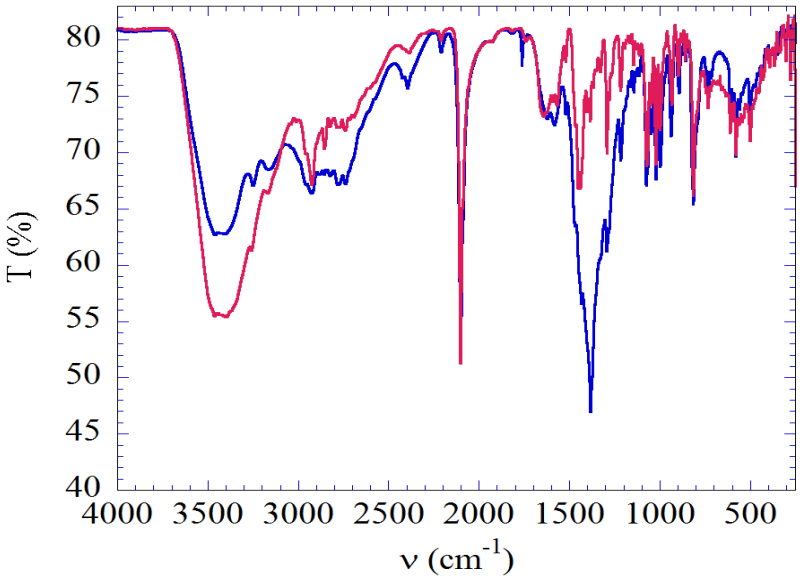


Figure II-11: Spectre IR comparatif des composés $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ (en rose) et $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (en bleu)

L'analyse cristallographique de cristaux obtenus à partir de deux expériences différentes en utilisant les mêmes conditions de synthèse montre deux structures très similaires mais légèrement différentes. La structure moléculaire des deux composés est bien celle du composé mononucléaire attendu avec les ions Cl^- comme contre anions. La différence concerne la géométrie autour de l'ion Co(II). Dans un cas, nous obtenons une géométrie parfaitement symétrique avec les mêmes valeurs des angles $N_{éq}CoN_{éq}$, les mêmes distances Co-$N_{éq}$, et un angle NCoN axial égale à 180 ; la symétrie autour du Co(II) est donc exactement C_{3v}. Pour l'autre préparation, on obtient une géométrie autour du Co(II) légèrement distordue avec les angles $N_{éq}CoN_{éq}$ et les distances Co-$N_{éq}$ qui ne sont pas toutes égales. La différence entre les structures des deux composés est la présence de trois molécules de solvant supplémentaires aux deux molécules d'eau de solvatation dans le composé non-symétrique, qui probablement déforme la sphère de coordination de l'ion

Co(II). Nous avons donc réalisé la préparation de ce composé plusieurs fois en utilisant rigoureusement les mêmes conditions de synthèse. Nous avons obtenu, pour les six préparations, des cristaux qui correspondent à la structure moléculaire symétrique où la symétrie autour de Co est C_{3v}. Nous allons donc par la suite focaliser sur cette forme puisqu'il n'était pas possible d'obtenir une deuxième fois la forme non symétrique.

Il est important, néanmoins, de remarquer qu'un petit changement dans la structure cristalline (présence de molécules de solvant) peut influencer la structure locale autour du Co(II) et dans ce cas précis, abaisser sa symétrie. Cela pourrait avoir une influence sur les propriétés magnétiques. Puisque nous n'avons pu obtenir suffisamment de cristaux du composé on symétrique, il ne sera pas possible de comparer les propriétés des deux formes, malheureusement. Mais cette comparaison pourrait être réalisée avec le complexe possédant des ions NO_3^- comme contre-anions où la symétrie du Co(II) est distordue.

La résolution de la structure cristallographique du composé $[CoN_3(3H)para\text{-}Bistren](Cl)_4$ a été réalisée. Le complexe cristallise dans un système cubique, groupe d'espace $P2_13$.

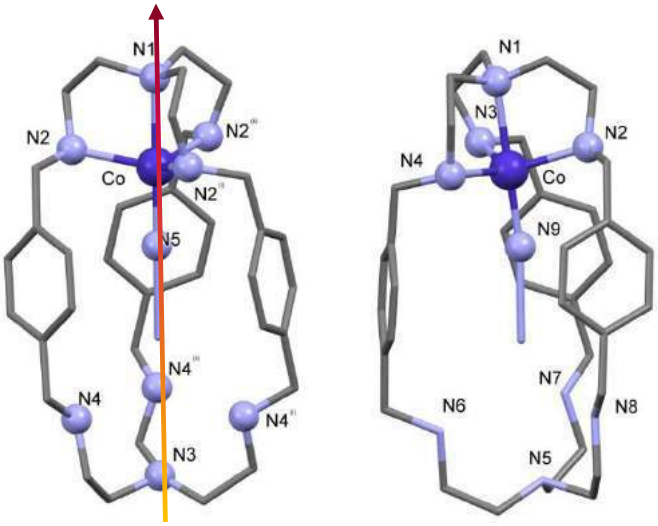


Figure II-12: Structure cristalline du composé $[CoN_3(3H)para\text{-}Bistren](Cl)_4$ ***2***

Le complexe présente une géométrie bipyramide idéale (bpt), la symétrie autour du Co est C_{3v} (Fig. II-12). l'angle N1CoN9 (N_3) est de 180°. L'ion Co(II) est à 0.266 Å par rapport au plan équatorial avec un angle $N_{éq}$-Co-N9 de 100.79°. Les autres angles N1-Co-$N_{éq}$ et $N_{éq}$-Co-$N_{éq}$ sont respectivement 79.21 et 116.58°.

La longueur de liaison Co-N1 est plus importante que Co-N9 (N_3) et sont respectivement de 2.28 Å et 2.0 Å. Au niveau du plan équatorial idéal, les longueurs de liaison Co-N2, Co-N3, et Co-N4 sont égaux à 2.16 Å.

Les tableaux II-3 et 4 présentent les différentes valeurs des distances et des angles pour le complexe mononucléaire [CoN_3(3H)*para*-Bistren]$(Cl)_4$.

Longueurs des liaisons (Å)		
Structures		**2**
Co-N1 axial		2.289 (6)
Co-Néq	Co-N2	2.166 (4)
	Co-N3	
	Co-N4	
Co-N9 (N_3)		2.023 (7)

Tableau II-3: Les valeurs de longueurs des liaisons du Cobalt (II) du composé [Co(N_3)(3H)L^1](Cl)$_4$ ***2***

Les angles (°)		
		2
N1-Co-$N_{éq}$	N1-Co-N2	79.21 (10)
	N1-Co-N3	
	N1-Co-N4	
N1-Co-N9 (N_3)		180
$N_{éq}$-Co-$N_{éq}$	N2-Co-N3	116.58 (6)
	N3-Co-N4	116.58 (6)
	N2-Co-N4	
$N_{éq}$-Co-N9 (N_3)	N2-Co-N9	100.79 (10)
	N3-Co-N9	
	N4-Co-N9	

Tableau II-4: Les valeurs des angles autour de l'environnement du Cobalt (II) du composé [Co(N_3)(3H)L^1](Cl)$_4$ ***2***

Un contact court entre les atomes hydrogène des cations ammoniums secondaires du complexe et les anions de chlorure par des liaisons hydrogènes existe d'ordre 2.99 Å. Aussi ces atomes hydrogène peuvent interagir avec l'atome d'azote de l'ion azoture (3Å). (Fig. II-13).

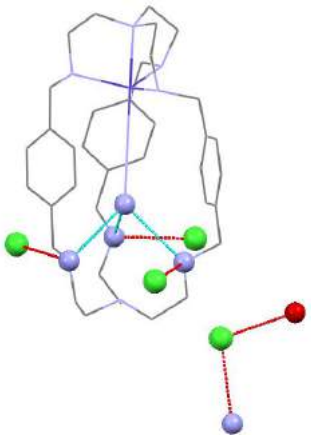


Figure II-13: Représentation des contacts au sein du complexe $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$

II. 3. 2. ii Etude des propriétés magnétiques

a. Mesure en champ statique

La variation thermique du produit $\chi_M T$ du composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2** est similaire au composé précédent (Fig. II-14).

A température ambiante, $\chi_M T$ vaut 2.5 cm^3 mol^{-1} K. Cette valeur reste constante jusqu'à 50 K. Quand la température diminue, cette valeur diminue nettement à partir de 40K pour atteindre à 2 K une valeur de 1.44 cm^3 mol^{-1} K. Cette valeur est plus grande que celle du composé avec le complexe **1** ayant les nitrates comme contre anion (1.33 cm^3 mol^{-1} K). L'ajustement de la courbe $\chi_M T = f(T)$ conduit aux valeurs suivantes D = -7.13 cm^{-1}, et g = 2.31; le facteur d'accord est de 5.49×10^{-6}.

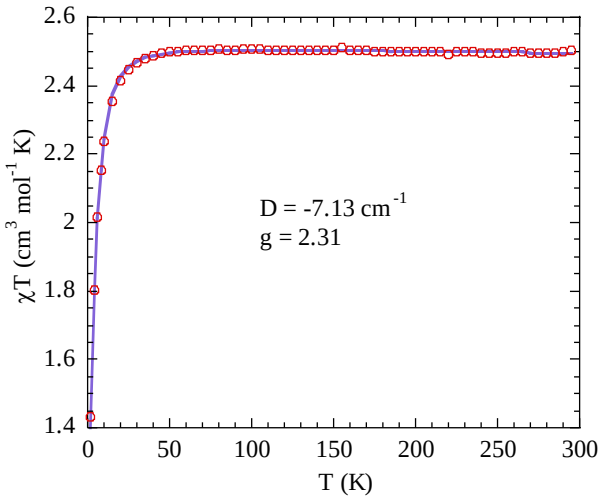


Figure II-14: Représentation des courbes de susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K obtenues expérimentalement (en pointillé) et par le calcul (traits pleins) de $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$

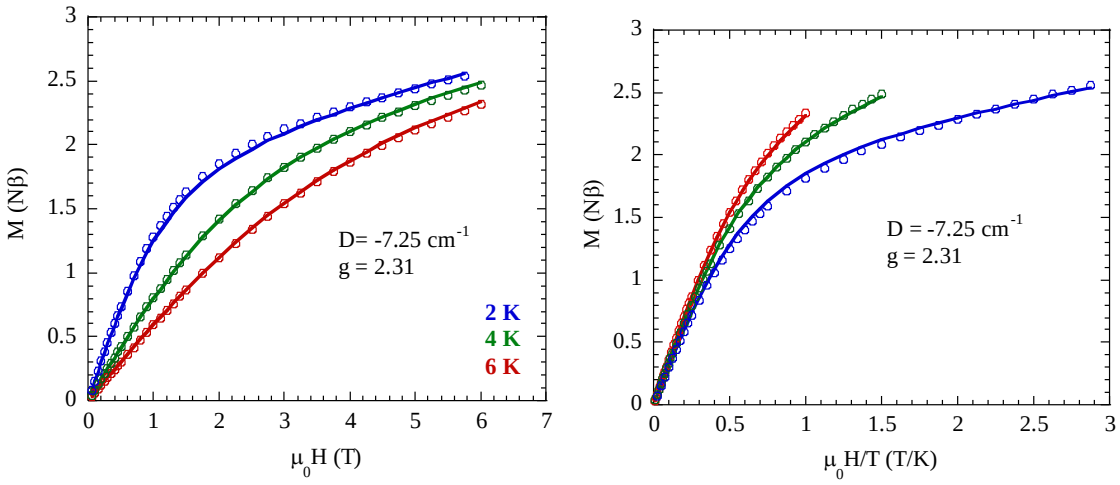


Figure II-15: Évolution de l'aimantation $M=f(\mu_0H)$ et $M=(\mu_0H/T)$ à des différents faibles températures 2, 4 et 6 K du composé $[CoN_3L^1](Cl)_4$

Les courbes $M = f(\mu_0H)$ du composé (Fig. II-15) mesurées à 2, 4 et 6 K atteignent à μ_0H = 6 T, des valeurs supérieures à celles du complexe **1**. A T = 2 K et μ_0 = 6 T, la valeur de l'aimantation est 2.5 Nß tandis qu'elle est de 2.3 Nß pour le premier. L'ajustement des courbes aboutit aux valeurs suivantes : D = -7.25 cm^{-1} et g = 2.31.

b. <u>Mesures dynamiques</u>

Les mesures de la susceptibilité alternative ac du complexe $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2** ont été réalisées sur des échantillons en poudre polycristalline de 1.8 à 7 K pour des fréquences de 1 à 1400 Hz et un champ magnétique statique de 500 Oe. Deux modes de mesures sont

effectués et se complètent, à fréquence fixe et température variable ou à fréquence variable et température fixe (Fig. II-16).

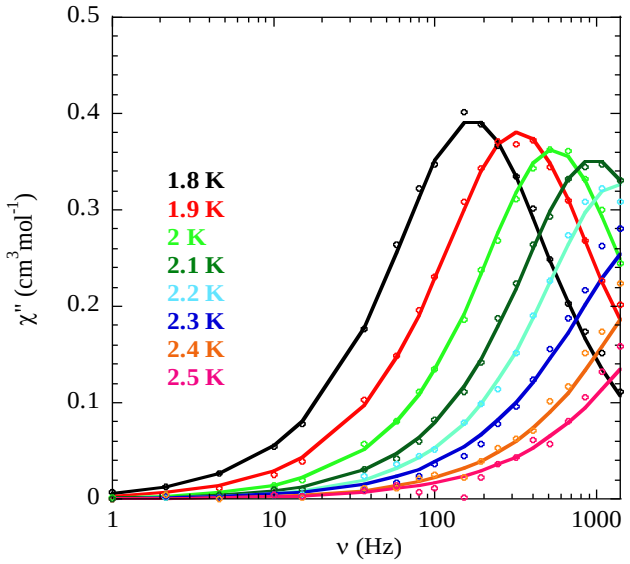


Figure II-16: Dépendance en fréquence du signal hors phase (χ'') de la susceptibilité ac a et champ statique 500 Oe pour le composé $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2**

La température de blocage à la fréquence de 1400 Hz est de 2.2 K (Fig. II-16). A T = 1.8 K, le maximum de la courbe χ″ est à 170 Hz. La relaxation est donc plus rapide que pour le complexe 1 (Fig. II-16).

La courbe de $\ln(\tau) = f(1/T_B)$ du complexe **2** est représentée sur la figure II-17 est une droite. L'ajustement de ces données conduit à U_{eff}= 13.7 cm^{-1} et τ_0= 2.21×10^{-8} s.

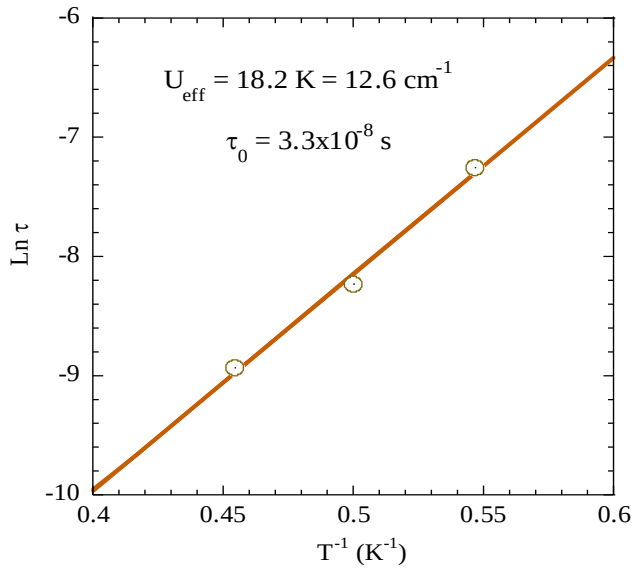


Figure II-17: ln (τ) = f(1/T) du composé [$CoN_3(3H)L^1$]$(Cl)_4$ **2**

La barrière de réorientation de l'aimantation (12.6 cm^{-1}) est très proche de celle attendue théoriquement (2|D| = 14 cm^{-1}).

II. 3. 3. Résultats des calculs théoriques

Pour rationaliser les données magnétiques, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la structure électronique des complexes. Des calculs théoriques ont été réalisés par Benjamin Cahier, mon collègue au laboratoire LCI au cours de son thèse. La description des méthodes de calcul de type *ab initio* se trouve dans des articles publiés par B. Cahier.[25]

Les calculs montrent que le niveau fondamental est un quartet de spin avec quatre états excités quartets, suffisamment proches en énergie pour avoir une contribution D non négligeable (Fig. II-18).

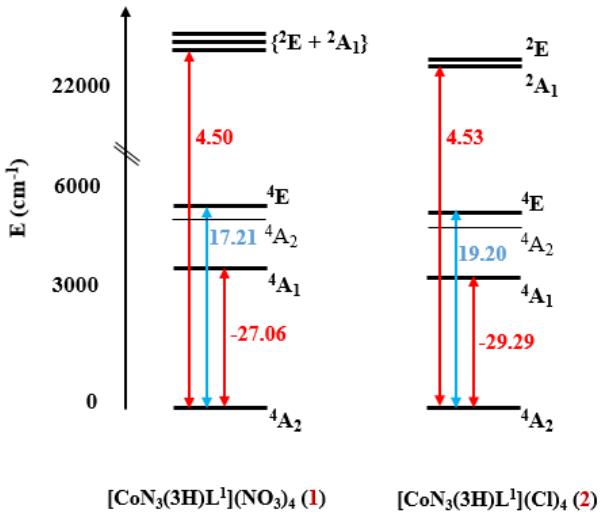


*Figure II-18: Les spectres énergétiques avec les contributions de D (en cm^{-1}) de chaque état excité pour les complexes **1** et **2***

Le calcul permet de déterminer la contribution de chacun des états excités au paramètre D. On remarque que le premier état excité, qui influence le plus l'état fondamental puisqu'il est le plus proche, possède une contribution négative au paramètre D. Par contre, tous les autres états excités qui se couplent avec l'état fondamental apportent une contribution positive à D, mais plus faible (en valeur absolue) puisqu'ils sont plus hauts en énergie. Sachant que le paramètre D total de la molécule est la somme de toutes ces contributions, on comprend bien pourquoi les mesures magnétiques ont conduit à une valeur de D négatif pour les deux complexes. La comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales est relativement bonne, car une différence de quelques cm^{-1} est difficile à reproduire sauf si des calculs plus élaborés qui prennent beaucoup de temps (plusieurs semaines) sont réalisés. Ces calculs montrent aussi que si l'on veut obtenir un composé avec une valeur de D très négative, il faudrait augmenter la contribution du premier état excité et diminuer celle des autres. Il est, en principe, possible d'aboutir à ce résultat en contrôlant la nature chimique des ligands autour du Co(II). Cette partie importante de la compréhension de l'anisotropie magnétique est le sujet de la thèse de B. Cahier au laboratoire et ne sera pas développé ici.

	$[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (1)		$[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ (2)	
	exp	théo	exp	théo
D (cm^{-1})	-9.4	-5.8	-7.3	-5.9
E (cm^{-1})		0.77		0

*Tableau II-5:Résultats du calcul et de mesures expérimentales des paramètres d'anisotropie des complexes $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ **1** et $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ **2***

II. 4. Conclusion

En résumé, au cours de ce chapitre nous avons présenté la synthèse, l'étude structurale, et les propriétés magnétiques des deux composés mononucléaires **1** et **2** pentacoordinés de Co (II) haut spin, ils ont formé avec le même cœur $[Co(N_3)(3H)L^1]^{4+}$, à partir de différents sels métallique ; le nitrate et le chlorure. Dans ce type de complexe avec le ligand Bistren, l'ion cobalt est moins stable en géométrie pyramide à base carrée, et préfère adopte une géométrie bipyramide trigonale.

Le complexe $[Co(N_3)L^1(3H^+)](NO_3)_4$ **1** possède une géométrie bpt peu distordue, par contre l'autre composé $[Co(N_3)L^1(3H^+)](Cl)_4$ **2** possède une géométrie bpt idéale ($\tau = 1$), avec une symétrie C_{3v} , dont tous les angles et les distances équatoriales sont égaux. Ainsi pour les deux composés aucun contact intermoléculaire sauf quelques liaisons hydrogènes entre les hydrogènes du groupement NH du ligand au sein des composés et les atomes de chlorure ou de nitrate. Donc il est possible de contrôler la géométrie des complexes mononucléaires de Co (II) grâce à la nature des contres ions.

L'étude des propriétés magnétiques de ces deux complexes montre une levée de dégénérescence en champ nul du spin S=3/2. Le signe de D, obtenu par l'ajustement des données expérimentales, est négatif traduisant la présence d'un axe facile de l'aimantation.

Enfin, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité dynamique en fonction de la fréquence et de la température. L'analyse des courbes nous a permis de déterminer les valeurs U_{eff} pour les deux composés. On remarque que la valeur de U_{eff} du composé le plus symétrique est presque égale à celle prévue par la valeur de |D|. Tandis que pour le composé non totalement symétrique, il y a une différence importante entre U_{eff} et 2|D|. On peut attribuer cela à l'existence d'un paramètre rhombique de l'anisotropie pour le composé non symétrique (Tableau II-5) qui active l'effet tunnel, cet effet étant absent dans le composé symétrique. Pour être complet, il est important de noter qu'il existe certainement des faibles interactions entre les moments de spin des molécules (même si on ne peut pas les mesurer

au-dessus de 2 K) qui contribuent aussi à activer la relaxation par effet tunnel, même dans le composé symétrique. Pour évaluer cet effet, il faut diluer les complexes dans une matrice diamagnétique isostructurale. Nous avons essayé de réaliser ces expériences, avec un succès mitigé, qui seront présentés dans le quatrième chapitre.

II. 5. Références

[1] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, “Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn12O12(Ch3COO)16(H2O)4].2CH3COOH.4H2O,” *J. Am. Chem. Soc*, vol. 113, no. 15, pp. 5873–5874, 1991.

[2] L. J. Batchelor, M. Sangalli, R. Guillot, N. Guihéry, R. Maurice, F. Tuna, and T. Mallah, “Pentanuclear Cyanide-Bridged Complexes Based on Highly Anisotropic Co (II) Seven-Coordinate Building Blocks: Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, p. 12045, 2011.

[3] C. M. Zaleski, S. Tricard, E. C. Depperman, W. Wernsdorfer, T. Mallah, M. L. Kirk, and V. L. Pecoraro, “Single molecule magnet behavior of a pentanuclear Mn-based metallacrown complex: Solid state and solution magnetic studies,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 22, pp. 11348–11352, 2011.

[4] A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, W. Wernsdorfer, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J.-P. Bourgoin, and T. Mallah, “Magnetic Bistability of Individual Single-Molecule Magnets Grafted on Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 27, pp. 4949–4952, 2009.

[5] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Guillot, G. Zakhia, A.-L. Barra, W. Wernsdorfer, N. Guihéry, and T. Mallah, “Ising-type magnetic anisotropy and single molecule magnet behaviour in mononuclear trigonal bipyramidal Co(ii) complexes,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 3418, 2014.

[6] Thèse de doctorat. G. Zakhia, “Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de nano-aimants moléculaires, Université Paris Sud,” 2015.

[7] M. Ciampolini and N. Nardi, “Five-Coordinated High- Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2 dime thylaminoe thyl)amine,” *Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 41–44, 1966.

[8] J.-M. Lehn, “Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 27, no. 1, pp. 89–112, 1988.

[9] D. Chen and A. E. Martell, "The synthesis of new binucleating polyaza macrocyclic and macrobicyclic ligands: dioxygen affinities of the cobalt complexes," *Tetrahedron*, vol. 47, no. 34, pp. 6895–6902, Aug. 1991.

[10] J. M. Chen, X. M. Zhuang, L. Z. Yang, L. Jiang, X. L. Feng, and T. B. Lu, "Anion recognition of chloride and bromide by a rigid dicobalt(II) cryptate," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3158–3165, 2008.

[11] E. J. O'Neil and B. D. Smith, "Anion recognition using dimetallic coordination complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, no. 23–24, pp. 3068–3080, 2006.

[12] D. Chen, R. J. Motekaitis, I. Murase, and A. E. Martell, "The synthesis of binucleating polyaza macrocyclic and macrobicyclic ligands and the dioxygen affinities of their cobalt complexes," *Tetrahedron*, vol. 51, no. 1, pp. 77–88, 1995.

[13] P. S. Lakshminarayanan, I. Ravikumar, E. Suresh, and P. Ghosh, "Molecular recognition studies of an octaaminocryptand upon different degree of protonation," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 8, pp. 2842–2852, 2008.

[14] R. Menif, J. Reibenspies, and A. E. Martell, "Synthesis, protonation constants, and copper(II) and cobalt(II) binding constants of a new octaaza macrobicyclic cryptand: (MX)3(TREN)2. Hydroxide and carbonate binding of the dicopper(II) cryptate and crystal structures of the cryptand and of the carbona," *Inorg. Chem.*, vol. 30, no. 18, pp. 3446–3454, 1991.

[15] J.-M. Chen, W. Wei, X.-L. Feng, and T.-B. Lu, "CO2 Fixation and Transformation by a Dinuclear Copper Cryptate under Acidic Conditions," *Chem. Asian. J.*, vol. 2, pp. 710–719, 2007.

[16] A. W. Addison and T. N. Rao, "Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper (II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[l,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)- 2,6-dithiaheptane] copper(II) Perchlorate," *J. CHEM. SOC. Dalt. TRANS.*, vol. 7, pp. 1349–1355, 1984.

[17] J. Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C. Beguin, A. El, M. Guy, E. Saint-aman, and P. Rey, "Imidazolate-Bridged Dicopper(II) and Copper-Zinc Complexes of a Macrobicyclic Ligand (Cryptand). A Possible Model for the Chemistry of Cu-Zn Superoxide Dismutase," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 2, pp. 1965–1973, 1995.

[18] R. G. PEARSON, "Hard and Soft Acids and Bases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, 1963.

[19] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "fundamentals of analytical chemistry," *Science (80-.).*, p. 1072, 2013.

[20] C. M. F. JR., "Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts," *Chem. Rev.*, vol. 84, pp. 31–

41, 1984.

[21] O. Kahn, “Molecular Magnetism,” *VCH, New York*, 1993.

[22] F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. K. Takase, L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree, and M. Murugesu, “Influence of the Ligand Field on Slow Magnetization Relaxation versus Spin Crossover in Mononuclear Cobalt Complexes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 11290–11293, 2013.

[23] T. Jurca, A. Farghal, P. H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, and D. S. Richeson, “Single-molecule magnet behavior with a single metal center enhanced through peripheral ligand modifications,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 40, pp. 15814–15817, 2011.

[24] S. Ziegenbalg, D. Hornig, H. Gorls, and W. Plass, “Cobalt(II)-Based Single-Ion Magnets with Distorted Pseudotetrahedral [N2O2] Coordination: Experimental and Theoretical Investigations,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, pp. 4047–2058, 2016.

[25] B. Cahier, R. Maurice, H. Bolvin, T. Mallah, and N. Guihéry, “Tools for Predicting the Nature and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Transition Metal Complexes: Application to Co(II) Complexes,” *Magnetochemistry*, vol. 2, p. 31, 2016.

[26] G. M. Sheldrick, “SHELXS-97,” *Progr. Cryst. Struct. Solut. Univ. Göttingen, Göttingen, Ger.*, 1997.

[27] G. M. Sheldrick, “A short history of SHELX,” *Acta Cryst.*, vol. A64, no. 112–122, 2008.

[28] L. J. Farrugia, “WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 837–838, 1999.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTES MAGNÉTIQUES DE COMPLEXES BINUCLÉAIRES DE COBALT(II) PENTACOORDONÉS DES MOLÉCULES-AIMANTS

III. 1. Généralités.

En magnétisme moléculaire, la présence, ou non, de ponts liants entre les centres paramagnétiques joue un rôle fondamental dans le contrôle de la force et de la nature des interactions magnétiques.[1], [2] Au départ, les études des couplages d'échange entre cations métalliques, nus pourrait-on dire, concernaient des interactions directes. Puis la magnétochimie et enfin le magnétisme moléculaire, notamment tel qu'il fut développé par O. Kahn, accordèrent une importance nouvelle aux ligands qui sont des médiateurs de l'interaction d'échange entre les centres métalliques.[1]

Il existe une variété considérable de ligands qui peuvent coordonner un ion de métal de transition. Cependant, dans cette chimie des aimants moléculaires, nous rencontrons principalement des ponts liants ayant une très faible interaction avec les centres paramagnétiques entre autres, les ponts oxo, oxalato, carboxylato, cyano ou azido.[3] Cette interaction dépend de nombreux facteurs tels que la distance Métal-Métal, les longueurs des liaisons métal-ligand, les angles autour des métaux, la nature du ligand pontant, etc.[4], [5] Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'objectif ici est de concevoir des complexes binucléaires possédant une anisotropie magnétique locale bien plus forte que l'interaction d'échange entre les centres magnétiques. Pour ce faire, il est nécessaire de lier les deux centres métalliques par des ligands pontant transmettant faiblement l'interaction d'échange.

Pour cela et dans ce contexte et dans le but d'étudier l'influence des paramètres structuraux sur le type d'interaction magnétique, une famille des complexes binucléaires de Co(II) a été synthétisée et étudiée avec les deux ligands *para* et *méta*-Bistren par l'intermédiaire de différents ligands pontants.

Les interactions d'échange trouvent leur origine dans la répulsion électronique (voir chapitre I). Elles sont caractérisées, en terme d'intensité, par une constante de couplage, notée J, et peuvent être de nature ferromagnétique (FM) - ou antiferromagnétique (AFM). Intrinsèquement, ces interactions résultent de la somme des deux contributions, FM et AFM (J = JFM +JAFM). En fonction de la nature des centres magnétiques et des ligands

pontant ces interactions peuvent faibles ou forts. Dans le cadre du modèle développé par Kahn,[1] la contribution antiferromagnétique est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales magnétiques des deux centres métalliques. Plus cette intégrale est forte, plus la contribution antiferromagnétique est intense. La contribution ferromagnétique est proportionnelle au recouvrement (et non pas à l'intégrale) entre les orbitales magnétiques. On montre que plus l'interpénétration entre les orbitales magnétiques est importante en un point donné de l'espace (par exemple le ligand pontant) plus l'intensité de la contribution ferromagnétique est grande. La contribution ferromagnétique diminue très rapidement avec la distance entre les centres métalliques. En général, un ligand pontant comprenant plusieurs atomes conduit à une très faible contribution ferromagnétique, plus faible en proportion de la contribution antiferromagnétique. Par ailleurs, les études réalisées sur l'interaction d'échange à travers plusieurs types de ligands de taille différentes montrent que quand la contribution antiferromagnétique est présente, elle est dominante.

La synthèse, la structure et les propriétés magnétiques des complexes binucléaires de Co(II) avec les ponts Cl^- et Br^- $[Co_2(\mu\text{-}Cl)$*para*-Bistren$](ClO_4)_3$, $[Co_2(\mu\text{-}Br)$*para*-Bistren$](ClO_4)_3$,[6] $[Co_2(\mu\text{-}Cl)$*méta*-Bistren$](ClO_4)_3$ et $[Co_2(\mu\text{-}Br)$*méta*-Bistren$](ClO_4)_3$[7] ont été déjà rapportées. L'interaction d'échange est plutôt forte pour les deux types de complexes et elle est de nature antiferromagnétique à cause de la forte intégrale de recouvrement entre les orbitales magnétiques à travers les ponts monoatomiques Cl et Br. Les valeurs du paramètre J (correspondant à l'Hamiltonien de spin $-JS_1.S_2$) sont supérieures (en valeur absolue) à 40 cm^{-1}, tandis que la valeur de D devrait être au maximum de l'ordre de -10 cm^{-1} comme le montrent les études du chapitre précédent des complexes mononucléaires **1** et **2**. D'autre part pendant la préparation de cette thèse, le comportement magnétique d'un complexe binucléaire de Co(II) avec le ligand *méta*-Bistren et le ligand pontant N_3^- a été rapporté par *Murugesu et al.*[7] La valeur de l'interaction d'échange antiferromagnétique trouvée était faible comme attendu.

Mais dans cet article, l'analyse des données magnétiques ne prenait pas en compte l'anisotropie locale qui est plus grande que l'interaction d'échange. Les études magnétiques n'étaient pas complètes car l'analyse des aimantations en fonction du champ

magnétique, à basses températures, n'avait pas été réalisée. Seulement l'étude de l'aimantation permettrait d'accéder à des valeurs précises du paramètre de l'interaction d'échange dans ce cas précis.

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Co(II) possédant une géométrie bpt grâce aux ligands de type cryptand présentés dans le chapitre précédent. Nous utiliserons les ligands N_3^- et NO_3^- comme ligands pontant les ions Co(II), où nous supposons que l'interaction d'échange à travers ces ligands sera plus faible que l'anisotropie magnétique locale.

Nous décrirons la synthèse et la structure de complexes de formule générale $[Co_2(\mu\text{-}N_3)$*para*-Bistren$]X_3$ avec les contres ions Cl^-, NO_3^-, et Br^-; ainsi leurs propriétés magnétiques.

III. 2. Synthèse des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]X_3$

Les synthèses de trois composés **4** (Cl), **5** (NO_3), et **6** (Br) aboutissent au même type de complexes binucléaires centré sur le motif $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]^{3+}$. Les synthèses sont réalisées dans un mélange méthanol-acétonitrile (1:1), en additionnant deux équivalents de sel de cobalt(II) (chlorure, nitrate, ou bromure) à un équivalent du ligand L^1. Un équivalent d'azoture de sodium est ajouté plus tard au milieu réactionnel en maintenant le tout sous agitation à température ambiante.

Des monocristaux de couleur verts ont été obtenus par une diffusion liquide-liquide, ils nous ont permis de caractériser les complexes par la diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques et le résultat final de l'affinement de tous les paramètres sont reportés dans le tableau 4 (annexe A.III).

III. 2. 1. Synthèse et description des structures cristallines

III. 2. 1. i Le composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, un des objectifs de ce travail de thèse était la synthèse de complexes hétérobinucléaires avec deux centres magnétiques différents

au sein des deux sites de coordination des ligands cryptand. Nous avons essayé d'obtenir le complexe comprenant un ion Co(II) et un ion Fe(II) en réalisant l'expérience suivante : un mélange de chlorure de fer (II) et de cobalt (II) (1:1) dissout dans le mélange méthanol-acétonitrile (1:1) a été additionné à la solution du ligand L^1. L'ajout de NaN_3 sur le milieu réactionnel conduit à un précipité brun et une solution verte. Nous avons réalisé une diffusion aérienne de l'éther diéthylique sur la solution verte. Des cristaux verts ont été obtenus. L'analyse structurale montre la présence du complexe $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]^{3+}$ mais aussi d'un autre complexe, le $Co(N_3)Cl_3^{2-}$ qui joue le rôle de contre anion en plus d'un ion Cl^- qui complète la neutralité du composé. Le solide brun contenait certainement les ions fer qui ont précipité sous forme d'oxohydroxyde de fer(III).

Nous avons réalisé le spectre IR des cristaux de ce composé pour essayer de déterminer les énergies de vibration des deux types de N_3^- pontant de l'entité binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]^{3+}$ et terminal de l'entité mononucléaire $Co(N_3)Cl_3^{2-}$ présents dans ce composé. Cela permettra par la suite de caractériser rapidement les complexes obtenus et détecter par infra-rouge la présence éventuelle de l'anion $Co(N_3)Cl_3^{2-}$ ou un autre similaire dans le solide.

En *IR*, deux bandes correspondant aux vibrations d'élongation de N_3 sont présentes. Une à 2212 cm^{-1} et une à plus faible énergie (2063 cm^{-1}). La bande de vibration d'élongation possédant l'énergie la plus haute est assignée à N_3^- pontant tandis que l'autre à N_3^- terminal, puisqu'il faut plus d'énergie pour exciter sa vibration d'élongation quand le ligand est pontant. Il est intéressant de remarquer que l'énergie de la bande de vibration d'élongation de N_3 terminal du complexe **1** (voir chapitre 2) où le N_3^- est terminal mais lié au Co (II) à l'intérieur du ligand cryptand, est légèrement supérieure (2105 cm^{-1}) à celle de l'anion $Co(N_3)Cl_3^{2-}$. Cela montre l'effet de confinement de N_3^- sur l'énergie de sa vibration d'élongation et permet de différencier les différents types de N_3^- coordonnées au métal de manière terminal au sein des composés sans avoir recours à une résolution complète de la structure cristallographique pour chaque synthèse. Ces observations montrent qu'il est difficile, sauf peut-être dans certains cas particuliers, de réaliser la synthèse de complexes hétérobinucléaires en une seule étape. Il est néanmoins possible de préparer de manière raisonnée des complexes binucléaires de Co(II) avec différents ligands pontant.

La préparation du complexe binucléaire de Co(II) a été réalisée en mise en solution de deux équivalents de chlorure de cobalt(II) avec un équivalent du ligand L^1, suivie d'une addition d'un équivalent d'azoture de sodium dans un mélange méthanol-acétonitrile. Le complexe binucléaire de cobalt(II) est obtenu sous forme d'une poudre verte.

Les cristaux verts en forme d'aiguille épaisse obtenus par diffusion de l'acétate d'éthyle dans la solution méthanolique du composé ont été étudiés par diffraction des rayons X sur un monocristal. La résolution de la structure a conduit au composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ **4** (Fig. III-1) qui cristallise dans un système trigonal, dans le groupe d'espace $R3_2$. Le tableau 4 (annexe A.III) montre les données structurales de ce composé. On note l'absence de l'anion $Co(N_3)Cl_3^{2-}$ au sein de la structure.

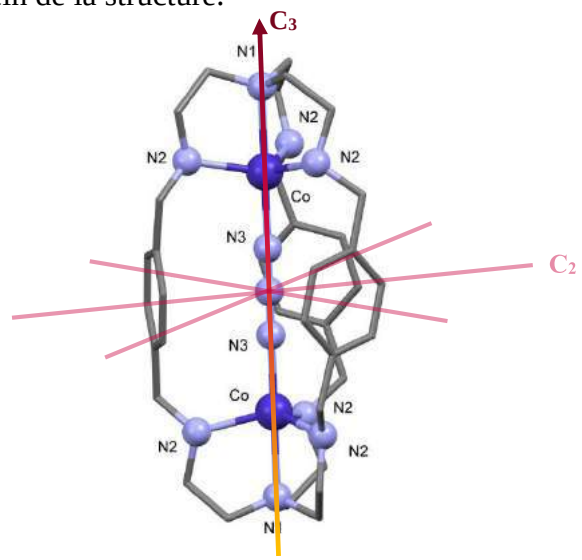


*Figure III-1: Représentation de la structure cristalline du composé $[CoN_3Co\ L^1](Cl_3)$ **4** avec les axes de symétrie C_3 et C_2*

Le complexe est constitué des deux ions de Co(II) liés entre eux par le ligand pontant N_3^-. L'angle N1CoN(N_3) est égale à 180˚ pour chacun des deux ions de Co(II) dans les deux sites de coordination, et une distance Co…Co d'ordre 6.4 Å. La neutralité de l'ensemble de la structure est assurée par la présence de trois anions de chlorure proches des atomes d'hydrogène des groupements amines (3.3 Å).

Chaque ion Co(II) est localisé à 0.239 Å du plan équatorial dans un environnement pentacoordonné de géométrie bipyramide trigonale parfaite (symétrie C_{3v} et $\tau \approx 1$),[8] sa

base est le triangle équatorial formée par les trois atomes d'azote N2 du ligand avec un angle N2CoN2 d'ordre 116.1˚. (Fig. III-1).

L'axe de symétrie C_3 est l'axe passant par la base N2CoN2. Et à cause de la haute symétrie au sein de la cage, trois axes C_2 sont présents dans la molécule (Fig. III-1 et 2).

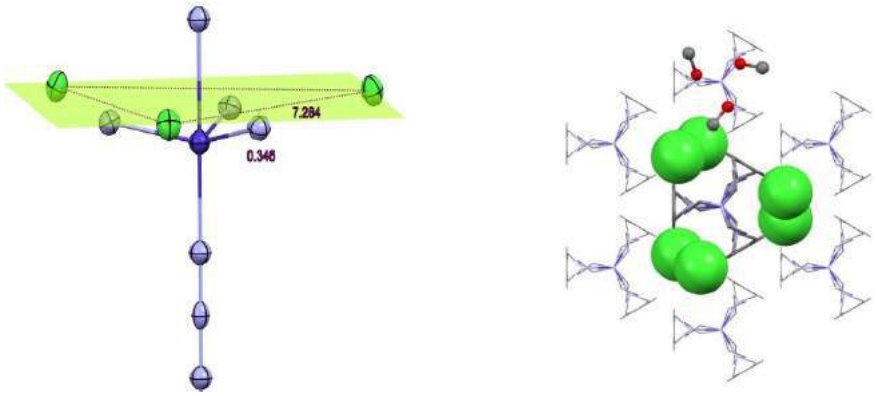


Figure III-2: Vue de la sphère de coordination de l'ion Co (II) (à gauche) et la symétrie dans le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_4$ ***4***

La liaison Co-N1 (2.287Å) est plus longue que la liaison Co-N(N_3) d'ordre 2.048 Å. Les autres liaisons Co-$N_{éq}$ ont la même longueur (2.129 Å). Tous les angles et les distances importants sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (tableau III-1).

	Longueurs des liaisons (Å)				Les angles (°)	
Site1 = Site2	Co-N1 axial		2.287 (6)		N1 axial -Co-N3(N_3)	180
	Co-Néq	Co-N2	2.129 (4)		N2-Co-N2 (éq)	116.08 (7)
		Co-N2			N1 axial -Co-Néq	78.43 (10)
		Co-N2			Néq-Co-N3(N_3)	101.57 (11)
	Co-N3 (N_3)		2.048 (6)		N-N-N (N_3)	180

Tableau III-1: Les angles et les longueurs des liaisons pour le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ ***4***

Nous avons essayé de préparer ce complexe binucléaire avec différents anions pour étudier l'influence de l'anion sur la structure locale autour de l'ion Co(II) et puis sur les propriétés magnétiques.

III. 2. 1. ii Le composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)\ L^1](NO_3)_3$

Ce complexe a été synthétisé selon la même procédure que celui $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Cl)_3$, en utilisant un mélange méthanol-acétonitrile. Deux équivalents de nitrate de cobalt(II) sont

additionnés à une solution contenant un équivalent du ligand L^1. Un autre équivalent d'azoture de sodium est ajouté sur la solution finale. Après une agitation de 2 heures, la cristallisation de la solution limpide par l'éther diéthylique fournit des cristaux verts dont la maille cristallographique est déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (Fig. III-3)

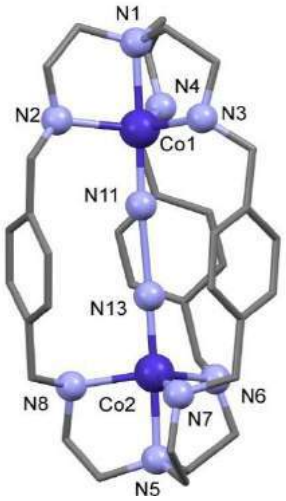


Figure III-3:Structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ ***5***

Le complexe cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/n$ et non pas dans le système trigonale $R3_2$ comme le composé précédent. Toutes les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 4 (annexe A.III).

La cage comporte deux centres métalliques Co(II) avec un environnement un peu différents, pontés par un anion (N_3^-), avec un angle N-Co-N(N_3) de l'ordre 175˚ dans le premier site et 177˚ pour l'autre, une distance Co…Co égale à 6.270 Å. Trois anions de nitrate assurent la neutralité du complexe avec des liaisons hydrogènes disparates comme les montre la figure ci-dessous (Fig. III-4).

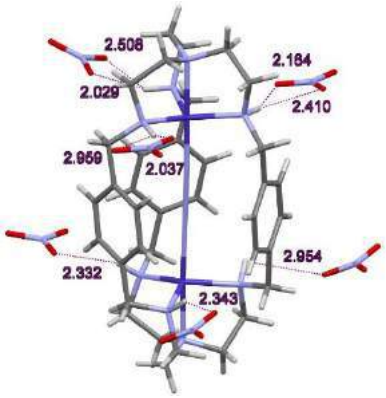


*Figure III-4:La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)\ L^1](NO_3)_3$ **5** avec les valeurs des liaisons hydrogènes entre les amines du ligand et l'oxygène du nitrate.*

La sphère de coordination de chaque ion de Co(II) est pentacoordonné avec une géométrie bipyramide trigonale peu distordue ($\tau \approx 0.98$). La base pour chaque site de coordination est formée par les trois azotes d'amines secondaires du ligand L^1 avec un angle $N_{éq}$-Co-$N_{éq}$ variant entre 116, 117, et 119˚ dans chaque site.

La liaison Co1-N1 (2.204 Å) est plus longue que Co1-N11 (N_3) (1.957 Å), on remarque une légère modification pour l'environnement du Co(II) dans le second site dont les longueurs des liaisons Co2-N5 et Co2-N13 (N_3) sont respectivement 2.214 Å et 1.976 Å. Tous les autres angles et les distances pertinents de la sphère de coordination de l'ion Co(II) rassemblées dans le tableau III-2.

	Longueurs des liaisons (Å)				Les angles (°)	
	Co1-N1 axial		2.204 (3)		N1 axial-Co1-N11 (N_3)	178.58 (14)
Site1	Co1-Néq	Co1-N2	2.119 (3)		Néq-Co1-Néq	117.18 (13)
						119.41 (13)
						115.61 (13)
		Co1-N3	2.129 (3)		N1 axial-Co1-Néq	80.28 (13)
						80.79 (13)
						80.83 (12)
		Co1-N4	2.119 (3)		Néq-Co1-N11 (N_3)	98.36 (14)
						100.23 (13)
						99.53 (13)
	Co1-N11 (N_3)		1.957 (4)		Co1-N(N_3)-N(N_3)	174.6 (3)
Site2	Co2-N5 axial		2.214 (3)		N5 axial-Co2-N13 (N_3)	177.86 (13)
						116.06 (13)

	Co2-Néq	Co2-N5	2.123 (3)		Néq-Co2-Néq	116.32 (13)
						119.84 (12)
		Co2-N6	2.128 (3)		N5 axial-Co2-Néq	80.12 (12)
						80.77 (12)
						81.06 (12)
		Co2-N7	2.211 (3)		Néq-Co2-N13 (N_3)	101.06 (13)
						100.22 (13)
						96.80 (13)
	Co2-N13 (N_3)		1.976 (4)		Co2-N(N_3)-N(N_3)	176.7 (3)
	Co1-Co2		6.270		N-N-N (N_3)	179.9 (5)
	N1-N5		10.687			

Tableau III-2: Les valeurs des angles et des longueurs de liaison dans le composé binucléaire [Co_2(μ-N_3)L^1](NO_3)$_3$ ***5***

L'utilisation du contre anion NO_3^- a changé la structure locale autour des ions Co(II) qui est très distordue dans ce cas en comparaison au complexe qui possède Cl^- comme contre anion.

Le spectre infrarouge de ce composé comprend la bande à 2203 cm^{-1} caractéristique du ligand N_3^- pontant. On observe aussi une autre bande à 2108 cm^{-1} d'intensité plus faible correspondant à N_3^- terminal. Comme la solubilité des deux composés mono et bi-nucléaires est très proche, il était difficile de purifier la poudre et obtenir le composé binucléaire pur sous forme de poudre. Pour cela, nous avons préparé le complexe avec le contre anion Br^-.

Toutes les synthèses effectuées pour le complexe binucléaire [Co_2(μ-N_3)L^1](X)$_3$ sont identiques. Deux équivalents de bromure de Co(II) sont mis en solution avec un équivalent du ligand L^1 dans un mélange méthanol-acétonitrile. Ensuite un équivalent d'azoture de sodium est additionné au milieu réactionnel. Le complexe précipite par l'ajout de l'éther diéthylique à la solution finale. La diffusion de l'acétate d'éthyle dans une solution méthanolique du composé aboutit à des cristaux verts.

Une description structurale détaillée du complexe **6** est donnée dans le tableau 4 (annexe A.III).

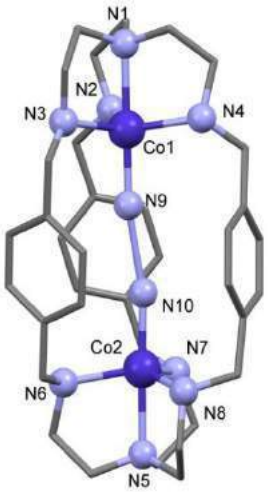


*Figure III-5: La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6***

Le complexe cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1$. D'un point de vue structural, le cœur métallique de ce composé est identique à celui du complexe $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ (Fig. III-5). Des liaisons hydrogène existent entre les ions bromure et les hydrogènes des amines secondaires du ligand, avec des distances Br-N proche de 3Å (Fig. III-6).

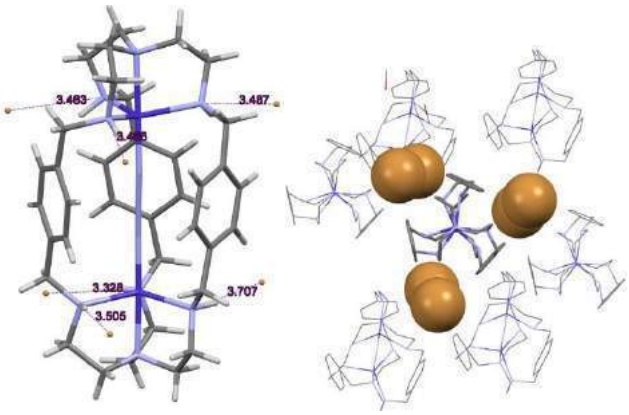


*Figure III-6: La structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6** avec les valeurs des liaisons hydrogènes*

Comme les autres composés, il est constitué de deux ions de Co (II) pontés avec l'anion azoture (N_3^-), un angle Co-N(N_3)-N(N_3) de 171˚ pour le premier site et 167.6˚ pour l'autre ; et une distance Co…Co égale à 6.219 Å. L'environnement pentacoordiné de chaque Co(II) est de géométrie bipyramide trigonale, les angles équatoriaux $N_{éq}CoN_{éq}$ varient entre 114, 118, et 120˚ pour les deux sites. Les distances des liaisons Co…N sont très disparates pour

Co1 et Co2. Le tableau III-3 ci-dessous présente les valeurs de tous les angles et les distances.

	Longueurs des liaisons (Å)				Les angles (°)	
Site1	Co1-N1 axial		2.206 (2)		N1 axial-Co1-N9 (N_3)	177.92 (10)
	Co1-Néq	Co1-N2	2.123 (2)		Néq-Co1-Néq	113.86 (9)
						120.41 (9)
						118.61 (9)
		Co1-N3	2.142 (2)		N1 axial-Co1-Néq	81.03 (9)
						80.49 (9)
						81.64 (9)
		Co1-N4	2.144 (2)		Néq-Co1-N9 (N_3)	100.75 (10)
						96.93 (10)
						99.07 (11)
	Co1-N9 (N_3)		1.961 (2)		Co1-N(N_3)-N(N_3)	171.0 (2)
Site2	Co2-N5 axial		2.217 (2)		N5 axial-Co2-N10 (N_3)	177.98 (10)
	Co2-Néq	Co2-N6	2.115 (2)		Néq-Co2-Néq	118.02 (9)
						120.36 (9)
						114.27 (9)
		Co2-N7	2.130 (2)		N5 axial-Co2-Néq	81.33 (9)
						80.86 (9)
						81.56 (9)
		Co2-N8	2.132 (2)		Néq-Co2-N10 (N_3)	100.19 (10)
						97.22 (10)
						99.94 (10)
	Co2-N10 (N_3)		1.965 (2)		Co2-N(N_3)-N(N_3)	167.6 (2)
	Co1-Co2		6.219		N-N-N (N_3)	178.8 (3)
	N1-N5		10.636			

Tableau III-3: Les valeurs des angles et des longueurs de liaison dans le composé binucléaire [Co_2(μ-N_3)L^1](Br)$_3$ ***6***

Le spectre infrarouge de la poudre de ce complexe montre clairement un seul pic correspondant aux vibrations d'élongation de N_3 pontant, à 2206 cm^{-1}. Le spectre de la poudre est identique à celui des cristaux, ce qui montre que la poudre est pure.

III. 3. Etude des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des trois complexes sont similaires. Nous avons donc montré ici ceux du complexe possédant l'anion Br^- comme contre-anions. Les propriétés magnétiques des deux autres complexes sont données en annexe A.II.

La variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température (Fig. III-8.a) a été réalisée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe.

La valeur de $\chi_M T$ à température ambiante (4.62 $cm^3 mol^{-1} K$) est légèrement plus faible que la somme des valeurs de $\chi_M T$ de deux ions Co(II) isolés (voir chapitre 2). Quand la température diminue, $\chi_M T$ diminue dès la température ambiante d'abord doucement puis plus rapidement. Elle atteint une valeur proche de zéro (0.2 $cm^3 mol^{-1} K$) à 2 K. Ce comportement est différent de celui du complexe mononucléaire où le produit $\chi_M T$ était presque constant entre 300 et 100 K. De plus, à basse température la valeur de $\chi_M T$ est beaucoup plus faible que celle du composé mononucléaire (Fig. III-7). Ces observations montrent que dans le cas du complexe binucléaire, une interaction d'échange entre les ions Co(II) est présente. Puisque la valeur de $\chi_M T$ est proche de zéro à 2 K et que le $\chi_M T$ diminue quand la température baisse, l'interaction est de nature antiferromagnétique conduisant à un état fondamental S = 0. Il est possible d'ajuster la courbe $\chi_M T = f(T)$ en considérant un paramètre d'interaction J entre les spins S = 3/2 des deux ions Co(II) et en supposant que chaque Co(II) possède une anisotropie magnétique uniaxiale (D négatif). Le meilleur ajustement donne J = -2.8 cm^{-1}, D_{Co} = -5.3 cm^{-1}, g = 2.18 (Fig. III-8a).

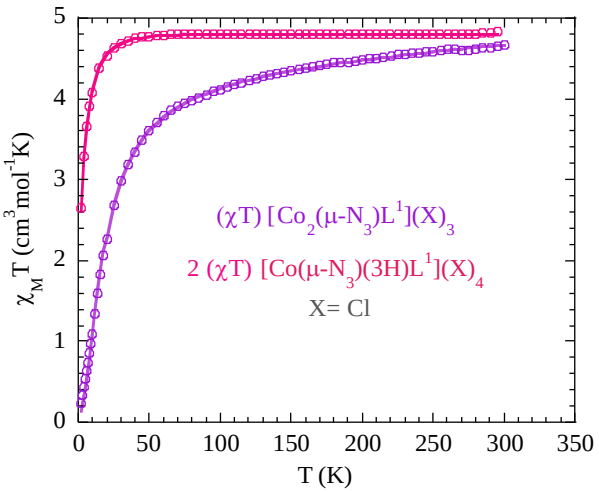


Figure III-7: La variation thermique de 2($\chi_M T$)du composé mononucléaire [Co(N$_3$)(3H)L^1](X)$_4$ el la variation de $\chi_M T$ du composé binucléaire [Co$_2$(μ-N$_3$)L^1](X)$_3$

L'aimantation en fonction du champ à T = 2, 4 et 6 K sous la forme des courbes M = f(μ_0H/T) sont présentés à la figure (III-8b). Quand on augmente le champ magnétique à partir de zéro, l'aimantation augmente plus doucement que pour le composé mononucléaire (voir chapitre 2). A μ_0H = 6 T, la valeur de l'aimantation à 2 K est de 1 Nß. Si l'interaction d'échange entre les deux ions Co(II) était nulle ou très faible par rapport au champ appliqué, on devrait saturer l'aimantation à 6 T et obtenir une valeur correspondant à deux ions Co(II) sans interaction (autour de 6 Nß). Ces courbes, montrent donc, qualitativement, la présence d'une interaction d'échange antiferromagnétique au sein du composé et conforte donc les résultats d'analyse des données de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Nous avons calculé les courbes d'aimantation avec les paramètres obtenus par l'ajustement de la courbe χ_MT = f(T) avec un excellent accord (Fig. III-8b). Ces études confirment que le composé est pur, car nous n'avons pas eu besoin d'ajouter les impuretés mononucléaires pour obtenir un bon ajustement des données.

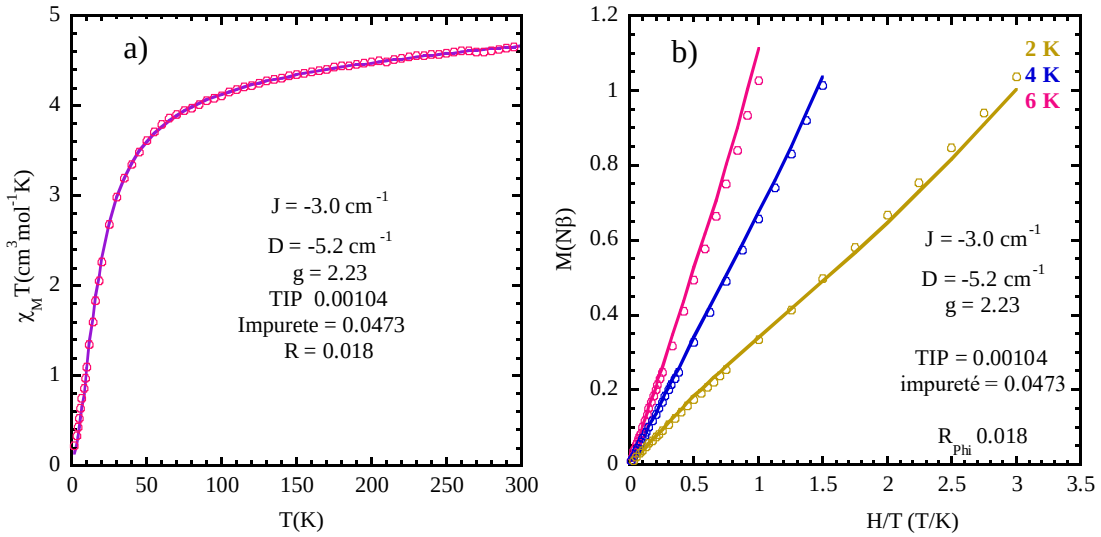


*Figure III-8: a) Variation de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit $\chi_M T$ du composé [$Co_2(\mu$-$N_3)L^1](Br)_3$ **6** en fonction de la température. b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$à 2, 4, et 6 K*

Les données de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été mesurées à T= 2, 4, et 6 K pour des valeurs de champ allant de 0 à 6 T ont été ajustés (Fig. III-8.b).

Les propriétés magnétiques des autres composés **4** et **5** ont été aussi étudiés (leurs courbes $\chi_M T=f(T)$ et $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$ ont été illustrées dans la partie annexe A.II.9. Ils présentent un comportement magnétique très similaire à celui du complexe **6** possédant les ions de bromure comme contre ions.

III. 4. Le composé binucléaire [$Co_2(\mu$-$NO_3)L^2]I_3$

III. 4. 1. Synthèse et description de la structure cristalline

La synthèse a été réalisée en additionnant deux équivalents de nitrate de cobalt(II) à un équivalent du ligand L^2 dissous dans un mélange méthanol-acétonitrile. Un équivalent de l'iodure de potassium est ajouté, et après une agitation de trois heures conduit à la formation du composé désiré.

Des monocristaux de couleur vert ont été obtenus par une diffusion de l'acétate d'éthyle dans une solution concentrée du composé dans le diméthylformamide.

La résolution de la structure a dévoilé le complexe [$Co_2(\mu$-$NO_3)L^2]I_3$ **7** (Fig. III-9) où les deux centres métalliques sont pontées par l'ion nitrate. Ci-après, les deux centres sont nommés 1 et 2 afin de faciliter leur identification. Le composé cristallise dans le groupe

d'espace C2/c, dans un système monoclinique. Les paramètres importants de cette structure se présentent dans le tableau 5 (annexe A.III).

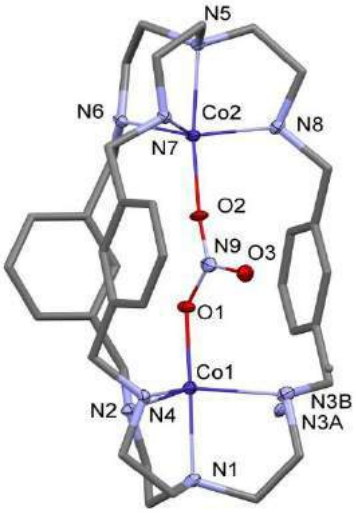


Figure III-9: Structure cristalline du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ ***7***

Les deux atomes de cobalt sont séparés par une distance égale à 6.081 Å, avec deux environnements relativement différents, par rapport aux autres composés binucléaires. Un angle N axial-Co-O(NO_3) égale à 175.9˚, et 169.9˚ pour Co1 et Co2 respectivement. Les angles équatoriaux $N_{éq}$-Co-$N_{éq}$ varient entre 107, 116 et 134˚ pour les deux sites.

La longueur de liaison Co-N axial est toujours plus grande que les autres liaisons Co-N équatoriales (voir tableau III.4) pour les deux sites, les valeurs des distances Co…N sont très disparates pour Co1 et Co2, dont elles sont toutes répertoriées dans le tableau ci-dessous.

	7	
	Co1	**Co2**
Co-N axial	2.227 (6)	2.196 (6)
Co-N éq	2.131 (6)	2.115 (6)
	2.152 (12) / 2.108 (14)	2.145 (6)
	2.101 (6)	2.146 (6)
Co-O(NO_3)	1.973 (5)	1.954 (5)
N axial-Co-N éq	80.6 (2)	81.1 (2)
	75.9 (4) / 84.1 (4)	80.7 (2)

	80.8 (2)	80.8 (2)
N axial-Co-O(NO_3)	175.9 (2)	169.9 (3)
N éq-Co-N éq	107.4 (4) / 129.7 (4)	109.6 (2)
	116.0 (4) / 133.0 (4)	134.1 (2)
	108.3 (2)	108.4 (2)
N éq-Co-O(NO_3)	95.7 (2)	94.1 (2)
	103.6 (4) / 97.0 (4)	97.1 (2)
	102.2 (2)	108.9 (2)
Co1-Co2	6.081 (3)	

*Tableau III-4: Les valeurs des distances et des angles dans le composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7***

III. 4. 2. Etude des propriétés magnétiques

La Figure III-10 montre le comportement magnétique du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7** sous la forme de $\chi_M T$ en fonction de la température T dans l'intervalle {2-270 K}. À température ambiante, la valeur de $\chi_M T$ est de 5 $cm^3mol^{-1}K$. Cette valeur diminue légèrement avec la décroissance de la température jusqu'à 60 K, puis une diminution forte pour atteindre une valeur de 0.7 $cm^3mol^{-1}K$ à 2 K. Cette diminution est due à la présence de l'anisotropie magnétique et/ou le couplage d'échange entre les deux ions Co(II). Le meilleur ajustement conduit aux valeurs suivantes : J = -0.9 cm^{-1}, g = 2.6 et D = -28.7 cm^{-1}, il est obtenu avec introduction de 40 % d'impuretés monomériques.

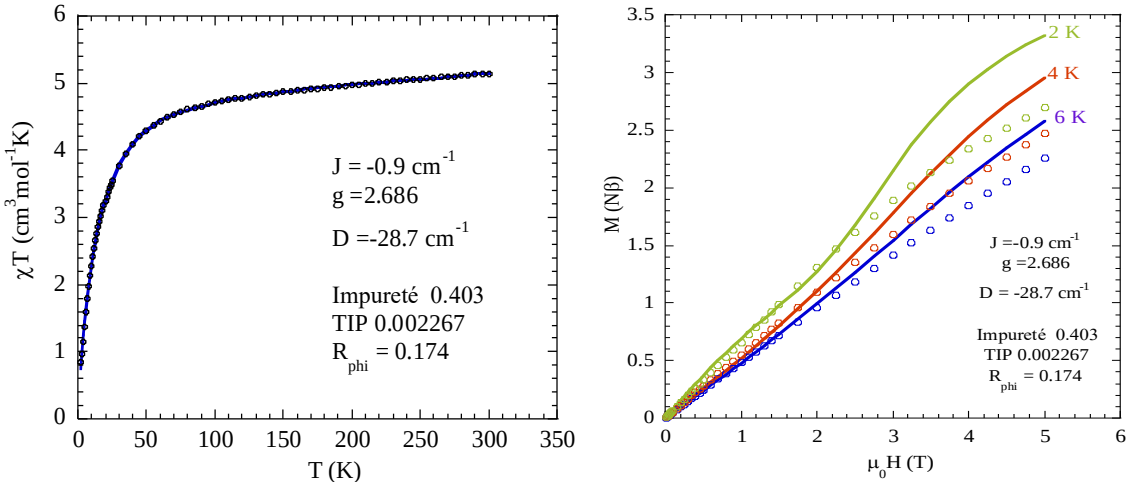


*Figure III-10: La variation de $\chi_M T = f(T)$ (a) et $M = f(\mu_0 H)$ (b) du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ **7***

Les données de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été mesurées à T= 2, 4 et 6 K pour des valeurs du champ allant de 0 à 5 T. (Fig. III-10.a).

Malheureusement nous n'avons pas réussi à ajuster ces données avec ce pourcentage d'impuretés monomériques.

Les résultats de l'ajustement montrent clairement que le composé n'est pas pur. Nous avons réalisé beaucoup d'essais, mais il a toujours été difficile d'obtenir une poudre microcristalline avec des données magnétiques raisonnables. Nous avons, néanmoins, réussi à obtenir 0.6 mg de cristaux que l'on utilisés purs réaliser des mesures d'aimantation en fonction du champ à plusieurs températures (Figure III-11). Ces courbes possèdent l'allure attendue pour un très faible couplage antiferromagnétique. L'ajustement des données donne un excellent résultat avec J = -0.34 cm^{-1}, g= 2.1, et D= -9 cm^{-1}. Nous avons donc un complexe avec une anisotropie magnétique uniaxiale relativement forte et un couplage antiferromagnétique très faible mais mesurable. Malheureusement, la synthèse de ce composé est très délicate et nous n'avons pas pu mettre au point une méthode reproductible garantissant un rendement raisonnable pour réaliser les études de RPE. Nous avons dons décidé d'utiliser le carbonate comme pont entre les ions Co(II) en espérant obtenir un couplage magnétique aussi faible et une anisotropie importante.

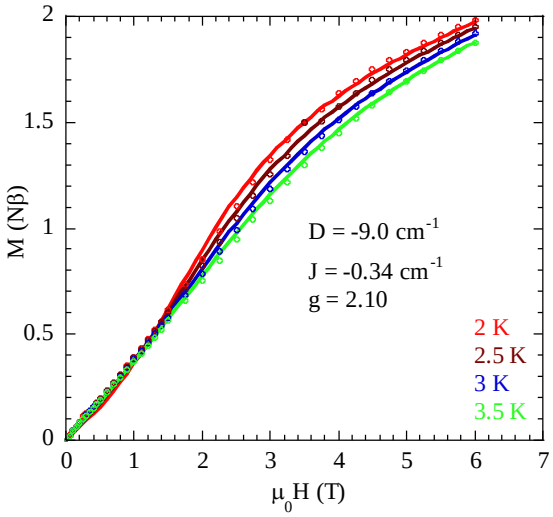


Figure III-11:Les courbes d'aimantation M = f (μ_0H) a 2, 4, et 6 K du composé [$Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ ***7***

III. 5. Le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$

III. 5. 1. Synthèse et caractérisation

La synthèse du complexe $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ **8** a été réalisée selon la même procédure que celui $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]X_3$, deux équivalents de nitrate de cobalt(II) sont versés sur une solution d'un équivalent du ligand L^1 dissout dans le méthanol. Deux équivalents de carbonate de sodium sont ajoutés sur la solution finale. Après une agitation de 2 heures, le composé désiré précipite. Il est filtré et lavé.

Malgré tous nos essais pour recristalliser le composé, il nous a été impossible d'obtenir des bons cristaux pour déterminer la structure cristallographique, leur composition a été déterminé par les études des analyses chimiques tels que la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire, et l'infrarouge.

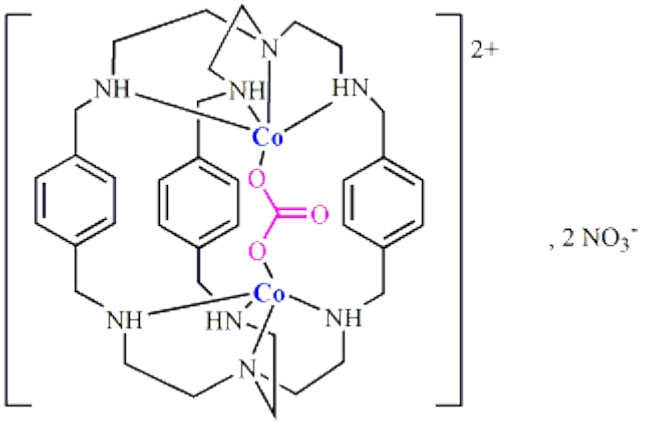


Schéma III-1: Représentation du composé $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)](NO_3)_2$ ***8***

En ESI, m/z donne, entre autres, une valeur de 388.6 qui correspond à l'entité $[L^1Co_2(CO_3)]^{2+}$ et qui démontre la présence du complexe en solution.

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_8Co_2(CO_3)(NO_3)_2.(2H_2O, 0.7NaNO_3)$ (MM = 995.77 g.mol^{-1}): C, 44.58; H, 5.87 N, 15.05. *Trouvé:* C, 44.87; H, 5.87; N, 15.05.

En IR, les bandes sont les suivantes : 896 (O=C=O), 1521 (C=C arom), 812 (C–H arom), 3272-1592 (N–H sec), 1047 (C–N), 2973-2870-1294 (C–H alcane). Aussi une bande très large de nitrate dans la zone 1430-1290 cm^{-1}.

III. 5. 2. Etude des propriétés magnétiques

Le comportement antiferromagnétique de ce composé est illustré sur la Figure III-12. La valeur de produit $\chi_M T$ à 300 K (4.2 cm^3 mol^{-1} K) diminue très légèrement en passant de

300 à 100 K, puis rapidement jusqu'à atteindre 0.3 $cm^3 mol^{-1}$ K à 2 K. L'ajustement des données conduit aux paramètres suivants : J = -2.0 cm^{-1}, D = -11.1 cm^{-1} et g = 2.17. Ces résultats montrent la présence d'un couplage antiferromagnétique faible et d'une anisotropie locale importante.

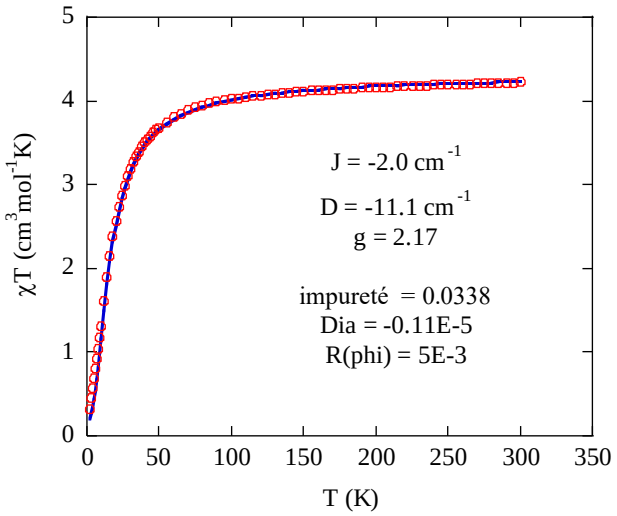


Figure III-12: Variation du produit de la susceptibilité magnétique $\chi_M T$ du complexe $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ ***8*** *en fonction de la température*

Les courbes d'aimantation M = f(μ_0H) et M = f(μ_0H/T) ont été enregistrées à 2, 3, et 5 K, pour des champs allant de 0 à 6 T (Fig. III-13). L'ajustement conduit aux mêmes valeurs de D, J, et de g obtenus à partir de l'ajustement des données de la susceptibilité magnétique.

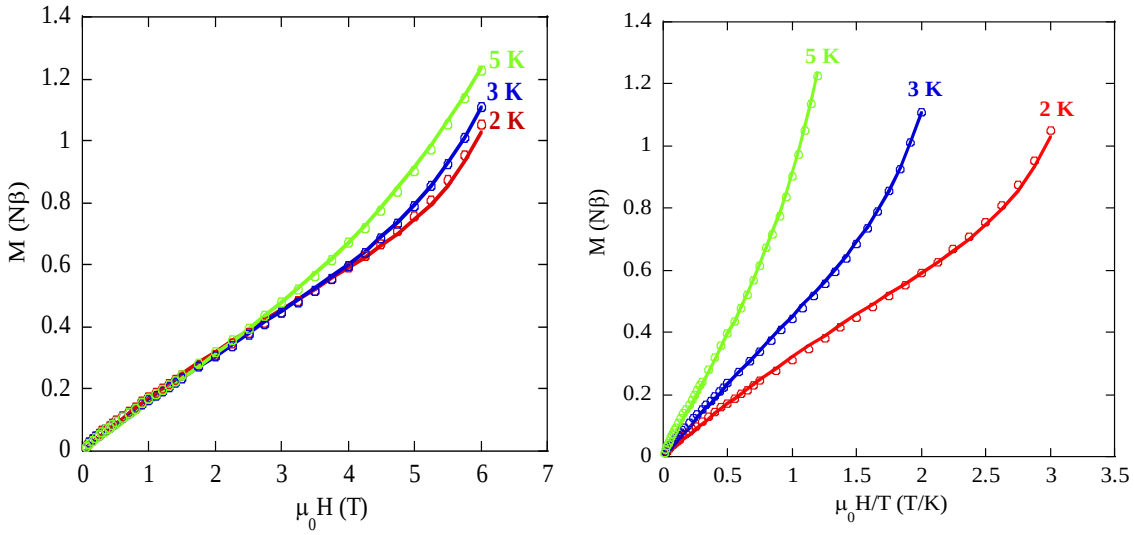


Figure III-13: Les courbes d'aimantation M = f (μ_0H) et M= f(μ_0H/T) à 2, 3, et 5 K du composé $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$ ***8***

III. 6. Analyse théorique de l'interaction d'échange

L'analyse des données magnétiques des complexes binucléaires de Co(II) possédant le ligand pont N_3^- montre que l'interaction d'échange est de faible amplitude avec une valeur du paramètre d'interaction J de -3.0 cm^{-1} correspondant à l'Hamiltonien $-J\mathbf{S_1.S_2}$. Pour comprendre, de manière qualitative, l'origine antiferromagnétique de l'interaction et son amplitude relativement faible, il est possible de réaliser une analyse orbitalaire. La géométrie autour des ions Co(II) est très proche de la bipyramide trigonale pour le composé possédant les NO_3^- en contre anion avec de très faibles distorsions, nous pouvons donc, en première approximation, supposer que la symétrie est C_{3v}. Les orbitales du fragment comportant le métal et sa sphère de coordination voient leur dégénérescence levée en trois niveaux : un premier comprenant les orbitales d_{xz} et d_{yz}, un plus haut comprenant les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} et un troisième l'orbitale d_{z^2} (Fig. III-14). On suppose, comme d'habitude que l'axe z est colinéaire au pseudo-axe C_3 du complexe.

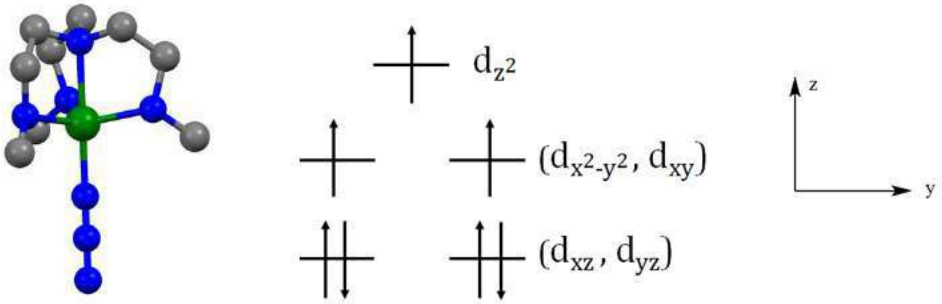


Figure III-14: Levée de dégénérescence des orbitales d pour une symétrie C_3v

Les orbitales magnétiques (décrivant les électrons célibataires) sont les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} et d_{z^2}. Les orbitales pleines du ligand N_3^- qui sont les plus hautes en énergie et qui peuvent interagir avec les orbitales métalliques sont présentés ci-dessous (Fig. III-15).

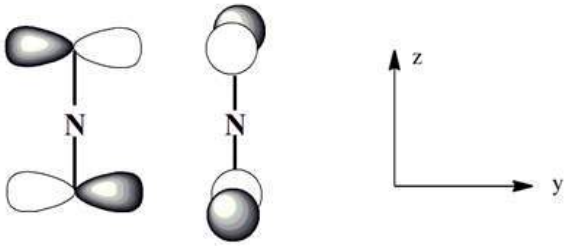


Figure III-15: Vue schématique des plus hautes orbitales moléculaires occupées du ligand N_3^-

On peut remarquer que les trois orbitales magnétiques (décrivant les électrons célibataires) possèdent une intégrale de recouvrement nul avec les orbitales du ligand N_3^-, un recouvrement entre les orbitales magnétiques des deux centres métalliques ne peut donc pas exister. Puisque l'interaction antiferromagnétique est le résultat d'une intégrale de recouvrement entre les orbitales magnétiques des métaux, on s'attend donc à une interaction antiferromagnétique nulle. Ce raisonnement est juste si on suppose que la symétrie autour des centres métallique est exactement C_{3v}, ce qui n'est pas le cas puisque la sphère de coordination est légèrement distordue. En particulier, les angles $NCoN_{N3}$ ne sont pas exactement égaux à 180, mais très proches de 178°. Dans ce cas un très faible recouvrement peut avoir lieu entre les deux orbitales d_{z2} de deux centres métalliques, et on peut supposer que la très faible interaction antiferromagnétique observée expérimentalement est due à cet effet. (Fig. III-16).

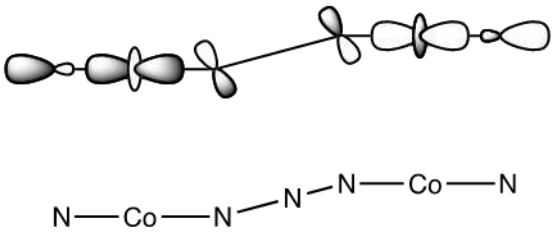


Figure III-16: Vue schématique du recouvrement non nul entre les orbitales dz^2 des deux centres magnétiques quand l'angle NCoNN3 est inférieur à 180°

Si ce raisonnement était juste, on devrait obtenir une interaction d'échange strictement nulle pour le complexe similaire possédant les contre anions Cl^-, puisque ce complexe a une symétrie strictement C_{3v} avec un angle $NCoN_{N3}$ exactement égal à 180° (Fig. III-17).

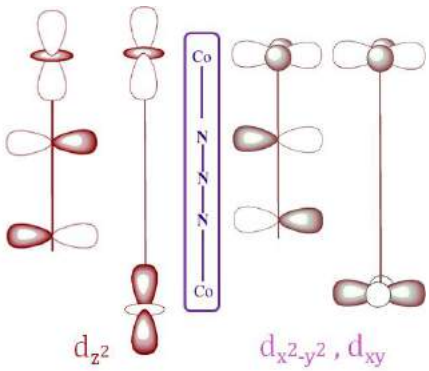


Figure III-17: Vue schématique du recouvrement nul entre les orbitales magnétiques des deux centres quand l'angle NCoNN3est égal à 180°

Mais ce n'est pas le cas, car nous avons trouvé que ce dernier composé possède une interaction antiferromagnétique avec un paramètre J = - 3.6 cm^{-1} (voir annexe III.9.3), presque le même que quand l'angle $NCoN_{N3}$ est égal à 178°. L'origine de la faible interaction antiferromagnétique est donc différente.

Nous avons montré récemment que dans les complexes de Co(II) de symétrie C_{3v}, la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental n'est pas basée seulement sur les trois orbitales d_{x2-y2}, d_{xy} et d_{z2} qui décrivent les électrons célibataires comme on le montre à la Figure III-14.[9] En fait la fonction d'onde comprend un mélange contenant aussi les orbitales d_{xz} et d_{yz}. Cela implique qu'une partie de la densité électronique est aussi sur ces orbitales et qu'il faut donc prendre en compte aussi ces orbitales pour analyser l'interaction d'échange. La participation de ces orbitales à la fonction d'onde de l'état fondamentale n'est pas négligeable (20%). Dans ce cas, on peut montrer que ces orbitales métalliques possèdent une intégrale de recouvrement non nulle avec les orbitales de N_3^- (Fig. III-18), permettant donc une interaction entre les orbitales des deux centres métalliques et donc une interaction d'échange antiferromagnétique.

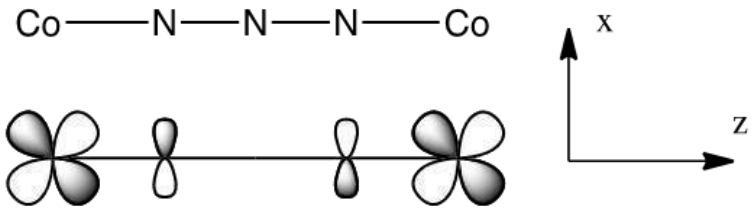


Figure III-18: Vue schématique de l'interaction orbitalaire montrant l'intégrale de recouvrement non nul entre les orbitales d_{xz} des deux centres Co(II) à travers le pont N_3^- ; une autre interaction existe impliquent l'orbitale d_{yz} orthogonale à celle-là.

III. 7. Conclusion

Nous avons décrit au cours de ce chapitre deux nouveaux complexes binucléaires, le $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]X_3$ et le $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2](I_3)$ et le $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^2]((NO_3)_2)$.

Pour le complexe $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]X_3$, nous avons remarqué le rôle très important de la nature des contre ions qui permettent l'obtention des complexes symétriques avec des géométries idéales. L'étude de trois structures cristallines $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ **4**, $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ **5**, et $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Br_3$ **6** du même cœur métallique montrent que les ions de chlorure sont les plus adaptées pour avoir une géométrie bipyramide trigonale idéale. Un complexe de cobalt

secondaire peut se former et joue le rôle de contre-anion dans certains cas. Mais l'utilisattion de Br^- comme contre anion permet d'obtenir un composé pur avec un très bon rendement.

L'étude des propriétés magnétiques de ce type de complexes avec N_3^- comme ligand pontant permet d'avoir une interaction antiferromagnétique faible entre les centres métalliques (J = -3.0 cm^{-1}), la valeur de D est égale à -6 cm^{-1}.

En remplaçant le pont N_3^- par NO_3^- et CO_3^{2-}, il est possible de moduler l'interaction d'échange (J_{NO3} = -0.34 cm^{-1}, J_{CO3} = -2 cm^{-1}) et aussi moduler l'anisotropie, puisqu'on obtient une anisotropie plus forte (D = -9 cm^{-1} et -11 cm^{-1} pour les ponts NO_3^- et CO_3^{2-} respectivement). L'anisotropie plus forte observée pour les ponts comprenant un atome d'oxygène a déjà été observée au laboratoire, mais n'a pas encore été étudiée.

III. 8. Références

[1] O. Kahn, "Molecular Magnetism," *VCH, New York*, 1993.

[2] J. S. Miller and M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*. 2001.

[3] G. Aromí and E. K. Brechin, "Synthesis of 3d metallic single-molecule magnets," *Struct. Bond.*, vol. 122, pp. 1–67, 2006.

[4] X. Wang, Z. Wang, and S. Gao, "Constructing magnetic molecular solids by employing three-atom ligands as bridges," *Chem. Commun.*, pp. 281–294, 2008.

[5] J. A. Mccleverty and M. D. Ward, "The Role of Bridging Ligands in Controlling Electronic and Magnetic Properties in Polynuclear Complexes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 842–851, 1998.

[6] J. M. Chen, X. M. Zhuang, L. Z. Yang, L. Jiang, X. L. Feng, and T. B. Lu, "Anion recognition of chloride and bromide by a rigid dicobalt(II) cryptate," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3158–3165, 2008.

[7] J. Caballero-Jiménez, F. Habib, D. Ramírez-Rosales, R. Grande-Aztatzi, G. Merino, I. Korobkov, M. K. Singh, G. Rajaraman, Y. Reyes-Ortegaa, and M. Murugesu, "Inducing Magmetic communication in caged dinuclear Co(II)systems," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 8649–8659, 2015.

[8] A. W. Addison and T. N. Rao, "Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper (II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal

and Molecular Structure of Aqua[l,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)- 2,6-dithiaheptane] copper(II) Perchlorate," *J. CHEM. SOC. Dalt. TRANS.*, vol. 7, pp. 1349–1355, 1984.

[9] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Guillot, G. Zakhia, A.-L. Barra, W. Wernsdorfer, N. Guihéry, and T. Mallah, "Ising-type magnetic anisotropy and single molecule magnet behaviour in mononuclear trigonal bipyramidal Co(ii) complexes," *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 3418, 2014.

[10] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97," *Progr. Cryst. Struct. Solut. Univ. Göttingen, Göttingen, Ger.*, 1997.

[11] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX," *Acta Cryst.*, vol. A64, no. 112–122, 2008.

[12] L. J. Farrugia, "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography," *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 837–838, 1999.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTES MAGNÉTIQUES DE COMPLEXES DE COBALT(II) DILUÉS

L'analyse des propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Co(II) présentée dans le chapitre précédent a permis l'extraction de trois paramètres pour ajuster les données de la susceptibilité et de l'aimantation : la valeur du paramètre de l'interaction d'échange J entre les ions Co(II), la valeur du paramètre de l'anisotropie magnétique locale D_{Co} et le facteur g. Nous avons, dans la plupart des cas, réussi à avoir un bon ajustement des données et donc à extraire les bonnes valeurs pour ces paramètres. Néanmoins, les paramètres J et D_{Co} peuvent interdépendants. Pour avoir une meilleure description de l'anisotropie magnétique locale, une possibilité est d'étudier des complexes binucléaires où un des ions Co(II) est remplacé par un ion diamagnétique, le Zn(II) par exemple. Cela nécessite la synthèse de complexes hétérobinucléiare CoZn, où il serait possible de déterminer précisément les propriétés d'anisotropie du Co(II) dans le même environnement que celui d'un complexe binucléaire. Malheureusement, il est difficile de préparer des complexes héterobinucléaires car dans la plupart des cas un mélange statistique comprenant des molécules de CoCo, CoZn et ZnZn est obtenu. Une solution possible est de réaliser une synthèse de complexes binucléaires de Zn(II) en introduisant une faible quantité de Co(II). Dans ce cas, le complexe magnétique dominant au sein du composé serait, a priori, le complexe CoZn, le pourcentage de complexes CoCo serait négligeable et le complexe ZnZn diamagnétique serait le complexe dominant au sein du composé.
Une autre possibilité est de réaliser la synthèse de complexes binucléaires en utilisant un ligand pontant connu pour présenter un fort couplage antiferromagnétique. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de réaliser une grande dilution car les complexes CoCo seront diamagnétique à basse température et la seule réponse magnétique sera celle des molécules CoZn présents dans le composé. Les complexes binucléaires de Co(II) avec les ligands pontant Cl^- et Br^- sont connus pour présenter un fort couplage antiferromagnétique.[1], [2]

Ce chapitre présente la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de complexes binucléaires comprenant l'ion paramagnétique cobalt(II) et l'ion Zn(II) diamagnétique.

La synthèse est effectuée de manière classique par réaction entre le ligand et les sels de zinc(II) et de cobalt(II) en présence du sel du ligand pontant tel que le chlorure, le bromure, ou l'azoture.

Un petit rappel des propriétés structurales et magnétiques des complexes binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ et $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$ seront introduits dans les parties suivantes pour les comparer avec ceux des composés dilués.[1], [2]

IV. 1. Propriétés magnétiques des composés $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ et $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$

La structure cristallographique et les propriétés magnétiques des complexes $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ et $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$ ont déjà été rapportés dans la littérature.[1] L'examen des données magnétiques nous a conduit à la conclusion que les composés étudiés devraient contenir des impuretés car les valeurs des produits $\chi_M T$ à basse température n'atteignaient zéro comme attendu pour un fort couplage antiferromagnétique. Nous avons donc préparé ces complexes et étudié leur structure et leurs propriétés magnétiques. Ces résultats faisaient partie de la thèse de G. Zakhia [3] et sont présentés ci-dessous (Fig. IV-1).

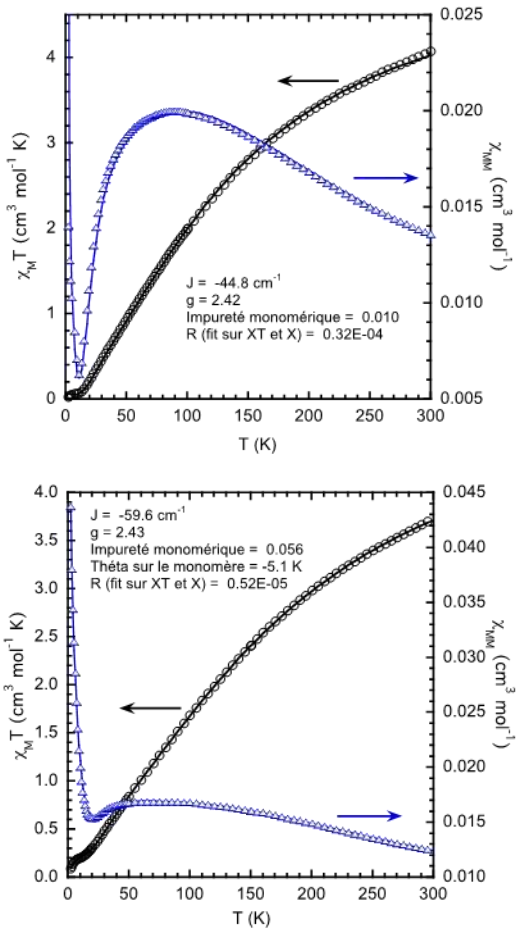


Figure IV-1: $\chi_M T$ et $\chi_M = f(T)$ des complexes $[Co_2(\mu\text{-}Cl)L^1](ClO_4)_3$ (haut) et $[Co_2(\mu\text{-}Br)L^1](ClO_4)_3$ (bas).

L'ajustement des données magnétiques a été réalisé simultanément pour les valeurs de $\chi_M T$ et χ_M. On trouve les valeurs du paramètre de l'interaction d'échange J égal à - 44.8 et - 59.6 cm^{-1} pour les ponts Cl^- et Br^- respectivement. On remarque que pour le complexe possédant le pont Cl^-, la valeur de $\chi_M T$ à basse température est constante et correspond à une impureté monomérique de 1%, ce qui est raisonnable. Par contre, pour le complexe possédant le pont Br^-, $\chi_M T$ à basse température n'atteint pas une valeur constante. De plus, pour réaliser l'ajustement il a été nécessaire d'introduire une faible interaction antiferromagnétique entre les impuretés monomériques qui sont évaluées à 5%. Ces observations montrent que le composé possédant le pont Br^- n'est pas très pur. Les impuretés sont probablement dues à une très faible quantité de particules d'hydroxyde de Co(II) dont nous avons remarqué la présence dans certaines synthèses. Néanmoins, la présence éventuelle de ces particules est négligeable ou du moins non détectable au sein

des complexes dilués présentés dans la suite de ce chapitre. Il est important de noter que l'interaction d'échange au sein de ces composés est suffisamment importante pour aboutir à un état diamagnétique S = 0 en-dessous de 10 K et permettre donc l'étude des complexes CoZn sans problème. Enfin, la valeur de l'interaction d'échange plus forte avec le pont Br^- peut s'expliquer simplement par la plus grande diffusion spatiale de ses orbitales (p_z dans ce cas) par rapport à Cl^- conduisant à un meilleur recouvrement entre les orbitales magnétiques de d_{z^2} des ions Co(II) et donc à une plus forte contribution antiferromagnétique.

IV. 2. Méthode générale de synthèse des complexes dilués

La synthèse des composés mixtes comprenant les ions Co(II) et Zn(II) a été réalisée de la même manière que les composés purs. Les essais consistant à additionner en premier lieu un sel d'un ion métallique (Zn(II) par exemple) sur une solution du ligand et puis le sel du deuxième ion métallique (Co(II)) conduit aux mêmes résultats que si l'on additionnait les solutions contenant un mélange des deux sels à la solution du ligand. Des cristaux des composés sont, en général, obtenus. Mais la résolution de la structure ne permet pas, sauf dans quelques cas particuliers, de différencier les centres métalliques des deux sites de coordination. Le seul moyen de savoir si le composé obtenu contient un mélange des différentes possibilités ou le complexe hétérobinucléaire pur est l'étude des propriétés magnétiques. Donc, les études magnétiques vont servir, en même temps, de caractériser les composés obtenus et déterminer l'anisotropie locale du Co(II). Nous avons tenté de réaliser les études de résonance paramagnétique électronique à haut champ et haute fréquence, mais malheureusement les spectres obtenus étaient très bruyant et ne permettaient pas une analyse qui permet d'avoir des bonnes conclusions.

Le schéma de synthèse général des composés de formule $[Co_{2x}(\mu\text{-}X)Zn_{2-2x}L^1](ClO_4)_3$ avec X = Cl, Br, ou N_3 est le suivant :

$$L^1 + (2\text{-}2x)\{Zn(ClO_4)_2\}+2x\{Co(ClO_4)_2\} \rightarrow [Co_{2x}Zn_{2-2x}L^1]^{4+} + 4ClO_4^- \quad (1)$$

$$[Co_{2x}Zn_{2-2x}L^1]^{4+} + 4ClO_4^- + TBA^+ X^- \rightarrow [Co_{2x}(\mu\text{-}X)Zn_{2-2x}L^1](ClO_4)_3 + TBAClO_4 \quad (2)$$

On peut noter que quand x = 0.5, la formule générale sera $[Co(\mu\text{-}X)ZnL^1](ClO_4)_3$. Si on considère une distribution statistique des ions au sein des sites de coordination du ligand, le composé sera formé par 50% du complexe $[Co(\mu\text{-}X)ZnL^1]^{3+}$ noté CoZn, 25% du complexe $[Co(\mu\text{-}X)CoL^1]^{3+}$, noté CoCo et 25% du complexe $[Zn(\mu\text{-}X)ZnL^1]^{3+}$, noté ZnZn. Si la valeur de x est très faible (< 0.05), le complexe dominant sera le ZnZn, mais comme on va le voir la composition des deux autres complexes n'est pas simple à déterminer.

IV. 3. Le composé $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ (x = 0.5)

IV. 3. 1. Structure cristalline

Les cristaux de ce composé obtenu en additionnant la même quantité de Co(II) et Zn(II) (x = 0.5) formés par la diffusion de l'acétate d'éthyle dans la solution ont été étudiés par les rayons X sur un monocristal. Les informations concernant les paramètres structuraux et la détermination de la structure sont données dans le tableau IV-3.

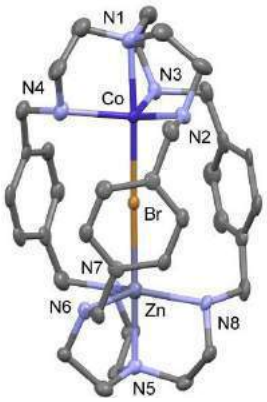


Figure IV-2: Structure cristalline du composé $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ ***9***

Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique. La résolution de la structure a révélé un composé de formule $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ **9** (Fig. IV-2) Il n'est pas possible distinguer cristallographiquement le Co du Zn. L'occupation des sites de coordination a été fixée à 50% de Zn et 50% de Co. A partir de maintenant, nous nous référons aux centres métalliques par M. Les deux centres métalliques sont pontées par l'ion de bromure avec une distance M…M égale à 5.066 Å, et un angle N1MBr égal à 177.57˚.

Les centres métalliques sont placés dans un environnement pentacoordonné de géométrie bipyramide trigonale peu distordue ($\tau \approx 0.98$).

Les liaisons axiales M-N1 et M-Br égales 2.239 et 2.521 Å respectivement, sont plus longues que les liaisons équatoriales M-$N_{éq}$ qui varient entre 2.1 et 2.127 Å.

Le tableau IV-1 montre une comparaison des données structurales du composé présent avec celles du composé binucléaire de Co(II) possédant le pont Cl^-. On note que la structure locale autour des centres métalliques n'est pas identique entre les deux composés, mais suffisamment proches pour pouvoir comparer leurs propriétés d'anisotropie.

Distances (Å)				**Angles (°)**		
		Co_2(μ-Br)	**M(μ-Br)M**		**Co_2(μ-Br)**	**M(μ-Br)M**
Co-N1 axial		2.248	2.239	N1CoBr	179.41	177.57
Co-Br		2.515	2.521	CoBrCo	178.94	
Co-$N_{éq}$	Co-N2	2.130	2.123	CoBrZn		178.81
	Co-N3	2.115	2.103	$N_{éq}CoN_{éq}$	116.95	118.44
	Co-N4	2.115	2.127		117.64	117.96
Co1-Co2		5.034			117.15	117.10
Co-Zn			5.066			

Tableau IV-1: Comparaison structurale de l'environnement pentacoordonné de Co(II) dans les deux complexes ; dilué monomérique et le dimère

IV. 3. 2. Etude des propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du complexe dilué $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ **9** est présenté par les courbes $\chi_M T = f(T)$ et $M = f(\mu_0 H)$ (Fig. IV-3). La valeur de $\chi_M T$ (1.8 $cm^3\,mol^{-1}\,K$) à température ambiante diminue légèrement avec la décroissance de la température, ce qui indique la présence d'une interaction antiferromagnétique au sein du composé. Cette observation est la première preuve de la présence de complexes CoCo au sein du composé. Si le composé était formé seulement par le complexe CoZn, on n'aurait pas de diminution de $\chi_M T$ dès la température puisque le $\chi_M T$ d'un complexe mononucléaire de Co(II) est presque constant entre 300 et 100 K.

En baissant la température, $\chi_M T$ diminue pour atteindre une valeur de 0.7 $cm^3\,mol^{-1}\,K$ à 2 K. Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été réalisées à T = 2, 4 et 6 K (Fig. IV-3 gauche). Pour analyser les données magnétiques, nous avons comparé la

valeur de l'aimantation à μ_0H = 6 T et T = 2 K du composé avec celle du complexe mononucléaire de $[CoMe_6trenBr]ClO_4$ où le Co(II) possède la même sphère de coordination que le composé présent [3]. La valeur du composé présent (1.6 Nß) est presque la moitié du complexe $[CoMe_6trenBr]ClO_4$ (3 Nß), ce qui montre que le présent composé contient 50% d'un complexe mononucléaire de Co(II). On précise qu'à T = 2 K, les complexes CoCo et ZnZn éventuellement présents au sein du composé ne donnent pas de signal magnétique car le premier présente une interaction antiferromagnétique forte (Fig. IV-3) et le deuxième est diamagnétique. Nous avons donc essayé d'ajuster les courbes M= f(μ_0H) à T =2, 4 et 6 K en considérant 50% d'un complexe mononucléaire de Co(II). Un excellent ajustement de données aboutit aux valeurs suivantes D = -2.87 cm^{-1} et g = 2.28 avec un facteur d'accord R = $1.21x10^{-4}$.

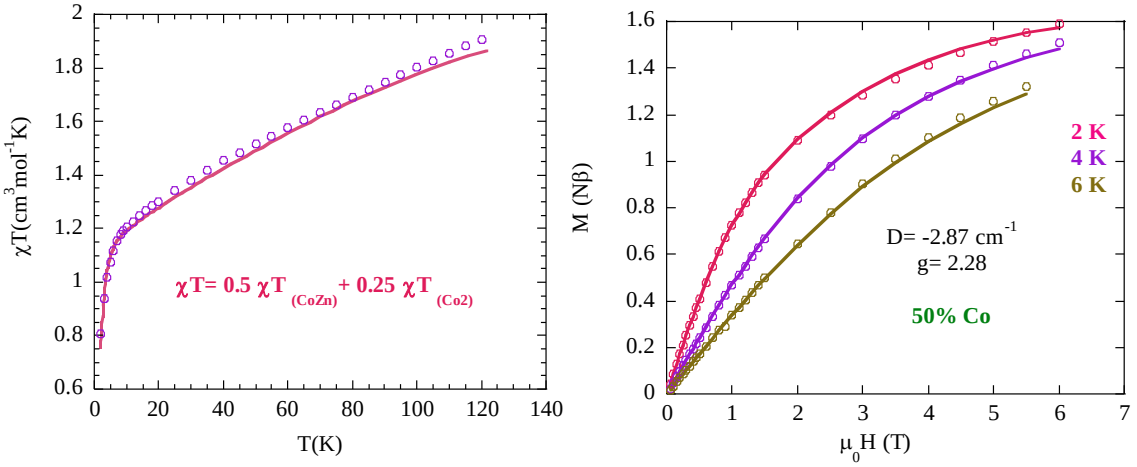


Figure IV-3: Les courbes experimentales et théoriques de $\chi_M T=f(T)$ (gauche) et $M(N\beta)=(\mu_0H)$ (droite) pour le composé dilué $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL^1](ClO_4)_3$ ***9***

Nous avons ensuite calculé les valeurs de $\chi_M T$ en supposant une composition du composé de 50% de CoZn, 25% de CoCo et 25% de ZnZn. La courbe calculée est en excellent accord avec les données expérimentales du composé (Fig. IV-3, gauche).

Cette analyse confirme bien le rapport des différents complexes au sein du composé et surtout permet d'accéder à la valeur du paramètre d'anisotropie axiale locale du Co(II) qu'on a trouvé égale à -2.87 cm^{-1}. On note que cette valeur est légèrement inférieure à celle du composé $[CoMe_6trenBr]ClO_4$ (- 4 cm^{-1}),[3] mais reste très proche.

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif montre que le temps de relaxation est trop rapide pour observer un maximum du signal hors phase T = 2 K et une fréquence

inférieure à 1400 Hz. Cela n'est pas étonnant à cause de la valeur faible du paramètre d'anisotropie axiale D qui correspond à une barrière théorique de (2|D|) 5.8 cm^{-1}. De plus, la présence de l'anisotropie rhombique ($E \neq 0$) réduit cette barrière.

IV. 4. Le composé $[Co(\mu\text{-}Cl)ZnL^1](ClO_4)_3$ (x = 0.5)

IV. 4. 1. Structure cristalline

Nous avons réalisé la même étude que précédemment en substituant le pont Br par le pont Cl. La structure cristallographique est présentée dans la Figure IV-4. Le composé **10** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P 2_1/n. Toutes les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 7 (annexe A.III).

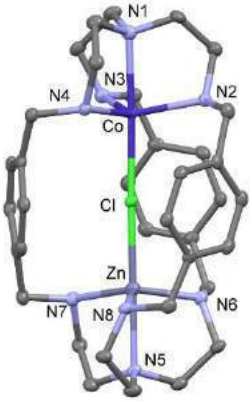


Figure IV-4: Structure cristalline du composé $[Co(\mu\text{-}Cl)ZnL^1](ClO_4)_3$ ***10***

La distance M-M à travers le pont Cl (4.897 Å) est légèrement plus faible que celle du composé précédent, car l'ion Cl^- possède un rayon ionique plus faible. L'angle N1MCl vaut 178.10˚.

La sphère de coordination des ions M(II) est pentacoordonné avec une géométrie bipyramide trigonale peu distordue ($\tau \approx 0.99$). Le plan équatorial est formé par les trois atomes d'azote du ligand L^1 avec un angle $N_{éq}$-M-$N_{éq}$ variant entre 116 et 117˚.

La liaison M-N1 (2.281 Å) est plus courte que M-Cl (2.446 Å), les liaisons équatoriales sont aussi moins courtes (2.1 Å) que les axiales. On remarque que l'environnement des deux centres métalliques n'est pas exactement le même. Tous les autres angles et les

distances du présent composé et du complexes CoCo pertinents sont rassemblés dans le tableau IV-2.

Distances (Å)				Angles (°)		
		Co_2(μ-Cl)	**M(μ-Cl)M**		**Co_2(μ-Cl)**	**M(μ-Cl)M**
Co-N1 axial		2.269	2.279	N1CoCl	179.15	178.10
Co-Cl		2.435	2.446	CoClCo	179.15	
$Co-N_{éq}$	Co-N2	2.130	2.104	CoClZn		178.71
	Co-N3	2.124	2.112	$N_{éq}CoN_{éq}$	116.16	117.06
	Co-N4	2.118	2.122		117.16	116.55
Co1-Co2		4.866			116.83	118.16
Co-Zn			4.897			

Tableau IV-2: Comparaison structurale de l'environnement pentacoordonné de Co(II) dans les deux complexes ; dilué monomérique et le dimère

Nous avons observé aussi que les longueurs des liaisons ainsi les angles autour de M(II) sont très proches de ceux du complexe binucléaire avec le pont chlorure.[1]

IV. 4. 2. Etude des propriétés magnétiques

L'analyse des propriétés magnétiques (Fig. IV-5) a été réalisée comme pour le composé précédent. On trouve ici aussi la même composition correspondant à x = 0.5. La valeur de paramètre d'anisotropie axiale D du Co(II) trouvée est de -3.3 cm^{-1}. On note que cette valeur est bien plus faible (en valeur absolue) à celle du composé $[CoMe_6trenCl]ClO_4$ (D = -8 cm^{-1}) où le Co(II) possède une sphère de coordination suffisamment similaire pour avoir une valeur de D très proche. La raison de la plus faible anisotropie est probablement le changement dans la force du champ de ligand de Cl^- quand il est lié au Zn(II). En effet, nous avons déjà montré que, toutes choses étant égales par ailleurs, quand le champ exercé par le ligand axial diminue, l'anisotropie diminue.[4] Dans le cas présent, la présence du Zn(II) rend le pont Cl^- moins donneur pour le Co(II) induisant un champ de ligand plus faible et donc une anisotropie plus faible.

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif montrent que la relaxation de l'aimantation est rapide, ce qui peut être expliqué par la valeur faible du paramètre D, tandis que le complexe $[CoMe_6trenCl]ClO_4$ présentait une relaxation plus lente.

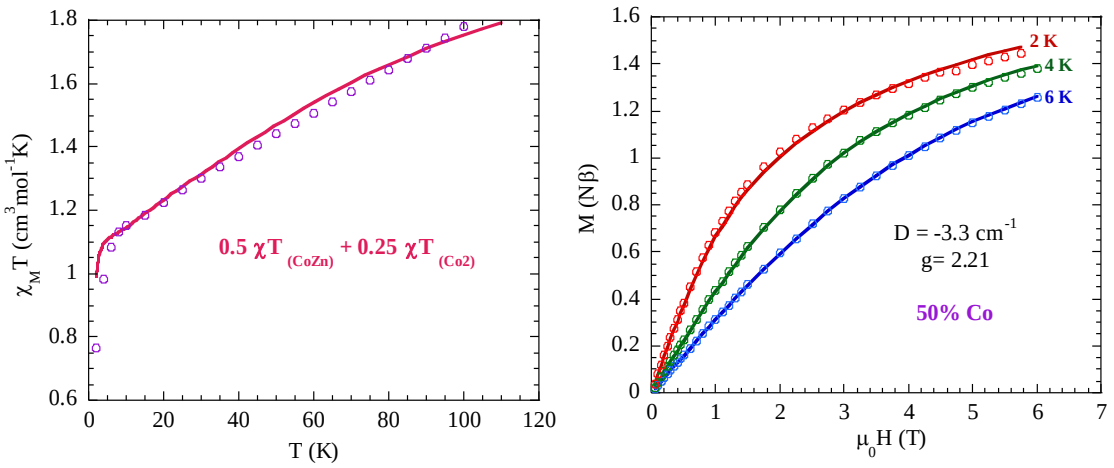


*Figure IV-5:a) Les courbes de la variation du produit de la susceptibilité $\chi_M T$ du complexe dilué [$Co_{0.5}$(μ-Cl)$Zn_{0.5}L^1$]$(ClO_4)_3$ **10** en fonction de la température (à gauche) b) Les courbes d'aimantation M(Nβ)=f(μ_0T) à 2, 4, et 6 K (à droite). Les données expérimentales (en pointillé) et calculées (traits pleins).*

IV. 5. Le composé [$Co_{0.06}$(μ-N_3)$Zn_{1.94}L^1$]Br_3

Ce composé a été préparé en utilisant un rapport Co/Zn de 1/32 très proche de 3% de Co par rapport au Zn. L'analyse élémentaire (voir annexe) donne un rapport Co/Zn = 2.3/100.

IV. 5. 1. Structure cristalline

Les cristaux obtenus par une diffusion de l'acétate d'éthyle dans une solution méthanolique du composé ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. La résolution des données cristallographiques a permis de déterminer la structure du composé [$Co_{0.06}$(μ-N_3)$Zn_{1.94}L^1$]Br_3 **11** (Fig. IV-6) qui cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace P 2_1/n.

Les principaux paramètres structuraux sont rassemblés dans le 7 (annexe III).

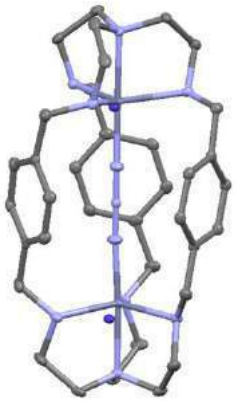


Figure IV-6: Structure cristalline du complexe dilué $[Co_{0.03}(\mu\text{-}Cl)Zn_{0.97}L^1]Br_3$ ***11***

La géométrie de la sphère de coordination des métaux est bpt comme pour les autres complexes. A la différence des deux composés précédents où il était possible de constater une différence structurale entre les deux sites de coordination des métaux, dans ce cas les sites sont identiques.

IV. 5. 2. Etude des propriétés magnétiques

La Figure IV-7 montre le comportement magnétique du composé dilué $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1]Br_3$ sous la forme de $\chi_M T$ en fonction de la température T dans l'intervalle {2-120 K} (Fig. IV-7.a), ainsi les aimantations $M = f(\mu_0 H)$ à basse température (Fig. IV-7.b). Nous ne montrons pas les données de $\chi_M T$ à T > 120 K car elles sont de mauvaise qualité à cause du faible signal magnétique dû la quantité d'ions paramagnétique est très faible. Les données à plus basse température sont suffisamment de bonne qualité pour pouvoir les analyser. Le produit $\chi_M T$ est presque constant entre 110 et 40 K puis diminue à basse température. A la différence des cas où le Cl ou Br étaient les ligands pontant, pour ce composé possédant le pont N_3^-, l'interaction antiferromagnétique est faible. Il est donc difficile de conclure de manière qualitative sur la nature des complexes présents. Néanmoins, une comparaison avec les données du complexe mononucléaire de Co(II) avec le ligand terminal N_3 (voir chapitre 2) montre que l'entité paramagnétique au sein du composé ne peut être seulement un complexe mononucléaire CoZn, et qu'il est nécessaire de considérer une contribution du complexe CoCo.

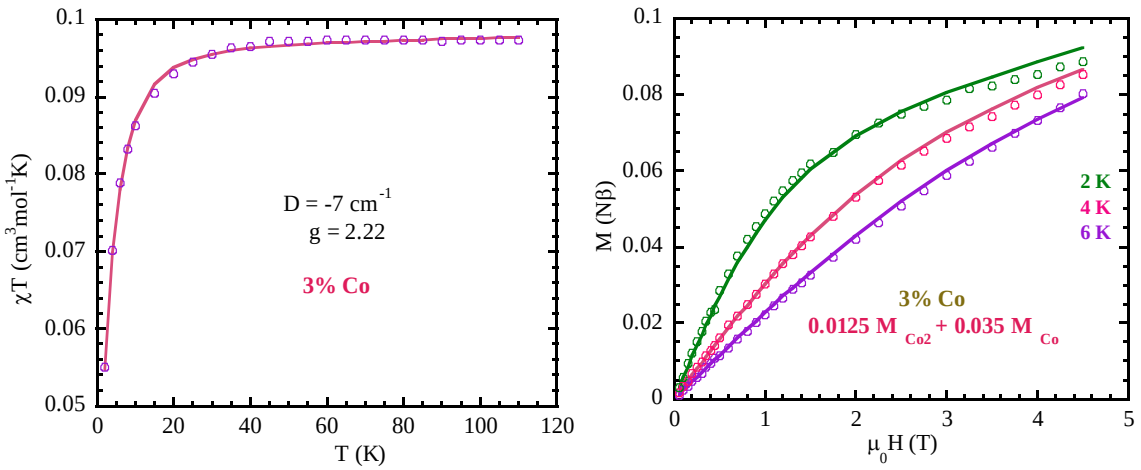


*Figure IV-7: a) Les courbes de la variation du produit de la susceptibilité $\chi_M T$ du complexe dilué $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1]Br_3$ **11** en fonction de la température (gauche) b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$ à 2, 4, et 6 K (droite). Les données expérimentales (en pointillé) et calculées (traits pleins).*

La valeur constante du produit $\chi_M T$ correspond à la valeur de $\chi_M T$ des ions isolés. Cela nous donne une information sur la quantité d'ions Co(II) présent dans le composé sous la forme de CoCo et CoZn et donc une relation entre les contributions de ces deux complexes au composé. En effet, la valeur de $\chi_M T$ d'un ion Co(II) isolé (par exemple celle d'un du complexe mononucléaire du chapitre 2) est de 2.4 $cm^3\ mol^{-1}$ K. Sachant que la valeur de $\chi_M T$ du composé est de 0.9 $cm^3\ mol^{-1}$ K à T = 110 K, et probablement plus à température ambiante, par exemple 1.1. Supposons qu'au sein du composé on a le rapport a/b/c pour CoCo/CoZn/ZnZn. On peut calculer que a + b est donnée par 1.1/2.4 = 0.046. Nous savons aussi que le rapport Co/Zn est proche de 0.03, cela conduit à l'équation 2a+b = 0.06. Ces deux équations permettent de déterminer a = 0.014 et b = 0.032. Nous avons donc essayé de calculer les aimantations théoriques en considérant les données des complexes binucléaire CoN_3Co et mononucléaire CoN_3 étudiés aux chapitres 3 et 2 respectivement, en variant légèrement le rapport a/b. Les meilleurs résultats qui correspondent aux données expérimentales de ce composé sont obtenus avec a = 0.0125 et b = 0.035 (Fig. IV-7, droite). En utilisant ces mêmes valeurs, il est aussi possible de reproduire les données de $\chi_M T$ = f(T) du composé (Fig. IV-7, gauche). La valeur de D utilisée est de -7 cm^{-1}. L'anisotropie ne change donc presque pas dans le cas du pont N_3^- quand l'ion Zn(II) se trouve en position axiale par rapport au Co(II) comme dans le cas du pont Cl^-.

Une explication possible est le faible effet électronique que l'ion Zn(II) exerce sur la densité électronique de l'atome d'azote lié à l'ion Co(II) à cause de la distance entre les deux ions imposés par la taille de N_3, à la différence d'un pont monoatomique comme Cl ou Br.

Nous avons réalisé des mesures ac, mais aucun signal n'a été observé, peut-être à cause de la très faible quantité du complexe mononucléaire.

IV. 6. Conclusion

En résumé, dans ce chapitre nous avons réussi à synthétiser des composés magnétiquement diluées qui possèdent la structure des composés binucléaires. Nous avons espéré observer une relaxation lente de complexes mononucléaires se trouvant dans le même environnement chimique que les complexes binucléaires, particulièrement pour le complexe à pont Cl^-. Mais, si notre hypothèse est bonne, la présence du Zn(II) a contribué à diminuer l'amplitude de l'anisotropie axiale et donc à réduire la barrière d'énergie et à rendre la relaxation de l'aimantation rapide. Pour vérifier notre hypothèse sur l'effet du Zn(II) sur la réduction de l'anisotropie, nous sommes en train de réaliser des calculs théoriques sur des complexes modèles avec et sans Zn(II).

IV. 7. Références

[1] J. M. Chen, X. M. Zhuang, L. Z. Yang, L. Jiang, X. L. Feng, and T. B. Lu, "Anion recognition of chloride and bromide by a rigid dicobalt(II) cryptate," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3158–3165, 2008.

[2] J. Caballero-Jiménez, F. Habib, D. Ramírez-Rosales, R. Grande-Aztatzi, G. Merino, I. Korobkov, M. K. Singh, G. Rajaraman, Y. Reyes-Ortegaa, and M. Murugesu, "Inducing Magmetic communication in caged dinuclear Co(II)systems," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 8649–8659, 2015.

[3] Thèse de G. Zakhia, "Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques de nano-aimants moléculaires, Université Paris Sud," 2015.

[4] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Guillot, G. Zakhia, A.-L. Barra, W. Wernsdorfer, N. Guihéry, and T. Mallah, "Ising-type magnetic anisotropy and single molecule magnet behaviour in mononuclear trigonal bipyramidal Co(ii) complexes," *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 3418, 2014.

[5] G. M. Sheldrick, “SHELXS-97,” *Progr. Cryst. Struct. Solut. Univ. Göttingen, Göttingen, Ger.*, 1997.

[6] G. M. Sheldrick, “A short history of SHELX,” *Acta Cryst.*, vol. A64, no. 112–122, 2008.

[7] L. J. Farrugia, “WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 837–838, 1999.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTES MAGNÉTIQUES DE COMPLEXES BINUCLÉAIRES DE NICKEL(II)

Dans les chapitres précédents, on s'est intéressé aux complexes binucléaires de cobalt(II) dans un environnement bipyramide trigonale connu pour présenter une anisotropie uniaxiale.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'ion nickel(II) en utilisant les mêmes ligands cryptands pour préparer de complexes où les deux centres magnétiques peuvent se coupler de manière ferromagnétique par l'intermédiaire de différents ligands pontants. Nous avions en effet montré, au laboratoire, qu'une symétrie C_{3v} conduit à un fort couplage spin-orbite et donc à une très forte anisotropie uniaxiale.[1]

En symétrie C_{3v} la levée de dégénérescence des orbitales d est présentée ci-dessous avec le remplissage électronique d^8 comme pour un ion Ni(II) (Fig. V-1).

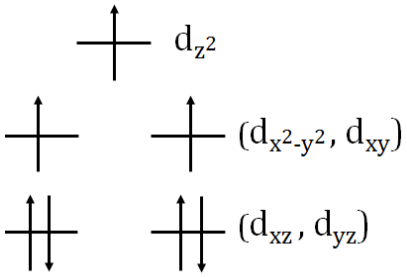


Figure V-1: Levée de dégénérescence des orbitales d pour une symétrie C_{3v}

L'état électronique fondamental est doublement dégénéré. Si on néglige l'effet Jahn-Teller, on s'attend à un couplage spin-orbite du premier ordre et donc à une très forte anisotropie et puisque le couplage est le résultat d'excitation entre orbitale possédant les mêmes valeurs du moment orbital ($m_l = \pm 2$),[2] un axe de facile aimantation selon l'axe C_3 du complexe est attendu. Nous avons montré que c'est bien le cas dans le complexe $[NiMe_6trenCl]^+$.[1] où une valeur de D proche de -200 cm^{-1} a été observée. La préparation et l'étude des complexes binucléaires avec le Ni(II) en géométrie bpt est donc motivé par l'obtention de complexes possédant une très forte anisotropie axiale (bien plus forte que dans le cas du Co(II) et un faible couplage magnétique de type antiferromagnétique. Ce type de complexe peut être un excellent modèle pour des q-bits quantiques en interaction. De plus, il est fort possible que les deux sites de coordination de Ni(II) ne soit pas identiques ce qui permettrait de les adresser de manière individuelle.

Des études récentes au laboratoire et au cours de cette thèse ont montré qu'il est en général difficile de stabiliser l'ion Ni(II) en géométrie bpt. L'ion Ni(II), à cause de sa configuration électronique d^8, préfère, à la différence du Co(II) de configuration électronique d^7, une géométrie pyramide à base carrée,[3] ou si d'autres ligands sont présents en solution un environnement hexacoordonné de géométrie proche de l'octaèdre. La géométrie des sites de coordination des ligands L^1 et L^2, comprenant 4 atomes d'azote pourrait contraindre l'ion Ni(II) à adopter une géométrie bpt comme dans le cas du complexe $[NiMe_6trenCl]^+$, mais on verra que ce n'est pas toujours le cas à cause de la flexibilité des ligands L^1 et L^2. C'est donc un défi de pouvoir préparer des complexes binucléaires de Ni(II) en gardant une géométrie la plus proche possible de la bpt.

Tout d'abord nous présenterons la synthèse et les caractérisations structurales des complexes obtenus avec les ponts NO_3^- et imidazolato, nous étudierons ensuite leurs propriétés magnétiques.

V. 1. Le composé binucléaire $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$

V. 1. 1. Synthèse et description de la structure cristalline

La synthèse du complexe binucléaire de Ni(II) avec le pont NO_3^- est réalisée de la même manière que celui de Co(II). On ajoute deux équivalents de nitrate de nickel(II) à un équivalent du ligand L^2 dissout dans un mélange méthanol/acétonitrile et on agite pendant 15 h.

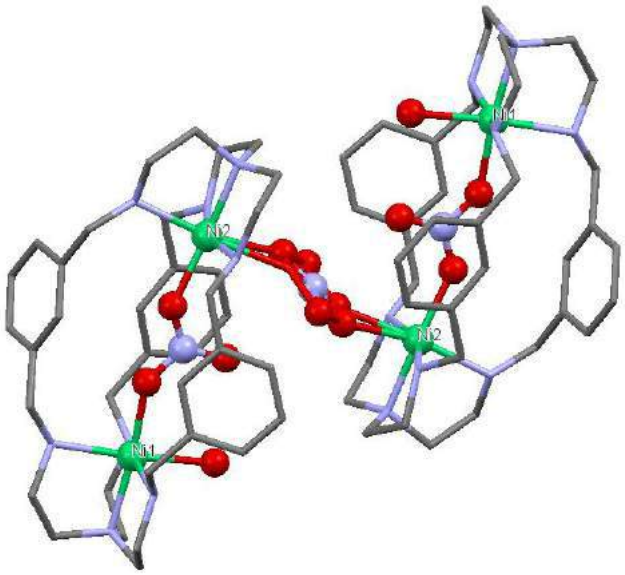


Figure V-2: Structure cristalline du composé $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$ ***12***

Les cristaux sous forme des plaquettes épaisses de couleur bleue obtenus par évaporation de la solution bleue ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. La résolution des données cristallographiques a permis de déterminer la structure du composé qui s'est avéré formé par deux complexes buinucléaires pontés par un ion NO_3^- (Fig. V-2). Le complexe possède un centre d'inversion et le NO_3^- pontant les deux complexes binucléaires est désordonné cristallographiquement. Les paramètres structuraux sont donnés dans le tableau 8 (annexe III).

Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c. Les deux atomes de Ni appartenant à l'entité binucléaire sont hexacoordonné et ne sont pas équivalents. L'atome Ni1 est lié à quatre atomes d'azote du ligand et un autre atome d'oxygène du ligand pontant NO_3^- ; la sixième position est occupée par un atome d'oxygène avec une occupation de 50% correspondant à une molécule d'eau et 50% à OH^-. L'atome Ni2 est lié aux atomes d'azote du ligand et un oxygène du NO_3^- pontant les deux nickels de l'entité binucléaire ; la sixième position est occupé par un atome d'oxygène appartenant à un l'ion nitrate pontant les deux entités binucléaires (Fig. V-2). La charge du complexe tétranucléaire est donc de 4+ et la neutralité de cette molécule est réalisée par quatre contre ions nitrates.

L'analyse des longueurs de liaisons (tableau V-2) montre que la sphère de coordination autour des ions Ni(II) est octaédrique déformée.

Les deux atomes de nickel Ni1 et Ni2 de l'entité binucléaire sont séparés par une distance égale à 6.222 Å, par contre la distance entre les deux atomes de nickel Ni2 appartenant à deux entités binucléaires est égale à 6.452 Å. Les longueurs des liaisons Ni-Nax et Ni-ONO_2 (2.08 Å) sont plus courtes que les distances Ni-$N_{éq}$ pour les deux sites Ni1 et Ni2 (≈2.15 Å). La déformation de l'octaèdre correspond donc à une compression suivant l'axe N_{ax}-Ni-O-NO_2. L'angle N_{ax}-Ni-ONO_2 égal à 172° pour Ni1 et 175° pour Ni2. Les autres angles sont présentés dans le tableau 9, en annexe III de ce chapitre.

V. 1. 2. Etude des propriétés magnétiques

Afin d'avoir une première idée de la nature du couplage et de l'anisotropie magnétique du composé **12**, nous avons mesuré la dépendance thermique du produit $\chi_M T$ et la dépendance en champ de l'aimantation à des basses températures (Fig. V-3).

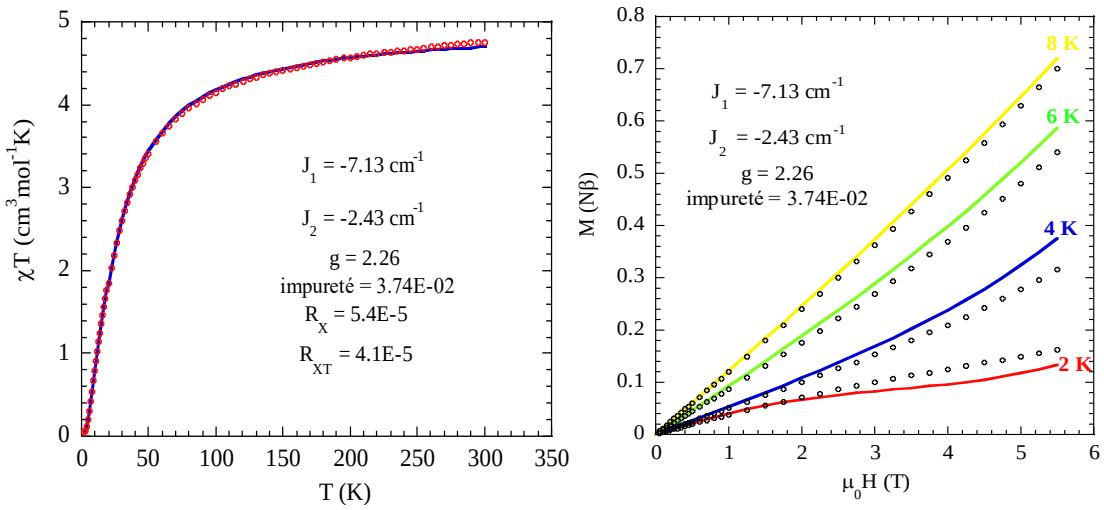


*Figure V-3: Evolution du produit $\chi_M T$ du composé Ni_4 **12** en fonction de la température (gauche), et les courbes d'aimantation $M=f(\mu_0 H)$ à basses températures (droite). ((o) : les données expérimentales et (-) : les données calculées)*

L'allure de la courbe $\chi_M T$ montre un couplage antiferromagnétique entre les ions de nickel(II). La valeur de $\chi_M T$ à température ambiante vaut 4.7 $cm^3\ mol^{-1}\ K$ correspondant environ à la somme des valeurs de $\chi_M T$ de quatre ions Ni(II) indépendants avec S = 1 et g = 2.17. Cette valeur diminue légèrement quand la température diminue jusqu'à 100 K, puis

elle diminue rapidement pour atteindre 0.05 $cm^3 mol^{-1}$ K à 2 K. Cette diminution peut être due à une anisotropie magnétique et/ou à un couplage d'échange antiferromagnétique. Mais, puisque le produit $\chi_M T$ atteint une valeur proche de zéro à basse température, l'anisotropie ne peut pas être la seule cause de la décroissance de $\chi_M T$. On peut raisonnablement supposer que l'on a aussi un couplage antiferromagnétique entre les ions Ni(II) aboutissant à un état fondamental de spin S = 0. Nous avons donc effectué un ajustement de la courbe $\chi_M T = f(T)$ en supposant le modèle d'interaction présenté dans le schéma V-1.

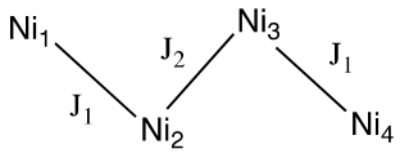


Schéma V-1: Modèle de l'interaction entre les quatre ions Ni(II), avec J_1 le paramètre d'interaction au sein de l'entité binucléaire et J_2 entre ces entités

L'ajustement des données a été réalisé en supposant que l'anisotropie locale des ions Ni(II) est nulle. Cette supposition est raisonnable car l'anisotropie locale des ions Ni(II) en géométrie octaédrique est faible, en général, et a peu d'influence sur l'allure des courbes $\chi_M T = f(T)$ en présence d'une interaction antiferromagnétique et donc un spin fondamental S = 0. Un excellent ajustement des données (Figure V-3, gauche) conduit aux valeurs suivantes : J_1 = -7.1 cm^{-1}, J_2 = -2.4 cm^{-1}, g = 2.26 et 3.7 % d'une impureté monomérique de Ni(II).

L'aimantation en fonction du champ a été mesurée à T= 2, 4, 6, et 8K pour des valeurs de champ allant de 0 à 5.5 T sur une pastille des cristaux broyés. Les courbes de l'aimantation calculées (Fig. V-3, droite) en utilisant les paramètres extraits de l'ajustement de la courbe $\chi_M T = f(T)$ sont en excellent accord avec les données expérimentales, ce qui valide les paramètres trouvés.

Pour valider l'absence du paramètre d'anisotropie locale des ions Ni(II) dans la procédure d'ajustement, nous avons effectué un calcul de l'aimantation en fonction du champ à T = 2 et 8 K en introduisant une valeur de D_{Ni} = - 4 cm^{-1}. Les résultats présentés à la Figure V-4 montrent clairement que les courbes avec et sans le paramètre D sont superposables.

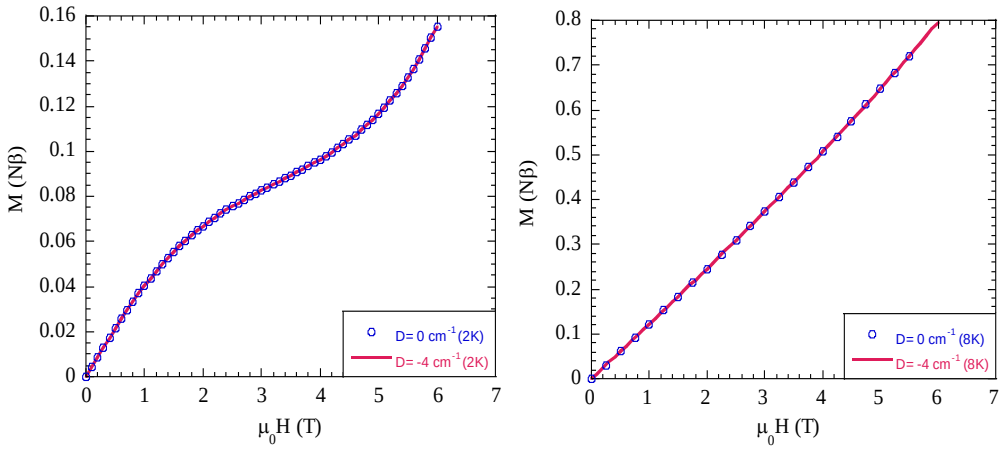


*Figure V-4: Courbes théoriques M=f(μ$_0$H) pour le composé Ni$_4$ **12** à T=2 K(gauche) et 8K (droite) avec D= 0 et -4 cm^{-1}*

L'ajustement des données a, donc, montré que les paramètres d'échanges sont plutôt faibles. Cela est raisonnable à cause de la grande taille du pont NO_3^-. On observe une différence d'amplitude entre les deux paramètres d'échange : au sein de l'entité binucléaire le couplage antiferromagnétique est trois fois plus grand (en valeur absolue) que celui entre les entités binucléaires. L'origine de cette différence peut être analysée en considérant les interactions entre les orbitales magnétiques de ions de Ni(II) à travers le pont NO_3^- dans les deux cas. On rappelle que l'environnement octaédrique des ions de Ni(II) est compressé suivant les liaisons N_{ax}-Ni-O_{NO3} où N_{ax} est l'amine tertiaire du ligand et O_{NO3} est un atome d'oxygène du pont NO_3^-. En effet, la longueur des liaisons Ni-N_{ax} et Ni-O_{NO3} sont entre 2.05 et 2.07 Å, tandis que la longueur de liaisons dans le plan perpendiculaire à cet axe est entre 2.13 et 2.6 Å. Cela permet, donc, de définir l'axe z comme étant celui le long de l'axe N_{ax}-Ni-O_{NO3} comme présenté à la Figure V-5.

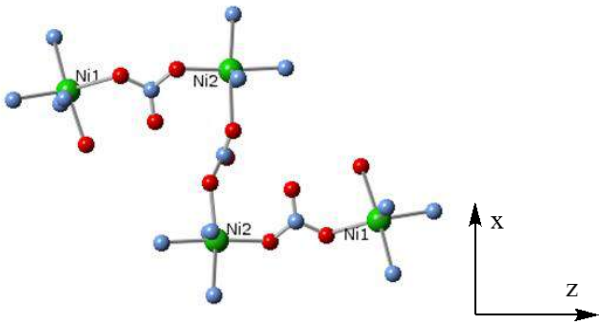


Figure V-5: Vue schématique de la structure du complexe Ni4 et l'orientation des liaisons M-L ; on prend l'axe z selon les liaisons Ni-L les plus courtes qui correspondent à la direction N_{ax}-Ni-O_{NO3}

Dans ce système d'axe, les orbitales magnétiques (décrivant les électrons célibataires des ions Ni(II)) seront donc les orbitales d_{z2} et d_{x2-y2} (en supposant que les axes x et y sont le long des liaisons M-L dans le plan équatorial). L'interaction orbitalaire au sein de l'entité binucléaire a lieu entre les orbitales de type d_{z2} (Fig. V-6, gauche), le long des liaisons Ni-O_{NO3} les plus courtes où les atomes de Ni sont coplanaires avec le pont NO_3^-, assurant donc le maximum de recouvrement entre les orbitales magnétiques. L'interaction orbitalaire entre les entités binucléaires a lieu grâce aux orbitales de type d_{x2-y2} (Fig. V-6, droite). Dans ce cas, les distances Ni2-O_{NO3} sont plus longues (2.30 au lieu de 2.05 Å) conduisant à délocalisation plus faible de la densité électronique du métal vers le ligand. De plus les atomes de Ni ne sont pas dans le même plan que le pont NO_3 (Fig. V-5) comme c'est le cas au sein de l'entité binucléaire. Enfin la distance entre les ions Ni(II) entre les entités binucléaires est plus longue que celle au sein de ces entités. Ces trois facteurs contribuent pour conduire à une intégrale de recouvrement entre les orbitales magnétiques des Ni(II) entre les entités binucléaires plus faible qu'au sein d'une entité, et donc une interaction antiferromagnétique de plus faible amplitude.

On note que l'interaction d'échange à travers le nitrate au sein des entités binucléaires de Ni(II) (-7.3 cm^{-1}) est bien plus grande que celle entre les ions Co(II) (-0.34 cm^{-1}, voir chapitre 3). Puisque les orbitales magnétiques impliquées dans cette interaction sont les mêmes dans les deux composés (de type d_{z2}) et puisque l'orientation des ces orbitales au sein des complexes par rapport au pont NO_3 sont pratiquement les mêmes ; si l'on néglige la différence d'énergie entre les orbitales d du Ni(II) et du Co(II), on devrait s'attendre à ce J_{CoCo} soit égale à $4J_{CoCo}/9$, où 4 et 9 sont les produits du nombre d'électrons des deux ions Ni(II) et Co(II) respectivement.[4] La valeur trouvée dans le cas du complexe binucléaire du Co(II) est un ordre de grandeur plus faible que celle attendue (-0.34 au lieu de -32 cm^{-1}). La seule explication possible est que la valeur du paramètre du couplage d'échange trouvée pour le complexe binucléaire de Co(II) à travers le ligand NO_3 ne soit pas juste, probablement parce que le composé n'est pas suffisamment pur.

Si maintenant, on compare la valeur de J trouvée dans le cas du pont carbonate pour le complexe binucléaire de Co(II) (-2 cm^{-1}) avec celle du complexe binucléaire de Ni(II) dans le cas du pont NO_3 (-7.3 cm^{-1}), on trouve un rapport raisonnable. La faible différence avec

la valeur attendue (le rapport de 4/9) est essentiellement due à la différence de la nature du pont et des énergies des orbitales des ions métalliques.

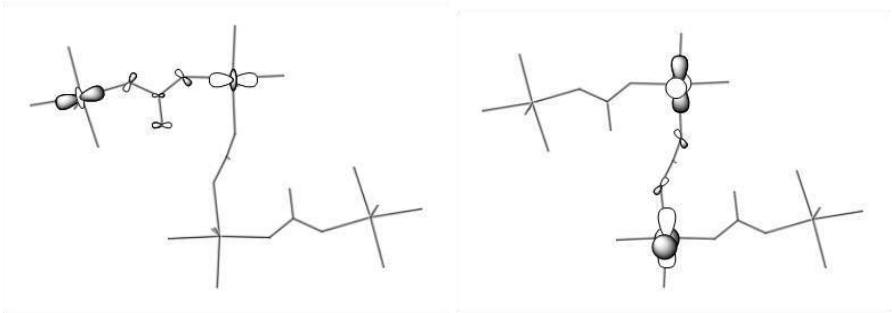


Figure V-6: Vue schématique des interactions orbitalaires au sein de l'entité binucléaire (gauche) entre les orbitales de type $d_{z}2$ des ions Ni1 et Ni2 et entre les orbitales de type $d_{x}2_{-y}2$ des ions Ni2 appartenant aux différentes entités binucléaires (droite).

V. 2. Le composé binucléaire $[Ni_2(\mu\text{-Im})L^2](ClO_4)_3$

V. 2. 1. Synthèse et description de la structure cristalline

La préparation de ce complexe dans l'acétonitrile, à partir du ligand L^2, a été réalisée avec deux équivalents de perchlorate de nickel(II), suivie d'une addition d'un équivalent d'imidazole. Le complexe $[Ni_2(\mu\text{-Im})L^2](ClO_4)_3$ **13** est obtenu sous forme des cristaux en réalisant une diffusion de la solution du mélange réactionnel avec le nitrométhane.[5]

Les principales données cristallographiques obtenues, les longueurs intra-atomiques, et les angles de liaisons sont présentés dans les deux tableaux V-1 et 3, et sont décrites plus en détails dans le paragraphe suivant.

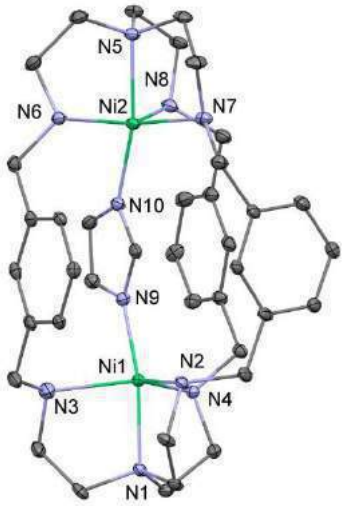


Figure V-7:Structure cristalline du composé $[Ni_2(\mu\text{-Im})L^2](ClO_4)_3$ ***13***

Ce composé cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P21/c. L'unité asymétrique renferme l'entité cationique $[Ni_2(\mu\text{-Im})L^2]^{3+}$, neutralisée avec les trois anions de perchlorate (Fig. V-7). Les deux ions de nickel(II) sont pentacoordonnés mais possèdent une structure locale légèrement différente. Ils sont liés aux 4 atomes d'azote du ligand cryptand et à un atome d'azote du ligand imidazolato qui joue le rôle de pont. Les liaisons Ni-N les plus courtes sont avec les atomes d'azote du pont et de l'amine tertiaire qui se trouvent en position trans et définissent l'axe z du complexe. La distance Ni1…Ni2 égale à 6.016. La valeur du paramètre τ qui définit la nature bpt ou pbc de la coordinance 5 est égale à 0.49 pour Ni1 et 0.31 pour Ni2. La géométrie est donc à mi-chemin entre les bpt et pbc pour Ni1 et plus proche de la pbc pour Ni2. Le tableau V-3 des angles et des distances est présenté dans la partie V.6

V. 2. 2. Etude des propriétés magnétiques

La Figure V-8, gauche est une représentation graphique du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des mesures réalisées sur un échantillon polycristallin du composé **13**.

La valeur de $\chi_M T$ vaut 2.25 $cm^3\,mol^{-1}\,K$ à 300 K, correspond à ce qui est attendu pour deux nickels isolés (II) avec g = 2. Cette valeur reste presque constante jusqu'à 10 K, puis elle diminue jusqu'à atteindre 0.2 $cm^3\,mol^{-1}\,K$ à 2 K. La valeur proche de zéro de $\chi_M T$ à basse température montre la présence d'une interaction antiferromagnétique. Cette interaction est de faible amplitude puisque la courbe $\chi_M T$ ne décroît fortement qu'à des températures plus

basses que 50 K. La présence d'anisotropie magnétique ne peut être exclue et seulement une analyse détaillée des données expérimentales permet de l'évaluer.

Les courbes d'aimantation du composé en fonction du champ (0 – 5.5 T) mesurée à 4 et 6 K sont bien séparées quand on trace M = f(μ_0H/T), ce qui montre la présence d'une anisotropie magnétique importante si on supposait une faible interaction d'échange (Fig. V-8, droite). L'ajustement de la courbe χ_MT = f(T) conduit à un très bon accord entre les données expérimentales et théoriques pour les paramètres suivants : J= -1.6 cm^{-1}, D= - 46. cm^{-1}, et g = 2.24.

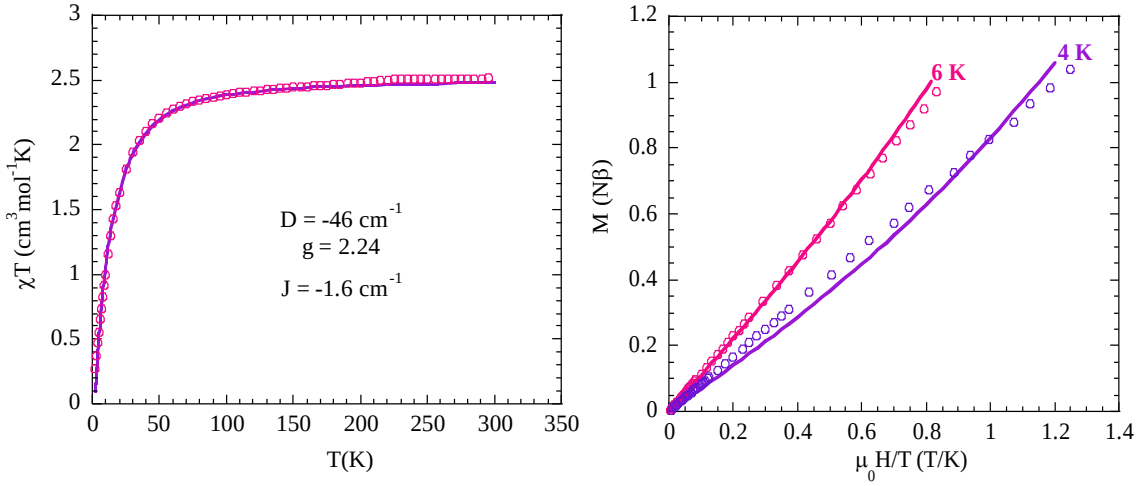


*Figure V-8: La variation du produit χ_MT du composé [Ni$_2$(μ-Im)L^2](ClO$_4$)$_3$ **13** en fonction de la température (gauche), et les courbes d'aimantation M=f(μ_0H/T) à 4 et 6 K (droite)*

Les courbes d'aimantation à 4 et 6 K calculés avec les paramètres extraits de l'ajustement de la courbe χ_MT = f(T) sont en excellent accord avec les données expérimentales (Figure V-8, droite). On note qu'il n'est pas possible de reproduire les données expérimentales si le paramètre d'anisotropie est égal à zéro ou bien s'il est positif. On note aussi qu'une très faible variation (10%) du paramètre J a une grande influence sur les courbes, par contre une faible variation (10%) du paramètre D (négatif) a peu d'influence. On conclut donc que l'on a bien un complexe binucléaire avec une anisotropie axiale relativement forte et une très faible interaction antiferromagnétique. La très faible interaction d'échange antiferromagnétique est due à une intégrale de recouvrement très faibles entre les orbitales magnétiques des ions Ni(II) à travers du pont imidazolate.

En effet, la plus haute orbitale moléculaire occupée (H.O.) du pont imidazolato est constituée par les orbitales de symétrie π du cycle (Fig. V-9, gauche) qui ne se recouvrent pas avec les orbitales type d_{z^2} des ions Ni(II), et donc ne contribue pas au couplage antiferromagnétique. Par contre, le recouvrement entre l'orbitale H.O.-1 de l'imidazolate et les orbitales métalliques orientées suivant l'axe Ni-N_{im} existe (Figure V-9, gauche), mais cette orbitale est profonde en énergie (-1.12 eV au lieu de -0.65 eV pour la H.O.), donc loin en énergie des orbitales métalliques ce qui diminue beaucoup son interaction avec ces orbitales et donc ne conduit pas à un fort couplage antiferromagnétique. Les orbitales H.O. et H.O.-1 issu d'un calcul théorique sont schématisés ci-dessous.

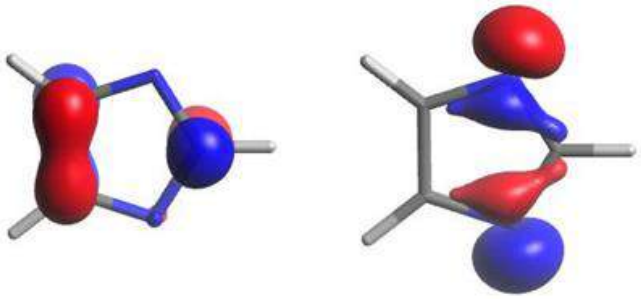


Figure V-9: Représentation des orbitales moléculaires H.O. (gauche) et H.O.-1 (droite) de l'imidazolate

V. 3. Le composé binucléaire $[Ni_{0.36}(\mu\text{-Im})Zn_{0.64}L^2](ClO_4)_3$

V. 3. 1. Synthèse et structure cristalline

A cause de la différence de géométrie entre les sites de coordination des ions Ni(II) au sein du complexe précédent, nous avons essayé de préparer un complexe hétérobinucléaire NiZn pour pouvoir étudier les propriétés magnétiques locales du Ni(II) dans un environnement similaire à celui du complexe binucléaire. La synthèse a été donc réalisée en additionnant successivement une solution contenant un équivalent molaire du sel de Zn(II) et puis une contenant un équivalent molaire de Ni(II) sur une solution du ligand (1 équivalent molaire). Des cristaux ont été obtenus par la même méthode que précédemment. La résolution de la structure montre que l'on a bien un complexe binucléaire (Fig. V-10), mais il n'est pas possible de différencier les deux ions métalliques, malgré la différence de coordination des deux sites. Il est donc probable que le composé contienne un mélange des complexes NiNi, NiZn et ZnZn.

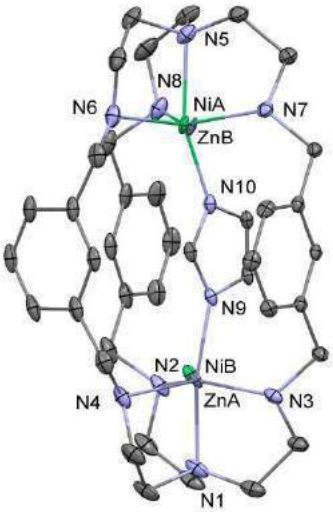


Figure V-10: Structure cristalline du composé $[Ni_{0.36}(\mu\text{-Im})Zn_{0.64}L^2](ClO_4)_3$ ***14***

Toutes les données cristallographiques obtenues, les longueurs intra-atomiques, et les angles de liaisons sont présentés dans les tableaux V-1, et V-4.

V. 3. 2. Etude des propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques permet de déterminer le pourcentage réel de Ni(II) au sein du composé. La valeur de $\chi_M T$ à température ambiante est de 0.9 ce qui correpsond à un pourcentage de Ni de 0.9/2.5 = 36% (2.5 est la valeur de $\chi_M T$ attendue pour un complexe binucléaire de Ni(II), voir composé précédent). En supposant que le rapport entre les différents complexes NiNi, NiZn et ZnZn est a/b/c, Les données de $\chi_M T$ à température ambiante conduise à 2a+b = 0.72. Il est possible de reproduire la courbe $\chi_M T = f(T)$ avec deux différentes valeurs du couple (a,b) (Figure V-11, gauche). Par contre, il n'est pas possible de reproduire les courbes d'aimantation à deux températures différentes (4 et 6 K) avec le même couple (a,b). Il faut un couple (a,b) pour chaque température (Figure V-11, droite). L'intervalle de couples (a,b) n'est pas très grand (varie entre (0.28,016) et (0.26,0.2)). Cela valide raisonnablement nos hypothèses sur la composition au sein du composé.

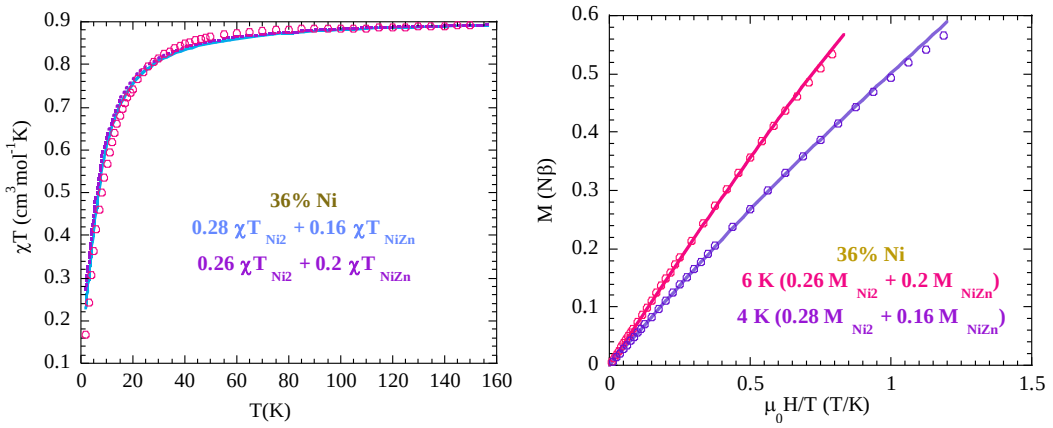


*Figure V-11: a)Evolution du produit $\chi_M T$ du complexe $[Ni_{0.36}(\mu\text{-Im})Zn_{0.65}L^2](ClO_4)_3$ **14** en fonction de la température (gauche), b)les courbes d'aimantation $M=f(\mu_0 H)$ à faibles températures (droite). ((o) : les données expérimentales et (–) : les données calculées)*

V. 4. Conclusion

Ce chapitre décrit la synthèse, les propriétés structurales et magnétiques de deux types de complexes de Ni(II) : un avec le pont NO_3^- et l'autre avec le pont imidazolate. Le complexe avec le pont NO_3^- conduit à une coordination 6 autour de Ni où une molécule d'eau (ou OH^-) ou un atome d'oxygène d'un NO_3^- complète la sphère coordination du métal. Par contre, quand le pont utilisé est l'imidazolato la coordinence est 5, malgré la présence de molécules d'eau dans le milieu réactionnel. Le pont N_3^- a été utilisé dans la littérature et une coordinence 6 a aussi été trouvée .[6] Pour comprendre le rôle du pont imidazolato, on peut examiner la structure. Elle montre que le plan de l'imidazolate pontant est parallèle à deux des cycles benzéniques du ligand cryptand avec des distances entre leurs atomes de 3.2 Å, ce qui correspond à une interaction entre les systèmes π des trois cycles (Fig. V-12).[7] Cette orientation du ligand imidazolato permet aux atomes de carbone liés aux atomes d'azote de cycle d'avoir une position unique induisant un encombrent stérique autour des atomes de Ni et empêchant donc la coordination d'un sixième ligand, imposant donc une coordinence 5.

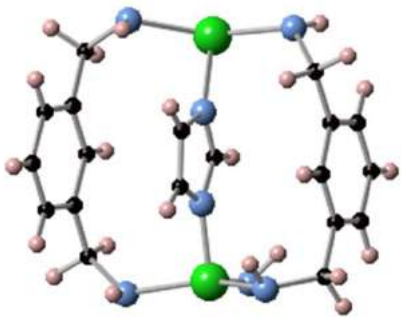


Figure V-12: Structure cristalline du composé binucléaire de Ni(II) montrant l'orientation des cycles de l'imidazole et du ligand cryptand

L'analyse de la structure cristallographique du complexe binucléaire de Ni(II) (voir plus haut) nous avait montré que, bien que les deux ions Ni(II) se trouvent dans un environnement pentacordonné, leur géométrie est relativement différente. En particulier, les angles NNiN dans les plans équatoriaux sont assez différents pour les deux ions Ni(II). Cette différence aura une influence sur l'amplitude de leur anisotropie magnétique. B. Cahier, au laboratoire, a effectué un calcul préliminaire de la valeur de l'anisotropie pour des sites de Ni et a trouvé une valeur négative de l'ordre de - 60 et - 80 cm^{-1} pour les deux sites. Ce résultat très préliminaire confirme que l'on a une anisotropie uniaxiale assez importante au sein de ce complexe. Nous avons donc réussi à préparer un complexe binucléaire avec une très forte anisotropie axiale pour les deux sites métalliques et un couplage antiferromagnétique faible. De plus, l'environnement légèrement différent des deux sites induit une anisotropie axiale différente, et permettra donc d'adresser les deux sites avec un stimulus extérieur différent (en général dans le domaine d'énergie correspondant à l'interaction d'échange et à leur anisotropie). Il s'agit d'un excellent exemple d'une molécule qui peut jouer le rôle d'un double q-bit quantique en interaction

Concernant le composé dilué, il est important de noter que, le complexe ZnZn se retrouve avec un pourcentage de 54% au lieu de 25% attendu pour une distribution statistique. De plus, le complexe NiZn est celui qui s'est le moins formé car son pourcentage est de 20% au maximum au lieu des 50% attendus. On note que la dilution du complexe binucléaire de Co(II) avec le Zn(II) conduit dans le cas où le pont est N_3^- possède la distribution statistique attendue. Ces résultats montrent que la compétition entre les ions Ni(II) et Zn(II) pour se coordonner au ligand cryptand est en faveur de l'ion Zn(II) et qu'il est plus probable

d'obtenir des complexes homobinucléaires (NiNi et ZnZn) qu'hétérobinucléaire (NiZn). On note aussi que, bien que le rapport molaire Ni/Zn était égale à 1/1 en début de réaction, le rapport au sein du composé final est de presque de 0.36/0.64, en adéquation avec la préférence de l'ion Zn(II) par rapport au Ni(II) pour se coordonner au ligand. La raison de cette préférence est certainement celle évoquée au début de ce chapitre, due à la faible stabilité de l'ion Ni(II) dans une géométrie pentacoordiné proche de la bpt.

V. 5. Références

[1] R. Ruamps, R. Maurice, L. Batchelor, M. Boggio-Pasqua, R. Guillot, A. L. Barra, J. Liu, E. E. Bendeif, S. Pillet, S. Hill, T. Mallah, and N. Guihéry, "Giant ising-type magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni(II) complexes: Experiment and theory," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 3017–3026, 2013.

[2] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. Degraaf, A. L. Barra, J. P. Sutter, and T. Mallah, "Origin of the magnetic anisotropy in heptacoordinate Ni(II) and Co(II) complexes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, pp. 950–956, 2013.

[3] B. Cahier, M. Perfetti, G. Zakhia, D. Naoufal, F. El-Khatib, R. Guillot, E. Rivière, R. Sessoli, A.-L. Barra, N. Guihéry, and T. Mallah, "Magnetic Anisotropy in Pentacoordinate Ni(II) and Co(II) Complexes: Unraveling Electronic and Geometrical Contributions," *Chem. - A Eur. J.*, 2016.

[4] O. Kahn, "Molecular Magnetism," *VCH, New York*, 1993.

[5] J. Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C. Beguin, A. El, M. Guy, E. Saint-aman, and P. Rey, "Imidazolate-Bridged Dicopper(II) and Copper-Zinc Complexes of a Macrobicyclic Ligand (Cryptand). A Possible Model for the Chemistry of Cu-Zn Superoxide Dismutase," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 2, pp. 1965–1973, 1995.

[6] L. López-Banet, M. D. Santana, G. García, J. Pérez, L. García, L. Lezama, and I. da Silva, "Blocking and bridging ligands direct the structure and magnetic properties of dimers of pentacoordinate nickel(II)," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 6839–6847, 2015.

[7] C. R. Martinez and B. L. Iverson, "Rethinking the term 'pi-stacking,'" *Chem. Sci.*, vol. 3, pp. 2191–2201, 2012.

[8] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97," *Progr. Cryst. Struct. Solut. Univ. Göttingen, Göttingen, Ger.*, 1997.

[9] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX," *Acta Cryst.*, vol. A64, no. 112–122, 2008.

[10] L. J. Farrugia, “WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 837–838, 1999.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse, une grande part de notre travail s'est portée sur la synthèse, de complexes binucléaires de Co(II) et Ni(II) avec deux ligands cryptands. J'ai aussi consacré une part importante pour la caractérisation structurale et chimiques des composés et l'étude de leurs propriétés magnétiques. Plusieurs composés similaires avaient déjà été rapportés dans la littérature, mais presque dans tous les cas l'étude des propriétés magnétiques n'étaient pas complètes ou donnaient des résultats qui n'étaient pas conformes à ce qui est attendu quand on considère la structure cristalline. En particulier, les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique nécessaires pour une analyse complète des données n'étaient pas rapportées dans la plupart des articles. Je me suis rendu compte au cours de mon travail que l'obtention des complexes binucléaires purs et de manière reproductible n'étaient pas directes. Une des raisons est la formation dans le cas des complexes de Co(II) d'impuretés qui précipitaient en même temps avec les composés voulus en fonction de la nature du solvant ou du contre anion du sel de Co(II). De plus, dans certains cas, les composés comportaient d'autres complexes souvent mononucléaires qui avaient une solubilité proche des composés binucléaires. Un exemple que j'ai présenté dans ce travail est le complexe binucléaire de Co(II) avec le pont NO_3^- que je n'ai pas réussi à obtenir pur en grande quantité. Le complexe similaire avec le carbonate comme pont n'a pu être obtenu sous la forme de monocristal, bien que sa pureté ait été démontrée grâce aux différentes caractérisations.

Concernant les complexes binucléaires de Ni(II), la difficulté était d'obtenir des complexes avec un environnement pentacoordonné. J'ai obtenu plusieurs composés où le Ni(II) est en environnement octaédrique que je n'ai pas présentés dans ce manuscrit, sauf un.

Malgré les difficultés rencontrées au cours de la synthèse, j'ai réussi à mettre au point les procédures de préparation reproductibles permettant d'obtenir des composés purs sous forme de monocristal ou poudre microcristalline avec un très bon rendement. Cela m'a permis d'étudier les propriétés magnétiques et d'évaluer de manière précise l'interaction d'échange et l'amplitude de l'anisotropie magnétique au sein de complexes binucléaires ce qui n'aurait pas été possible autrement. Un exemple important est le complexe binucléaire de Ni(II) avec le pont imidazolate où l'environnement des centres métalliques est

pentacoordonné avec une très forte anisotropie uniaxiale et une faible interaction d'échange antiferromagnétique.

Pour déterminer l'amplitude de l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires qui sont dans le même environnement que leurs analogues binucléaires, j'ai utilisé deux stratégies. La première consistait à synthétiser un composé mononucléaire pur que nous avons réussi à obtenir en protonant sélectivement un des deux sites de coordination du ligand cryptand. La deuxième en préparant des composés dilués avec du Zn(II). Plus précisément, j'ai utilisé les complexes binucléaires possédant les pont Br et Cl qui présentent un couplage antiferromagnétique fort et j'ai préparé le composé avec mélange égal de Co(II) et Zn(II). Dans ce cas précis, à basse température seulement la forme CoZn est magnétique et peut donc être étudiée par les mesures d'aimantation. Nous avons découvert que l'anisotropie magnétique au sein de ces complexes est bien plus faible en comparaison avec d'autres complexes mononucléaires de structures similaires étudiés au laboratoire. Cela m'a permis d'émettre l'hypothèse que la présence de l'ion Zn(II) a une influence importante sur l'amplitude de l'anisotropie magnétique à cause de l'appauvrissement de la densité électronique qu'il induit sur le pont Cl^-.

Un autre objectif de mon travail de thèse était la synthèse de complexes hétérobinucléaire. Cet objectif a été partiellement atteint. J'ai réussi à obtenir des cristaux d'un complexe comprenant un ion Co(II) et un ion Fe(III) ponté par N_3^- au sein du ligand cryptand comme le montre la Figure a ci-dessous

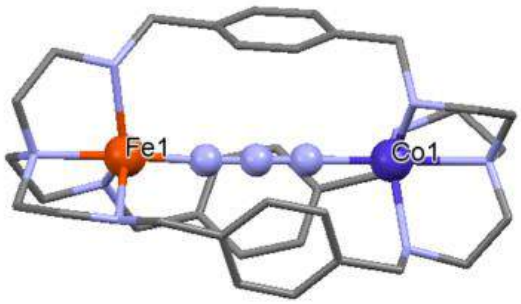


Figure a: Structure cristalline du composé $[Co(\mu\text{-}N_3)FeL^1](NO_3)_4$

Malheureusement, je n'ai pas réussi à préparer ce composé de manière reproductible, probablement à cause de la formation des oxohydroxydes de fer(III), et je n'ai pas eu le

temps d'optimiser cette synthèse. Néanmoins, il est possible de contrôler l'obtention de ce type de molécules en rendant le cobalt inerte pour introduire l'autre métal au sein de la cage et en utilisant des solvants aprotiques et sous atmosphère exempte d'humidité, c'est une stratégie possible pour la continuation de ces travaux de thèse pour faire les complexes hétérobinucléaires (Fig. b).

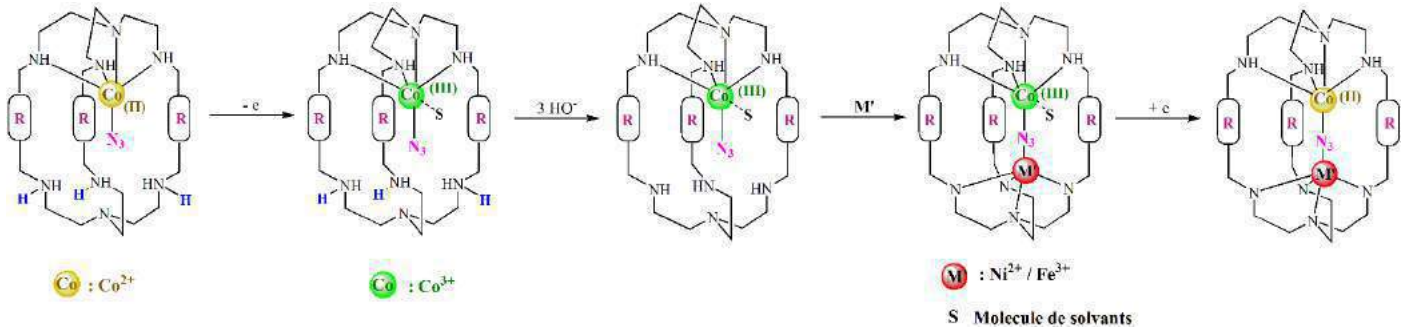


Figure b: Schéma de la stratégie pour former les complexes bi nucléaires

Et finalement pour préparer des complexes avec la géométrie bipyramide trigonale mais avec un couplage d'échange antiferromagnétique encore plus faible, on peut utiliser le même type de ligands cryptands avec des « bras » plus longs (Fig. c). Les premiers essais que j'ai réalisés au laboratoire sont prometteurs.

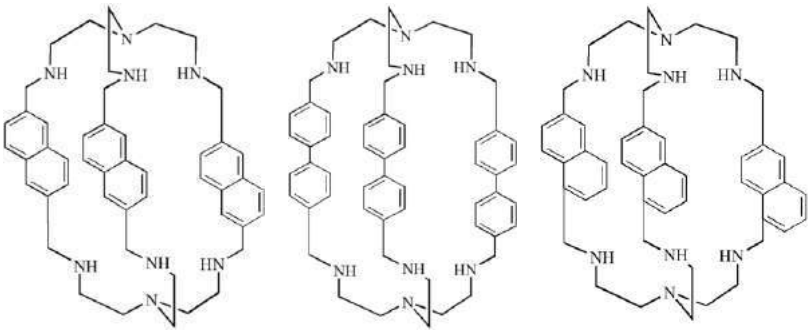


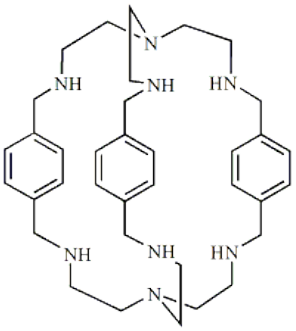
Figure c: Modèle des nouveaux ligands

Annexe I

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Synthèse des ligands macrocycliques (cryptands)

I. 1. Tris-para-xylylBistren (*para*-Bistren) [L^1]

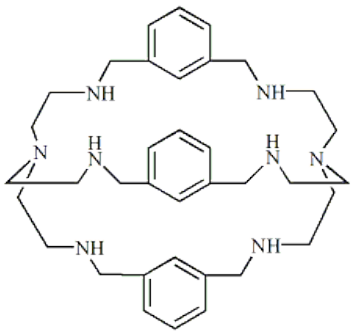


Une solution de (2.34 g, 25 mmol) *tris (2-aminoethyl) amine* dans 100 ml du méthanol est ajoutée goutte à goutte à une solution de *téréphthalaldehyde* (4.05 g, 37.35 mmol) dans 500 ml du méthanol. Après agitation du mélange pendant 24h à température ambiante, le volume de la solution résultante jaune est réduit jusqu'à 100 ml. La solution est refroidie à 0°C et 11.21 g de $NaBH_4$ (296 mmol) est ajouté lentement au milieu réactionnel. Ce mélange est agité pendant 2h à température ambiante et porté ensuite à reflux pendant 20 h (50°C).

Le solvant est ensuite éliminé et 200 ml d'eau sont ajoutés. Le produit est extrait avec le chloroforme. La phase organique est séchée et filtrée. L'évaporation de la solution donne une huile jaune qui cristallise en présence d'acétonitrile pour donner un solide blanc (r= 90%).

^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.6 (t, 12H), 2.8 (t, 12H), 3.7 (s, 6H), 6.8(s, 12H).
IR (en cm^{-1}): plusieurs bandes 1514-1430 (C=C arom), 801 (C–H arom), 3220-1577 (N–H sec), 1018 (C–N), 2990-2925 (C–H alcane).
ESI-MS: m/z: 599.45 $[HL^1]^+$, 300.23 $[H_2L^1]^{2+}$.

I. 2. Tris-*méta*-xylylBistren (*méta*-Bistren) [L^2]



La même synthèse est réalisée en présence d'*isophthalaldehyde* et conduit à une huile qui est cristallisé en présence de toluène avec un rendement de 82%.

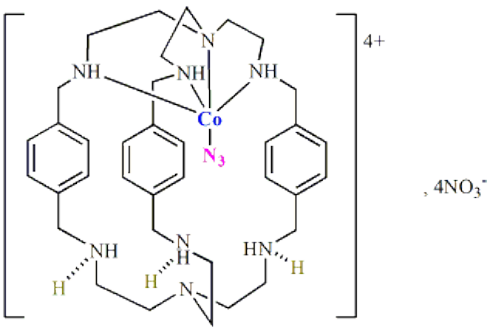
^{1}H NMR (360MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 2.6 (dd, 24H), 3.6 (s, 6H), 7(m, 12H, H arom).
IR (cm^{-1}): 3 à 4 bandes (1450-1580) (C=C arom), 782 (C–H arom), 3300-1586 (N–H sec), 1018 (C–N), 2941-2880 (C–H alcane).

ESI-MS: m/z: 599.45 $[HL^2]^+$, 300.23 $[H_2L^2]^{2+}$.

II. Synthèse des composés mononucléaires $[Co(N_3)L^1(3H^+)]X_4$

II. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co(N_3)L^1(3H^+)](NO_3)_4$

Ce complexe comme déjà indiqué est synthétisé de deux façons différentes, la première en partant d'un mélange de sels de nitrate de Co(II) et Fe(III) et l'autre en protonant le ligand par l'acide nitrique.

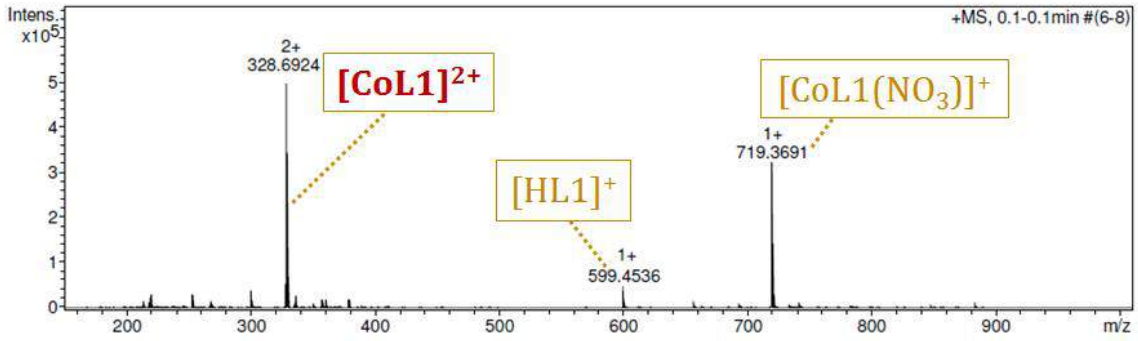


Première méthode de synthèse

Un mélange de 97.18 mg (0.334 mmoles) de nitrate de cobalt(II) hexahydraté et de 134.89 mg (0.334 mmoles) de nitrate de fer(III) nonahydraté dissous dans 20 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajouté à une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand dissout dans 20 ml de MeOH/MeCN. Une solution dorée limpide se forme. 30 min plus tard, une solution de 21.07 mg (0.334 mmoles) de NaN_3 dissoute dans quelque ml d'eau est ajoutée au milieu réactionnel. La solution devient verte. Après une agitation de 3h, un précipité brun est éliminé du mélange réactionnel. Des cristaux verts sont formés en diffusant cette solution dans l'acétate d'éthyle.

En IR, un pic très intense à 2103 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de l'azoture (N=N=N) lié à un seul atome de cobalt. Une autre bande caractéristique de notre complexe existe à 2396 cm^{-1} et elle ressemble bien aux vibrations de sels d'ammonium II (NH_2^+RR'), et n'existe pas dans le spectre du ligand L^1 qui montre juste des amines secondaires. Aussi une bande très large de nitrate dans la zone 1430-1290 cm^{-1}. Et les autreS bandes : 1521 (C=C arom), 812 (C–H arom), 3272-1592 (N–H sec), 1047 (C–N), 2973-2870-1294 (C–H alcane).

En ESI, m/z montre : 219.46 $[HL^1Co]^{3+}$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 719.37 $[LCoNO_3]^+$.



L'analyse élémentaire donne. *Calc.:* $C_{36}H_{57}N_{11}Co(NO_3)_4.3H_2O$ (MM = 1004.39 g.mol^{-1}): C, 43.02; H, 6.27; N, 20.91. *Trouvé:* C, 43.25; H, 6.22; N, 21.17.

<u>Deuxième méthode de synthèse</u>

Une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand dans l'acétonitrile est protonée avec 1.002 ml d'acide nitrique (1M). 10 min plus tard une solution de 97.18 mg (0.334 mmoles) de nitrate de cobalt(II) hexahydraté dissoute dans l'acétonitrile est ajoutée à la solution du ligand. La solution incolore devient verte. 30 min plus tard, une solution de 21.07 mg (0.334 mmoles) de NaN_3 dissout dans quelque ml de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de coloration au vert turquoise avec un précipité qui se forme. Après une agitation de 3h, la poudre est filtrée, lavée, et séchée. Des cristaux verts sont formés en diffusant l'acétate d'éthyle dans la solution méthanolique du composé.

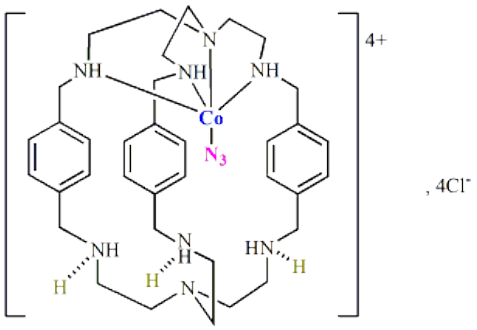
La caractérisation de la poudre ressemble bien à celle de la première préparation :
En IR, les bandes sont : 2104 cm^{-1} (N_3 terminal), 2399 cm^{-1} (NH_2^+RR'), 1430-1290 cm^{-1} (NO_3), 1521 cm^{-1} (C=C arom), 812 cm^{-1} (C–H arom), 3268-1593 cm^{-1} (N–H sec), 1046 cm^{-1} (C–N), 2973-2869-1293 cm^{-1} (C–H alcane).

En ESI, m/z : 219.36 $[HL^1Co]^{3+}$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 719.37 $[LCoNO_3]^+$.

L'analyse élémentaire donne: *Calc.:* $C_{36}H_{57}N_{11}Co(NO_3)_4$. $3.3H_2O$ (MM = 1009.79 g.mol^{-1}): C, 42.8; H, 6.3; N, 20.8. *Trouvé:* C, 42.8; H, 6.13; N, 20.6.

II. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co(N_3)L^1(3H^+)]\ Cl_4$

Un volume de 1.002 ml d'acide chlorhydrique HCl (1M) est ajouté à une solution du ligand L^1 (200 mg, 0.334 mmoles) dissous dans MeCN (30 ml). Après une agitation de 30 min, Une solution de 79.44 mg de chlorure de cobalt(II) hexahydratés (0.334 mmoles) dissous dans le MeCN est ajouté au ligand protoné. La couleur de la solution devient bleu-verte. 30 min plus tard, une autre solution de 21.7 mg l'azoture de sodium NaN_3 (0.334 mmoles) dissoute dans un petit volume de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. De nouveau la solution devient de couleur turquoise. Au bout de 2h d'agitation à température ambiante, la poudre est formée. Elle est filtrée, lavée et séchée sous vide (m= 202 mg). Cette expérience est reproductible avec un rendement de 70 %.



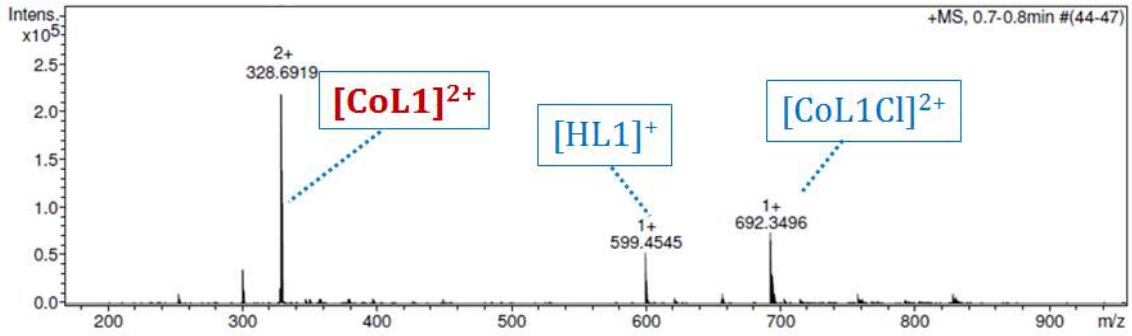
Le solide est ensuite redissout dans le méthanol. La diffusion de l'acétate d'éthyle conduit à des cristaux verts.

En IR, la bande à 2099 cm^{-1} de l'azoture terminal. L'autre bande de sels d'ammonium II (NH_2^+RR') est présente à 2417 cm^{-1} et une bande très large de nitrate dans la zone 1430-1290 cm^{-1}.

Les autres bandes (en cm^{-1}) présentent certaines modifications du spectre du ligand L^1 : 1519 (C=C arom), 815 (C–H arom), 3150-1590 (N–H sec), 1055 (C–N), 2950-2820-1380 (C–H alcane).

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{57}N_{11}CoCl_4$. $6H_2O$ (MM = 952 $g.mol^{-1}$): C, 45.45; H, 7.3; N, 16.2. *Trouvé:* C, 45.48 ; H, 6.9; N, 15.8.

En ESI, m/z : 300.23 $[H_2L^1]^{2+}$, 599.45 $[HL^1]^+$, 621.43 $[NaL^1]^+$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 692.34 $[LCoCl]^+$.



Une autre préparation du même complexe nous donne le monomère désiré mais avec une légère modification dans la géométrie bipyramide trigonale en structure cristalline **3**, alors différentes caractéristiques en méthodes d'analyse.

En IR, la bande qui correspond aux vibrations d'azide (N_3) à 2109 cm^{-1} mais une autre bande peu intense est présente à 2212 cm^{-1} qui ressemble à celle de N_3 pontant deux ions Co(II) (voir le chapitre correspondant aux complexes binucléaires). Une petite quantité du complexe binucléaire serait donc présente dans la poudre. Et cette observation est bien confirmée en spectrométrie de masse ESI dont les m/z : 300.23 $[H_2L^1]^{2+}$, 599.45 $[HL^1]^+$, 621.43 $[NaL^1]^+$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 692.34 $[LCoCl]^+$, 396.64 $[LCo_2N_3Cl]^{2+}$, 828.26 $[LCo_2N_3Cl_2]^+$.

L'analyse élémentaire donne: *Calc.:* $C_{36}H_{57}N_{11}CoCl_4.(CH_3OH.2.9H_2O)$ (MM = 926 $g.mol^{-1}$): C, 47.91; H, 7.26; N, 16.62. *Trouvé:* C, 47.93; H, 7.50; N, 16.62.

En ESI, m/z : 219.36 $[HL^1Co]^{3+}$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 719.37 $[LCoNO_3]^+$.

Un spectre IR comparatif des différentes structures du complexe $[Co(N_3)L^1(3H^+)]\ X_4$ (X= NO_3 **1**, Cl **2** et **3** est illustré dans la Figure A.II.1.

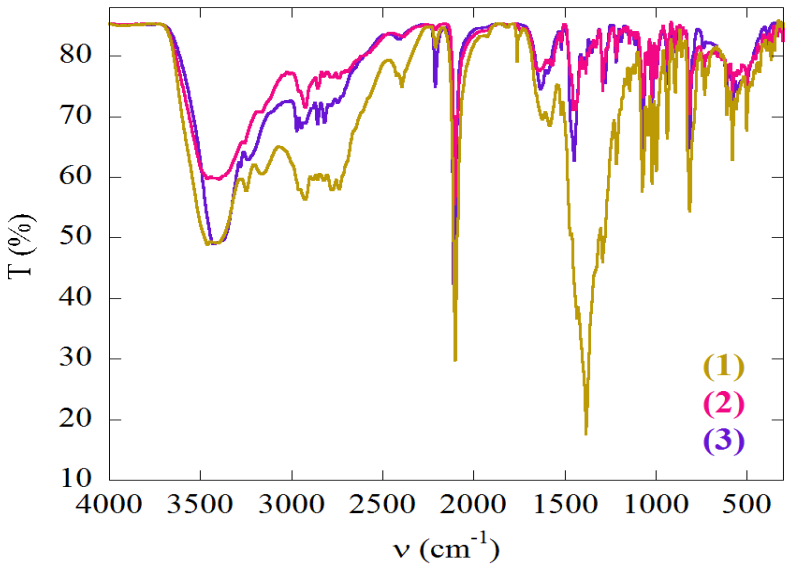


*Figure A.I. 1 : Spectre IR comparative de trois composés **1**, **2** et **3***

III. Synthèse des composés binucléaires de Cobalt(II)

Y= N_3^-, NO_3^-, et CO_3^{2-}. X= NO_3^-, Cl^-, et I^-.

III. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ 4

Une solution de 159 mg (0.668 mmoles) de chlorure de cobalt(II) hexahydraté dissous dans 20 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajoutée à une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand L^1 dissout aussi dans le mélange MeOH/MeCN. La solution incolore devient verte. Une demi-heure plus tard, une solution de 21.7 mg (0.334 mmoles) de NaN_3 dissoute dans quelque ml de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert turquoise. Après une agitation de 2h avec un reflux (70°C), un précipité turquoise est formé, filtré, lavée et séchée sous vide. Cette manipe est répétitive avec un rendement de 64 %.

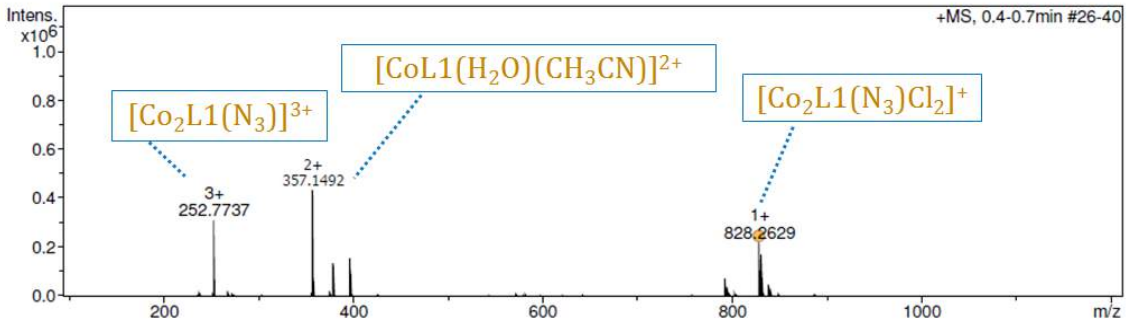
La poudre est ensuite redissout dans le méthanol et diffusée par l'acétate d'éthyle pour donner des cristaux verts qui sont caractérisés par les différentes méthodes :

En IR, le pic le plus caractéristique du notre complexe est à 2216 cm^{-1}, intense et correspond aux vibrations d'élongation d'azide (N=N=N) lié par les deux extrémités terminaux aux deux atomes de cobalt, avec un pic très petit à 2035 cm^{-1} qui correspond à

N_3 libre. Les autre bandes sont les suivants : 1520 (C=C arom), 805 (C–H arom), 3272-1592 (N–H sec), 1062 (C–N), 2920-2872-1277 (C–H alcane).

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_{11}Co_2(Cl)_3$. 9.1($H_2O$). 0.3(CH3CN) (MM = 1039.43 g.mol^{-1}): C, 42.24; H, 6.76; N, 15.61 *Trouvé:* C, 42.25; H, 7.08; N, 15.22.

En ESI, 252.77 $[LCo_2N_3]^{3+}$, 357.15 $[LCo(CH_3CN)(H_2O)]^{2+}$, 828.26 $[LCo_2N_3(Cl)_2]^{+}$.



III. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)][CoN_3Cl_3]Cl$

Un mélange de 97.44 mg (0.334 mmoles) de chlorure de cobalt (II) hexahydraté et de 42.32 mg (0.334 mmoles) de chlorure de fer (II) anhydre dissout dans 30 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajouté à une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand dissout dans 20 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1). La solution devient jaune verdâtre. 21.7 mg du NaN_3 (0.334 mmoles) est ajouté au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert turquoise avec un précipité brun d'oxyde de fer qui a été éliminé. Ensuite la solution verte filtrée est diffusée par l'acétate d'éthyle pour donner des cristaux verts.

L'infrarouge de la pastille KBr des cristaux montre les deux pics de vibration d'élongation de N_3, à 2212 cm^{-1} le pic intense correspond à N_3 pontant à travers les deux extrémités aux deux atomes de cobalt, avec un pic très petit à 2063 cm^{-1} qui correspond à N_3 lié à un seul cobalt du CoN_3Cl_3. Les autre bandes sont les suivants : 1519 (C=C arom), 804 (C–H arom), 3275-1620 (N–H sec), 1064 (C–N), 2914-2860-1279 cm^{-1} (C–H alcane).

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_{11}Co_2Cl_3$. CoN_3Cl_3. 2(CH_3OH). 3(CH_3CN) (MM = 1235.69 g.mol^{-1}): C, 41.7; H, 5.66; N, 18.7. *Trouvé:* C, 42.2; H, 5.66; N, 18.74.
La structure cristalline comprenne le complexe binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]^{3+}$ et le $[CoN_3Cl_3]^-$ (Fig. A.I.2).

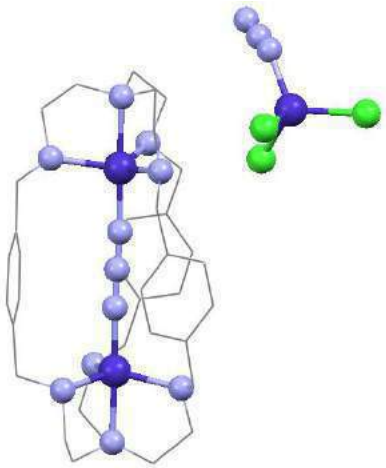


Figure A.I. 2: Structure cristalline du complexe $[Co_2(\mu\text{-}N_3)][CoN_3Cl_3]Cl$

III. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$

Ce protocole est exactement celui décrit dans la partie précédente mais en partant du sel de nitrate de cobalt(II) à la place de chlorure. Une solution de 194 mg de nitrate de cobalt(II) hexahydraté (0.668 mmoles) dissoute dans 20 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajoutée à une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand L^1 dissout aussi dans le mélange MeOH/MeCN. La solution incolore devient verte. Une demi-heure plus tard, une solution de 21.7 mg (0.334 mmoles) de NaN_3 dissoute dans quelque ml de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert turquoise. Après une agitation de 2h, la solution devienne trouble, un précipité turquoise est formé, filtré, lavé et séché sous vide. Le rendement de cette manipe est 70 %.
La poudre est ensuite redissout dans le diméthylformamide et diffusée par l'éther diéthylique pour donner des cristaux verts qui sont caractérisés outre leur identification par la diffraction des rayons X.

En *IR*, le pic caractéristique du ligand pontant N_3 à 2203 cm^{-1} correspond à N_3 lié aux deux atomes de cobalt(II), avec un petit pic du N_3 du monomère à 2108 cm^{-1}. Le pic large de

nitrate dans la zone 1290-1278 cm^{-1}. Les autres bandes sont : 1520 (C=C arom), 802 (C–H arom), 3252-1634 (N–H sec), 1066 (C–N), 2921-2867-1278 cm^{-1} (C–H alcane).

L'analyse élémentaire donne: *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_{14}Co_2O_9$. 5.4($H_2O$) (MM = 1041.2 $g.mol^{-1}$): C, 41.46; H, 4.96; N, 20.34. *Trouvé:* C, 41.49; H, 6.22; N, 18.8.

En ESI, m/z: 599.45 $[HL^1]^+$, 328.69 $[LCo]^{2+}$, 252.77 $[LCo_2N_3]^{3+}$, 410.15 $[LCo_2N_3(NO_3)]^{2+}$, 882.29 $[LCo_2N_3(NO_3)_2]^+$.

III. 4. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Br_3$

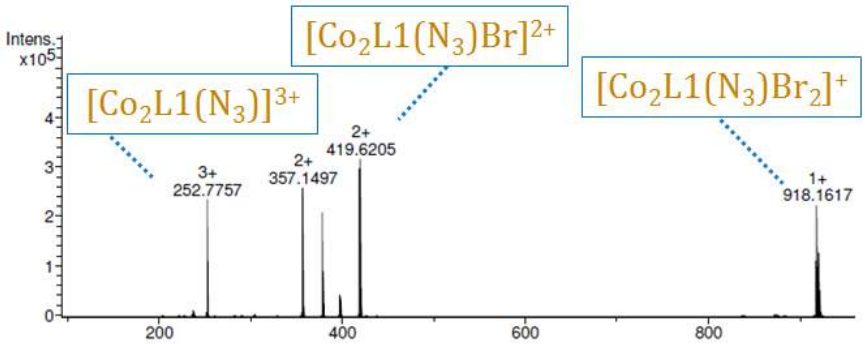
Une solution de 218 mg de bromure de cobalt(II) hexahydraté (0.668 mmoles) dissoute dans 20 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajoutée à une solution de 200 mg (0.334 mmoles) du ligand L^1 dissout aussi dans le mélange MeOH/MeCN. La solution incolore devient verte. Une demi-heure plus tard, une solution de 21.7 mg (0.334 mmoles) de NaN_3 dissoute dans quelque ml de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert turquoise. Après une agitation de 2 h et concentration de la solution sur le rotavap, le précipité turquoise est formé après l'addition de 30 ml de l'éther diéthylique. Il est filtré, lavé et séché sous vide. Le rendement de cette manipe est 90 %.

L'étude cristallographique a été réalisée sur les cristaux formés par la diffusion de l'acétate d'éthyle dans la solution méthanoïque du complexe.

L'infrarouge montre clairement le seul pic correspondant aux vibrations d'élongation de N_3 lié aux deux atomes de cobalt à travers ses deux extrémités, à 2206 cm^{-1}. Et Les autres bandes sont : 1519 (C=C arom), 805 (C–H arom), 3252-1626 (N–H sec), 1062 (C–N), 2917-2868-1277 cm^{-1} (C–H alcane).

L'analyse élémentaire donne: *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_{11}Co_2O_9Br_3$. 8($H_2O$) (MM = 1139.16 $g.mol^{-1}$): C, 37.51; H, 6.20; N, 12.90. *Trouvé:* C, 37.9; H, 6.19; N, 13.5.

En ESI, m/z: 328.69 $[LCo]^{2+}$, 419.62 $[LCo_2N_3Br]^{2+}$, 918.16 $[LCo_2N_3Br_2]^+$.



III. 5. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$

Une solution de 232 mg de nitrate de cobalt(II) hexahydraté (0.8 mmoles) dissoute dans 10 ml de mélange MeOH/MeCN (1:1) est ajoutée à une solution de 243 mg (0.4 mmoles) du ligand L^2 dissout aussi dans le mélange MeOH/MeCN. La solution incolore devient verte. Une demi-heure plus tard, une solution de 266 mg (1.6 mmoles) de KI dissoute dans le mélange MeOH/MeCN est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert foncé. Après une agitation de 3h, un précipité vert est formé, filtré, et séché sous vide. Le rendement de cette manipe est 80 %.

L'étude cristallographique a été réalisée sur les cristaux formés par la diffusion de l'acétate d'éthyle dans la solution de diméthylforamide du complexe.

III. 6. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_2(\mu\text{-}CO_3)L^1](NO_3)_2$

Une solution de 194 mg de nitrate de cobalt(II) hexahydraté (0.6 mmoles) dissoute dans 10 ml de MeOH est ajoutée à une solution de 200 mg (0.3 mmoles) du ligand L^1 dissout aussi dans le MeOH. La solution incolore devient verte. Une demi-heure plus tard, une solution de 51 mg (0.6 mmoles) de Na_2CO_3 dissoute dans le MeOH est ajoutée au milieu réactionnel. La solution change de nouveau sa coloration au vert foncé. Après une agitation de 3h, un précipité vert est formé, filtré, et séché sous vide. Le rendement de cette manipe est 87 %.

Malgré tous nos essais pour recristalliser le composé, il nous a été impossible d'obtenir des bons cristaux pour déterminer la structure cristallographique, leur composition a été

déterminé par les études des analyses chimiques tels que la spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire, et l'infrarouge.

En ESI, m/z donne, entre autres, une valeur de 388.6 qui correspond à l'entité $[L^1Co_2(CO_3)]^{2+}$ et qui démontre la présence du complexe en solution.

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_8Co_2(CO_3)(NO_3)_2.(2H_2O, 0.7NaNO_3)$ (MM = 995.77 g.mol^{-1}): C, 44.58; H, 5.87 N, 15.05. *Trouvé:* C, 44.87; H, 5.87; N, 15.05.

En IR, les bandes sont les suivantes : 896 (O=C=O), 1521 (C=C arom), 812 (C–H arom), 3272-1592 (N–H sec), 1047 (C–N), 2973-2870-1294 (C–H alcane). Aussi une bande très large de nitrate dans la zone 1430-1290 cm^{-1}.

IV. Synthèse des complexes dilués $[Co(\mu\text{-}Y)ZnL^1](X)_3$

Y= Br^-, Cl^-, et N_3^-. X= ClO_4^-, Br^-.

IV. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.5}(\mu\text{-}Br)Zn_{0.5}L^1](ClO_4)_3$

Une solution de 124.3 mg (0.33 mmoles) de perchlorate de zinc(II) hexahydraté dissous dans 5 ml de MeCN est ajoutée à une solution de 200 mg (0.33 mmoles) du ligand L^1 dissout dans 50 ml de MeCN. La solution reste incolore. 30 min, une autre solution de 123.7 mg (0.33 mmoles) de perchlorate de cobalt(II) dissoute dans 5 ml de MeCN est ajoutée au milieu réactionnel. La solution se colore en verte. Après une demi-heure, 107.6 mg (0.33 mmoles) de la solution de TBA-Br dans 5 ml de MeCN est versée. La solution limpide se colore en violette. La diffusion de l'éther ainsi l'acétate d'éthyle dans cette solution aboutit à la formation des bons cristaux violets. Outre que l'identification du complexe par la diffraction des rayons X sur monocristal, il est bien caractérisé en analyse élémentaire AE, spectrométrie de masse ESI, et analyse dispersive en énergie EDS.

En ESI, *m/z*: 266.7 $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL]^{3+}$, 409 $[Co(\mu\text{-}Br)L(Na)]^{2+}$, 447 $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL](ClO_4)^{2+}$, 997 $[Co(\mu\text{-}Br)ZnL](ClO_4)_2^{+}$.

L'analyse élémentaire donne: *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_8CoZnBr(ClO_4)_3$. $2.5(H_2O,CH_3CN)$ (MM = 1244.6 g.mol^{-1}): C, 40.01; H, 5.38; N, 11.81. *Trouvé:* C, 42.01; H, 5.58; N, 11.84.

En *EDS*, les rapports expérimentaux Co/Br, Zn/Br, et Co/Zn sont respectivement égaux à 0.37, 0.33, et 1.1 qui se rassemblent bien aux calculés, 0.3, 0.3, et 1. Alors nous avons 53% Co et 47.4% Zn similaires à 50/50.

IV. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.5}(\mu\text{-}Cl)Zn_{0.5}L^1](ClO_4)_3$

Une solution de 129.2 mg (0.347 mmoles) de perchlorate de zinc(II) hexahydraté dissous dans 5 ml de MeCN est ajoutée à une solution de 208 mg (0.347 mmoles) du ligand L^1 dissout dans 50 ml de MeCN. La solution reste incolore. 30 min, une autre solution de 127 mg (0.347 mmoles) de perchlorate de cobalt(II) dissoute dans 5 ml de MeCN est ajoutée au milieu réactionnel. La solution se colore en verte. Après une demi-heure, 96.43 mg (0.347 mmoles) de la solution de TBA-Cl dans 5 ml de MeCN est versée. La solution limpide se colore en violette. La diffusion de l'acétate d'éthyle dans cette solution aboutit à la formation des bons cristaux violets. Outre que la structure cristalline obtenue du complexe, il est caractérisé en analyse élémentaire AE, et analyse dispersive en énergie EDS.

L'analyse élémentaire donne : *Calc.:* $C_{36}H_{54}N_8CoZnCl(ClO_4)_3$. $2.2(H_2O)$ (MM = 1092.7 $g.mol^{-1}$): C, 39.53; H, 5.38; N, 10.25. *Trouvé:* C, 39.59; H, 4.92; N, 10.46.

En *EDS*, les rapports expérimentaux Co/Cl, Zn/Cl, et Co/Zn sont respectivement égaux à 0.24, 0.20, et 1.18 qui se rassemblent bien aux calculés, 0.3, 0.3, et 1. Alors nous avons 54% Co et 46% Zn similaires à 50/50.

IV. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Co_{0.06}(\mu\text{-}N_3)Zn_{1.94}L^1](Br)_3$

Une solution de 225.2 mg (0.32 mmoles) de bromure de zinc(II) dissous dans 5 ml de MeOH est ajoutée à une solution de 200 mg (0.33 mmoles) du ligand L^1 dissout dans 50 ml de MeOH. Le couleur de la solution devient blanc. 30 min, une autre solution de 218.7 mg (0.01 mmoles) de bromure de cobalt(II) dissoute dans 5 ml de MeOH est ajoutée au milieu réactionnel. La solution se colore en verte. Après une demi-heure, 21.7 mg (0.33 mmoles) de la solution de NaN_3 dans 5 ml de l'eau est versée. La solution reste verte. La diffusion de l'acétate d'éthyle dans cette solution aboutit à la formation des bons cristaux verts. Outre que la structure cristalline obtenue du complexe, il est caractérisé en infrarouge IR et analyse dispersive en énergie EDS.

En IR, un pic très intense à 2226 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation du ligand pontant N_3 lié des deux extrémités à deux atomes.

En *EDS*, le rapport expérimental Co/Zn égale à 0.023, qui se rassemblent bien à celui calculé, 0.03. Alors nous avons 2.27% Co et 97.7% Zn similaires à 3/97.

V. Synthèse des complexes binucléaires de Nickel (II)

V. 1. Synthèse et caractérisation du composé $[\{(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}\ L^2\}_2(\mu\text{-}NO_3](NO_3)_4$

Une solution de 310 mg (1.06 mmoles) de nitrate de nickel(II) hexahydraté dissous dans 15 ml de MeCN est ajoutée à une solution de 208 mg (0.347 mmoles) du ligand L^2 dissout dans 15 ml de mélange MeOH/MeCN. La solution incolore devient bleue. Après une agitation de 15h à température ambiante, la solution bleue limpide est évaporée lentement pour former les cristaux du composé désiré.

V. 2. Synthèse et caractérisation du composé $[Ni_2(\mu\text{-}Im)L^2](ClO_4)_3$

On note bien que l'utilisation des perchlorates est potentiellement explosive, donc toutes précautions ont été prises en utilisant des petites quantités et en ne chauffant jamais les poudres.

Une solution de 254 mg (0.694 mmoles) de perchlorate de nickel(II) hexahydraté dissous dans 15 ml de MeCN est ajoutée à une solution de 208 mg (0.347 mmoles) du ligand L^2 dissout dans 50 ml de MeCN. La solution incolore devient violet claire. 30 min plus tard, une solution de 23.6 mg (0.347 mmoles) d'imidazole dissout dans 10 ml de MeCN est ajoutée au milieu réactionnel. Après une agitation de 3h à température ambiante, la solution bleue est concentrée sur le rotavap pour filtrer la poudre bleue pâle formée. La diffusion de cette solution à travers le nitrométhane aboutit à la formation des bons cristaux.

En *IR*, les pics caractéristiques sont (en cm^{-1}) : 1450 (C=C arom), 803 (C–H arom), 3252-1650 (N–H sec), 1066 (C–N), 2930-2860-1327 cm^{-1} (C–H alcane), 1350 (C-N arom), et les pics de perchlorate : 610, 1060-1190.

La microanalyse EDS montre un rapport Ni/Cl= 1.54 qui rassemble bien au rapport attendu 3Ni/2Cl= 1.5.

V. 3. Synthèse et caractérisation du composé $[Ni_{0.36}(\mu\text{-Im})_{0.64}ZnL^2](ClO_4)_3$

Une solution de 129.22 mg de perchlorate de zinc(II) hexahydraté (0.347 mmoles) dissoute dans 10 ml de MeCN est ajoutée à une solution de 208 mg (0.347 mmoles) du ligand L^2 dissout aussi dans 50 ml de MeCN. Une demi-heure plus tard, une solution de 126.89 mg (0.347 mmoles) de perchlorate de nickel(II) dissoute dans 10 ml de MeCN est ajoutée au milieu réactionnel. La solution se colore en violet très pâle. Après une demi-heure, 23.6 mg (0.347 mmoles) de la solution d'imidazole dans 10 ml de MeCN est versée. La solution reste limpide violet clair après une agitation de 3h.
Une diffusion de l'éther diéthylique dans cette solution donne des cristaux violets clairs qui sont caractérisés outre leur identification par la diffraction des rayons X.

En *IR*, le spectre se rassemble bien à celui de l'autre composé **13** : 1450 (C=C arom), 803 (C–H arom), 3252-1650 (N–H sec), 1066 (C–N), 2930-2860-1327 cm^{-1} (C–H alcane), 1350 (C-N arom), et les pics de perchlorate : 610, 1060-1190 cm^{-1}.
En *EDS*, le rapport expérimental Ni/Zn est égal à 0.8 qui est proche à la valeur calculée 1. Alors les pourcentages de Ni et Zn sont respectivement égales à 44.5 et 55.5%.

Annexe II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURES MAGNÉTIQUES

I. Principe de fonctionnement de magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) consiste essentiellement en une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées une ou deux jonctions Josephson : cette boucle fait partie du circuit de détection permettant la mesure magnétique. Grâce à l'état quantifié de la boucle supraconductrice et à l'extraordinaire comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de 10–15 T, tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 5 T. Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité (Fig. A.II.1).

Les mesures de $\chi_M T$ ont été réalisées sur des échantillons sous forme des poudres cristallines placée soit dans des gélules fermées, soit sous forme de pastilles, soit dans l'eicosane.

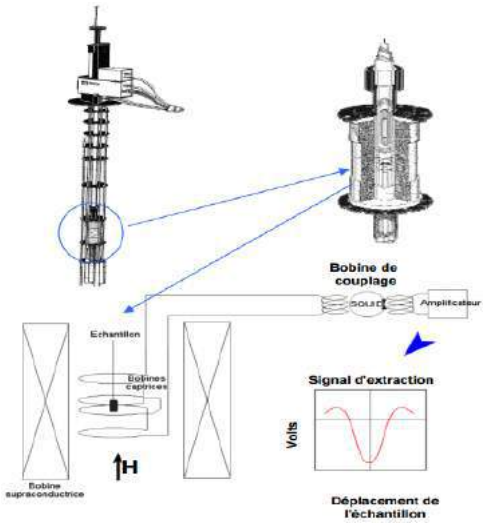


Figure A.II 1:Principe de la mesure de l'aimantation

Le SQUID se fonctionne de la manière suivante : L'échantillon est placé dans un champ magnétique (H) uniforme où il acquiert une aimantation M. ensuite, il est déplacé à l'intérieur de bobines captrices. Le flux magnétique traversant ces bobines est perturbé. Dans une boucle supraconductrice le flux doit rester constant et quantifié : un courant électrique est alors induit dans le circuit.

Puis ce courant crée une variation de flux locale dans la bobine de couplage, cette variation induit un courant alternatif dans le SQUID. La tension en sortie de l'amplificateur est proportionnelle à la variation du nombre de quantum de flux initial.

Enfin, l'échantillon est déplacé par pas successifs, chaque mesure de variation de flux forme un point de la courbe d'extraction. Cette courbe est fittée pour obtenir la valeur de l'aimantation.

I. 1. Les mesures dynamiques ac du complexe $[CoN_3(3H)L^1](X)_4$

Les courbes du signal χ' en phase du complexe **1** sont présentées ci-dessous dans la Figure A.II.2, par contre celles du complexe **2** sont dans la Figure A.II.3.

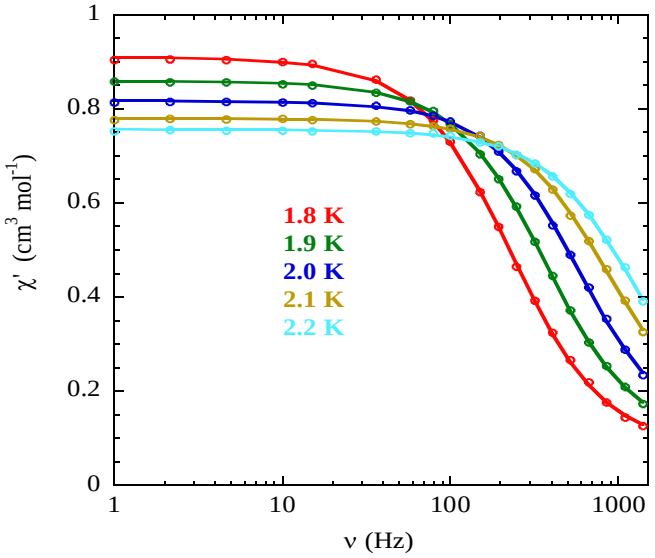


Figure A.II 2:Dépendance en fréquence du signal en phase (χ') de la susceptibilité ac pour le complexe (1)

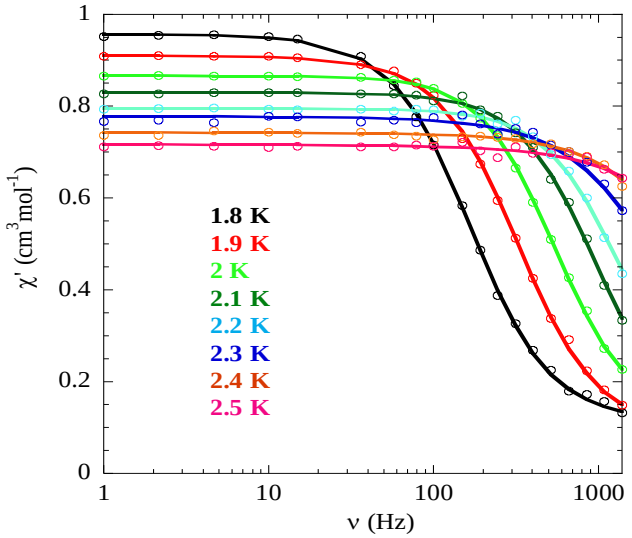


Figure A.II 3:Dépendance en fréquence du signal en phase (χ') de la susceptibilité ac pour le complexe (2)

Les paramètres ajustés des données cole-cole des complexes **1** et **2** sont présentées dans la courbe $\chi'' = f(\chi')$ ci-dessous (Fig. A.II.4).

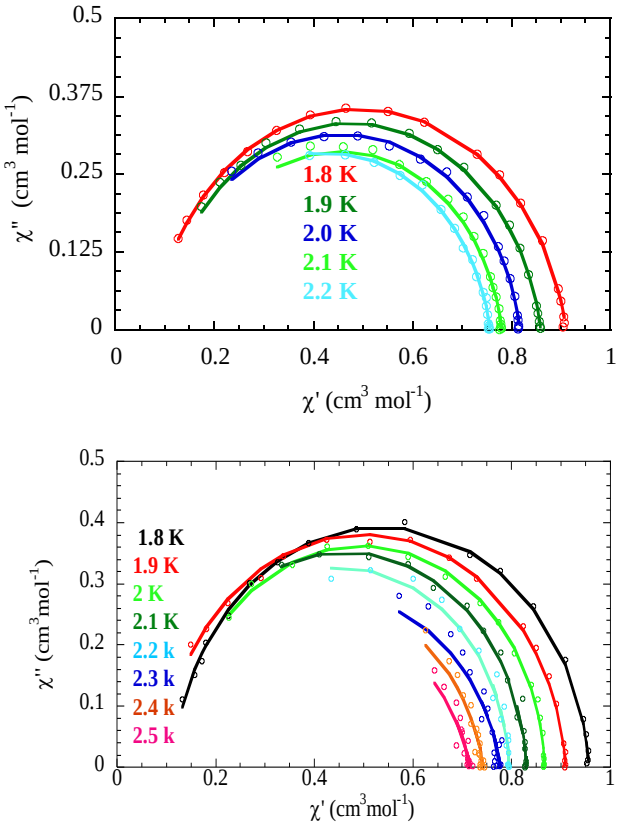


*Figure A.II 4: Cole-cole du complexe **1** (haut) et du complexe **2** (bas)*

I. 2. Les propriétés magnétiques du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Cl)_3$

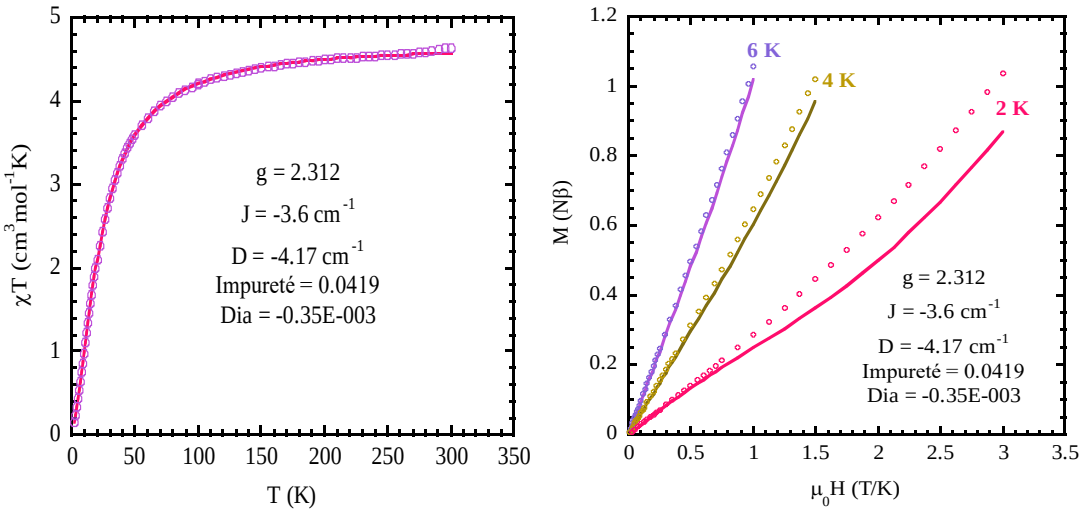


Figure A.II 5:Variation expérimentale (o) et calculée (-) du produit $\chi_M T$ en fonction de la température (à gauche), et les courbes des aimantations à faibles températures (à droite) du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1]Cl_3$ ***4***

I. 3. Les propriétés magnétiques du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$

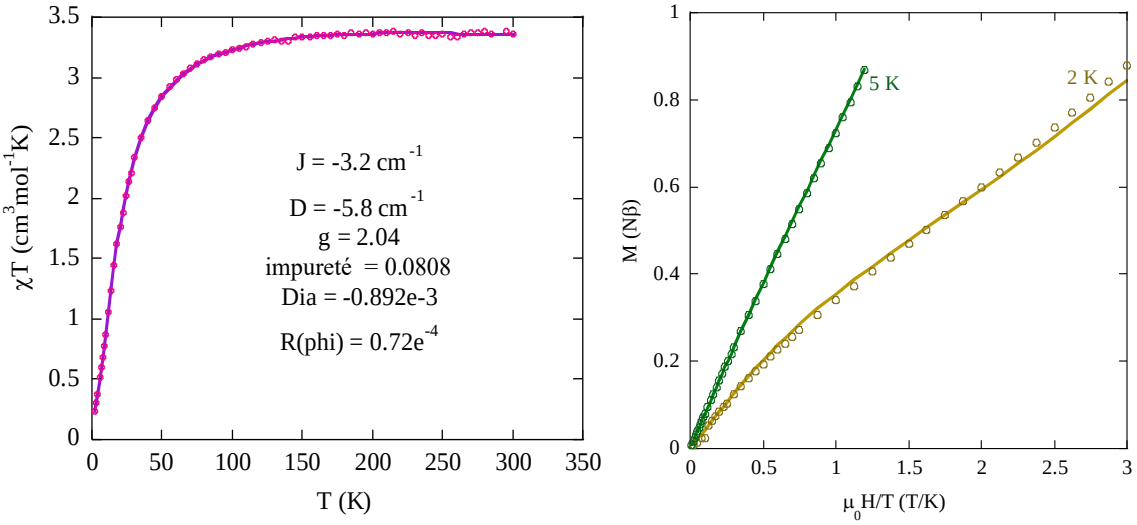


Figure A.II 6: a) Variation de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit $\chi_M T$ du composé $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ (5) en fonction de la température. b) Les courbes d'aimantation $M(N\beta)=f(\mu_0 T)$à 2 et 5 K

Annexe III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

I. Diffraction des rayons X sur les monocristaux

Les structures cristallographiques de complexes **1**, **2, 3, 4, 5, 6, 9, 10,** et **11** ont été résolues par le service de diffraction de l'ICMMO sous la direction du Dr Régis Guillot. Les données ont été enregistrées avec un diffractomètre un Bruker Kappa X8 APPEX II avec une radiation monochromatique $Mo_{K\alpha}$ du graphite (λ = 0.71073 Å). Les cristaux ont été montés sur une boucle cryogénique (Hampton Research) avec le N-Paratone (Hampton Research) comme cryoprotecteur, puis un refroidissement rapide dans un flux d'azote gazeux à 100 K. La température du cristal a été maintenue à 100K à l'aide d'un Cryostream 700 séries avec une précision ± 1K.

Les effets de polarisation de Lorentz et d'absorption sont corrigés. Les structures cristallographiques ont été résolues en utilisant SHELXS-97 [26] et affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant SHELXL-97 [27] avec une agitation anisotrope des atomes en dehors des hydrogènes. Les atomes d'hydrogène sont localisés par différence Fourier et introduit dans les calculs comme un modèle rigide avec des paramètres thermiques isotropes. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant la suite de programme WINGX. [28]

II. Les données cristallographiques

II. 1. Les données cristallographiques du complexe $[Co(N_3)(3H)L^1](X)_4$ (avec X= NO_3, Cl)

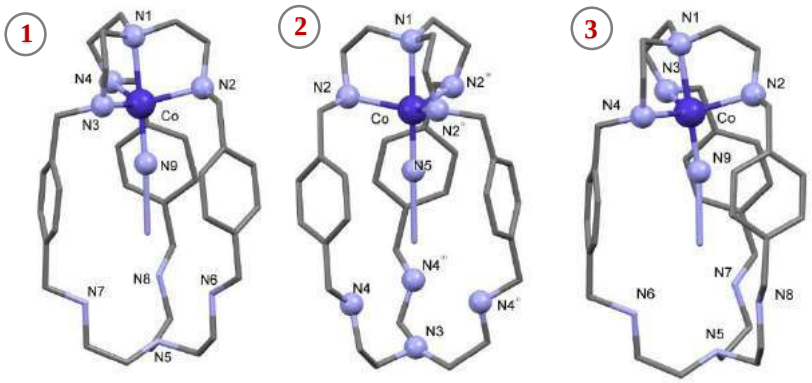


Figure A.III. 1: Structure cristalline des complexes $[CoN_3(3H)L^1](NO_3)_4$ (1) et $[CoN_3(3H)L^1](Cl)_4$ (2 et 3)

Composés	**1**	**2**
Co – N axial	2.272(6)	2.289(6)
Co – N équatorial	2.131(6)	2.166(4)
	2.094(9)	
	2.147(7)	
Co – N (N3)	2.001(5)	2.023(7)
N axial - Co – N équatorial	79.8(2)	79.21(10)
	78.3(3)	
	78.8(3)	
N axial - Co – N (N3)	177.5(3)	180
N équatorial - Co – N équatorial	117.4(3)	116.58(6)
	113.6(4)	
	118.4(4)	
N équatorial - Co – N (N3)	100.5(2)	100.79(10)
	99.3(3)	
	103.1(3)	

Tableau 1:Les longueurs des liaisons et les angles dans les trois structures du composé $[CoN_3(3H)L^1](X)_4$

Composés	1	2
Formule chimique	$C_{36}H_{57}CoN_{11}$, 4(NO_3), H_2O	$C_{36}H_{57}CoN_{11}$, 4(Cl), 2(H_2O)
M_r g/mol	968.91	888.75
Taille du cristal, mm^3	0.34 x 0.09 x 0.08	0.29 x 0.23 x0.18
Système cristallin	*monoclinic*	*cubic*
Groupe d'espace	*P 2₁/n*	*P 2₁ 3*
a, Å	19.0648(13)	16.4177(5)
b, Å	13.7726(10)	16.4177(5)
c, Å	19.5892(13)	16.4177(5)
α, °	90	90
β, °	116.169(2)	90
γ, °	90	90
Volume, $Å^3$	4616.3(6)	4425.2(4)
Z ; Z'	4 ; 1	4 ; 1/3
T, K	100(1)	100(1)
F_{000}	2044	1892
μ, mm^{-1}	0.449	0.674
θ range, °	1.242 - 29.205	1.754 - 30.751
Réflexion assemblée	108 266	80 973
Réflecxions unique	10 448	4 361
R_{int}	0.0443	0.0450
Refl. obs. (I>2σ(I))	8 536	3 946
Paramètres	587	177
wR_2 (all data)	0.4390	0.1824
R (I>2σ(I))	0.1767	0.0663
Pic large de diff. et le trou	-1.118 ; 2.363	-0.403 ; 2.920

Tableau 2: Résumé des données cristallographiques pour l'ensemble des trois structures du complexe monomérique $[CoN_3(3H)L^1](X)_4$

II. 2. Les données cristallographiques des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](X)_3$ (avec X= Cl, NO_3, et Br)

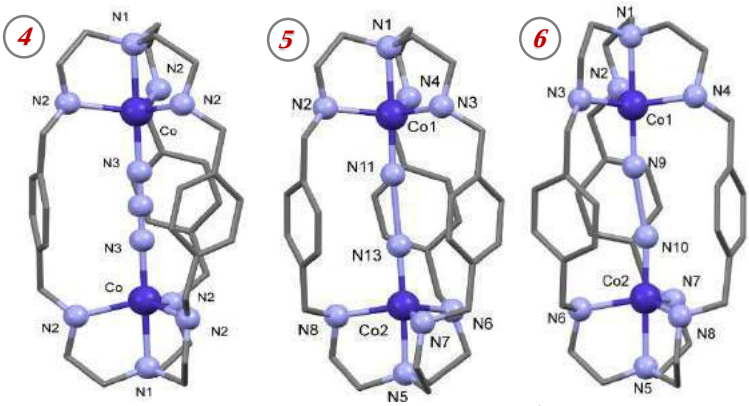


*Figure 1: Les structures cristallines des composés $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Cl)_3$(**4**), $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](NO_3)_3$ **5**, et $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](Br)_3$ **6***

		4		**5**		**6**
		1ère	2ème	1ère	2ème	
Site 1	Co-Naxial	2.287(6)	2.290(3)	2.204(3)	2.188(6)	2.206(2)
	Co-Néquatorial	2.129(4)	2.131(2)	2.119(3)	2.121(5)	2.142(2)
				2.119(3)	2.102(4)	2.123(2)
				2.129(3)	2.115(5)	2.144(2)
	Co-N(N_3)	2.048(6)	2.042(3)	1.957(4)	1.961(6)	1.961(2)
	Naxial-Co-Néq	78.43(10)	78.69(6)	80.28(13	80.97(19)	81.03(9)
				80.79(13)	80.8(2)	80.49(9)
				80.83(12)	80.9(2)	81.64(9)
	Naxial-Co-N(N_3)	180	180	178.58(14)	178.38(18)	177.92(10)
	Néq-Co-Néq	116.08(7)	116.25(4)	117.18(13)	115.27(18)	113.86(9)
				119.41(13)	116.98(18)	120.41(9)
				115.61(13)	116.98(18)	118.61(9)
	Néq-Co-N(N_3)	101.57(11)	101.31(6)	98.36(14)	98.5(2)	100.75(10)
				100.23(13)	100.65(19)	96.93(10)
				99.53(13)	98.24(19)	99.07(11)
	Co-N(N_3)-N(N_3)	180	180	174.6(3)	175.5(4)	171.0(2)
Site 2	Co-Naxial	= Site1	= Site1	2.214(3)	2.192(5)	2.217(2)
	Co-Néquatorial			2.128(3)	2.117(5)	2.115(2)
				2.111(3)	2.104(5)	2.130(2)
				2.123(3)	2.133(5)	2.132(2)
	Co-N(N_3)			1.976(4)	1.972(6)	1.965(2)
	Naxial-Co-Néq			80.12(12)	80.56(18)	81.33(9)
				80.77(12)	81.2(2)	80.86(9)

				81.06(12)	81.05(19)	80.56(9)
	Naxial-Co-N(N_3)			177.86(13)	177.69(19)	177.98(10)
	Néq-Co-Néq			116.06(13)	117.5(2)	118.02(9)
				116.32(13)	117.15(19)	120.36(9)
				119.84(12)	118.02(18)	114.27(9)
	Néq-Co-N(N_3)			101.06(13)	100.63(19)	100.19(10)
				100.22(13)	99.3(2)	97.22(10)
				96.80(13)	97.23(18)	99.94(10)
	Co-N(N_3)-N(N_3)	180	180	176.7(3)	177.8(4)	167.6(2)
	Co(site 1)-Co(site2)	6.423	6.428	6.270	6.235	6.219
	N-N-N (N_3)	180	180	179.9(5)	179.5(6)	178.8(3)
	Naxial-N axial	11.000	11.007	10.687	10.614	10.636

Tableau 3: Les longueurs des liaisons et les angles dans les trois structures 4, 5, et 6

Composés	**4**		**5**		**6**
	1ère préparation	2ème préparation	1ère préparation	2ème préparation	
Formule chimique	$C_{36}H_{54}Co_2N_{11}$, 3(Cl),6(CO)	$C_{36}H_{54}Co_2N_{11}$, 3(Cl),9(CO)	$C_{36}H_{54}Co_2N_{11}$,3(NO_3) ,C_2H_3N, CH_4O	$C_{36}H_{54}Co_2N_{11}$,3(NO_3) ,CH_2Cl_2, 2(C_2H_4O)	$C_{36}H_{54}Co_2N_{11}$, 3(CH4O), 3(Br)
M_r	1033.17	1165.20	1017.88	1093.80	1094.61
Taille du cristal, mm^3	0.17 x 0.15 x 0.04	0.09 x 0.07 x0.03	0.28 x 0.03 x0.01	0.32 x 0.07 x 0.02	0.13 x 0.11 x 0.09
Système cristallin	*trigonal*	*trigonal*	*monoclinic*	*monoclinic*	*monoclinic*
Groupe d'espace	*R 3 2*	*R 3 2*	*P* $2_1/n$	*P* $2_1/n$	*P* 2_1
a, Å	13.8205(6)	13.8364(7)	9.1544(10)	9.2186(15)	10.2301(6)
b, Å	13.8205(6)	13.8364(7)	29.967(4)	31.217(6)	15.1085(8)
c, Å	23.9063(11)	24.0230(13)	16.563(2)	16.398(3)	14.9262(8
α, °	90	90	90	90	90
β, °	90	90	92.860(5)	93.375(6)	92.460(2)
γ, °	120	120	90	90	90
Volume , $Å^3$	3954.5(4)	3982.9(5)	4538.0(10)	4710.7(15)	2304.9(2)
Z ; Z'	4 ; 1/6	4 ; 1/6	4 ; 1	4 ; 1	2 ; 1
T, K	100(1)	100(1)	100(1)	100(1)	100(1)
F_{000}	1608	1806	2136	2288	1120
μ, mm^{-1}	0.833	0.844	0.804	0.835	3.369
θ range, °	1.903 - 27.701	2.401 - 31.036	1.359 - 29.094	1.405 - 30.621	2.367 - 30.591
Réflection assemblée	22 943	49 945	43 760	94 029	139 184
Réflections uniques	1 938	2 853	6 874	14 413	14 123
R_{int}	0.0537	0.0725	0.1001	0.1753	0.0454

Refl. obs. (I>2σ(I))	1 729	2 560	4 111	5 533	13 399
Paramètres	98	129	598	617	529
Paramètre Flack	0.021(8)	0.023(4)	/	/	0.0233(16)
wR_2 (all data)	0.1379	0.1014	0.1163	0.2669	0.0620
Valeur R (I>2σ(I))	0.0475	0.0338	0.0489	0.0815	0.0247
Pic large de diff et trou (e-.Å^{-3})	-0.382 ; 0.878	-0.476 ; 0.607	-0.421 ; 0.512	-0.838 ; 1.206	-1.267 ; 1.217

Tableau 4: Résumé des données cristallographiques pour l'ensemble des trois structures du composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}N_3)L^1](X)_3$

II. 3. Les données cristallographiques des composés binucléaires $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^1](I)_3$

Les données du composé 7 ont été collectées avec un diffractomètre Bruker VENTURE CMOS 100 photon avec des micro-focus IuS, source de radiation $Cu_{K\alpha}$ ou $Mo_{K\alpha}$. Les cristaux ont été montés sur une boucle cryogénique (Hampton Research) avec le N-Paratone (Hampton Research) comme cryoprotecteur, puis un refroidissement rapide dans un flux d'azote gazeux à 100 K. La température du cristal a été maintenue à 100K à l'aide d'un Cryostream 700 séries avec une précision ± 1K.

Les données cristallographiques des complexes binucléaires de Co (II) sont présentées ci-dessous :

Composé	**7**
Formule chimique	$C_{36}H_{54}Co_2N_9O_3$, 2(C_3H_7NO), 3(I), O
M_r	1321.63
Taille du cristal, mm^3	0.070 x 0.050 x 0.015
Système cristallin	*monoclinique*
Groupe d'espace	*C 2/c*
a, Å	27.552(4)
b, Å	11.0605(14)
c, Å	36.695(6)
α, °	90
β, °	110.090(2)
γ, °	90
Volume de la cellule, $Å^3$	10502(3)
Z ; Z'	8 ; 1
T, K	100(1)
F_{000}	5264
μ, mm^{-1}	2.306
θ range, °	2.184 - 30.586
Réflection assemblée	49 886
Réflections uniques	15 631
R_{int}	0.0396
Refl. obs. (I>2σ(I))	12 147

Paramètres	569
wR_2 (all data)	0.1794
Valeur R (I>2σ(I))	0.0800
Pic large de diff et trou (e-.Å^{-3})	-2.304 ; 3.023

Tableau 5: Résumé des données cristallographiques pour le composé binucléaire $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ ***7***

	7	
	Co1	**Co2**
Co-N axial	2.227(6)	2.196(6)
Co-N éq	2.131(6)	2.115(6)
	2.152(12) / 2.108(14)	2.145(6)
	2.101(6)	2.146(6)
Co-O(NO_3)	1.973(5)	1.954(5)
N axial-Co-N éq	80.6(2)	81.1(2)
	75.9(4) / 84.1(4)	80.7(2)
	80.8(2)	80.8(2)
N axial-Co-O(NO_3)	175.9(2)	169.9(3)
N éq-Co-N éq	107.4(4) / 129.7(4)	109.6(2)
	116.0(4) / 133.0(4)	134.1(2)
	108.3(2)	108.4(2)
N éq-Co-O(NO_3)	95.7(2)	94.1(2)
	103.6(4) / 97.0(4)	97.1(2)
	102.2(2)	108.9(2)
Co1-Co2	8.275(3)	

Tableau 6: Les longueurs des liaisons et les angles dans le composé $[Co_2(\mu\text{-}NO_3)L^2]I_3$ ***7***

L'un des azotes (NO_3) lié au cobalt 1 est désordonné sur deux sites avec une occupation 50/50.

II. 4. Les données cristallographiques des complexes dilués [Co(μ-X)ZnL^1](ClO$_4$)$_3$ (avec X= Br, Cl, et N$_3$)

Les données cristallographiques ainsi le raffinement des complexes dilués de Co(II) sont présentées ci-dessous :

Composés	**9**	**10**	**11**
Formule chimique	$C_{36}H_{54}ClCoN_8Zn$, 3(ClO_4), 3(C_2H_3N), 2(H_2O)	$C_{36}H_{54}BrCoN_8Zn$, 3(ClO_4), C_2H_3N, 2(O)	$C_{36}H_{54}Co_{0.06}N_{11}Zn_{1.94}$, 3(Br), CH_4O, H_2O
M_r	1216.16	1174.48	1061.04
Taille du cristal, mm^3	0.08 x 0.07 x0.04	0.18 x 0.12 x 0.04	0.24 x 0.21 x 0.17
Système cristalline	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	*P-1*	*P* $2_1/n$	*P* $2_1/n$
a, Å	12.9907(17)	21.5565(8)	9.1019(3)
b, Å	13.9329(19)	10.3981(4)	28.6667(9)
c, Å	15.473(2)	22.9041(8)	16.3036(5)
α, °	87.489(7)	90	90
β, °	66.357(6)	109.988(2)	95.6040(10)
γ, °	81.670(7)	90	90
Volume de la cellule, $Å^3$	2538.2(6)	4824.6(3)	4233.6(2)
Z ; Z'	2 ; 1	4 ; 1	4 ; 1
T, K	100(1)	100(1)	100(1)
F_{000}	1266	2412	2159
μ, mm^{-1}	1.086	1.908	3.923
θ range, °	1.437 - 30.305	1.599 - 25.436	1.442 - 30.532
Réflexion collectée	68 661	45 309	174 939
Réflexions unique	13 649	8 864	11513
R_{int}	0.0746	0.0682	0.0449
Refl. obs. (I>2σ(I))	8 963	5 892	9 365

Paramètres	661	603	498
wR_2 (all data)	0.1600	0.2329	0.1689
R value (I>2σ(I))	0.0571	0.0711	0.0602
Pic large de diff et trou (eÅ^3)	1.588 ; -1.221	3.239 ; -1.335	4.701 ; -4.260

Tableau 7: Résumé des données cristallographiques pour l'ensemble des trois structures des composés dilués 9, 10 et 11

II. 5. Les données cristallographiques des composés binucléaires de Nickel (II)

Les données du composé **12** ont été collectées avec un diffractomètre un Bruker Kappa X8 APPEX II avec une radiation monochromatique $Mo_{K\alpha}$ du graphite (λ = 0.71073 Å), tandis que les autres composés **13** et **14** ont été collectées avec un diffractomètre Bruker VENTURE CMOS 100 photon avec des micro-focus IuS, source de radiation $Cu_{K\alpha}$ ou $Mo_{K\alpha}$. Les cristaux ont été montés sur une boucle cryogénique (Hampton Research) avec le N-Paratone (Hampton Research) comme cryoprotecteur, puis un refroidissement rapide dans un flux d'azote gazeux à 100 K. La température du cristal a été maintenue à 100K à l'aide d'un Cryostream 700 séries avec une précision ± 1K.

Les données cristallographiques et les paramètres de raffinement des complexes binucléaires de Ni (II) sont figurés dans le tableau V-1.

Composés	**12**	**13**	**14**
Formule chimique	$C_{72}H_{112}N_{19}Ni_4O_{11}$, 0.5($C_2N$), 4(NO3), 9.5(O)	$C_{39}H_{57}N_{10}Ni_2$, 3(ClO_4), $C_4H_8O_2$, 0.796(C_2H_3N)	$C_{39}H_{57}N_{10}NiZn$, 3(ClO_4), 1(C_2H_3N), 0.5(O)
M_r	2073.69	1202.48	1137.43
Taille du cristal, mm^3	0.09 x 0.07 x 0.02	0.06 x 0.06 x 0.04	0.15 x 0.11 x 0.03
Système cristallin	*monoclinique*	*monoclinique*	*monoclinique*
Groupe d'espace	*C 2/c*	*P* $2_1/c$	*P* $2_1/n$
a, Å	39.4328(9)	15.5230(10)	20.2550(11)
b, Å	10.9309(2)	20.1093(13)	9.0470(5)
c, Å	27.7713(11)	17.9561(12)	26.7902(14)
α, °	90	90	90
β, °	131.1690(10)	112.633(2)	99.397(2)
γ, °	90	90	90
Volume, $Å^3$	9011.0(5)	5173.5(6)	4843.3(5)
Z ; Z'	4 ; 1/2	4 ; 1	4 ; 1
T, K	100(1)	100(1)	100(1)
F_{000}	4346	2518	2368
μ, mm^{-1}	0.918	0.958	1.123
θ range, °	1.469 - 30.622	2.318 - 30.585	2.379 - 30.577
Réflection assemblée	67 541	169 392	113 896
Réflections uniques	13 689	15 832	14 783
R_{int}	0.0648	0.0539	0.0185
Refl. obs. (I>2σ(I))	8 547	11 263	12 587

Paramètres	602	730	706
Paramètre Flack	0.2581	0.1815	0.1122
wR_2 (tous les data)	0.0761	0.0718	0.0434
Valeur R (I>2σ(I))	-2.088 ; 4.379	-0.922 ; 1.536	-0.796 ; 0.929

Tableau 10: Les données structurales de trois composés de Ni(II) 12 13et 14

Les distances (Å)						
Ni1-N1axial		2.083 (4)	Ni2-N5axial		2.073 (4)	
Ni1-N$_{éq}$	Ni1-N2	2.170 (4)	Ni2-N$_{éq}$	Ni2-N7	2.125 (3)	
	Ni1-N3	2.132 (3)		Ni2-N6	2.138 (4)	
	Ni1-N4	2.134 (4)		Ni2-N8	2.096 (4)	
Ni1-O1 (NO_3 central)		2.079 (3)	Ni2-O2 (NO_3 central)		2.050 (3)	
Ni1-O13 (H_2O)		2.155 (3)	Ni2-O (pont NO_3 désordonné ; l'azote étant sur un centre d'inversion)		O4 (♋)	2.305 (6)
					O6 (♋)	2.220 (6)
Les angles (°)						
N1-Ni1-N$_{éq}$	N1-Ni1-N2	82.22(16)	N5-Ni2-N$_{éq}$	N5-Ni2-N6	83.60(15)	
	N1-Ni1-N3	85.16(14)		N5-Ni2-N7	84.28(14)	
	N1-Ni1-N4	83.62(15)		N5-Ni2-N8	84.49(15)	
N1-Ni1-O13 (H_2O)		98.96(13)	N5-Ni2-O (pont NO_3 désordonné; l'azote étant sur un centre d'inversion)	N5-Ni2-O4 (♋)	90.87(19)	
				N5-Ni2-O6 (♋)	86.87(19)	
N1-Ni1-O1 (NO_3 central)		171.67(13)	N5-Ni2-O2 (NO_3 central)		174.84(13)	
N$_{éq}$-Ni1-N$_{éq}$	N2-Ni1-N3	101.88(14)	N$_{éq}$-Ni2-N$_{éq}$	N6-Ni2-N7	102.78(14)	
	N3-Ni1-N4	95.46(14)		N7-Ni2-N8	93.62(14)	
	N2-Ni1-N4	156.52(15)		N6-Ni2-N8	158.62(15)	
N$_{éq}$-Ni1-O13 (H_2O)	N2-Ni1-O13	80.06(14)	N$_{éq}$-Ni2-O (H_2O) pont NO_3 désordonné ; l'azote étant sur un centre d'inversion)	O4 (♋)	N6-Ni2-O4	73.4(2)
	N3-Ni1-O13	175.69(13)			N7-Ni2-O4	174.16(18)
	N4-Ni1- O13	83.78(14)			N8-Ni2-O4	89.1(2)
				O6 (♋)	N6-Ni2-O6	91.4(2)
					N7-Ni2-O6	162.3(2)
					N8-Ni2-O6	70.3(2)
N$_{éq}$-Ni1-O1 (NO_3 central)	N2-Ni1-O1	93.40(13)	N$_{éq}$-Ni2-O2 (NO_3 central)	N6-Ni2-O2	94.01(13)	
	N3-Ni1-O1	88.84(12)		N7-Ni2-O2	91.81(12)	
	N4-Ni1-O1	102.73(12)		N8-Ni2- O2	99.16(13)	

*Tableau 9: Les longueurs des liaisons et les angles du composé $[(H_2O)_{0.5}Ni(\mu\text{-}NO_3)Ni(OH)_{0.5}L^2](\mu\text{-}NO_3)](NO_3)_4$ **12**, (♋): occupation ½*

	Longueurs des liaisons (Å)				Les angles (°)		
Site 1	Ni1-N1 axial		2.098 (3)		N1 axial-Ni1-N9 (Imidazole)		166.95 (12)
	Ni1-Néq	Ni1-N2	2.118 (3)		Néq-Ni1-Néq	N2-Ni1-N3	113.56 (12)
						N3-Ni1-N4	130.96 (12)
						N2-Ni1-N4	112.79 (12)
		Ni1-N3	2.154 (3)		N1-Ni1-Néq	N1-Ni1-N2	85.01 (11)
						N1-Ni1-N3	84.09 (12)
						N1-Ni1-N4	84.74 (11)
		Ni1-N4	2.099 (3)		Néq- Ni1-N9 (Imidazole)	N2-Ni1-N9	107.49 (11)
						N3-Ni1-N9	87.35 (12)
						N4-Ni1-N9	93.52 (11)
	Ni1-N9 (imidazole)		1.983 (3)				
Site 2	Ni2-N5 axial		2.103 (3)		N5 axial-Ni2-N10 (Imidazole)		164.61 (13)
	Ni2-Néq	Ni2-N6	2.124 (3)		Néq-Ni2-Néq	N6-Ni2-N7	106.5 (12)
						N7-Ni2-N8	103.26 (12)
						N6-Ni2-N8	146.18 (12)
		Ni2-N7	2.134 (3)		N5-Ni2-Néq	N5-Ni2-N6	83.10 (11)
						N5-Ni2-N7	83.68 (12)
						N5-Ni2-N68	83.73 (11)
		Ni2-N8	2.137 (3)		Néq-Ni2-N10 (Imidazole)	N6-Ni2-N10	94.18 (11)
						N7-Ni2-N10	111.56 (12)
						N8-Ni2-N10	90.41 (11)
	Ni2-N10		1.996 (3)				

Tableau 110: Les valeurs des angles et des longueurs de liaison pour le composé binucléaire $[Ni_2(\mu\text{-Im})L^2](ClO_4)_3$ ***13***

	Longueurs des liaisons (Å)					
Site 1	NiA-N5 axial		2.195 (3)		ZnA- N1 axial	2.159 (3)
	NiA-Néq	NiA-N6	2.079 (3)		ZnA-Néq	ZnA-N2	2.262 (3)
		NiA-N7	2.274 (3)			ZnA-N3	2.083(3)
		NiA-N8	2.109 (3)			ZnA-N4	2.130 (3)
	NiA-N10 (Im)		2.079 (3)		ZnA-N9 (Im)	2.090 (3)
Site 2	NiB-N1 axial		2.318 (3)		ZnB-N5 axial	2.245 (3)
	Ni2-Néq	NiB-N2	2.105 (3)		ZnB-Néq	ZnB-Ni6	2.199 (3)
		NiB-N3	2.309 (3)			ZnB-Ni7	2.104 (3)
		NiB-N4	2.135 (3)			ZnB-Ni8	2.225 (3)
	NiB-N9 (Im)		1.941 (3)		ZnB-N10 (Im)	2.003 (3)

	Les angles (°)					
Site 1	N5 axial-NiA-N10 (Im)		158.36 (12)		N1 axial-ZnA-N9 (Im)	160.04 (12)
	Néq-NiA-Néq	N6-NiA-N7	105.33 (12)		Néq-ZnA-Néq	N2-ZnA-N3	140.03 (12)
		N7-NiA-N8	136.01 (12)			N3-ZnA-N4	109.60 (12)
		N6-NiA-N8	111.20 (12)			N2-ZnA-N3	140.03 (12)
	N5-NiA-Néq	N5-NiA-N6	83.74 (11)		N1-ZnA-Néq	N1-ZnA-N2	80.38 (12)
		N5-NiA-N7	78.04 (12)			N1-ZnA-N3	82.62 (12)
		N5-NiA-N8	82.36 (11)			N1-ZnA-N4	83.36 (11)
	Néq- NiA-N10 (Im)	N6-NiA-N10	117.80 (11)		Néq-ZnA-N9 (Im)	N2-ZnA-N9	86.83 (11)
		N7-NiA-N10	93.17 (12)			N3-ZnA-N9	97.91 (12)
		N8-NiA-N10	90.87 (11)			N4-ZnA-N9	114.79 (12)
Site 2	N5 axial-ZnB-N10 (Im)		162.49 (13)		N1 axial-NiB-N9 (Im)	158.57 (13)
	Néq-ZnB-Néq	N6-ZnB-N7	107.15 (12)		Néq-NiB-Néq	N2-NiB-N3	135.31 (12)
		N7-ZnB-N8	139.74 (12)			N3-NiB-N4	101.46 (12)
		N6-ZnB-N8	102.73 (12)			N2-NiB-N4	109.47 (12)
	N5-ZnB-Néq	N5-ZnB-N6	79.91 (11)		N1-NiB-Néq	N1-NiB-N2	80.21 (11)
		N5-ZnB-N7	80.59 (12)			N1-NiB-N3	79.49 (12)
		N5-ZnB-N8	78.73 (11)			N1-NiB-N4	79.54 (11)
	Néq-ZnB-N10 (Im)	N6-ZnB-N10	115.76 (11)		Néq-NiB-N9 (Im)	N2-NiB-N9	95.37 (11)
		N7-ZnB-N10	100.79 (12)			N3-NiB-N9	95.16 (12)
		N8-ZnB-N10	89.63 (11)			N4-NiB-N9	121.39 (11)

Tableau 11: Les valeurs des angles et des longueurs de liaison pour le composé $[Ni(\mu\text{-}Im)ZnL^2](ClO_4)_3$ ***14***

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre: Synthèse, caractérisation et études magnétiques de complexes de Co(II) et de Ni(II) avec des ligands de type cryptands

Mots clés: Anisotropie magnétique, complexes de coordination, molécules-aimants, temps de relaxation, couplage d'échange antiferromagnétique.

Résumé: Les molécules-aimants (SMMs) sont une classe d'objets aux propriétés très singulières, et dont les applications envisagées, certes sans doute lointaines, sont multiples. Dans le cadre du stockage de l'information, la principale propriété de ces molécules est le blocage de leur aimantation qui leur confère les propriétés de mémoire au niveau de la molécule unique.
Théoriquement l'existence d'une aimantation spontanée au niveau d'une molécule de spin S ne peut exister que s'il y a une levée de dégénérescence à champ nul (ZFS) qui sépare les états de spin $\pm m_S$ par une barrière énergétique.
Dans ce contexte, nous avons choisi des ligands de type cryptands présentant deux sites de coordination capables d'accueillir des ions métalliques dans une géométrie bipyramide trigonale savent pour induire une anisotropie locale axiale. A la suite, nous avons tenté de préparer premièrement des complexes mononucléaires dont la majorité comprennent, en général, des ions paramagnétiques tels que Co(II) présentant une forte anisotropie axiale qui à leurs tours sont responsable de la relaxation lente de l'aimantation dans le système, et deuxièmement des complexes binucléaires, où les ions métalliques Co(II) ou Ni(II) communiquent entre eux par une interaction d'échange antiferromagnétique par l'intermédiaire d'un ligand pontant long. Les calculs DFT ont montré que le complexe peut se comporter comme deux SMMs couplés faiblement antiferromagnétiques et donc être considéré comme un système à double q-bits.

Title: Synthesis, characterization, and magnetic study to Co (II) and Ni (II) complexes with cryptand type ligands

Keywords: magnetic anisotropy, Coordination complexes, Magnetization, single molecules magnets, relaxation time, antiferromagnetic exchange coupling.

Abstract: In order for molecular magnetic materials to become applicable, they must retain their magnetization at reasonable temperatures, which can be achieved with high energy barriers for spin reversal and high blocking temperatures. In the field of Single-Molecule Magnets (SMMs), over the last decade, the main focus has shifted from large spin complexes to highly anisotropic systems which have displayed record energy barriers. Here, a cryptand ligand was chosen because it has two coordination site able to accommodate Co(II) or Ni(II) ions in a trigonal bipyramidal geometry know to induce an Ising type single ion anisotropy as in the case of the related $Co(Me_6tren)Cl^+$ complex.
Thus ensuring the presence of two Ising type Co(II) or Ni(II) ions in the binuclear complex that may experience antiferromagnetic exchange coupling via a bridge. In order to ensure a weak exchange coupling, the azido, nitrato, carbonato, and imidazolato bridge that imposes a large distance between the two metal ions was chosen.
Then in this context, we reported the preparation of a mononuclear Co(II) complex that possess a strict C_3 symmetry, and presents a slow relaxation of its magnetization. We also prepared a binuclear Co(II) and Ni(II) complexes with a weak antiferromagnetic exchange coupling. The DFT calculations showed that the complex could behave as two weakly antiferromagnetically coupled SMMs and thus be considered as a double q-bit system.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France