



HAL
open science

Polymères de coordination à base de pyrazine : vers l'obtention de phases magnétiquement ordonnées à haute température

Morgane Yquel

► **To cite this version:**

Morgane Yquel. Polymères de coordination à base de pyrazine : vers l'obtention de phases magnétiquement ordonnées à haute température. Autre. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0110 . tel-03791058

HAL Id: tel-03791058

<https://theses.hal.science/tel-03791058v1>

Submitted on 29 Sep 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Morgane YQUEL

**POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE PYRAZINE :
VERS L'OBTENTION DE PHASES MAGNÉTIQUEMENT
ORDONNÉES À HAUTE TEMPÉRATURE**

Sous la direction de : Rodolphe CLÉRAC et Corine MATHONIÈRE

Soutenue le 28 Septembre 2020

Membres du jury :

Mme. ZAKRI Cécile
M. POINTILLART Fabrice
M. ROGEZ Guillaume
M. TISSOT Antoine
M. MAGLIONE Mario
M. CLÉRAC Rodolphe
Mme. MATHONIÈRE Corine

Professeure, Université de Bordeaux
Chargé de recherche HDR, CNRS, Rennes
Directeur de recherche, CNRS, Strasbourg
Chargé de recherche, CNRS, Paris
Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux
Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux
Professeure, Université de Bordeaux

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Membre invité
Directeur de thèse
Directrice de thèse

Au terme de ces trois années, je tiens à remercier l'ensemble des personnes ayant contribuées de près ou de loin à la réussite de cette thèse.

Tout d'abord, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Rodolphe et Corine, pour m'avoir fait confiance il y a trois ans, et pour m'avoir intégrée à leurs équipes de recherche afin de mener à bien mon doctorat. Merci pour tout ce que vous m'avez appris sur le plan scientifique, mais aussi pour les aspects humains de notre relation. Rodolphe, travailler avec toi m'aura permis de devenir plus sûre de moi, plus forte, et plus à même de défendre mes choix et mes idées, ce qui me sera très utile dans ma vie future, je te remercie pour tout ça. Merci également de porter tant d'attention à l'aspect humain au sein de ton équipe. Tous les moments de partage organisés après le travail permettent de faire de l'équipe M₃ un vrai groupe soudé, capable de s'aider au labo et en dehors. Corine, ton optimisme et ta bonne humeur permanente ont été très appréciables durant ces trois années, de même que tous tes conseils. Malgré ton emploi du temps surchargé, tu as toujours trouvé le temps de m'aider lorsque j'en avais besoin, en particulier lors de la rédaction de mon manuscrit. Merci infiniment pour tout le temps que tu as passé ces derniers mois à lire et relire certains passages, à répondre à mes questions en faisant preuve de beaucoup de patience. Enfin, je sais que vous avez eu du mal à accepter mes choix concernant mes projets futurs, sachez juste qu'il ne s'agit pas de ce que vous avez fait de bien ou de mal, mais simplement de ma vision des choses qui a évolué au fil de ces trois années.

Un énorme merci à Itziar Oyarzabal, arrivée dans l'équipe comme post-doc quelques mois avant le début de mon doctorat, et toujours présente à l'heure où je soutiens ma thèse. Je sais la chance que j'ai eue d'avoir à mes côtés une post-doc durant toute la durée de ma présence au labo, à travailler avec moi sur ce projet, et quelle post-doc ! Merci de m'avoir aidée à mon arrivée au labo, de m'avoir transmis tes connaissances, d'avoir continué à m'aider au long de ma thèse. Merci pour ton soutien, tes encouragements, tes conseils. Merci aussi pour toutes les choses qui ne concernent pas la science. Je parle bien sûr de toutes nos discussions, des instants « *gossip* », des moments en dehors du labo également. Merci pour ton amitié. Tu es une personne formidable et une excellente scientifique, je te souhaite plein de réussites pour ta future carrière au pays basque, et plein de bonheur dans ta vie privée. Eskerrik asko !

Merci à Cécile Zakri et Mario Maglione, pour m'avoir accueillie au sein du CRPP et de l'ICMCB. J'ai passé la plupart de mon temps au CRPP, ainsi je voudrai remercier tous les

membres du labo, chercheurs, ingénieurs, post-docs et doctorants, les différents services (info, gestion, direction, atelier méca...), et aussi Nathalie qui m'a souhaité la bienvenue au CRPP au moins cinq ou six fois lors de mon premier jour !

Merci aux membres du groupe M₃. Merci à Mathieu Rouzières pour tout le temps consacré à mesurer mes échantillons magnétiques, et à Pierre Dechambenoit pour son aide dans la résolution des structures cristallographiques. Merci à vous deux pour le temps que vous consacrer à installer, entretenir, réparer tous les équipements de l'équipe. Merci aux organiciens du groupe, Fabien Durola et Harald Bock, pour leur bienveillance et leurs conseils. Merci à tous les doctorants et post-docs passés dans l'équipe au fil de mon doctorat, pour tous les moments passés au labo et en dehors : Anandi Srinivasan, Miguel Cortijo, Antoine Robert, Guillaume Naulet, Ben Wilson, Daniel Rosario Amorin, Hongyuan Chai, Siddhartha De, Ángela Valentín-Pérez, Xiaozhou Ma, Dipali Sadhukhan, Penny Perlepe, Rebecca Musgrave, Itziar Oyarzabal, Dandan Lou, Frederic Aribot, Ludmilla Sturm. Travailler au contact de vous tous, au sein de ce mélange de culture incroyable a été un enrichissement extraordinaire sur le plan humain. Un merci particulier à Penny et Dandan pour leur contribution à mon travail de thèse. Penny, ton manuscrit de thèse m'a beaucoup aidé à construire le mien, merci pour ça ainsi que pour les deux années à travailler ensemble. Dandan, j'espère que mon manuscrit t'aidera comme celui de Penny a pu m'aider. Merci pour ton aide au labo dans les derniers mois, lorsque j'étais bloquée à 300 km de là et que je n'avais pas accès aux manips. Je te souhaite de belles réussites lors de ta thèse et pour la suite. Merci aussi à William Céleste, stagiaire de L3, et Yasmina Al-Yaman, stagiaire de M1 pour leur participation brève mais utile à ces travaux de recherche. Merci à Elizabeth Hillard pour son expertise concernant la synthèse en milieu inerte, et en particulier en rampe à vide. Merci aussi pour tes conseils concernant mon travail.

Merci à ma deuxième équipe à l'ICMCB. J'ai passé moins de temps avec vous qu'au CRPP mais nos échanges lors des réunions de groupes et lors des présentations communes aux deux équipes m'ont permis d'avancer sur mon projet de thèse. Vous avez su me suggérer de nombreuses idées intéressantes et me conseiller sur la façon de faire avancer mon projet. Merci à Guillaume Chastanet, Philippe Guionneau, Mathieu Gonidec, Baptiste Vignolle, Cédric Desplanches, Mathieu Marchivie, Patrick Rosa et Nathalie Daro. Merci également aux doctorants et post-docs de l'équipe : Élodie Tailleur, Marlène Palluel, Liza El Khoury, Wenbin Guo, Margaux Pénicaud, Thi Thiet Vu, Xinghui Qi.

Merci aux nombreux collaborateurs de Bordeaux et d'ailleurs, en France, et dans le monde. Philippe Négrier, merci infiniment pour tout le temps que tu as passé à mesurer tous les diffractogrammes de rayons X de nos échantillons durant les deux premières années. Malheureusement, nous avons dû faire autrement pour la dernière année, mais sache que ta contribution à cette thèse est considérable. Toujours disponible pour nous aider, tu nous as permis d'avancer très vite dans nos recherches. Merci aussi pour ta gentillesse. Ce fut un plaisir de travailler avec toi. Merci à Ahmed Bentaleb qui a pris le relais pour la diffraction lors de la dernière partie de ma thèse. Merci d'avoir mesuré nos nombreux échantillons et de nous avoir formés sur les appareils. Merci aussi à Éric Lebraud pour les diffractogrammes réalisés à l'ICMCB. Merci à Étienne Durand pour la fluorination de nos réactifs. Merci à Laëtitia Étienne et Patrick Rosa pour les mesures ICP. Merci à Mathieu Duttine, Paula Sanz Camacho et Alain Wattiaux pour les essais de spectroscopie Mossbauer. Merci à Sébastien Bonhommeau pour la spectroscopie Raman. Merci également à nos collaborateurs de l'ESRF à Grenoble, en particulier l'équipe de la ligne ID12 : Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm, Mikhail Platunov. Les séjours passés au synchrotron ont pu être très efficaces grâce à votre professionnalisme mais également grâce à votre gentillesse et à vos conseils précieux. Merci aussi à Kasper Pedersen, Aaron Mailman, Elizaveta Suturina. Merci à Jeffrey Long et Eugene Kim pour les mesures d'adsorption. Merci à Hitoshi Miyasaka et son équipe pour les essais de réduction par voie électrochimique.

Merci à tous ceux que j'ai rencontrés au cours de mes missions d'enseignement durant ces trois années. Olivier Toulemonde, Gilles Philippot, Étienne Gaudin, Jean-Louis Bobet, Sophie Delair, Brigitte Bondon, Nathalie Bertrand... Merci de m'avoir transmis votre passion pour l'enseignement, merci pour vos conseils, merci de m'avoir ouvert la voie vers ce nouveau projet.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci aux rapporteurs Fabrice Pointillard et Guillaume Rogez pour leur lecture attentive de mon manuscrit et pour leurs commentaires. Merci à Antoine Tissot, mais également à Cécile Zakri, ainsi qu'à Mario Maglione.

Merci à mes proches. Merci à ma famille, en particulier mes parents, mes grands-parents et mon frère, mais aussi mes cousines, et mes tantes. Merci à vous tous pour votre soutien. Merci aussi à mes amis, que je n'ai pas beaucoup vus pendant ma thèse, mais promis,

on va se rattraper ! Enfin, un grand merci à celui qui partage ma vie depuis plus de cinq ans. Merci de m'avoir soutenue, encouragée, rassurée durant les trois dernières années. Merci d'avoir relu certains passages du manuscrit, d'avoir écouté plusieurs répétitions de soutenance tout en me conseillant. Merci de m'avoir permis de résister au stress et à la fatigue ces derniers mois. Merci de m'avoir supportée 24h/24 pendant deux mois entiers lors du confinement. À présent, le chapitre thèse se referme et une nouvelle aventure nous attend.

Morgane Yquel

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Morgane Yquel', with a stylized flourish at the end.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Contexte et objectifs.....	7
I.1 Notions de magnétisme	9
I.1.a Introduction et définitions	9
I.1.b Diamagnétisme.....	10
I.1.c Paramagnétisme	11
I.1.d Transitions de phases magnétiques et ordre magnétique	13
I.1.e Détermination de T_c	16
I.1.f Notions sur le superparamagnétisme	18
I.2 Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à haute température critique	19
I.2.a Introduction.....	19
I.2.b Analogues du Bleu de Prusse	20
I.2.c Matériaux à base d’hepta- et octacyanidométallate	24
I.2.d Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à base de radicaux organiques	27
I.3 Création de radicaux organiques par réduction post-synthétique de polymères de coordination	31
I.3.a Réduction par voie chimique	32
I.3.b Réduction par voie électrochimique	34
I.4 Polymères de coordination magnétiques poreux	37
I.4.a Généralités	37
I.4.b Éponges magnétiques : Variation réversible du magnétisme par désolvatation	38
I.4.c Influence de la molécule invitée sur la T_c	40
I.5 Les SIFSIXs, une famille de MOFs étudiée pour la capture du CO_2	40
I.5.a Introduction.....	40
I.5.b Étude bibliographique des matériaux de type SIFSIX-3-M	41
I.5.c Matériaux analogues de type TIFSIX-3-M	48
I.6 Travaux préliminaires et objectifs de la thèse	50
I.7 Références	55

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température par réduction post-synthétique de $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 59

II.1 Introduction : choix des composés de départ	61
II.1.a Travaux précédents : Réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	61
II.1.b Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (M : Fe, Co, Ni)	62
II.1.c Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn)	65
II.1.d Conclusion des premiers essais de réduction post-synthétiques	68
II.2 Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	69
II.3 Réduction de $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc	72
II.3.a Vers la réduction des deux ligands pyrazine	72
II.3.b Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur	90
II.3.c Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur	99
II.4 Étude de l'influence du réducteur	100
II.4.a Réduction par LiNaph	100
II.4.b Réduction par LiAcy	103
II.5 Conclusion et perspectives	114
II.6 Annexes du Chapitre II : détails expérimentaux	117
II.6.a Protocoles de synthèse et de réduction	117
II.6.b Caractérisations physico-chimiques	124
II.6.c Figures supplémentaires	127
II.7 Références	131

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température par réduction post-synthétique de $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 133

III.1 Introduction : Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	135
III.2 Réduction de $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc	138
III.2.a Vers la réduction des deux ligands pyrazine	138
III.2.b Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur	156
III.2.c Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur	162
III.3 Réduction de $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy	163
III.3.a Protocole expérimental	163

III.3.b	Caractérisations par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAcy	164
III.3.c	Propriétés magnétiques des composés réduits	164
III.3.d	Analyses supplémentaires des composés réduits par LiAcy	169
III.3.e	Conclusion sur la réduction de Fe(py _z) ₂ Cl ₂ par LiAcy	171
III.4	Conclusion et perspectives	171
III.5	Annexes du Chapitre III : détails expérimentaux	173
III.5.a	Protocoles de synthèse et de réduction	173
III.5.b	Caractérisations physico-chimiques	176
III.5.c	Figures supplémentaires	179
III.6	Références	182

Chapitre IV : Synthèse de nouveaux polymères de coordination 3D à base de briques [AF₆]²⁻..... 183

IV.1	Introduction	185
IV.2	Vers une voie de synthèse généralisable : Cas de TIFSIX-3-Cu	187
IV.2.a	Stratégie de synthèse	187
IV.2.b	Synthèse des précurseurs	187
IV.2.c	Synthèse de TIFSIX-3-Cu	189
IV.2.d	Structure de TIFSIX-3-Cu	190
IV.2.e	Sensibilité à l'humidité et formation de Cu(py _z)(TiF ₆)(H ₂ O) ₂	193
IV.2.f	Propriétés magnétiques	195
IV.2.g	Activation de TIFSIX-3-Cu	197
IV.3	Synthèse et propriétés de OSFSIX-3-Cu	201
IV.3.a	Synthèse et propriétés magnétiques du précurseur (PPh ₄) ₂ OsF ₆ ·2H ₂ O	201
IV.3.b	Synthèse de OSFSIX-3-Cu	202
IV.3.c	Structure de OSFSIX-3-Cu	203
IV.3.d	Propriétés magnétiques	204
IV.4	Synthèse et propriétés de IRFSIX-3-Cu	206
IV.4.a	Synthèse et propriétés magnétiques de (PPh ₄) ₂ IrF ₆ ·2H ₂ O.....	206
IV.4.b	Synthèse de IRFSIX-3-Cu	207
IV.4.c	Structure de IRFSIX-3-Cu	208
IV.4.d	Propriétés magnétiques	210

IV.5 Conclusion sur la synthèse des trois nouveaux analogues SIFSIXs	211
IV.6 Réduction post-synthétique d'un polymère de coordination 3D à base de pyrazine	212
IV.6.a Protocole expérimental : réduction de TIFSIX-3-Cu par 2.1 LiAc	213
IV.6.b Caractérisation du composé réduit	213
IV.6.c Propriétés magnétiques	214
IV.6.d Discussion sur la réduction de TIFSIX-3-Cu par LiAc	216
IV.7 Conclusion et perspectives	217
IV.8 Annexes du Chapitre IV : détails expérimentaux	219
IV.6.a Protocoles de synthèse et de réduction	219
IV.6.b Caractérisations physico-chimiques	221
IV.6.c Figures supplémentaires	223
IV.9 Références	226
Conclusion et perspectives.....	228
Liste des abréviations.....	239

Introduction générale

Les aimants sont des matériaux aux propriétés physiques captivantes qui fascinent les êtres humains au moins depuis l'antiquité. La magnétite, un minéral noir à base d'oxyde de fer, fut l'un des premiers aimants découverts grâce à sa capacité à attirer le fer. La première application du magnétisme est la boussole, dont l'ancêtre fut inventé il y a plus de deux mille ans en Chine.¹ Depuis ce premier usage, les applications des aimants se sont bien diversifiées. On en trouve aujourd'hui dans tous les domaines, aussi bien dans l'industrie que dans notre vie quotidienne. Les aimants sont ainsi présents dans nos appareils électroménagers, nos appareils électroniques, nos moyens de transports, nos casques et enceintes audio... Ils sont également nécessaires à la production d'énergie par les éoliennes ou les centrales hydrauliques, ou encore au stockage de données informatiques. Le besoin mondial en aimants est ainsi en constante augmentation, notamment à cause de ce dernier point. Le numérique étant de plus en plus développé, le nombre de données informatiques à stocker prend des proportions incroyables. En effet, $2,5 \times 10^{30}$ octets de données seraient produits chaque jour, ce qui correspond environ à 3.6 millions de gigaoctets produit par chaque habitant de la Terre à chaque seconde.²

La plupart de ces aimants sont de nature purement inorganique. Ils sont composés de métaux, d'oxydes métalliques (ferrites), ou encore d'alliages métalliques (AlNiCo, Sm-Co, NdFeB). Bien que leurs propriétés physiques en fassent des matériaux de choix pour toutes les applications citées précédemment, ces aimants traditionnels présentent quelques contraintes. En effet, certains des éléments présents dans ces aimants sont peu répandus, et ne sont exploités que dans de rares pays. C'est le cas par exemple des lanthanides (Sm, Nd), dont la Chine détient la grande majorité des ressources et est responsable à elle seule de plus de 70 % de la production mondiale.³ Le quasi-monopole de la Chine sur ces éléments génère un marché en tension et des prix très élevés. Leur extraction de la croûte terrestre est de plus extrêmement polluante. Le procédé de synthèse de ces aimants est également très énergivore puisqu'il nécessite un chauffage pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés Celsius. Ces matériaux sont également très denses et augmentent de façon importante la masse des objets dans lesquels ils sont utilisés. Leur nature purement inorganique les rend également peu malléables et limite les mises en forme possibles de ces matériaux.

Une alternative à ces aimants traditionnels peut être trouvée dans la chimie de coordination. Celle-ci s'articule autour de la synthèse de matériaux à partir de briques de construction contenant d'une part des cations métalliques, et d'autre part des entités organiques (ou parfois inorganiques) nommées ligands. Cela mène à l'obtention de composés

de coordination constitués de cations métalliques complexés par ces ligands. La grande richesse de cette chimie réside dans la quantité quasi-inépuisable de combinaisons cation métallique/ligand possibles. En effet, chaque métal du tableau périodique peut être utilisé sous ses différents degrés d'oxydation et le nombre de ligands disponibles est quasiment illimité. Par sa nature, le ligand peut parfois n'être lié qu'à un seul cation métallique en créant une unique liaison avec celui-ci, il est dans ce cas monodentate. C'est par exemple le cas de la pyridine dont le doublet non liant de l'azote est la seule possibilité pour complexer un cation métallique (Figure 1.a). Certains ligands peuvent relier plusieurs métaux et être nommés « ligand pontant ». C'est par exemple le cas de la pyrazine qui contient deux atomes d'azotes présentant chacun un doublet non liant (Figure 1.b). Grâce à ces ponts, la création de matériaux de différentes dimensionnalités est possible. Ils peuvent être appelés polymères de coordination par analogie avec les polymères, matériaux dont la structure est constituée de la répétition d'un motif appelé monomère. On peut ainsi trouver des polymères de coordination unidimensionnels formant des chaînes (1D), bidimensionnels formant des plans (2D), ou bien tridimensionnels (3D) (Figure 1.c). Le terme de « réseau de coordination » peut également être utilisé dans le cas de polymères 2D ou 3D, ou bien 1D s'il existe des interactions suffisantes entre les chaînes.⁴

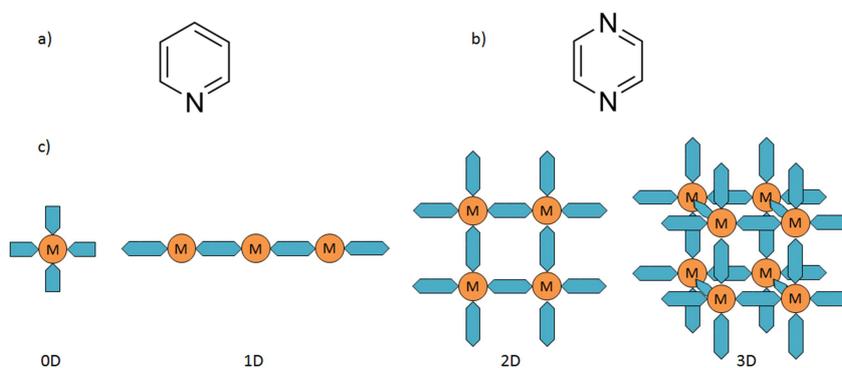


Figure 1 : a) Molécule de pyridine. b) Molécule de pyrazine. c) Illustration de la chimie de coordination. Les cations métalliques M sont représentés par des cercles orange. Les ligands (monodentates pour 0D ; pontants pour 1D, 2D et 3D) sont en bleu.

La chimie de coordination possède de nombreux avantages par rapport à la chimie inorganique. En effet, les méthodes de synthèses en solutions réalisées autour de la température ambiante sont moins coûteuses en énergie que les procédés métallurgiques nécessitant des étapes de chauffage pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés. De plus les composés de coordination sont peu denses, et assez modulables tant en terme de mise en forme qu'en terme de propriétés. Par exemple, ces composés peuvent parfois être solubilisés

ce qui peut permettre un dépôt de ces matériaux sous la forme de couches minces. Il est également possible dans certains cas de modifier de façon post-synthétique leurs propriétés magnétiques par application d'un stimulus (température, pression, lumière...). Le fait de pouvoir utiliser une grande diversité de cations métalliques et de ligands organiques, et d'avoir des synthèses souvent transposables d'un cation à l'autre, ou d'un ligand à un autre similaire, permet de créer des familles entières de composés iso-structuraux. Ceux-ci ont alors des propriétés physico-chimiques similaires qui sont modulables d'un composé à l'autre. On peut par exemple faire varier la couleur de la luminescence, la taille des cavités dans une structure poreuse, ou encore la température à laquelle certaines propriétés disparaissent. Il est ensuite possible de sélectionner parmi l'étendue des matériaux synthétisés celui dont les propriétés correspondent au mieux à l'application visée, qui peut par exemple imposer une gamme de température donnée. Un autre avantage important en chimie de coordination est la possibilité de synthétiser des matériaux multifonctionnels, pouvant allier plusieurs propriétés au sein d'un unique composé.

Au sein de la chimie de coordination, le magnétisme moléculaire est un domaine qui s'intéresse à la synthèse et l'étude des propriétés physiques des composés de coordination magnétiques. La naissance de ce champ de recherche est généralement attribuée à Guha,⁵ Bleaney et Bowers⁶ pour l'étude des propriétés magnétiques de complexes dinucléaires à base de cuivre au début des années 50. Lors de ces travaux, l'influence de la géométrie des complexes sur leurs propriétés physiques a pu être étudiée. Une quinzaine d'années plus tard, Wickman *et al.* reportent les propriétés magnétiques de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{Cl}$ (Et : éthyle, CH_2CH_3) considéré comme le premier aimant moléculaire.⁷ En 1988 une étape primordiale est franchie avec la conception du polymère de coordination magnétiquement ordonné $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ par Kahn *et al.* (pbaOH : 2-hydroxy-1,3-propylènebis(oxamato)).⁸ Ce travail illustre en effet la possibilité de concevoir un matériau de façon réfléchie en fonction des propriétés physiques recherchées, et de le synthétiser en utilisant les briques de construction adéquates et les méthodes de synthèse de la chimie de coordination. De nombreuses avancées ont ensuite été réalisées comme la synthèse du premier polymère de coordination magnétiquement ordonné à température ambiante par Manriquez *et al.* en 1991.⁹ Une autre découverte majeure est celle de nouveaux phénomènes magnétiques liés à des dynamiques de relaxations lentes de l'aimantation au sein de composés moléculaires (0D) au début des années 90.¹⁰ Ces matériaux sont baptisés molécules aimants, ou *Single Molecule Magnets* (SMMs) en anglais, en raison de la présence d'hystérèses magnétiques malgré

l'absence d'ordre magnétique. Une décennie plus tard un phénomène semblable a pu être observé dans des matériaux 1D constitués de chaînes magnétiquement isolées les unes des autres. Ceux-ci ont été nommés chaînes aimants, ou *Single Chain Magnets* (SCMs) en anglais, par analogie avec les SMMs.¹¹

Le magnétisme moléculaire est au cœur des activités de recherche menées dans les équipes *Matériaux Moléculaires & Magnétisme* (M₃) du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), ainsi que dans le groupe *Molécules et Matériaux Commutables* de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). En effet ceux-ci s'intéressent à la synthèse de matériaux présentant différents phénomènes magnétiques tels que les SMMs, SCMs, les composés à transition/conversion de spin, ou encore les composés magnétiques photosensibles ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés physiques. Récemment le groupe M₃ a initié des travaux sur l'utilisation de radicaux organiques comme unité pontante dans des composés moléculaires (0D), afin d'améliorer leurs propriétés magnétiques. Ce travail a notamment été réalisé lors de la thèse de Xiaozhou Ma (CRPP, 2019)¹² où l'utilisation de ligands redox-actifs dans des composés mono- et dinucléaires a permis l'obtention de propriétés physiques intéressantes. Les propriétés magnétiques de ces complexes ont pu être modifiées par réduction post-synthétique du ligand.^{13,14,15} Afin d'étendre ce travail à des réseaux de coordination 2D, le ligand pontant redox-actif pyrazine (pyz) a été utilisé pour la synthèse de nouveaux composés de formule M(pyz)₂Cl₂ (M : Cr, Ti, V) lors de la thèse de Panagiota Perlepe (CRPP/ICMCB, 2019).¹⁶ Un transfert spontané d'électrons entre le métal et le ligand a été observé dans le composé Cr(pyz)₂Cl₂ dans lequel un des ligands pyrazine se trouve sous la forme radicalaire. La présence de ce radical a pour conséquence l'obtention de propriétés physiques uniques puisque le matériau est à la fois un aimant en-dessous de 55 K ainsi qu'un semi-conducteur.¹⁷ Par ailleurs, la réduction post-synthétique de ce polymère de coordination a permis une augmentation considérable de cette température puisque celui-ci contient désormais deux ligands pyrazine radicalaires, faisant de ce matériau un aimant jusqu'à une température de 515 K, un record en magnétisme moléculaire.¹⁸

Dans la continuité des travaux cités ci-dessus, cette thèse a pour objectif de poursuivre l'étude de la réduction post-synthétique de polymères de coordination 2D afin de généraliser l'application de cette technique à différents composés. Pour cela, des réseaux de coordination de formules M(pyz)₂Cl₂ (M : ion métallique 3d) dont les deux ligands pyrazine sont sous leur forme neutre ont été choisis. La réduction de ceux-ci a été testée grâce à des réducteurs chimiques, dans le but de générer la forme radicalaire du ligand pyrazine, et ainsi permettre

l'obtention d'aimants à des températures élevées. Deux de ces composés à base de fer et de cobalt ont été étudiés de façon plus approfondie. Dans un second temps, le remplacement du ligand axial chlorure par un ligand pontant $[AF_6]^{2-}$ (A : Ti, Os, Ir) a permis l'obtention de polymères de coordination 3D dans lesquels les plans $M(\text{pyz})_2$ sont maintenus. Ceux-ci sont donc susceptibles d'être réduits de la même manière que les composés 2D cités précédemment. Le passage d'un système 2D à un système 3D peut permettre la multiplication des interactions magnétiques au sein du matériau, de même qu'une meilleure robustesse, ainsi que la possibilité de combiner propriétés magnétiques et porosité dans le but d'obtenir un matériau multifonctionnel.

Le **chapitre I** présentera le contexte et les objectifs de ce travail de thèse. Les notions importantes de magnétisme seront abordées, et les termes importants définis. Seront évoqués les polymères de coordination magnétiques à haute température critique, la réduction post-synthétique de polymères de coordination, ainsi que les polymères de coordination magnétiques et poreux. Une famille de réseaux de coordination poreux 3D sera également présentée. Le **chapitre II** sera consacré à l'étude de la réduction post-synthétique du réseau de coordination 2D $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, ayant mené à l'obtention d'aimants au-delà de la température de l'azote liquide. Le **chapitre III** sera complémentaire au chapitre II, puisque celui-ci traitera de la réduction du réseau 2D $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, isostructural au précédent. De même, des phases magnétiques à hautes températures ont été obtenues à partir de ce composé. Enfin, le **chapitre IV** évoquera la synthèse de nouveaux matériaux 3D de formules $\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{AF}_6)$ (A : Ti, Os, Ir) et l'étude de leur propriétés physiques. Une première tentative de réduction post-synthétique de l'un d'entre eux sera également abordée. Cette thèse s'achèvera sur une conclusion suivie par les perspectives de ce travail.

Références

- ¹ J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**
- ² *L'impact du big data sur les métiers de la finance*, *Les Échos*, 27 Février **2019**
- ³ H. Gazzane, *Les Terres rares, ultime moyen de pression de la Chine*, *Le Figaro*, 22 Mai **2019**
- ⁴ S. R. Batten, N. R. Champness, X-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 8, 1715
- ⁵ B. C. Guha, *Proc. R. Soc. London*, **1951**, A206, 353
- ⁶ B. Bleaney, K. Bowers, *Proc. R. Soc. London*, **1952**, A214, 451
- ⁷ H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, **1967**, 155, 563
- ⁸ O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782
- ⁹ J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415
- ¹⁰ R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141
- ¹¹ R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837
- ¹² X. Ma, *Synthesis and study of redox-active molecular nanomagnets* (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ¹³ X. Ma, E. A. Sutura, S. De, P. Négrier, M. Rouzières, R. Clérac, P. Dechambenoit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 7841
- ¹⁴ X. Ma, E. A. Sutura, M. Rouzières, M. Platunov, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, P. Dechambenoit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 7721
- ¹⁵ X. Ma, E. A. Sutura, M. Rouzières, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, P. Dechambenoit, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4906
- ¹⁶ P. Perlepe, *Magnetic and Electrically Conductive Two-Dimensional Coordination Networks Based on the Redox-Active Pyrazine Ligand* (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ¹⁷ K. S. Pedersen, P. Perlepe, M. L. Aubrey, D. N. Woodruff, S. E. Reyes-Lillo, A. Reinholdt, L. Voigt, Z. Li, K. Borup, M. Rouzières, D. Samohvalov, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. B. Neaton, J. R. Long, R. Clérac, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1056
- ¹⁸ P. Perlepe, I. Oyarzabal, A. Mailman, M. Yquel, M. Platunov, I. Dovgaliuk, M. Rouzières, P. Négrier, D. Mondieig, E. A. Sutura, M-A. Dourges, S. Bonhommeau, K. S. Pedersen, D. Chernyshov, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. Mathonière, R. Clérac, *Science*, accepté

Chapitre I :

Contexte et Objectifs

Table des matières du Chapitre I

I.1 Notions de magnétisme	9
I.1.a Introduction et définitions.....	9
I.1.b Diamagnétisme	10
I.1.c Paramagnétisme	11
I.1.d Transitions de phases magnétiques et ordres magnétiques.....	13
I.1.e Détermination de T_c	16
I.1.f Notions sur le superparamagnétisme	18
I.2 Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à haute température critique.....	19
I.2.a Introduction.....	19
I.2.b Analogues du Bleu de Prusse.....	20
I.2.c Matériaux à base d’hepta- et octacyanidométallate	24
I.2.d Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à base de radicaux organiques	27
I.3 Création de radicaux organiques par réduction post-synthétique de polymères de coordination.....	31
I.3.a Réduction par voie chimique	32
I.3.b Réduction par voie électrochimique	34
I.4 Polymères de coordination magnétiques poreux.....	37
I.4.a Généralités	37
I.4.b Éponges magnétiques : Variation réversible du magnétisme par désolvatation.....	38
I.4.c Influence de la molécule invitée sur la T_c	40
I.5 Les SIFSIXs, une famille de MOFs étudiée pour la capture du CO ₂	40
I.5.a Introduction.....	40
I.5.b Étude bibliographique des matériaux de type SIFSIX-3-M.....	41
I.5.c Matériaux analogues de type TIFSIX-3-M.....	48
I.6 Travaux préliminaires et objectifs de la thèse	50

I.7 Références55

Ce chapitre aborde dans un premier temps les notions de magnétisme importantes pour la lecture de ce manuscrit. Ensuite, une étude bibliographique des polymères de coordination magnétiquement ordonnés possédant une haute température critique sera proposée. Ces derniers seront regroupés en trois catégories de matériaux. Quelques exemples de réductions post-synthétiques issus de la littérature seront également évoqués. Par la suite, les propriétés des matériaux multifonctionnels à la fois magnétiquement ordonnés et poreux seront décrites. Après cela, une famille de polymères de coordination poreux nommés SIFSIXs sera présentée. Enfin, certains projets de recherche menés dans les équipes du CRPP et de l'ICMCB seront mentionnés ainsi que les objectifs de ce travail de thèse.

I.1 Notions de magnétisme

Cette partie a été écrite à partir de différents ouvrages. En particulier le livre d'Olivier Kahn *Molecular Magnetism*,¹ celui de Coey *Magnetism and Magnetic Materials*,² ainsi que le premier chapitre de *Molecular Magnetic Materials : Concepts and Applications*³ ont servi de bases pour la rédaction de ces notions de magnétisme.

I.1.a Introduction et définitions

En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique d'un électron est formé de deux composantes : le moment cinétique de spin S lié à la rotation de l'électron sur lui-même, et le moment cinétique orbital L issu du mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome. Au sein d'une molécule, le moment magnétique total est égal à la somme vectorielle des moments magnétiques de tous les électrons présents dans celle-ci. C'est ce moment magnétique qui est responsable des propriétés magnétiques de la molécule.

Lorsque un composé est placé dans un champ magnétique H , il acquiert une aimantation M . On définit alors la susceptibilité magnétique volumique χ_v , déterminée par la mesure de l'amplitude de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. χ_v est une grandeur sans dimension (Équation I. 1).

$$\chi_v = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{I. 1})$$

À champ faible, M varie linéairement en fonction de H , on peut ainsi considérer l'approximation suivante :

$$\chi_v \approx \frac{M}{H} \quad (\text{I. 2})$$

On peut également utiliser la susceptibilité magnétique massique χ_m en divisant χ_v par la masse volumique ρ du composé (Équation I. 3). Plus souvent on retrouve dans la littérature la susceptibilité magnétique molaire χ_n , obtenue en multipliant χ_v par la masse molaire Mm . Celle-ci est souvent notée χ et est exprimée en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (Équation I. 4).

$$\chi_m [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}] = \frac{\chi_v}{\rho} \quad (\text{I. 3})$$

$$\chi_n [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}] = \frac{\chi_m}{Mm} \quad (\text{I. 4})$$

La susceptibilité magnétique est constituée de la somme d'une contribution diamagnétique χ_{dia} négative et d'une contribution paramagnétique χ_{para} positive (Équation I. 5). Selon la contribution dominante, deux comportements magnétiques pourront être observés : le diamagnétisme ou le paramagnétisme.

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} \quad (\text{I. 5})$$

I.1.b Diamagnétisme

Le diamagnétisme est un phénomène présent dans toute la matière. Cependant, pour qu'un composé soit diamagnétique, il faut que $|\chi_{\text{dia}}| > |\chi_{\text{para}}|$. Or, cela ne se produit que lorsque la contribution χ_{para} est nulle. Dans ce cas, la susceptibilité magnétique totale est négative. Un composé diamagnétique placé dans un champ magnétique H acquiert alors une aimantation opposée au champ et sera donc légèrement repoussé par ce dernier. Seuls les composés ne possédant que des électrons appariés sont diamagnétiques.

La susceptibilité diamagnétique χ_{dia} est indépendante de la température et peut être estimée à partir de la somme des susceptibilités diamagnétiques de chaque atome (χ_{di}) et de chaque liaison (λ_i) (Équation I. 6). Les paramètres χ_{di} et λ_i sont connues comme les constantes de Pascal.⁴

$$\chi_{\text{dia}} = \sum_i \chi_{\text{di}} + \sum_i \lambda_i \quad (\text{I. 6})$$

Une autre méthode consiste à estimer χ_{dia} à partir de la masse molaire Mm du composé (Équation I. 7). C'est celle-ci qui a été utilisée lors de cette thèse.

$$\chi_{\text{dia}} \approx -\frac{Mm}{2} 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{I. 7})$$

I.1.c Paramagnétisme

Contrairement aux composés diamagnétiques, un composé paramagnétique possède nécessairement un ou plusieurs électrons non appariés, et est attiré par les champs magnétiques. Dans de tels matériaux, $|\chi_{\text{para}}| > |\chi_{\text{dia}}|$ et la susceptibilité magnétique totale est donc positive. La susceptibilité magnétique peut alors être corrigée en ôtant la contribution diamagnétique. Ainsi, dans la suite du manuscrit, la susceptibilité paramagnétique sera simplement notée χ .

Dans le cas de composés dans lesquels les centres paramagnétiques sont isolés, la susceptibilité est inversement proportionnelle à la température T , obéissant à la loi de Curie où C est la constante de Curie (Équation I. 8).

$$\chi = \frac{C}{T} \approx \frac{M}{H} \quad (\text{I. 8})$$

La constante de Curie C est définie selon l'équation I. 9 où N_A est la constante d'Avogadro, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, S le spin total et k_B la constante de Boltzmann. Dans le système d'unité cgs (couramment utilisé en magnétisme), la valeur de $\frac{N_A \mu_B^2}{3k_B}$ est égale à environ $1/8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \approx \frac{g^2 S(S+1)}{8} \quad (\text{I. 9})$$

Pour des composés paramagnétiques suivant une loi de Curie, on peut noter que la valeur de χT est constante en fonction de T et égale à C . Le tracé de χ vs $1/T$ permet également de déterminer C qui est égal à la pente de la droite. Lors de l'application d'un champ magnétique H sur un composé paramagnétique, l'aimantation M peut être décrite par une fonction de Brillouin (Figure I. 1).

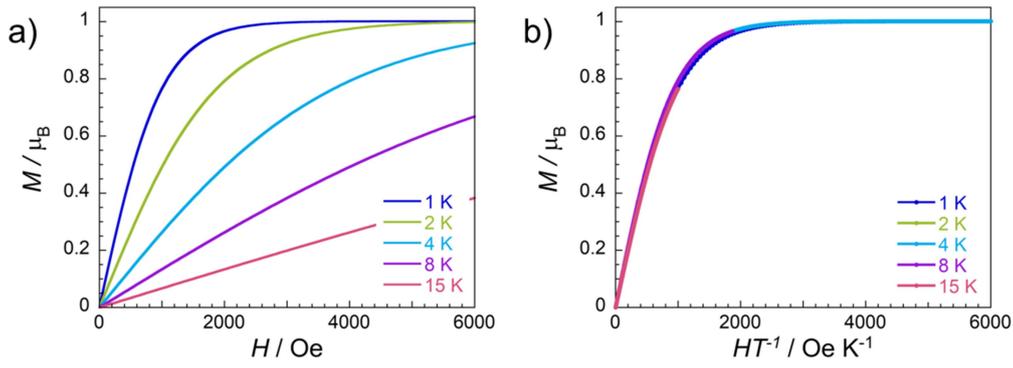


Figure I.1 : Fonction de Brillouin pour $S = 1/2$. a) Courbes d'aimantation M vs H . b) M vs HT^{-1} .

Dans le cas de N spins indépendants avec $S = 1/2$, la fonction de Brillouin est égale à :

$$M_{\text{Brillouin}} = \frac{1}{2} gN\mu_B \tanh\left(\frac{1}{2} g\mu_B H / k_B T\right) \quad (\text{I. 10})$$

À champ faible, M varie linéairement selon H , et la relation $M = \chi H$ est vérifiée (Équation I. 8). Quand le champ augmente, la valeur de l'aimantation augmente jusqu'à saturation. La valeur de saturation de l'aimantation M_{sat} dépend du spin S et du facteur de Landé g . Ainsi il est possible à partir de la valeur expérimentale de M_{sat} de déterminer la valeur du spin (Équation I. 11).

$$M_{\text{sat}} = \mu_B N_A S g \quad (\text{I. 11})$$

Dans le cas d'interactions magnétiques entre les différents centres paramagnétiques, la loi de Curie n'est pas respectée. La susceptibilité paramagnétique peut alors être décrite par la loi de Curie-Weiss où est introduite une nouvelle constante θ connue sous le nom de température de Weiss (Équation I. 12).

$$\chi \approx \frac{M}{H} \approx \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{I. 12})$$

Celle-ci peut être calculée à partir du nombre de voisins z du centre paramagnétique, du spin total S , et de la constante de couplage entre les centres paramagnétiques J (Équation I. 13).

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k_B} \quad (\text{I. 13})$$

Si les interactions entre spins sont de nature ferromagnétique, c'est-à-dire que les spins sont orientés dans la même direction lorsque $J \gg k_B T$, alors la température de Weiss est positive. Dans le cas d'interactions antiferromagnétiques les spins sont orientés de manière antiparallèle et θ sera négative. Ainsi il est possible de déterminer la présence de ces

interactions et leur nature en traçant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de T . La lecture de θ peut alors se faire sur le graphique comme illustré ci-dessous (Figure I. 2).

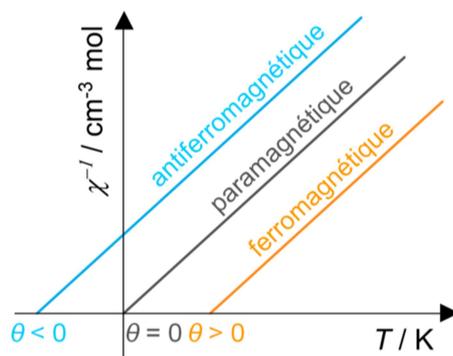


Figure I. 2 : Tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau paramagnétique suivant une loi de Curie (gris), et pour des matériaux paramagnétiques suivant une loi de Curie-Weiss, dans lesquels il y a des interactions antiferromagnétiques (turquoise) ou ferromagnétiques (orange).

La susceptibilité paramagnétique étant inversement proportionnelle à la température, le tracé de χT vs T est une droite de pente nulle si le matériau suit la loi de Curie. Dans le cas d'interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, il y a déviation de la droite aux basses températures. C'est de cette manière que peuvent être mises en avant les interactions magnétiques (Figure I. 3).

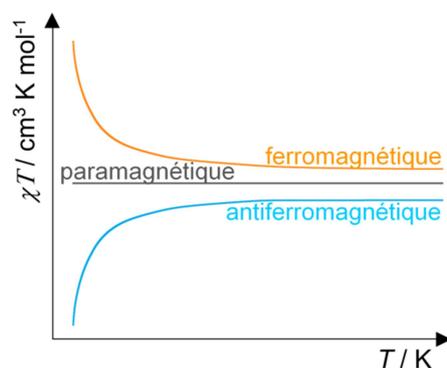


Figure I. 3 : Tracé de χT en fonction de la température pour un matériau paramagnétique suivant une loi de Curie (gris), et pour des matériaux suivant une loi de Curie-Weiss, dans lesquels il y a des interactions antiferromagnétiques (turquoise) ou ferromagnétiques (orange).

I.1.d Transitions de phases magnétiques et ordres magnétiques

Comme vu précédemment, il peut exister des interactions magnétiques entre spins caractérisées par la constante de couplage J . Celle-ci exprime la force de ces interactions qui dépend principalement de la valeur des spins, de la distance qui les sépare, de la nature des interactions (ferromagnétique ou antiferromagnétique), et du recouvrement orbitalaire entre les centres porteurs de spins. Au sein d'un matériau, ces interactions qui tendent à aligner les

spins entre eux, sont en compétition avec l'agitation thermique qui tend à orienter les spins de manière aléatoire. Lorsque la valeur de J est très inférieure à l'énergie thermique ($J \ll k_B T$), le matériau est dans une phase paramagnétique. Lorsque la température diminue et que les interactions magnétiques deviennent suffisamment fortes par rapport à l'énergie thermique ($J \gg k_B T$) dans au moins deux directions, une transition vers une phase magnétiquement ordonnée peut être observée. Pour un matériau 1D ou 0D aucun phénomène d'ordre magnétique ne peut être observé. Pour les matériaux 2D et 3D, la température limite où cette transition se produit est appelée température critique et est notée T_c . Cette dernière est proportionnelle au nombre de plus proches voisins d'un centre paramagnétique dans le composé, à la valeur du spin total, ainsi qu'à la constante de couplage J . Il existe trois principaux types d'ordre magnétique : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, et le ferrimagnétisme.

Dans le cas d'interactions ferromagnétiques dominantes, la phase ordonnée à $T < T_c$ est dite « ferromagnétique ». Celle-ci est caractérisée par une température critique appelée température de Curie. Cette phase ordonnée est constituée de domaines à l'intérieur desquels tous les spins sont alignés dans la même direction (Figure I. 7. a). En revanche, en l'absence de champ, les différents domaines sont orientés de façon aléatoire les uns par rapport aux autres ayant pour conséquence un moment magnétique total nul (Figure I. 4. a). C'est l'application d'un champ magnétique qui permet à la fois d'augmenter la taille des domaines et de les orienter tous dans le même sens, et ainsi de magnétiser le composé (Figure I. 4. b).

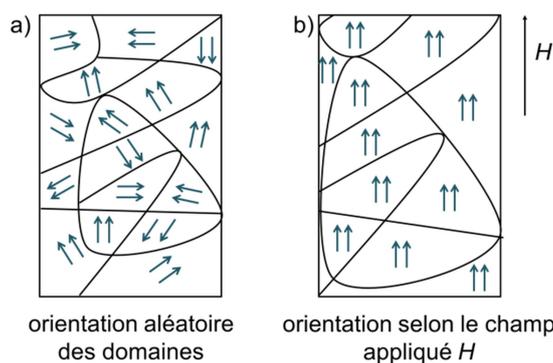


Figure I. 4 : Représentation des domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique. a) Les domaines sont aléatoirement orientés avant application d'un champ magnétique. b) Les domaines grossissent et s'alignent le long du champ magnétique appliqué.

Lorsque tous les domaines sont alignés l'aimantation atteint sa valeur de saturation M_{sat} . Lors du retrait du champ magnétique l'aimantation restante est appelée « aimantation rémanente » notée M_{rem} . L'existence de cette aimantation rémanente est à l'origine de la mémoire magnétique. L'application d'un champ magnétique opposé permet

ensuite de renverser l'aimantation jusqu'à saturation à $-M_{sat}$, en passant par une valeur du champ magnétique pour laquelle l'aimantation s'annule. Ce champ est appelé « champ coercitif » et est noté H_{coer} . Il représente la capacité d'un aimant à supporter un champ magnétique sans être démagnétisé. On peut ainsi distinguer les aimants doux dont le champ coercitif est faible voire nul, des aimants durs possédant un champ coercitif H_{coer} important. A nouveau, l'application d'un champ magnétique positif permet de retrouver la valeur positive de l'aimantation à saturation. Cette description est celle d'une hystérèse magnétique caractéristique de certains matériaux ferromagnétiques lorsque $T \leq T_c$ (Figure I. 5).

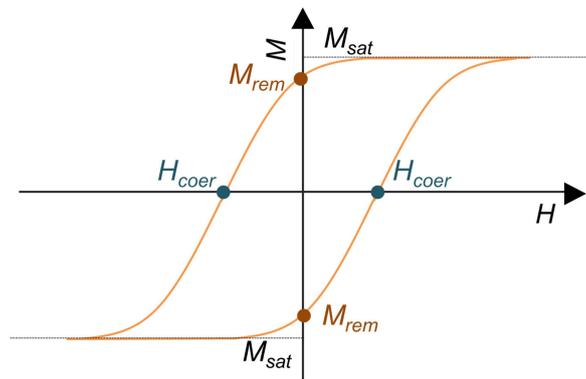


Figure I. 5 : Hystérèse magnétique observée dans le cas d'un matériau ferromagnétique à $T \leq T_c$.

Dans le cas d'un matériau antiferromagnétique la température critique est appelée « température de Néel » notée T_N . En-dessous de cette température et en l'absence de champ magnétique, les spins au sein d'un domaine magnétique sont alignés de façon antiparallèle (moment magnétique nul) et les domaines sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres (Figure I. 7. b). Le moment magnétique d'un tel matériau est donc nul. Lorsque un champ magnétique suffisamment fort est appliqué, les spins vont subir une transition dite spin-flop consistant en un renversement progressif des spins jusqu'à l'alignement complet de tous les spins permettant d'atteindre la saturation de l'aimantation à très haut champ (Figure I. 6. a). Dans le cas de matériaux fortement anisotropes présentant un axe de facile aimantation, la transition peut se faire sans passer par la phase spin-flop. Ce phénomène est nommé « transition métamagnétique » (Figure I. 6. b).

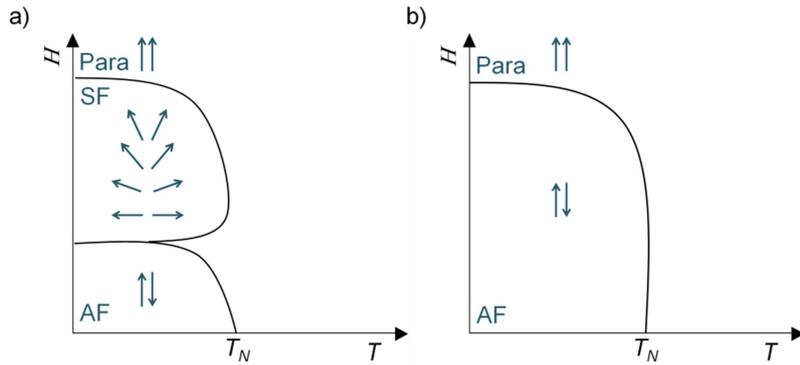


Figure I. 6 : Diagrammes de phase a) d'un matériau antiferromagnétique à faible anisotropie, b) d'un matériau antiferromagnétique à forte anisotropie.

Lorsqu'un matériau présente des interactions antiferromagnétiques entre spins de valeurs différentes, l'obtention d'une phase ferrimagnétique est possible en-dessous de la température de Curie ($J \gg k_B T$). Les spins s'alignent alors de façon antiparallèle à l'intérieur de chaque domaine, cependant les spins voisins étant de valeurs différentes, le moment magnétique d'un domaine magnétique est non nul (Figure I. 7. c). En revanche chacun des domaines étant orienté aléatoirement le moment magnétique total est bien nul en l'absence de champ magnétique. C'est ensuite l'application d'un champ magnétique H qui entraîne la croissance et l'orientation des domaines, ce qui permet l'aimantation du composé. Comme dans le cas d'un matériau ferromagnétique, un composé ferrimagnétique peut conserver son aimantation après le retrait du champ magnétique lorsque $T \leq T_c$. Celui-ci présente également le même type d'hystérèse qu'un matériau ferromagnétique.

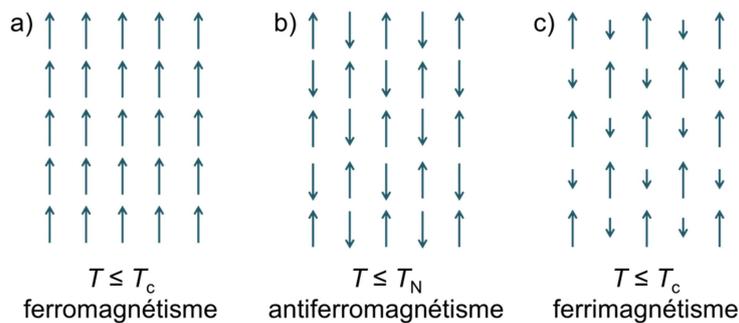


Figure I. 7 : Représentation schématique de l'alignement des spins au sein d'un domaine magnétique pour a) un matériau ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

I.1.e Détermination de T_c

Différentes méthodes existent pour déterminer la température critique d'un matériau magnétique. Celles-ci sont basées sur les données expérimentales issues des mesures de magnétométrie ou de capacité thermique. En effet la transition entre la phase paramagnétique

désordonnée à haute température et la phase magnétiquement ordonnée à basse température peut être identifiée par une anomalie dans la mesure de capacité thermique C_p (Équation I. 14). Cette anomalie est associée à l'augmentation du désordre (entropie S) des moments magnétiques lorsque la température augmente et que le matériau n'est plus magnétiquement ordonné.

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I. 14})$$

Dans ce cas, la température critique est estimée proche du pic de capacité thermique caractérisant cette transition (Figure I. 8). Cette technique a l'avantage d'être utilisable quelle que soit la nature de la phase magnétiquement ordonnée.

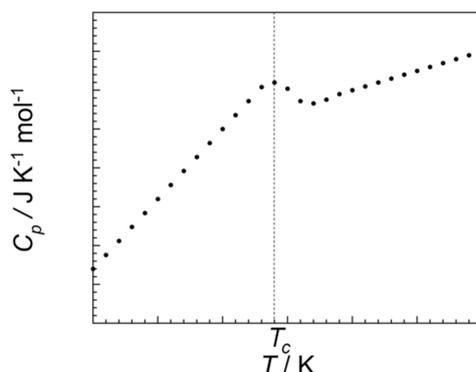


Figure I. 8 : Détermination de la température critique T_c d'un matériau par mesure de capacité thermique.

Dans le cas d'un matériau antiferromagnétique, la température critique T_N peut également être obtenue à partir du graphique χ vs T . En traçant des courbes correspondant à différentes valeurs de champ magnétique appliqué, T_N correspond à la température à partir de laquelle χ devient dépendant du champ (Figure I. 9. a). Dans le cas de matériaux présentant un ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique, la méthode la plus commune est l'utilisation de la susceptibilité magnétique en courant alternatif ac . L'évolution des composantes χ' et χ'' en fonction de la température permet de déterminer la température critique T_c avec une grande précision. La T_c est alors définie par la température exacte à laquelle la composante χ'' est différente de zéro (Figure I. 9. b). Une dernière stratégie consiste à observer les hystérèses magnétiques obtenues en traçant M vs H . La T_c peut alors être estimée proche de la température où les hystérèses magnétiques disparaissent (Figure I. 9. c). Une autre possibilité est de tracer l'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température. Dans ce cas, T_c sera proche de la température à laquelle M_{rem} devient nulle (Figure I. 9. d).

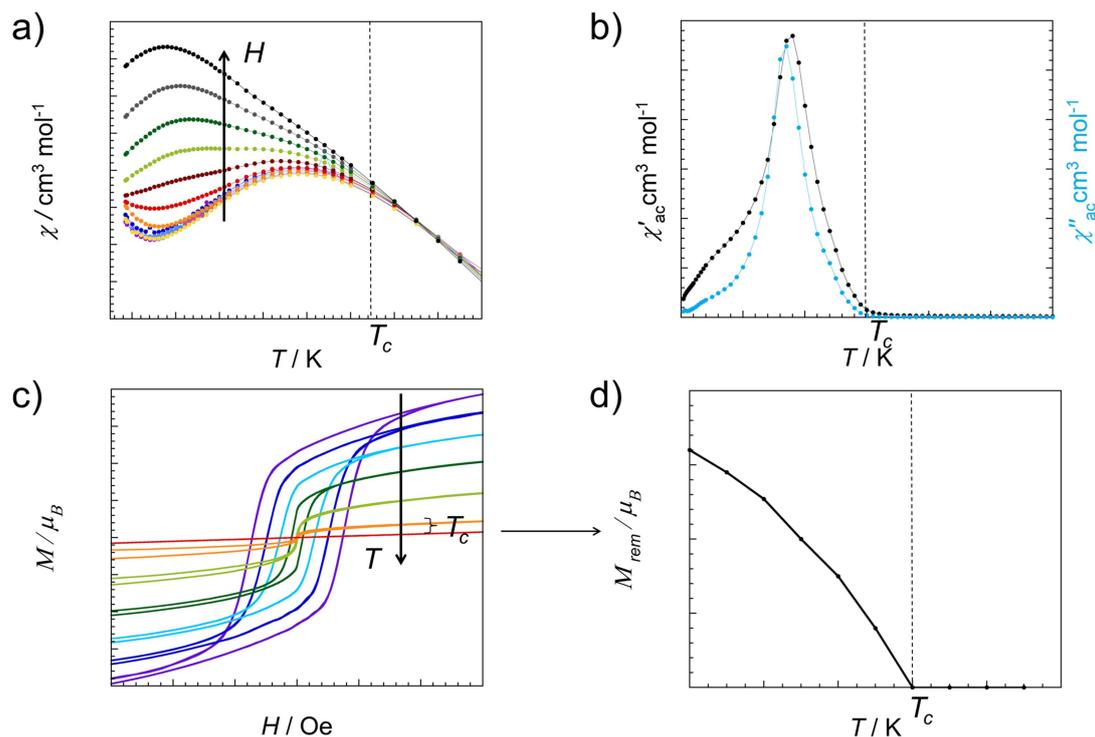


Figure I. 9 : Détermination de la T_c par a) la dépendance en champ de χ vs T pour un matériau antiferromagnétique, b) susceptibilités ac χ' et χ'' en fonction de la température, c) hystèreses magnétiques à différentes température, d) évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température.

I.1.f Notions sur le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est un phénomène qui peut intervenir dans le cas de particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de taille nanométrique. Celles-ci sont alors constituées d'un seul domaine magnétique. Ces nanoparticules possèdent un moment magnétique qui peut être renversé sous l'effet de l'agitation thermique. Le temps entre deux renversements successifs est appelé « temps de relaxation de Néel », noté $\tau_{Néel}$, et varie en fonction de T (Tableau I. 1).

Tableau I. 1 : Variation du temps de relaxation de Néel en fonction de la température pour des particules de cobalt de 3.5 nm de rayon. (Données issues de [2]).

Température	Temps de relaxation $\tau_{Néel}$
260 K	332 s
300 K	10 s
340 K	0.6 s
380 K	76 ms

À température constante, le temps de relaxation dépend également de la taille des nanoparticules (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 : Variation du temps de relaxation de Néel de particules de cobalt à 300 K en fonction de leur taille. (Données issues de [2]).

Rayon	Temps de relaxation $\tau_{\text{Néel}}$
3.0 nm	1.9 ms
3.5 nm	10 s
4.0 nm	223 h
5.0 nm	10^{12} années

La dynamique de la nanoparticule est dépendante du temps caractéristique associé à la mesure effectuée. On définit ainsi une température de blocage T_B comme la température à laquelle le temps de relaxation est égal au temps caractéristique de la mesure. En général, les températures de blocage sont souvent données pour des temps de mesure de 100 secondes.

En dessous de T_B , une hystérèse magnétique est observée. Les particules sont alors dans un état bloqué. Entre T_B et T_c , le comportement des nanoparticules est superparamagnétique. Les courbes d'aimantation M vs H ont alors une forme de S caractéristique du superparamagnétisme. Au-delà de T_c les particules sont dans un état paramagnétique avec une variation linéaire de l'aimantation en fonction du champ H (avec $H \ll k_B T$) (Figure I. 10).



Figure I. 10 : Les différents états magnétiques d'une nanoparticule ferro- ou ferrimagnétique en fonction de la température.

I.2 Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à haute température critique

I.2.a Introduction

Dans la grande majorité des cas, les composés de coordination possèdent des températures d'ordre magnétique bien en-dessous de la température de l'azote liquide (77 K). Ces basses T_c impliquent l'emploi de l'hélium liquide à environ 4 K pour l'utilisation éventuelle de ces matériaux en tant qu'aimants. Si certains appareils utilisant des aimants fonctionnent déjà grâce à l'hélium liquide (IRM, RMN...), cela ne semble pas envisageable pour de nombreuses applications. En effet, l'utilisation de l'hélium liquide nécessite des

conditions de stockage et des précautions qui ne sont pas compatibles notamment avec toutes les utilisations domestiques des aimants, ou bien avec les appareils portatifs. De plus, même quand l'utilisation de l'hélium est possible, elle reste néanmoins contraignante notamment au vu du coût de celui-ci. En effet, seuls quelques pays (États-Unis, Algérie, Russie, Pologne et Qatar) concentrent la production mondiale d'hélium ce qui génère un marché très tendu à l'échelle mondiale. Ainsi, le prix de l'hélium liquide peut évoluer très vite et des pénuries ponctuelles surviennent régulièrement. L'utilisation de l'azote liquide peut être un bon compromis puisque le diazote représente environ 80 % de l'atmosphère terrestre ce qui le rend disponible partout sur la planète à des coûts plus abordables. Ainsi pour la suite de ce manuscrit, une haute température critique sera définie comme étant supérieure à la température de l'azote liquide soit 77 K. Il existe à ce jour quelques exemples de polymères de coordination magnétiques ayant une T_c au-dessus de cette température. Ceux-ci sont regroupés dans ce manuscrit en trois catégories : les analogues du Bleu de Prusse, les matériaux à base d'hepta- et octacyanidométallate, et enfin les composés de coordination à base de radicaux organiques.

I.2.b Analogues du Bleu de Prusse

Historiquement, le premier polymère de coordination ayant un ordre ferro- ou ferrimagnétique à haute température appartient à la famille des analogues du Bleu de Prusse dont la structure est similaire à celle du pigment bleu. Le Bleu de Prusse, de formule $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, est connu depuis le début des années 1700. Celui-ci est un composé de structure cubique dans lequel les cations Fe^{II} et Fe^{III} sont liés par le ligand inorganique CN^- , formant une structure tridimensionnelle (3D).⁵ En 1968 il a été montré que ce pigment présente un ordre ferromagnétique en-dessous de 5.6 K.⁶ Cette basse température est liée à la longue distance entre les cations Fe^{III} ($3d^5$, $S = 5/2$) qui sont les seuls centres paramagnétiques dans ce solide puisque le Fe^{II} ($3d^6$, $S = 0$) se trouve ici dans la configuration bas spin diamagnétique.

De nombreux matériaux ont été synthétisés à partir de précurseurs contenant des briques $[\text{M}(\text{CN})_6]^x$ donnant naissance à des analogues du Bleu de Prusse pouvant cristalliser dans deux phases différentes (Figure I. 11). La phase $\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ comporte des lacunes dues au rapport stœchiométrique entre les deux cations, qui peuvent être occupés par des molécules d'eau. Dans la phase $\text{A}^{\text{I}}\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ tous les sites sont occupés et la charge est compensée par la présence d'un alcalin dans les pores formés par la structure. Ces

composés présentent des propriétés magnétiques intéressantes dues à la présence de cations métalliques paramagnétiques reliés par le ligand cyanure qui permet un fort couplage magnétique entre eux.

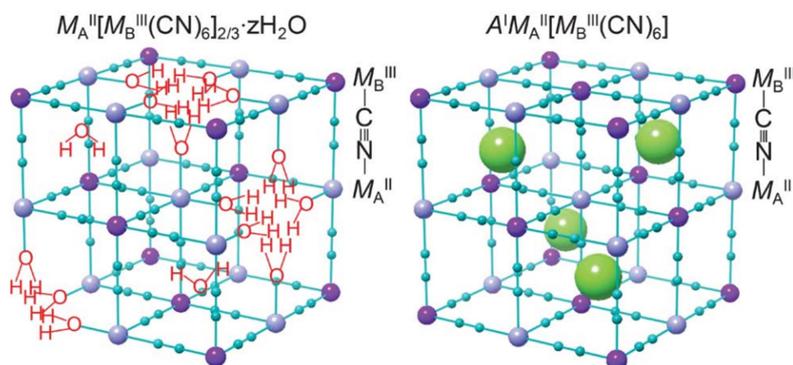


Figure I. 11 : Représentation des structures possibles des analogues du Bleu de Prusse. Code couleur : M_A^{II} et M_B^{III} en violet et violet pâle, A en vert, cyanures en turquoise. (Tokoro et Hokoshi [7], reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry.)

Le matériau de formule $CsMn^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$, publié en 1986 par Babel, est le premier composé de coordination dont la T_c dépasse la température de l'azote liquide.⁸ Celui-ci s'ordonne dans une phase ferrimagnétique en-dessous de 90 K. En 1992, Gadet *et al.* publient le composé $CsNi^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2.4H_2O$ ayant la même T_c .⁹ Seulement un an plus tard deux nouveaux analogues du Bleu de Prusse à base de Cr^{II} et Cr^{III} sont reportés avec des températures critiques beaucoup plus élevées. En effet $Cs_{2/3}Cr^{II}[Cr^{II, III}(CN)_6]_{8/9} \cdot 40/9H_2O$ et $Cr^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 10/3H_2O$ ont des T_c respectives de 190 et 240 K.¹⁰

En 1995, la même équipe menée par Verdaguer réalise la synthèse du premier analogue du Bleu de Prusse avec une T_c au-dessus de la température ambiante.¹¹ Le composé $V^{II}_{0.42}V^{III}_{0.58}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ possède une T_c de 315 K. Bien qu'il soit amorphe sa formule chimique a pu être définie en combinant différentes techniques (spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique, spectroscopie d'absorption des rayons X...). L'analyse des données magnétiques a montré l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les spins du chrome (Cr^{III} , $S = 3/2$) et ceux du vanadium (V^{II} , $S = 3/2$; V^{III} , $S = 1$), qui permettent l'obtention d'un ordre ferrimagnétique au sein de ce composé. Les auteurs expliquent la haute T_c de ce composé par le fait que les orbitales 3d du vanadium sont très diffuses, augmentant ainsi le recouvrement avec les orbitales de Cr^{III} . Ce recouvrement important implique de fortes interactions magnétiques entre les différents sites paramagnétiques et donc une haute T_c . D'après les auteurs, ce composé bien que sensible à l'air peut être préservé en étant mélangé à une huile de paraffine. Celui-ci conserverait ainsi

ses propriétés magnétiques plusieurs semaines tout en étant exposé à l'air, ce qui ouvre la voie à de possibles applications pour ce matériau.

De nombreuses publications sont ensuite parues avec différentes T_c (Tableau I. 3). Le record revient au composé $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O \cdot 0.1KOTf$ (OTf : trifluorométhanesulfonate) publié en 1999 par Holmes et Girolami avec une T_c de 376 K.¹² Étant donné que le V^{II} et le Cr^{III} ont chacun un spin $S = 3/2$, ceux-ci devraient se compenser totalement et mener à une phase antiferromagnétique. Cependant, l'oxydation d'une partie du vanadium en V^{III} ou V^{IV} permet l'obtention de cette phase ferrimagnétique à très haute température.

En parallèle de cette approche menant à l'obtention de matériaux sous forme solide (cristaux ou poudre), l'équipe de Hashimoto a travaillé sur la synthèse de films d'analogue de Bleu de Prusse par voie électrochimique. Cette technique a permis d'obtenir différents matériaux avec des hautes T_c (Tableau I. 4). En particulier le film bleu $K_{0.61}V^{II}_{0.97}V^{III}_{0.03}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.88} \cdot 7.2H_2O \cdot 0.4C_2H_5OH$ possède une température d'ordre magnétique de 345 K.¹³ L'effet Faraday, consistant en la rotation de la polarisation de la lumière sous l'effet d'un champ magnétique, a également été observé pour ce composé, démontrant les potentielles applications de ces matériaux pour les mémoires magnéto-optiques.

Tableau I. 3 : Analogues du Bleu de Prusse et dérivés présentant un ordre ferro- ou ferrimagnétique à haute température.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$\text{CsMn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	90	[8]
$\text{CsNi}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}^{\text{II}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	90	[9]
$(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 10/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{IV}} (S = 1/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	115	[14]
$\text{Cs}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{V}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$	125	[15]
$\text{Cs}_{0.75}\text{Cr}_{1.05}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $\text{Cr}^{\text{II}}_{\text{BS}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	190	[10]
$\text{K}_{0.82}\text{V}_{1.06}[\text{Mo}^{\text{0/I}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Mo}^{\text{I}} (S = 5/2)$	200	[16]
$(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}\text{Mn}_{1.25}[\text{V}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Et_4N : tétraéthylammonium)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$	230	[15]
$\text{Cr}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 10/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $\text{Cr}^{\text{II}}_{\text{BS}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	240	[10]
$\text{V}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	313	[17]
$\text{V}^{\text{II}}_{0.42}\text{V}^{\text{III}}_{0.58}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	315	[11]
$\text{V}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1(\text{Et}_4\text{N})(\text{OTf})$ (Et_4N : tétraéthylammonium) (OTf : trifluorométhanesulfonate)	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	330	[12]
$\text{Cs}_{0.82}\text{V}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.94} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.4(\text{Et}_4\text{N})(\text{OTf})$ (Et_4N : tétraéthylammonium) (OTf : trifluorométhanesulfonate)	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	337	[12]
$\text{K}_{0.50}\text{V}^{\text{II/III}}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.95} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	350	[18]
$\text{K}_{0.058}\text{V}^{\text{II/III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.79} \cdot 0.058(\text{SO}_4) \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	372	[18]
$\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{KOTf}$ (OTf : trifluorométhanesulfonate)	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{Cr}^{\text{III}} (S = 3/2)$	376	[12]

Tableau I. 4 : Films d'analogues du Bleu de Prusse présentant un ordre ferro- ou ferrimagnétique à haute température.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$K_2Cr^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{BS} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	135	[19]
$Cs_{1.15}Cr^{II}_{1.33}Cr^{III}_{0.73}(CN)_6 \cdot 1.78H_2O$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	150	[20]
$(Fe^{II}_x Cr^{II}_{1-x})_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ $0.11 < x < 0.42$	Fe^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	160 - 220	[21]
$K_{0.26}Cr^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.75} \cdot 6.3H_2O$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	220	[22]
$Cr^{III}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.98}[Cr^{II}(CN)_6]_{0.02}$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{BS} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	230	[19]
$Cr^{II}_{1.29}Cr^{III}_{1.14}(CN)_6 \cdot 6.09H_2O$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{BS} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	240	[20]
$Cr^{III}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.95}[Cr^{II}(CN)_6]_{0.05}$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{BS} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	260	[19]
$Cr^{II}_{0.36}Cr^{III}_{1.76}(CN)_6 \cdot 2.8 H_2O$	Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{II}_{BS} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	270	[20]
$K_\alpha(V^{II}_w V^{III}_{1-w})_x Cr^{II}_{1-x}[Cr^{III}(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ $0.04 < \alpha < 0.18$; $0.56 < w < 0.66$ $0.10 < x < 1$; $0.73 < y < 0.84$	V^{II} ($S = 3/2$) V^{III} ($S = 1$) Cr^{II}_{HS} ($S = 2$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	220 - 300	[22]
$K_{0.31}V^{II}_{0.49}V^{III}_{0.51}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.94} \cdot 6.5H_2O$	V^{II} ($S = 3/2$) V^{III} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	310	[13]
$K_{0.61}V^{II}_{0.97}V^{III}_{0.03}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.88} \cdot 7.2H_2O \cdot 0.4C_2H_5OH$	V^{II} ($S = 3/2$) V^{III} ($S = 1$) Cr^{III} ($S = 3/2$)	345	[13]

I.2.c Matériaux à base d'hepta- et octacyanidométallate

Comme vu précédemment, l'utilisation du ligand cyanure permet d'obtenir de hautes températures critiques. Ainsi plusieurs équipes ont étudié d'autres matériaux similaires au Bleu de Prusse mais cette fois ci avec des cations de métaux 4d ou 5d dans le but d'obtenir de plus hautes T_c . En effet, en plus de permettre un plus grand nombre de connectivités, et donc un plus grand nombre de voisins, ces cations sont connus pour avoir des orbitales atomiques plus diffuses que celles des cations des métaux 3d augmentant ainsi les chances d'obtenir de

fortes interactions entre les spins. Le caractère fortement anisotrope de ces métaux peut également permettre le renforcement de celles-ci.

Concernant les matériaux à base d'heptacyanidométallate, les seuls exemples avec des hautes T_c (Tableau I. 5) contiennent $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ dans lequel le Mo^{III} est dans la configuration bas spin $S = 1/2$.²³

Tableau I. 5 : Matériaux ferrimagnétiques à haute T_c à base heptacyanidomolybdenate.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$\text{Mn}_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (DMF : N,N'-diméthylformamide)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	80	[27]
$\text{Mn}_2(\text{DEF})(\text{H}_2\text{O})[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]$ (DEF : N,N'-diéthylformamide)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	80	[27]
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL : N,N-diméthylalaninol)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	85	[26]
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	86	[23]
$[\text{Mn}(\text{tacn})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (tacn : triazacyclononane)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	90	[28]
$\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{tea})[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]$ (tea : triéthanolamine)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	106	[24]
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})]_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2$ (HL : N,N-diméthylalaninol)	$\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	106	[26]
$\text{V}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7] \cdot 2(\text{pym}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (pym : pyrimidine)	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{Mo}^{\text{III}}_{\text{BS}} (S = 1/2)$	110	[29]

Le premier exemple avec $T_c > 77$ K remonte à 2002 avec le matériau $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me : méthyle, CH_3) dans lequel le cation Mo^{III} est au centre d'un prisme triangulaire coiffé distordu. Ce composé est ferrimagnétique en-dessous de 86 K.²³ L'année d'après, une étude a montré que le composé $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{tea})[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tea : triéthanolamine) peut voir sa T_c augmenter de 75 K à 106 K sous l'effet d'une déshydratation.²⁴ Ce phénomène déjà observé par Larionova *et al.* sur un composé similaire (augmentation de la T_c de 51 à 65 K),²⁵ est ici expliqué par le changement de la sphère de coordination du Mn^{II} . En effet celui-ci est dans un environnement pyramidal à base carrée dans le composé hydraté puis tétraédrique dans la version anhydre. La diminution de la taille des liaisons Mn-NC lors de ce changement structural pourrait expliquer l'augmentation de la température critique. La même observation a été faite dans le composé $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL : N,N-diméthylalaninol) où la T_c varie de

85 K pour la phase hydratée à 106 K pour la phase anhydre, en raison de la diminution de la longueur des liaisons Mn-NC lors du changement structural.²⁶ D'autres composés à base de Mn^{II} et Mo^{III} ont été reportés avec des hautes T_c ,^{27, 28} cependant le record revient à un matériau à base de V^{II}. Il a été montré pour les analogues du Bleu de Prusse que la présence de l'ion V^{II} permet d'accéder aux plus hautes T_c obtenues pour ces matériaux. Ainsi l'équipe d'Ohkoshi a utilisé ce cation pour synthétiser un nouveau composé avec une T_c avoisinant 110 K de formule V^{II}₂[Mo^{III}(CN)₇](pym)₂·4.5H₂O (pym : pyrimidine).²⁹ Dans celui-ci, le Mo^{III} est au centre d'un octaèdre coiffé tandis que le V^{II} est dans un environnement octaédrique. Il est intéressant de préciser qu'un matériau analogue où le vanadium est remplacé par du manganèse a été également synthétisé par cette équipe. Ce dernier a une T_c de seulement 47 K, montrant l'effet positif du V^{II} sur l'obtention d'aimants à haute température critique (Figure I. 12).

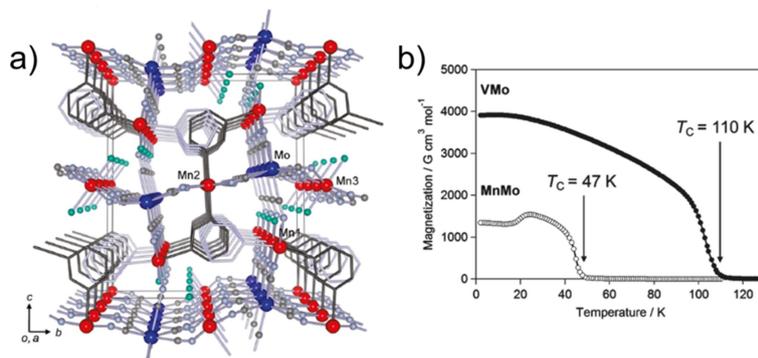


Figure I. 12 : a) Structure cristalline de Mn^{II}[Mo^{III}(CN)₇](pym)₂·4.5H₂O. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau ne sont pas représentés. Code couleur : Mo en bleu, Mn en rouge, C en gris, N en bleu clair et O en vert clair. Les pyrimidines sont représentées par les hexagones gris clair (monodentates) et gris foncés (bidentates). b) Evolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ de 10 Oe pour le matériau Mn^{II}₂[Mo^{III}(CN)₇](pym)₂·4.5H₂O (cercles vides) et V^{II}₂[Mo^{III}(CN)₇](pym)₂·4.5H₂O (cercles pleins). (Tomono et al. [29], reproduit avec la permission de American Chemical Society).

On trouve également dans la littérature quelques matériaux à base d'octacyanidométallate avec des hautes températures critiques (Tableau I. 6). Les différents exemples contiennent [Nb^{IV}(CN)₈]⁴⁻. Le premier composé [Mn^{II}₂(pydz)][Nb^{IV}(CN)₈] présente une T_c de 100 K.³⁰ Ici aussi c'est la déshydratation du matériau qui permet d'obtenir cette valeur, puisque le composé hydraté est magnétiquement ordonné à seulement 68 K. Deux autres exemples avec cette fois-ci du vanadium ont des T_c plus élevées. En effet le composé K_{0.10}V^{II}_{0.54}V^{III}_{1.24}[Nb^{IV}(CN)₈](SO₄)_{0.45}·6.8H₂O est ferrimagnétique en-dessous de 138 K, valeur la plus haute reportée alors pour un composé de coordination à base de métaux 4d et 5d.³¹ Ce record a été néanmoins dépassé 3 ans plus tard par le même groupe en augmentant de façon importante la proportion de V^{II} par rapport au V^{III}, ce qui a permis l'obtention d'une T_c de 210 K pour le matériau K_{0.59}V^{II}_{1.54}V^{III}_{0.41}[Nb^{IV}(CN)₈](SO₄)_{0.50}·6.9H₂O.³²

Tableau I. 6 : Matériaux ferrimagnétiques à hautes T_c à base d'octacyanidométallate.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{pydz})][\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ (pydz : pyridazine)	$\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$ $\text{Nb}^{\text{IV}} (S = 1/2)$	100	[30]
$\text{K}_{0.10}\text{V}^{\text{II}}_{0.54}\text{V}^{\text{III}}_{1.24}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 0.45(\text{SO}_4) \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Nb}^{\text{IV}} (S = 1/2)$	138	[31]
$\text{K}_{0.59}\text{V}^{\text{II}}_{1.54}\text{V}^{\text{III}}_{0.41}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 0.50(\text{SO}_4) \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$	$\text{V}^{\text{II}} (S = 3/2)$ $\text{V}^{\text{III}} (S = 1)$ $\text{Nb}^{\text{IV}} (S = 1/2)$	210	[32]

Bien que les matériaux à base d'hepta- et d'octacyanidométallate possèdent à priori de nombreux avantages pour l'obtention de hautes T_c (connectivité importante, orbitales atomiques diffuses et anisotropie permettant de forts recouvrements), celles-ci ne dépassent cependant pas la valeur de 376 K obtenue pour un analogue du Bleu de Prusse ($\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{KOTf}$). L'explication principale réside certainement dans la géométrie autour des cations métalliques de ces matériaux. En effet, alors que les six ligands cyanure forment des jonctions linéaires entre les cations métalliques dans les analogues du Bleu de Prusse, la géométrie particulière induite par les sept ou huit ligands autour des cations 4d ou 5d génère des jonctions distordues. Ceci peut ainsi expliquer des recouvrements réduits entre les orbitales atomiques des cations liés par un ligand cyanure, et donc des températures critiques finalement plus basses que celles observées pour les analogues du Bleu de Prusse. Afin d'améliorer les interactions entre les différents porteurs de spin au sein d'un matériau et d'obtenir des T_c plus hautes, une possibilité est de remplacer le ligand cyanure diamagnétique par un ligand paramagnétique.

I.2.d Polymères de coordination magnétiquement ordonnés à base de radicaux organiques

La dernière famille de réseaux de coordination présentant un ordre ferro- ou ferrimagnétique à haute température critique est celle basée sur les ligands organiques radicalaires. Ces matériaux peuvent être obtenus grâce à l'utilisation de ligands organiques connus pour leurs propriétés redox. En effet, si les potentiels redox du cation métallique et du ligand organique sont compatibles un transfert électronique spontané peut avoir lieu au sein du matériau entre le ligand et le centre métallique. Dans ce cas le ligand peut devenir paramagnétique sous sa forme radicalaire ce qui mène à l'obtention d'un spin supplémentaire dans le système étudié. Ainsi les ponts diamagnétiques entre les cations métalliques sont

remplacés par de nouveaux centres paramagnétiques réduisant ainsi les distances entre porteurs de spins.

Cette stratégie a mené à l'obtention du célèbre $V^{II}(TCNE)_x \cdot yCH_2Cl_2$ ($x \approx 2$; $y \approx 0.5$) ou TCNE est le ligand tétracyanoéthylène. Ce matériau est le premier exemple d'un composé de coordination magnétiquement ordonné à haute T_c à base de ligand radicalaire. Il a été synthétisé en 1991 par réaction de $V(C_6H_6)_2$ et de TCNE dans du dichlorométhane, menant à l'obtention d'une phase avec une T_c d'environ 400 K.³³ Bien qu'il soit amorphe et extrêmement sensible à l'air, la combinaison de différentes méthodes d'analyses (spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire, spectroscopie d'absorption des rayons X...) a permis d'établir une formule plus précise pour ce composé $V^{II}(TCNE)^{\cdot-}_z(TCNE)^{2-}_{1-z/2}$ (ou z varie entre 1 et 2) ainsi qu'un modèle structural (Figure I. 13).

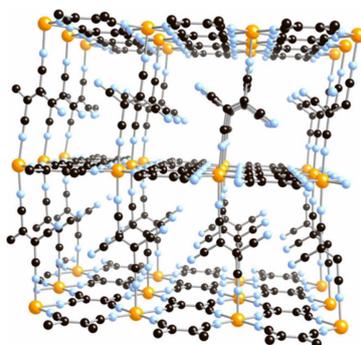


Figure I. 13 : Modèle structural possible pour $V^{II}(TCNE)^{\cdot-}_z(TCNE)^{2-}_{1-z/2}$ pour $z = 1$. Code couleur : V en orange, C en noir, N en bleu clair. (Miller [34], reproduit avec la permission de Elsevier.)

Depuis ce premier exemple, d'autres matériaux basés sur toute une gamme de ligands radicalaires (Figure I. 14) ont été synthétisés. Certains composés avec différents cations métalliques 3d ($Fe^{35, 36, 37, 38, 39}$, $Mn^{40, 41}$) ou avec du ruthénium^{42, 43, 44, 45}, dans lesquels on retrouve différents ligands organiques dérivés du TCNE ou du TCNQ (tétracyanoquinodiméthane), ont des T_c qui atteignent 100 K pour le fer, 107 K pour le ruthénium et 171 K pour le manganèse (Tableau I. 7). Comme pour les analogues du Bleu de Prusse et les autres composés à base du ligand cyanure, ce sont les matériaux au vanadium qui possèdent les plus hautes T_c (Tableau I. 8).

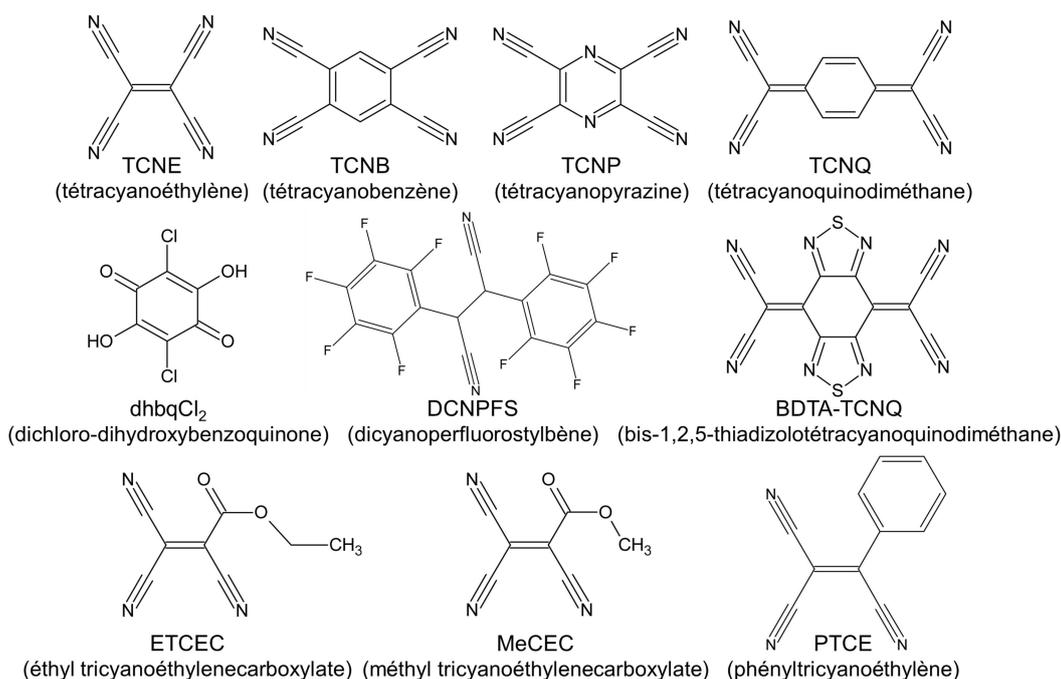


Figure I. 14 : Ligands organiques redox-actifs utilisés pour la synthèse de polymères de coordination ferro- ou ferrimagnétiques à haute T_c .

La possibilité de modifier ces ligands en réalisant différentes substitutions sur la molécule organique permet parfois de donner lieu à des séries complètes de matériaux aux propriétés physiques légèrement différentes. Par exemple le groupe de Yee a étudié des dizaines de composés de formule générale $V[X\text{-PTCE}]_2 \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$ utilisant différentes variantes du ligand phényltricyanoéthylène (PTCE) avec des T_c allant de 146 K à 315 K en fonction de la nature, du nombre et de la position du ou des substituant(s).^{46, 47, 48, 49}

Bien qu'ils soient très sensibles à l'air, ces matériaux dont la T_c se situe parfois au-delà de la température ambiante sont de sérieux candidats pour des applications potentielles. En effet, une étude a montré que des techniques d'encapsulation sur des couches minces de $V^{II}(\text{TCNE})_x \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$ permet de conserver les propriétés magnétiques de ce matériau jusqu'à un mois après l'exposition à l'air.⁵⁰ L'instabilité de ces matériaux pouvant être contrée par des mises en forme particulières, leur utilisation à grande échelle reste tout à fait envisageable. Néanmoins, la faible coercivité de ces aimants à température ambiante (quelques centaines de Oersted au mieux), ne permet pas d'utiliser ces polymères de coordination comme des aimants permanents. A titre de comparaison, les aimants inorganiques de type AlNiCo possèdent un champ coercitif de 1500 à 2000 Oe, qui peut atteindre 10000 Oe pour les aimants NdFeB et 40000 Oe pour les alliages à base de cobalt et samarium.⁵¹

Chapitre I : Contexte et Objectifs

Tableau I. 7 : Polymères de coordination ferro- ou ferrimagnétiques à haute température critique à base de radicaux organiques et de fer, manganèse ou ruthénium.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{d}h\text{b}q\text{Cl}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ (DMF : N,N'-diméthylformamide)	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}} (S = 5/2)$ $\text{d}h\text{b}q\text{Cl}_2^{\cdot-} (S = 1/2)$	80	[35]
$[\{\text{Ru}_2(\text{p-F-PhCO}_2)_4\}_2(\text{BDTA-TCNQ})] \cdot n(\text{solv})$ (p-F-PhCO ₂ : para-fluorobenzoate)	$\text{Ru}_2^{\text{II,II}} (S = 1)$ $\text{Ru}_2^{\text{II,III}} (S = 3/2)$ $[\text{BDTA-TCNQ}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	83	[42]
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TCNE})(\text{C}_4(\text{CN})_8)_{0.5}$	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	84	[36]
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TCNE})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	90	[37]
$[\{\text{Ru}_2(\text{o-F-PhCO}_2)_4\}_2(\text{BDTA-TCNQ})] \cdot n(\text{solv})$ (o-F-PhCO ₂ : ortho-fluorobenzoate)	$\text{Ru}_2^{\text{II,II}} (S = 1)$ $\text{Ru}_2^{\text{II,III}} (S = 3/2)$ $[\text{BDTA-TCNQ}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	93	[42]
$[\{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}_2(\text{TCNQF}_4)] \cdot 3(\text{p-xylène})$	$\text{Ru}_2^{\text{II,II}} (S = 1)$ $\text{Ru}_2^{\text{II,III}} (S = 3/2)$ $[\text{BDTA-TCNQ}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	95	[43]
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TCNE})(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{SbF}_6]$	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	96	[38]
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TCNE})_2] \cdot z\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}} (S = 2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	100	[39]
$[\{\text{Ru}_2(2,3,5-\text{Cl}_3\text{PhCO}_2)_4\}_2(\text{TCNQMe}_2)] \cdot 4\text{DCM}$ (2,3,5-Cl ₃ PhCO ₂ : 2,3,5-trichlorobenzoate)	$\text{Ru}_2^{\text{II,II}} (S = 1)$ $\text{Ru}_2^{\text{II,III}} (S = 3/2)$ $[\text{BDTA-TCNQ}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	101	[44]
$[\{\text{Ru}_2(\text{m-F-PhCO}_2)_4\}_2(\text{BDTA-TCNQ})] \cdot n(\text{solv})$ (m-F-PhCO ₂ : méta-fluorobenzoate)	$\text{Ru}_2^{\text{II,II}} (S = 1)$ $\text{Ru}_2^{\text{II,III}} (S = 3/2)$ $[\text{BDTA-TCNQ}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	107	[45]
$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{TCNE})\text{I}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	171	[40]
$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{TCNE})_{3/2}(\text{I}_3)_{1/2} \cdot z\text{THF}$ (THF : tétrahydrofurane)	$\text{Mn}^{\text{II}} (S = 5/2)$ $[\text{TCNE}]^{\cdot-} (S = 1/2)$	171	[41]

Tableau I. 8 : Polymères de coordination ferro- ou ferrimagnétiques à haute température critique à base de radicaux organiques et de vanadium.

Composé	Centres magnétiques	T_c (K)	Ref.
$V^{II}(TCNQ(OEt)_2)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[TCNQ(OEt)_2]^{\bullet-} (S = 1/2)$	106	[52]
$V^{II}(F_5PTCE)_2 \cdot zMeCN$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[F_5PTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	120	[53]
$V^{II}(ETCEC)_{1.3} \cdot 0.3CH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[ETCEC]^{\bullet-} (S = 1/2)$	145	[54]
$V^{II}(TCNP)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[TCNP]^{\bullet-} (S = 1/2)$	200	[55]
$V^{II}(TCNB)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[TCNB]^{\bullet-} (S = 1/2)$	200	[56]
$V^{II}(DCNPFS)_2 \cdot zTHF$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[DCNPFS]^{\bullet-} (S = 1/2)$	205	[57]
$V^{II}[PTCE]_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[PTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	213	[46]
$V^{II}(DCNPFS)_2 \cdot zMeCN$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[DCNPFS]^{\bullet-} (S = 1/2)$	220	[53]
$V^{II}(x-Cl_nPTCE)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[x-Cl_nPTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	146- 285	[47]
$V^{II}(x-FPTCE)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[x-Cl_nPTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	160- 300	[48]
$V^{II}(MeTEC)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[MeTEC]^{\bullet-} (S = 1/2)$	300	[58]
$V^{II}(F_5PTCE)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[PTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	305	[46]
$V^{II}(X-PTCE)_2 \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[X-PTCE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	282- 315	[49]
$V^{II}(TCNB)^{-1.5}(TCNB)^0_{x-1.5}[V^{-I}(CO)_6]_{0.5} \cdot zCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[TCNB]^{\bullet-} (S = 1/2)$	325	[56]
$V^{II}(TCNE)_x \cdot yCH_2Cl_2$	$V^{II} (S = 3/2)$ $[TCNE]^{\bullet-} (S = 1/2)$	400	[33]

I.3 Création de radicaux organiques par réduction post-synthétique de polymères de coordination

La partie précédente sur les réseaux de coordinations magnétiques a montré que l'utilisation de ligands radicalaires est une stratégie prometteuse pour l'obtention d'aimants à haute température critique. Cependant, les phénomènes de transferts de charges spontanés entre un cation métallique et un ligand redox-actif, qui sont à l'origine de ces radicaux, sont relativement rares. Afin d'étendre cette stratégie et de créer de nouveaux polymères de

coordination à base de ligands pontant radicalaires, une solution possible est la réduction post-synthétique de composés de coordination contenant des ligands redox-actifs. Deux méthodes de réductions seront évoquées ici, la réduction chimique par utilisation d'une espèce réductrice et la réduction par voie électrochimique.

I.3.a Réduction par voie chimique

La première méthode consiste à utiliser un réducteur chimique pour réduire un polymère de coordination solide en suspension dans un solvant. En 2015, Darago *et al.* s'intéressent par exemple à la réduction du composé tridimensionnel $(\text{NBu}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{dhbq})_3$ obtenu par réaction de sulfate de fer (II), de bromure de tétrabutylammonium (NBu_4) et de la molécule organique 2,5-diaminobenzoquinone.⁵⁹ Celle-ci subit une hydrolyse pendant la formation du réseau de coordination, dans lequel elle se retrouve sous la forme 2,5-dioxidobenzoquinone (dhbq^{2-}). Cette dernière est connue pour ses propriétés redox et peut être sous deux états réduits : 1,2-dioxido-4,5-semiquinone ($\text{dhbq}^{3\cdot-}$) qui est la seule forme paramagnétique, et 1,2,4,5-tétraoxidobenzène (thb^{4-}) (Figure I. 15).

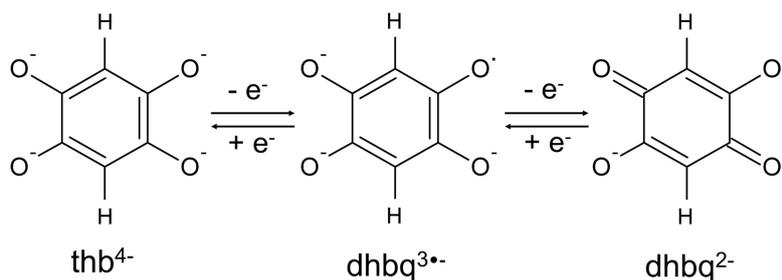


Figure I. 15 : Représentation des trois formes redox possibles du ligand 2,5-dihydroxybenzoquinone.

Dans le matériau initial, à la fois l'analyse cristallographique et la spectroscopie Mössbauer laissent supposer que deux des trois ligands se trouveraient sous la forme radicalaire paramagnétique $\text{dhbq}^{3\cdot-}$ et le dernier sous la forme diamagnétique dhbq^{2-} . Ce composé présente une phase ferrimagnétique en-dessous de 8 K. La réduction de celui-ci par un équivalent de naphthaléniure de sodium ($\text{Na}^+\text{Naph}^{\cdot-}$) (Figure I. 16. a) dans du tétrahydrofurane (THF) mène à l'obtention de la phase $\text{Na}_{0.9}(\text{NBu}_4)_{1.8}\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ qui est magnétiquement ordonnée à 12 K. Grâce à la spectroscopie Mössbauer les auteurs ont montré que la réduction avait bien lieu sur le ligand et non sur le fer, menant à une formulation contenant 2.7 $\text{dhbq}^{3\cdot-}$ et 0.3 dhbq^{2-} . Ainsi l'augmentation du nombre de ligands radicalaires dans le composé a permis l'augmentation de la T_c .

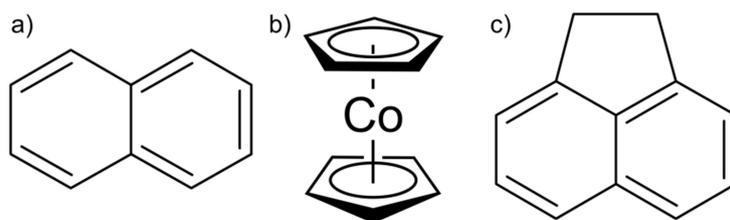


Figure I. 16 : Schéma de différentes molécules utilisées pour la réduction de polymères de coordination. a) Naphtalène. b) Cobaltocène. c) Acénaphthène.

Un autre exemple de réduction chimique concerne un matériau similaire à base de fer et d'un ligand dérivé de la 2,5-dihydroxybenzoquinone. Le matériau initial reporté précédemment présente une structure bidimensionnelle dans laquelle les cations métalliques sont reliés par le ligand 2,5-dichloro-3,6-dihydroxo-1,4-benzoquinone (d**hbqCl**₂). La réduction de cette phase par du cobaltocène (CoCp₂) (Figure I. 16. b) dans du diméthylformamide permet l'augmentation de la T_c de 80 à 105 K.⁶⁰ Le composé réduit ainsi obtenu est formulé (CoCp₂)_{1.43}(Me₂NH₂)_{1.57}[Fe₂(d**hbqCl**₂)₃]·4.9DMF dans lequel les trois ligands se trouvent sous la forme radicalaire paramagnétique contre deux dans la phase initiale. Cette phase réduite vient ainsi enrichir la famille des polymères de coordination ferrimagnétiques à haute T_c évoqués précédemment.

Un exemple plus récent porte sur un composé 2D à base de manganèse analogue à l'exemple précédent. Dans le matériau initial (Me₄N)₂[Mn₂(d**hbqCl**₂)₃] tous les ligands sont diamagnétiques et le composé est paramagnétique même à basse température (2 K). La réduction de cristaux de ce matériau par un mélange équimolaire de naphthaléniure de sodium et d'acénaphthène (Figure I. 16. c) dans du THF mène à l'obtention d'une phase ferrimagnétique en dessous de 41 K (Figure I. 17).⁶¹

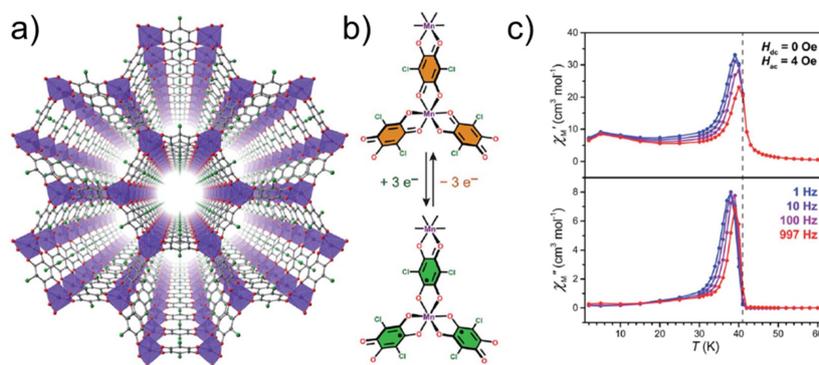


Figure I. 17 : a) Structure cristalline de (Me₄N)₂[Mn₂(d**hbqCl**₂)₃] vue selon l'axe cristallographique c . Les cations et molécules de solvant ne sont pas représentés. Code couleur : Mn octaèdres violets, Cl en vert, O en rouge, C en gris.. b) Représentation de la sphère de coordination du manganèse dans le composé initial en haut, et dans le composé réduit en bas. Les ligands colorés en orange sont diamagnétiques, ceux en vert sont sous une forme radicalaire. c) Susceptibilité ac du matériau réduit en fonction de la température. La T_c est estimée à 41 K grâce à χ'' . (Liu *et al.* [61], reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

La phase obtenue étant cristalline, la diffraction des rayons X sur un monocristal a permis l'obtention d'une structure. Les distances interatomiques ainsi obtenues, de même que l'utilisation de la spectroscopie Raman, ont permis de démontrer la présence de radicaux sur chacun des trois ligands. En effet la comparaison avec d'autres composés dans lesquels les ligands se trouvent uniquement sous la forme di-anionique a montré des différences dans les distances interatomiques observées sur le ligand. De même, alors que les trois composés contenant la forme diamagnétique du ligand ont des spectres Raman très similaires, le spectre du composé réduit présente un décalage significatif sur les bandes caractéristiques du ligand (Figure I. 18).

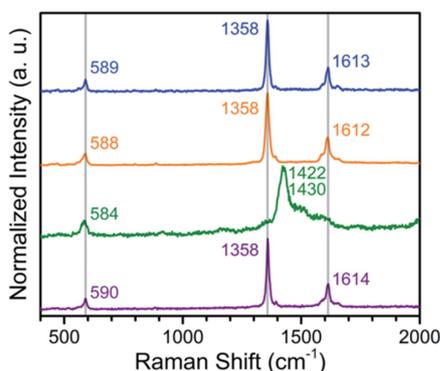


Figure I. 18 : Spectres Raman du composé réduit $\text{Na}_3(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{d}h\text{b}q\text{Cl}_2)_3]$ (vert) comparé à ceux de matériaux non réduits. En orange le précurseur, en bleu un analogue du précurseur $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{d}h\text{b}q\text{Cl}_2)_3]$, en violet le matériau réduit après ré-oxydation. (Liu *et al.* [61], reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

En plus de cette température critique relativement élevée, le matériau réduit possède des propriétés de conductivité électrique bien supérieures à celles du matériau initial. Le passage d'une conductivité de $1.14 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ à $2.27 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ montre en effet l'action positive de la réduction des ligands sur les propriétés électriques de ce matériau.

I.3.b Réduction par voie électrochimique

Une autre possibilité pour réduire de tels matériaux de façon post-synthétique est la voie électrochimique. En particulier l'équipe de Miyasaka travaille avec un système de pile au lithium dans laquelle l'anode est constituée de lithium métallique et la cathode d'un mélange du matériau à réduire avec du noir de carbone pour assurer la conduction électrique, et du polytétrafluoroéthylène comme liant. Pendant le procédé de décharge, les ions Li^+ sont extraits de l'anode et s'insèrent dans la cathode pour accompagner la réduction du composé de coordination. Ainsi ils permettent de compenser la charge négative induite par la création du radical. Au contraire lors du procédé de charge, le matériau présent dans la cathode est ré-oxydé et les Li^+ sont relâchés dans l'électrolyte avant de migrer vers l'anode (Figure I. 19).

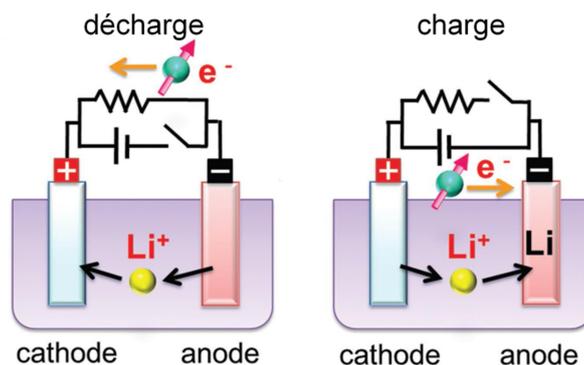


Figure I. 19 : Schéma représentant les procédés de décharge et de charge dans un montage d'insertion d'ions de type pile au lithium. (Taniguchi *et al.* [62], reproduit avec la permission de Wiley).

Grâce à ce procédé, différents matériaux ont pu être réduits entraînant une augmentation de leur T_c , ou même l'apparition d'un ordre magnétique absent dans le composé initial. En particulier, différents polymères de coordination poreux à base de dimères de ruthénium ont été étudiés. En 2017 par exemple, le composé $[\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{CF}_3\text{C}_2)_4\}_2(\text{BDTA-TCNQ})] \cdot \text{p-xylène}$, paramagnétique sous sa forme initiale, a été réduit grâce à cette technique de façon à obtenir différentes phases possédant un ordre magnétique à des T_c variant de 40 à 76 K en fonction de la quantité de lithium inséré dans le matériau $\text{Li}_x[\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{CF}_3\text{C}_2)_4\}_2(\text{BDTA-TCNQ})^{x-}] \cdot \text{p-xylène}$ (BDTA-TCNQ : bis-1,2,5-thiadizolo-tétracyanoquinodiméthane).⁶²

Durant la phase de décharge, la réduction progressive du composé a lieu, et la tension aux bornes de la pile diminue jusqu'à ce qu'elle soit complètement déchargée. La pile peut alors être rechargée grâce à des pulses de courant qui permettent la ré-oxydation du composé et l'augmentation de la tension aux bornes de la pile. Ainsi, à partir du matériau non réduit pour lequel la tension de la pile est de 3.26 V vs Li/Li^+ , une phase de décharge permet l'obtention de composés pour lesquels la tension diminue progressivement. Dans cette étude, un ordre magnétique apparaît à 40 K pour une tension de 3.0 V vs Li/Li^+ puis la température critique augmente progressivement jusqu'à atteindre 76 K pour 2.8 V vs Li/Li^+ . Cette évolution est expliquée par l'augmentation du taux de réduction du ligand. La T_c reste ensuite stable jusqu'à 2.65 V vs Li/Li^+ lorsque x est proche de 1, puis diminue fortement en dessous de 2.60 V vs Li/Li^+ . La cause de cette chute de T_c puis de sa disparition, est la deuxième réduction du ligand qui sous sa forme BDTA-TCNQ^{2-} redevient diamagnétique. Un autre matériau avec une formule très similaire montre des résultats analogues. En effet alors que le matériau initial est paramagnétique, la réduction par insertion de lithium permet d'atteindre des T_c variant de 40 à 88 K quand la tension diminue.⁶³ A une certaine valeur de tension la

température critique recommence à baisser suite à la création du ligand doublement réduit, qui est diamagnétique. D'autres exemples avec des dimères de ruthénium et des ligands dérivés du TCNQ ont été reportés avec des matériaux paramagnétiques sur lesquels la réduction permet l'obtention de phases ferrimagnétiques à des températures de 62 et 88 K.^{64, 65}

D'autres réductions électrochimiques ont été reportées pour des composés de coordination de métaux 3d. Le matériau à base de manganèse et de chrome $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{dhbqCl}_2)_3]$ (dhbq : 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone) qui possède une T_c de 5.7 K⁶⁶ a pu être réduit jusqu'à l'obtention d'une phase ferrimagnétique à 36 K.⁶⁷ Début 2020, le composé paramagnétique $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{phz})_3[\text{Fe}_2(\text{dhbqCl}_2)_3]$ ⁶⁸ ou phz est le ligand phénazine, a également été réduit par voie électrochimique menant à un matériau réduit ferrimagnétique à haute température avec une T_c de 128 K.⁶⁹

Jusqu'ici, nous avons vu que bien que les polymères de coordination présentant un ordre magnétique à haute T_c soient rares, leur existence démontrent que de tels systèmes peuvent être obtenus. Notamment, certains matériaux à base de ligands pontant radicalaires permettent parfois d'atteindre des T_c supérieures à la température ambiante. Lorsque ceux-ci ne sont pas générés spontanément au sein du matériau, les radicaux peuvent être formés par réduction post-synthétique, ayant pour conséquence l'augmentation de la température critique de celui-ci. Grâce à cette technique, certains matériaux dont la T_c dépasse la température de l'azote liquide ont pu être synthétisés. Ainsi, il est désormais envisageable de développer toute une gamme de polymères de coordination magnétiques dont la T_c ne serait plus une contrainte à leur utilisation. Cette ouverture permet de se questionner sur les éventuelles applications que pourraient avoir ce type de matériaux. En effet, de nombreux aimants inorganiques existent déjà et sont utilisés très largement dans de diverses applications. Cependant les composés de coordination possèdent de nombreux avantages déjà évoqués précédemment (synthèse basse température, faible densité...) par rapport à leurs analogues purement inorganiques. Un autre avantage propre à la chimie de coordination est la possibilité de synthétiser des matériaux multifonctionnels, c'est-à-dire rassemblant plusieurs propriétés physico-chimiques au sein d'un seul composé. De nombreuses combinaisons de propriétés peuvent ainsi être envisagées. Dans la suite de ce chapitre c'est la combinaison du magnétisme et de la porosité qui sera abordée.

I.4 Polymères de coordination magnétiques poreux

I.4.a Généralités

Lors de ce chapitre I, il a été montré que l'observation d'ordre magnétique nécessite la présence d'interactions entre des centres paramagnétiques, qui doivent être d'autant plus fortes pour l'obtention de hautes T_c . De telles interactions sont largement favorisées par des distances courtes entre les différents porteurs de spin. Dans le cas de la porosité, il est en revanche préférable d'avoir de grandes distances entre les différents atomes, de façon à favoriser l'obtention d'une structure contenant un maximum de vide. Ainsi les propriétés de porosité et d'ordre magnétique au sein d'un même matériau semblent difficilement conciliables. Cependant la chimie de coordination permet de trouver les bons paramètres afin d'observer ces deux propriétés simultanément.

Les polymères de coordination poreux sont souvent désignés dans la littérature par l'acronyme anglais « MOFs ». Celui-ci signifie *Metal-Organic Frameworks* et a été officiellement définie par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) en 2013. Le terme MOF désigne « tout réseau de coordination comportant des vides potentiels ». ⁷⁰ La notion de « vide potentiel » fait référence à la présence de molécules de solvant souvent emprisonnées à l'intérieur des pores. En effet, les molécules de solvants ont un rôle important dans la construction de telles structures puisqu'elles permettent à la charpente de se bâtir autour d'elles. Une fois le matériau poreux synthétisé une étape d'activation permet de retirer les molécules de solvant présentes afin d'obtenir un matériau possédant des zones de vide. Ainsi la définition d'un MOF comprend à la fois les matériaux dits « activés », et les matériaux bruts non activés. Ces matériaux sont étudiés pour toutes sortes de propriétés liées à leur porosité comme la capture, le stockage ou encore la séparation de gaz, ⁷¹ mais aussi en catalyse, ^{72, 73, 74} ou dans la médecine en tant que vecteur de médicament. ⁷⁵ Leur avantage principal, comme tout composé de coordination, est la possibilité de synthétiser des matériaux multifonctionnels. Bien que la porosité puisse être combinée avec différentes propriétés (électriques, optiques...), l'accent sera mis dans cette thèse sur les matériaux alliant porosité et magnétisme. Un des grands intérêts de tels matériaux réside dans les phénomènes de modulation des propriétés magnétiques en fonction de la présence ou non de molécules invitées à l'intérieur des pores de la matrice hôte. Ce phénomène peut permettre l'utilisation de tels matériaux comme détecteur, à condition qu'ils soient sélectifs vis-à-vis d'une seule molécule invitée.

I.4.b Éponges magnétiques : Variation réversible du magnétisme par désolvatation

Le terme d'éponge magnétique, ou plus exactement *molecular magnetic sponge* en anglais, a été défini pour la première fois par Kahn en 1999.⁷⁶ Celui-ci regroupe les composés de coordination pouvant successivement relâcher puis adsorber des molécules de solvant générant des changements significatifs des propriétés magnétiques du matériau. Ce phénomène, souvent accompagné de modifications structurales, est particulièrement intéressant car il est totalement réversible. Le premier matériau de ce genre est le composé $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (obbz : N,N'-bis(2-carboxyphényl)oxamido). Celui-ci est constitué de complexes $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4]$ connectés entre eux par des liaisons hydrogènes, et de molécules d'eau libres. Le $\text{Co}^{2+}_{\text{BS}}$ ($3d^7$, $S = 1/2$) et le Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$) étant couplés de manière antiferromagnétique, le spin total est nul. Une première déshydratation due à la perte de trois molécules d'eau mène à l'obtention de chaînes paramagnétiques. Ce composé ne présente néanmoins pas d'ordre magnétique. Une dernière étape permet la perte de deux molécules d'eau supplémentaires, accompagnée de l'apparition d'un ordre ferrimagnétique en dessous de 30 K.⁷⁷ L'hypothèse émise par les auteurs pour expliquer ce phénomène est la création de ponts carboxylates entre les chaînes lors de la perte des deux dernières molécules d'eau, qui permettrait l'obtention d'un composé de haute dimensionnalité (2D ou 3D). Les analyses de spectroscopie infrarouge et Raman effectuées semblent en effet confirmer la création de liaisons chimiques Cu-O-C-O-Co.

Ce comportement est rencontré dans de nombreux analogues du Bleu de Prusse ou autre composés à base de $[\text{M}(\text{CN})_7]^{x-}$ ou $[\text{M}(\text{CN})_8]^{x-}$. Par exemple le composé 2D $[\text{Mn}(\text{NNdmenH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NNdmenH : N,N-diméthyléthylènediamine) peut par déshydratation mener à une phase 3D pour laquelle un ordre ferrimagnétique apparaît à 60 K contre 35 K pour la phase initiale.⁷⁸ Dans certains cas la déshydratation permet même d'accéder à des T_c dépassant la température de l'azote liquide. C'est par exemple le cas de $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{pydz})][\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ (pydz : pyridazine) dont seule la forme totalement anhydre possède une haute température critique.³⁰ En effet celle-ci se situe autour de 43 K pour la phase dihydratée, 68 K pour la phase monohydratée, puis environ 100 K pour le composé anhydre. D'autres polymères de coordination à haute température sont concernés par ce phénomène, comme $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL : N,N-diméthylalaninol) dont la T_c de 85 K passe à 106 K dans la version anhydre.²⁶ Tous deux ont déjà été évoqués précédemment (voir I. 2. c.).

D'autres matériaux à hautes températures critiques présentent ce phénomène d'éponge magnétique. Par exemple, le composé $[\{\text{Ru}_2(2,3,5\text{-Cl}_3\text{PhCO}_2)_4\}_2(\text{TCNQMe}_2)] \cdot 4\text{DCM}$ ($2,3,5\text{-Cl}_3\text{PhCO}_2$: 2,3,5-trichlorobenzoate), également évoqués dans ce chapitre (voir I. 2. d.), présente une variation importante de T_c (ΔT_c environ 70 K) réversible grâce à des cycles de désolvatation/solvatation.⁴⁴ Le composé initial comporte quatre molécules de dichlorométhane qui peuvent être évacuées par chauffage. Celles-ci peuvent ensuite être réinsérées dans le composé, menant à un matériau légèrement différent du composé initial. Celui-ci peut alors être désolvaté et resolvaté de façon tout à fait réversible. La variation de T_c de 97 K pour la phase solvatée, à 30 K pour la version désolvatée, est expliquée par un changement de structure électronique entre les deux phases. Pour la version solvatée la répartition des charges se fait comme suit $[\{\text{Ru}_2^{\text{II}, \text{II}}\}^-(\text{TCNQMe}_2)^+ - \{\text{Ru}_2^{\text{II}, \text{III}}\}^+]$ tandis que pour la version désolvatée $[\{\text{Ru}_2^{\text{II}, \text{III}}\}^+ - (\text{TCNQMe}_2)^{1.5-} - \{\text{Ru}_2^{\text{II}, \text{II/II}, \text{III}}\}^{0.5+}]$.

Outre la variation de la température critique, certaines de ces éponges magnétiques présentent une modification du type d'interactions magnétiques selon que le composé soit solvaté ou non. Le composé dihydraté $[\text{Cu}(\text{tzc})(\text{dpp})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tzc : tétrazolate-5-carboxylate ; dpp : 1,3-di(4-pyridil)propane) présente des interactions antiferromagnétiques entre les Cu^{2+} , alors que dans la phase anhydre et ses polymorphes celles-ci sont ferromagnétiques.⁷⁹ Ce phénomène est expliqué par la modification de l'orientation du ligand tzc en l'absence de solvant, qui modifie le comportement magnétique de ce matériau (Figure I. 20).

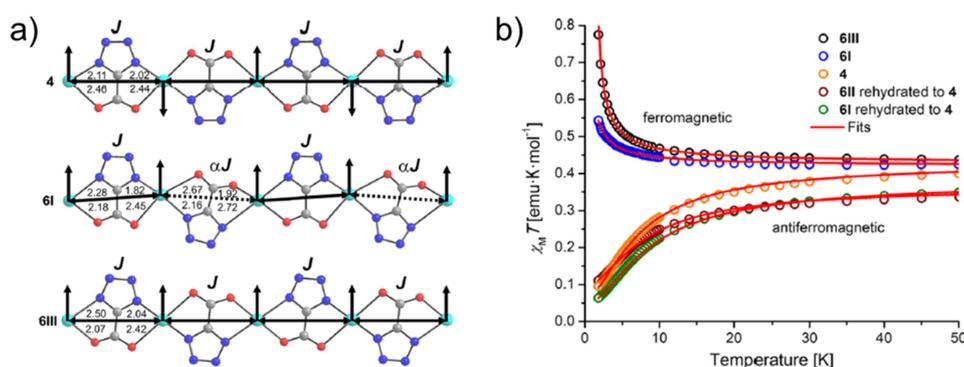


Figure I. 20 : a) Représentation schématique des interactions magnétiques dans le composé hydraté $[\text{Cu}(\text{tzc})(\text{dpp})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en haut, ainsi que dans deux polymorphes de la phase anhydre au milieu et en bas. Les distances Cu-N et Cu-O sont données en Å. Code couleur : Cu en turquoise, O en rouge, N en bleu et C en gris. b) χT vs T pour la phase hydratée (orange), et les deux polymorphes de la phase anhydre (noir et bleu), ainsi que pour les produits de la réhydratation de ceux-ci (marron et vert). (Wriedt *et al.* [79], reproduit avec la permission de American Chemical Society).

Le même comportement est observé dans le composé de coordination 3D $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, où les interactions entre les spins des cations sont de nature antiferromagnétique avec une phase magnétiquement ordonnée autour de 8 K.⁸⁰ Lorsque les molécules d'eau présentes dans les pores de la structure sont évacuées, les interactions

deviennent ferromagnétiques et une transition vers une phase ordonnée est observée vers 8 K également.

I.4.c Influence de la molécule invitée sur la T_c

Alors que la désolvatation d'un matériau peut permettre de changer ses propriétés magnétiques, l'introduction de molécules invitées à l'intérieur de la structure poreuse peut également les modifier. Certains composés possèdent par exemple des températures critiques dépendantes de la substance absorbée. C'est le cas de matériaux de formule générale $[M_3(\text{HCOO})_6] \cdot g$ où g est une molécule invitée (M : Fe, Mn). Dans le cas du manganèse, la température critique du matériau activé est 8.0 K. Parmi cinq molécules adsorbées la T_c varie de 4.8 K (acide acétique) à 9.7 K (furane).⁸¹ De manière générale l'étude a montré que la taille et la polarité de celles-ci vont influencer légèrement la structure de la charpente poreuse, en particulier la distance entre deux atomes de manganèse. Plus cette distance est importante, plus l'interaction magnétique entre les deux centres paramagnétiques est faible, et donc plus la T_c diminue. Pour le composé à base de fer, le même phénomène est observé. Alors que la T_c du matériau activé est 16.1 K, celle-ci varie de 15.6 K (benzène) à 20.7 K (acétonitrile) sur une série de six différentes molécules invitées étudiées (Figure I. 21).⁸²

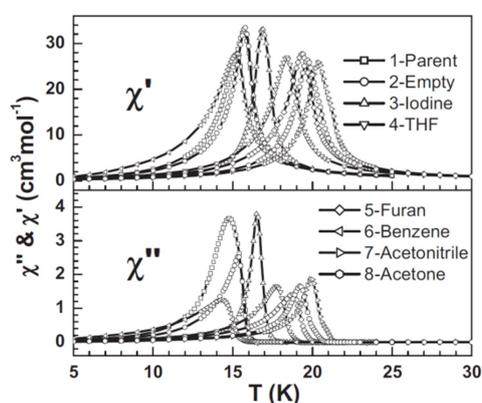


Figure I. 21 : Susceptibilité magnétique ac en fonction de la température pour la série de composés $[\text{Fe}_3(\text{HCOO})_6] \cdot g$. (Wang *et al.* [82], reproduit avec la permission de Wiley).

I.5 Les SIFSIXs, une famille de MOFs étudiée pour la capture du CO_2

I.5.a Introduction

Dans la partie précédente, il a été montré que l'obtention de propriétés magnétiques dans une structure poreuse peut mener à des applications intéressantes. Par exemple, l'insertion d'une molécule invitée à l'intérieur de la structure peut induire l'apparition d'un

ordre magnétique, modifier la température critique à laquelle la phase devient magnétiquement ordonnée, ou même parfois changer le type d'interactions magnétiques au sein de la structure. Ces propriétés sont particulièrement importantes si elles sont la réponse à une molécule spécifique. Dans ce cas, la modification des propriétés magnétique du matériau peut servir de moyen de détection pour la molécule en question.

Dans cette partie, une famille de MOFs appelés SIFSIXs sera évoquée. Ces polymères de coordination 3D à base de pyrazine sont connus pour leur aptitude à capter sélectivement le CO₂ parmi un mélange de différents gaz. Bien que ces derniers ne soient pas étudiés pour leurs propriétés magnétiques, leur structure basée sur des plans cations de métal 3d/pyrazine, pourrait permettre l'observation de telles propriétés pour certains d'entre eux.^{83, 84} Les structures et les propriétés d'adsorption des SIFSIXs et de leurs analogues seront présentées dans cette partie

I.5.b Étude bibliographique des matériaux de type SIFSIX-3-M

Le SIFSIX-3-Zn, de formule chimique [Zn(pyrazine)₂(SiF₆)] est le premier de ces composés à avoir été synthétisé en 2009 par Uemura *et al.*⁸⁵ Le code utilisé pour le nommer est issu de sa structure. Le terme SIFSIX désigne l'unité (SiF₆)²⁻, le 3 désigne le ligand pyrazine, et enfin Zn désigne le métal 3d présent dans la structure. D'autres composés de type SIFSIX existent avec des ligands différents. Par exemple le SIFSIX-1-Zn, de formule (Zn(bipy))₂SiF₆ contient le ligand 4,4'-bipyridine (bipy).⁸⁶ Dans cette thèse seuls les SIFSIXs à base de pyrazine seront évoqués.

Le SIFSIX-3-Zn a été obtenu par mélange d'une solution de ZnSiF₆·xH₂O dans du méthanol et d'une solution de pyrazine dans du méthanol, menant à la formation de cristaux incolores de formule [Zn(pyrazine)₂(SiF₆)]·2MeOH. La structure de ce matériau a été résolue dans le groupe d'espace quadratique *P4/mmm*. Elle est constituée de cations Zn²⁺ disposés dans un plan selon une maille carrée de côté de 7.1 Å correspondant aux paramètres de maille *a* et *b*. Dans ce plan se trouve également le ligand pyrazine qui permet de ponter les cations entre eux (Figure I. 22. a). Pour compléter l'environnement octaédrique du centre métallique, deux fluors provenant de l'anion [SiF₆]²⁻ se trouvent en position axiale et permettent de lier deux plans successifs Zn/pyrazine afin d'obtenir la structure tridimensionnelle (Figure I. 22. b). La distance entre les cations Zn²⁺ de deux couches successives est de 7.6 Å et correspond au paramètre de maille *c*.

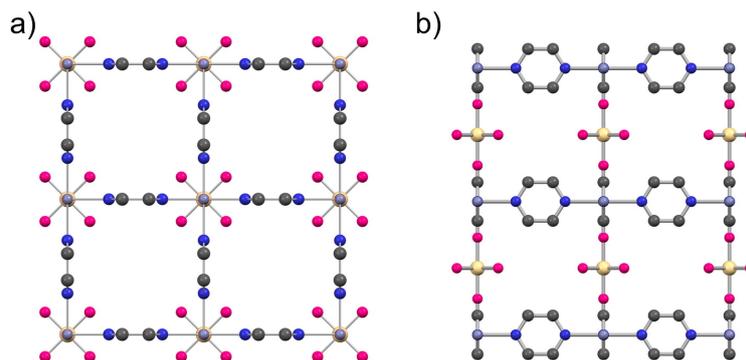


Figure I. 22 : Structure cristallographique du SIFSIX-3-Zn issue de [85]. a) Vue de la structure selon l'axe cristallographique c . Les atomes de zinc reliés par des ligands pyrazine forment une grille carrée. b) Vue de la structure selon l'axe cristallographique a . Les plans Zn/pyrazine sont reliés par des ions $[\text{SiF}_6]^{2-}$ pour former une structure 3D. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Zn en gris-bleu, C en gris foncé, N en bleu, Si en jaune pâle, F en rose.

Les auteurs de la publication ont pu déterminer la présence des deux molécules de méthanol dans la structure par analyse thermo-gravimétrique (ATG) bien qu'elles n'aient pas pu être localisées par diffraction des rayons X. Ainsi pour obtenir le matériau activé, c'est-à-dire sans méthanol dans les pores, celui-ci a été chauffé sous vide à 100 °C pendant 1 heure. Une fois les pores de la structure vides, des études d'adsorption ont pu être réalisées sur le matériau. Dans un premier temps différents alcools ont été mis en présence du composé poreux. Les mesures réalisées ont montré que plus l'alcool est petit, plus le MOF peut en capter un volume important impliquant une sélectivité par la taille. En effet les petites dimensions de la pyrazine (environ 2.8 Å d'un atome d'azote à l'autre) définissent des pores relativement étroits empêchant l'insertion de grosses molécules dans la structure poreuse. Des mesures d'adsorption de H_2 ont également été effectuées sur ce matériau.⁸⁵ Plus tard Nugent *et al.* s'intéressent à nouveau à ce composé et étudient ses capacités d'adsorption de CO_2 parmi différents mélanges de gaz. Ainsi il est montré que le SIFSIX-3-Zn possède une sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 , CH_4 ou encore H_2 .⁸⁷

A la suite de la publication de ce premier composé de type SIFSIX-3-M, des matériaux analogues ont progressivement enrichi la littérature. Ce fut d'abord le cas du SIFSIX-3-Cu en 2014,⁸⁸ puis SIFSIX-3-Ni et SIFSIX-3-Co en 2015,^{89, 90} et SIFSIX-3-Fe en 2017.⁹¹ Tous ont été synthétisés dans du méthanol à partir de pyrazine et de $\text{MSiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M : Cu, Co, Ni, Fe), par diffusion liquide-liquide et/ou par réaction solvothermale. L'analogue à base de nickel est le seul à avoir été synthétisé à partir d'un précurseur autre que $\text{MSiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En effet une voie de synthèse en solution aqueuse à partir de nitrate de nickel, de pyrazine, et d'hexafluorosilicate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) a également été reportée.⁹² Les quatre matériaux cristallisent tous dans une maille quadratique $P4/mmm$ comme le SIFSIX-3-

Zn. Dans chaque cas le processus d'activation commence par un échange de méthanol sur plusieurs jours pendant lequel le matériau est immergé dans du méthanol renouvelé régulièrement. Une étape de chauffage sous vide pouvant aller jusqu'à 24 heures permet d'achever l'extraction du solvant piégé dans la structure. Une synthèse sans solvant a également été reportée dans le cas du SIFSIX-3-Ni. Ici les réactifs sont mélangés sous forme solide, humidifiés avec quelques gouttes d'eau et le tout est chauffé en plusieurs étapes, parfois accompagné d'un vide partiel, afin d'obtenir le matériau voulu activé.⁹⁰ Cette famille de SIFSIX-3-M compte donc à ce jour cinq membres dont les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau I. 9.

Tableau I. 9 : Données cristallographiques des cinq SIFSIX-3-M reportés dans la littérature.

	SIFSIX-3-Zn ·2MeOH	SIFSIX-3-Cu	SIFSIX-3-Ni	SIFSIX-3-Co	SIFSIX-3-Fe ·H ₂ O
Référence	[85]	[88]	[89]	[89]	[91]
Méthode	monocristal	poudre	poudre	poudre	monocristal
Formule	ZnSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈ ·2(CH ₃ OH)	CuSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈	NiSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈	CoSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈	FeSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈ ·H ₂ O
Masse molaire (g mol ⁻¹)	431.73	365.80	360.94	361.18	376.12
Système cristallin	quadratique	quadratique	quadratique	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>
Température (K)	298	298	298	298	100
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	7.1409(10)	6.919(1)	6.9942(1)	7.1116(1)	7.1831(11)
<i>c</i> (Å)	7.6068(15)	7.906(1)	7.4941(2)	7.5118(2)	7.5839(12)
<i>V</i> (Å ³)	387.9	378.4	366.6	379.9	391.3
<i>Z</i>	1	1	1	1	1

Comme vu dans le cas du SIFSIX-3-Zn, les autres composés analogues possèdent également des propriétés d'adsorption sélective vis-à-vis du CO₂. Les deux raisons principales sont la taille des pores qui limite l'adsorption de grosses molécules ainsi que la présence d'atomes de fluor électronégatifs dans la structure de ces MOFs. En effet, grâce à des interactions entre ceux-ci et le carbone électropositif de la molécule de CO₂, les SIFSIXs ont une affinité particulière pour ce gaz.⁸⁷ La taille des pores de ces matériaux étant très proche de celle de la molécule de CO₂, de petites modifications structurales peuvent engendrer d'importants changements concernant les propriétés d'adsorption de CO₂ de ces matériaux. La taille des pores peut être définie par la distance entre deux atomes de fluor définissant la diagonale de la section carrée des pores comme illustré par la Figure I. 23. Dans le cas du SIFSIX-3-Cu qui possède les plus petits pores de la série, cette distance est égale à 6.48 Å. Néanmoins lorsque l'on retire la valeur du rayon de Van der Waals des deux atomes de fluor, la valeur obtenue (3.54 Å) est comparable aux dimensions de la molécule de CO₂. Le diamètre d'un atome de carbone est en effet de 3.40 Å d'après le rayon de Van der Waals de celui-ci, et celui de l'oxygène 3.04 Å.

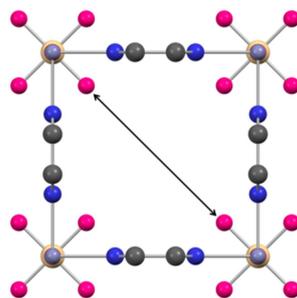


Figure I. 23 : Illustration de la détermination de la taille des pores à partir de la structure cristallographique d'un matériau SIFSIX-3-M. Code couleur : Zn en gris-bleu, C en gris foncé, N en bleu, Si en jaune pâle, F en rose.

Hormis la distance F-F, la taille des pores peut être évaluée de différentes façons. Très couramment la porosité d'un matériau est quantifiée par la surface BET basée sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller.⁹³ La méthode consiste à mesurer la quantité de diazote nécessaire à la formation d'une monocouche de gaz sur la surface du matériau. En utilisant la surface occupée par une molécule de N₂ adsorbé, on peut alors remonter à la surface totale occupée par la monocouche. Néanmoins il est connu que pour des matériaux ultra-microporeux (diamètre des pores inférieur à 7 Å) les valeurs de surfaces BET obtenues ne sont pas très précises et souvent surestimées.^{94, 95} Ainsi d'autres méthodes ont été développées afin de calculer par exemple la surface accessible des matériaux poreux. Pour cela une molécule fictive d'adsorbat est insérée dans la structure et roulée sur la surface interne du matériau.⁹⁶ La surface accessible est définie grâce au centre de la molécule d'adsorbat comme illustrée

sur la Figure I. 24. Le volume des pores peut également être calculé à partir de la structure cristallographique par exemple à l'aide du logiciel PLATON.⁹⁷

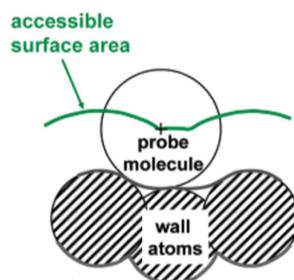


Figure I. 24: Schéma illustrant la détermination de la surface accessible d'un matériau poreux. (Düren *et al.*, [96] reproduit avec la permission de American Chemical Society).

Des études ont ainsi été menées afin de comparer les différents SIFSIX-3-M vis-à-vis de leurs propriétés d'adsorption de CO₂. En 2015 par exemple les équipes de Zaworotko et Thallapally ont étudié les quatre premiers matériaux de la série, celui à base de fer n'étant pas encore connu à l'époque. Comme illustrée sur la figure ci-dessous, l'adsorption de CO₂ par ces matériaux atteint une valeur de saturation à une pression inférieure à 0.15 bar montrant l'affinité particulière de ces matériaux pour le CO₂ (Figure I. 25). En effet, les quantités de CO₂ adsorbées dans cette expérience atteignent des valeurs représentant plus de 90 % de celles reportées pour des pressions de 1 bar.⁸⁹

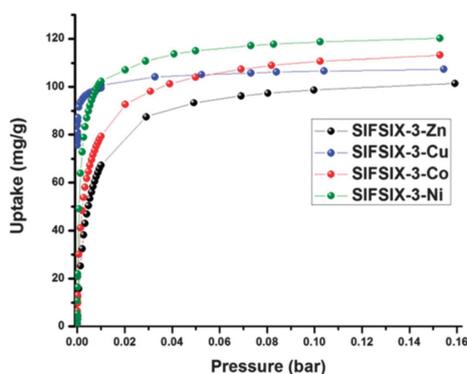


Figure I. 25 : Mesures d'adsorption de CO₂ à basses pressions réalisées sur des matériaux SIFSIX-3-M avec M : Zn (noir), Cu (bleu), Co (rouge), Ni (vert). La quantité de gaz adsorbée est exprimée en mg de CO₂ par g de composé. (Elsaidi *et al.*, [89] reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

Ces données peuvent être complétées par les mesures d'adsorption à 0.10 bar effectuées dans d'autres études sur chacun des SIFSIXs. Les incohérences observées (valeur à 0.10 bar supérieure à celle à 0.15 bar) peuvent être dues à des effets de diffusion du gaz dans la matrice poreuse dont la vitesse peut varier d'une expérience à l'autre. A partir de ces données expérimentales obtenues à basses pressions, la tendance montre des performances d'adsorption moins bonnes pour les matériaux à base de zinc et de fer. En effet, ces derniers ont des pores plus grands (d'après la distance F-F et les valeurs calculées de volume des pores

et surface accessible) qui peuvent se traduire par moins d'interactions entre le gaz et la matrice poreuse.

Afin d'évaluer la sélectivité de ces matériaux, d'autres expériences ont été réalisées dans cette même étude à partir d'un mélange de CO₂ et de N₂ (15 : 85). Pour cela le matériau étudié est placé dans une colonne en acier inoxydable de quelques centimètres de haut avec un diamètre de quelques millimètres. Une fois le matériau activé, le mélange de gaz choisi est envoyé dans la colonne. A la sortie de celle-ci un spectromètre de masse détecte les gaz composant le mélange. Chaque gaz adsorbé par le matériau reste dans la colonne. Lorsque le matériau est saturé, le gaz traverse la colonne sans être adsorbé et il est détecté par le spectromètre de masse à la sortie. Les résultats obtenus montrent que chacun des quatre SIFSIXs étudiés présentent une sélectivité pour le CO₂ par rapport à N₂. En effet, alors même que le mélange injecté contient un large excès de N₂, ce dernier sort systématiquement très vite de la colonne alors que le CO₂ continue à être adsorbé par le matériau (Figure I. 26). De plus les quantités de CO₂ adsorbées sont très proches des valeurs obtenues pour du CO₂ pur (88 % à 92 % de la valeur à 1 bar) hormis pour l'analogue au Zn pour lequel la valeur atteint seulement 75 % de celle obtenue à 1 bar de CO₂ pur. Les expériences réalisées sous une atmosphère humide à 50 % sont similaires à celles menée en conditions sèches suggérant que l'humidité n'est pas une contrainte pour les propriétés d'adsorption de ces matériaux.

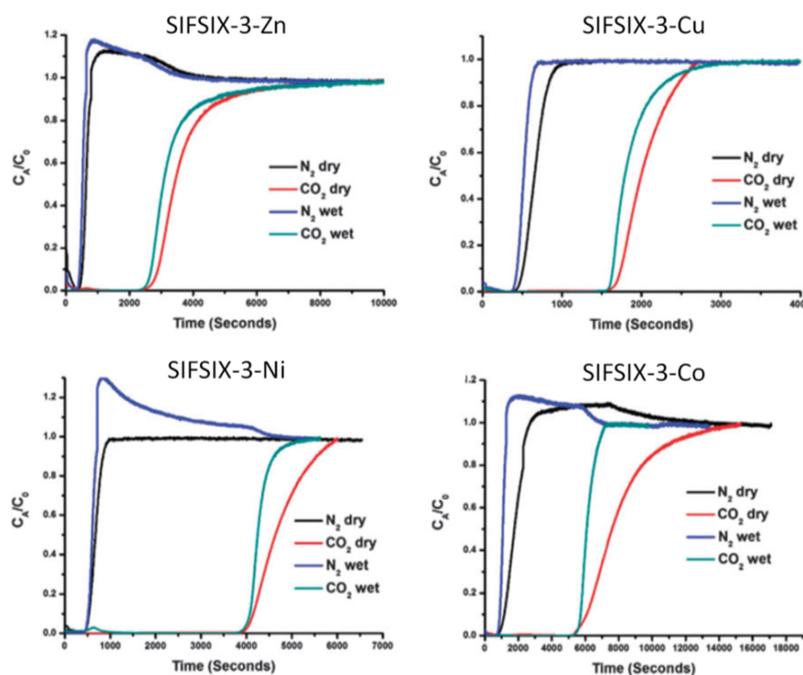


Figure I. 26 : Expériences d'adsorption d'un mélange de 85 % de N₂ et 15 % de CO₂ sur des matériaux SIFSIX. Évolution de la quantité de gaz détectée en sortie de colonne en fonction du temps. Les courbes en bleu et noir représentent l'adsorption de N₂ en conditions humides (50 %) et sèches respectivement, et les courbes en vert et rouge l'adsorption de CO₂ en conditions humides (50 %) et sèches respectivement. (Elsaidi *et al.*, [89] reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

Afin de compléter les différentes expériences évoquées précédemment, des simulations sur les propriétés d'adsorption des cinq SIFSIXs (Zn, Cu, Ni, Co, Fe) ont été réalisées. Les surfaces accessibles ainsi que les volumes des pores ont été calculés pour l'ensemble des matériaux puis des simulations d'adsorption ont été menées. Celles-ci confirment la tendance observée expérimentalement pour les basses pressions, à savoir une adsorption de CO₂ plus faible pour les matériaux à base de Fe et de Zn, et de meilleures propriétés pour ceux à base de Cu, Co, et Ni.⁹⁸ Les propriétés d'adsorption des SIFSIX-3M sont regroupées dans le Tableau I. 10.

Tableau I. 10 : Propriétés d'adsorption des SIFSIX-3-M

	SIFSIX-3-Cu	SIFSIX-3-Ni	SIFSIX-3-Co	SIFSIX-3-Zn	SIFSIX-3-Fe
Taille des pores d_{F-F} (Å)	6.48	6.62	6.71	6.78	6.78
$a = b$ (Å)	6.919(1)	6.9942(1)	7.1116(1)	7.1409(10)	7.1831(11)
Surface BET (m ² g ⁻¹)	300 ⁸⁸	368 ⁸⁹	223 ⁸⁹	250 ⁸⁷	358 ⁹¹
Surface accessible calc. (m ² g ⁻¹)	63 ⁹⁸	62 ⁹⁸	129 ⁹⁸	156 ⁹⁸	166 ⁹⁸
Volume des pores calc. par PLATON (cm ³ g ⁻¹)	0.178 ⁹⁸	0.167 ⁹⁸	0.186 ⁹⁸	0.188 ⁹⁸	0.197 ⁹⁸
CO ₂ adsorbé à 0.10 bar exp. (mol kg ⁻¹)	2.46 ⁸⁸	2.68 ⁸⁹	2.51 ⁸⁹	2.38 ⁸⁷	2.43 ⁹⁸
CO ₂ adsorbé à 0.10 bar calc. (mol kg ⁻¹)	2.73 ⁹⁸	2.75 ⁹⁸	2.75 ⁹⁸	2.67 ⁹⁸	2.65 ⁹⁸
CO ₂ adsorbé à 0.15 bar (mol kg ⁻¹)	2.45 ⁸⁹	2.65 ⁸⁹	2.5 ⁸⁹	2.2 ⁸⁹	
CO ₂ adsorbé à 1 bar (mol kg ⁻¹)	2.58 ⁸⁸	2.88 ⁸⁹	2.79 ⁸⁹	2.54 ⁸⁷	2.83 ⁹⁸
CO ₂ adsorbé dans un mélange CO ₂ /N ₂ (15 : 85) (mol kg ⁻¹)	2.32 ⁸⁹	2.54 ⁸⁹	2.56 ⁸⁹	1.9 ⁸⁹	

I.5.c Matériaux analogues de type TIFSIX-3-M

Il a été vu précédemment que le choix du cation métallique a une influence sur les propriétés physiques des matériaux SIFSIX, en particulier vis-à-vis de l'adsorption de CO₂. De même, la substitution de la brique [SiF₆]²⁻ par une entité analogue peut modifier ces propriétés. Trois exemples sont reportés dans la littérature utilisant l'entité [TiF₆]²⁻ pour lier les plans métal/pyrazine. Ceux-ci sont nommés TIFSIX-3-M.

Le matériau TIFSIX-3-Ni (Ni(py₂)₂TiF₆) publié en 2017 par Kumar *et al.* est synthétisé en solution aqueuse à partir de pyrazine et de NiTiF₆·xH₂O.⁹⁹ Après chauffage sous vide, le matériau activé est obtenu et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre. Le matériau cristallise, comme les systèmes SIFSIX-3-M évoqués précédemment, dans le groupe d'espace quadratique *P4/mmm*. Il possède un paramètre de maille *a* presque identique à celui de son analogue au silicium (6.990 contre 6.994 Å) et un paramètre *c* plus grand (7.813 contre 7.494 Å). Celui-ci se trouve être plus résistant à l'humidité avec une capacité d'adsorption de CO₂ en conditions humides (75 % d'humidité, 0.15 bar de CO₂) d'environ 83 % par rapport aux conditions sèches, contre 62 % pour le SIFSIX-3-Ni.

Deux autres TIFSIX-3-M sont évoqués dans la thèse de Amrit Kumar à base de cobalt et de zinc.¹⁰⁰ Ceux-ci sont préparés en phase solide à partir de pyrazine et de MTiF₆·xH₂O (M : Co, Zn). Ce dernier réactif est synthétisé par réaction de MCO₃ avec l'acide hexafluorotitanique. Les matériaux TIFSIX-3-M sont donc obtenus par broyage des réactifs dans un moulin à billes puis chauffage. Les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X sur poudre sont résumés dans le Tableau I. 11 ci-dessous.

Tableau I. 11 : Données cristallographiques des trois TIFSIX-3-M reportés dans la littérature.

	TIFSIX-3-Ni	TIFSIX-3-Co	TIFSIX-3-Zn
Référence	[99]	[100]	[100]
Méthode	poudre	poudre	poudre
Formule	NiTiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈	CoTiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈	ZnTiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈
Masse molaire (g mol ⁻¹)	380.73	380.97	387.43
Système cristallin	quadratique	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>
Température (K)	Non renseignée	Non renseignée	Non renseignée
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	6.99007(18)	7.118(3)	7.1443(8)
<i>c</i> (Å)	7.81267(21)	7.728(2)	7.7838(8)
<i>V</i> (Å ³)	381.7	391.5	394.0
<i>Z</i>	1	1	1

Dans la thèse d'A. Kumar, les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été mesurées et comparées à celles des analogues SIFSIX-3-M (Tableau I. 12). Comme observé dans le cas du Ni, les deux autres TIFSIX-3-M ont également un paramètre de maille *a* identique à celui des SIFSIX-3-M correspondant alors que l'axe *c* est plus grand. Malgré une maille globalement plus grande pour les matériaux contenant la brique [TiF₆]²⁻, la surface BET est plus faible que pour les SIFSIX-3-M, de même que l'adsorption de CO₂ à 1 bar. Néanmoins les quantités de CO₂ adsorbées à basses pressions sont largement supérieures dans le cas des TIFSIX-3-M suggérant une meilleure interaction avec la molécule invitée et donc une meilleure sélectivité. Cette observation a été confortée par des calculs indiquant une très forte sélectivité de ces matériaux, supérieure à celle des analogues SIFSIX-3-M, pour le CO₂ dans des mélanges CO₂/N₂ (0.04 : 99.96 ; 15 : 85) et CO₂/CH₄ (50 : 50).

Tableau I. 12 : Comparaison des propriétés d'adsorption du CO₂ des matériaux TIFSIX-3-M et de leurs analogues SIFSIX-3-M. Données issues de la thèse de Amrit Kumar [100].

	TIFSIX-3- Ni	SIFSIX-3- Ni	TIFSIX-3- Co	SIFSIX-3- Co	TIFSIX-3- Zn	SIFSIX-3- Zn
$a = b$ (Å)	6.99007(18)	6.9942(1)	7.118(3)	7.1116(1)	7.1443(8)	7.1409(10)
c (Å)	7.81267(21)	7.4941(2)	7.728(2)	7.5118(2)	7.7838(8)	7.6086(15)
BET (m ² g ⁻¹)	209	215	211	222	206	217
CO ₂ adsorbé à 0.4 mbar (mol kg ⁻¹)	1.1	0.35	0.8	0.17	0.53	0.11
CO ₂ adsorbé à 10 mbar (mol kg ⁻¹)	2.15	1.75	2.23	1.7	2.18	1.45
CO ₂ adsorbé à 1 bar (mol kg ⁻¹)	2.49	2.57	2.5	2.62	2.44	2.56

I.6 Travaux préliminaires et objectifs de la thèse

Après avoir présenté les notions de magnétisme essentielles à la lecture de ce manuscrit, le chapitre I présente une synthèse bibliographique des polymères de coordination magnétiquement ordonnés dont la température critique (T_c) se situe au-dessus de la température de l'azote liquide. Les exemples, relativement rares au vu de la quantité de composés de coordination magnétiques existants, sont regroupés en trois catégories : les analogues du Bleu de Prusse constitués du ligand cyanure, les composés contenant les unités du type hepta- ou octa-cyanidométallates, et enfin les matériaux à base de ligands radicalaires. Ces derniers peuvent être générés de façon spontanée par transfert d'électron entre un ligand redox-actif et un cation métallique, ou bien par réduction post-synthétique d'un composé de coordination. Pour cette deuxième possibilité, deux méthodes ont été évoquées : l'utilisation d'un réducteur chimique ou bien la voie électrochimique grâce à des systèmes de piles au lithium.

Récemment dans le groupe M₃ du CRPP, l'utilisation de ligands redox-actifs a permis l'obtention de complexes présentant des variations de propriétés magnétiques par réductions successives d'un ligand (Thèse Xiaozhou Ma, 2019¹⁰¹). Les complexes dinucléaires de formule [(tpy)M(tphz)M(tpy)]ⁿ⁺ (tpy : terpyridine ; tphz : tétrapyridophénazine ; M : Co, Ni)

sont constitués de deux cations métalliques reliés par le ligand tphz, un ligand pontant dérivé de la pyrazine (pyz). Celui-ci ayant des propriétés redox, les complexes dinucléaires ont été réduits de façon post-synthétique à l'aide d'un réducteur chimique, qui dans les quantités stœchiométriques adéquates a permis l'obtention de composés dont le ligand tphz est successivement réduit une première fois, puis une deuxième.

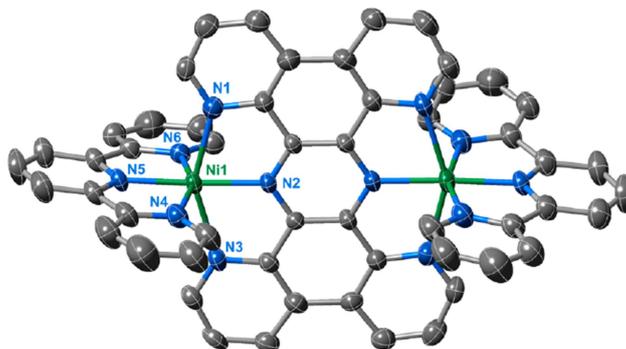


Figure I. 27 : Structure cristallographique du complexe dinucléaire $[(\text{tpy})\text{Ni}(\text{tphz})\text{Ni}(\text{tpy})]^{4+}$. Les atomes d'hydrogène, molécules de solvant et anions ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Ni en vert, C en gris, N en bleu. (Ma *et al.* [103], reproduit avec la permission de American Chemical Society).

Dans le cas du cobalt, le composé initial présente une conversion de spin autour de 470 K. Une première réduction du ligand permet la formation du radical $\text{tphz}^{\cdot-}$ et mène à un comportement de *Single-Molecule Magnet* (SMM, comportement magnétique lié à la relaxation lente des spins dans un matériau 0D), tandis que la deuxième réduction du ligand rend le composé diamagnétique.¹⁰² Dans le cas du nickel, alors que le composé initial présente des interactions antiferromagnétiques entre les deux Ni^{2+} , la réduction du ligand pontant sous sa forme radicalaire permet un fort couplage ferromagnétique entre ceux-ci. La deuxième réduction du ligand produit à nouveau des interactions antiferromagnétiques faibles entre les centres métalliques.¹⁰³ La réduction post-synthétique du complexe mononucléaire $[(\text{tpy})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz})]^{n+}$ a également été réalisée, permettant dans un premier temps la réduction du ligand tphz, puis celle du ligand tpy après une deuxième réduction. Les complexes réduits ainsi obtenus présentent de forts couplages magnétiques entre le spin du cation Cr^{3+} et ceux des ligands radicalaires formés, permettant l'observation d'états fondamentaux isolés à température ambiante, de spins respectifs $S_{\text{T}} = 1$ et $S_{\text{T}} = 1/2$ pour les complexes mono- et bi-réduits.¹⁰⁴

L'étude de tels matériaux dont les propriétés magnétiques peuvent être influencées par la réduction des ligands pontant, a ensuite été étendue à des composés 2D lors de la thèse de Panagiota Perlepe.¹⁰⁵ Elle s'est particulièrement intéressée aux composés bidimensionnels à base de certains métaux 3d (Cr, V, Ti) et du ligand pyrazine. En effet, la molécule organique

pyrazine est connue pour ses propriétés redox. En effet, l'obtention de sa forme anionique radicalaire a été réalisée en 1962 par réaction avec un alcalin.¹⁰⁶ De plus, le travail de Xiaozhou Ma sur le ligand tphz qui contient un cœur pyrazine suggère aussi que la pyrazine elle-même pourrait être réduite dans un composé de coordination. Dans un premier temps, le travail de Panagiota Perlepe a permis l'obtention de polymères de coordination présentant un transfert d'électron spontané entre le cation métallique et le ligand pyrazine. C'est par exemple le cas du matériau 2D $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Ce dernier a été synthétisé à partir de $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ et d'un excès de pyrazine en conditions solvothermales. La structure de ce composé, obtenue par diffraction des rayons X, est constituée de couches de cations métalliques, formant un arrangement en grilles carrées, reliés entre eux dans deux directions par le ligand pontant pyrazine (Figure I. 28. a). Pour compléter l'environnement octaédrique du cation métallique dans le composé $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, deux ligands chlorure se situent en position axiale. Deux couches successives se superposent de façon décalée, de sorte que le chlorure de la première couche pointe vers le centre de l'espace libre défini par les pyrazines des couches du dessus et du dessous (Figure I. 28. b).

Les longueurs des liaisons chimiques Cr-N (2.003(2) Å, 2.059(2) Å) et Cr-Cl (2.337(1) Å) semblent cependant plus en accord avec un centre Cr^{3+} que Cr^{2+} . En effet, le composé $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{pyridine})_4](\text{ClO}_4) \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ possède des liaisons Cr-N de 2.1 Å, assez proches de celles observées dans $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. De même, la liaison Cr-Cl de 2.3 Å semble correspondre davantage à celle observée sur ce composé que les 2.80 Å séparant le cation Cr^{2+} du chlorure dans le composé $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyr})_4\text{Cl}_2$ (pyr : pyridine).¹⁰⁷ Afin de vérifier cela, des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées. Celles-ci ont alors confirmé la présence de Cr^{3+} dans le composé $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, ce qui implique la création d'un radical pour compenser la charge. Un transfert d'électron spontané entre le Cr^{2+} et la pyrazine neutre a donc permis l'obtention d'un matériau contenant du Cr^{3+} et un seul radical délocalisé sur les deux ligands pyrazine.¹⁰⁸

Bien que des centaines de polymères de coordination à base de pyrazine et de métaux 3d aient été reportés dans la littérature, $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ est à ce jour le seul exemple publié dans lequel la pyrazine est présente sous sa forme radicalaire. La présence de celle-ci permet l'observation de propriétés physiques remarquables. En effet, en plus d'un ordre ferrimagnétique à une température de 55 K (Figure I. 28. c), le matériau montre un comportement de type semi-conducteur grâce à la valence mixte $\text{pyz}/\text{pyz}^{\cdot-}$, avec une valeur de

la conductivité à température ambiante d'environ 32 mS cm^{-1} soit l'une des valeurs les plus élevées reportées pour un composé de coordination.

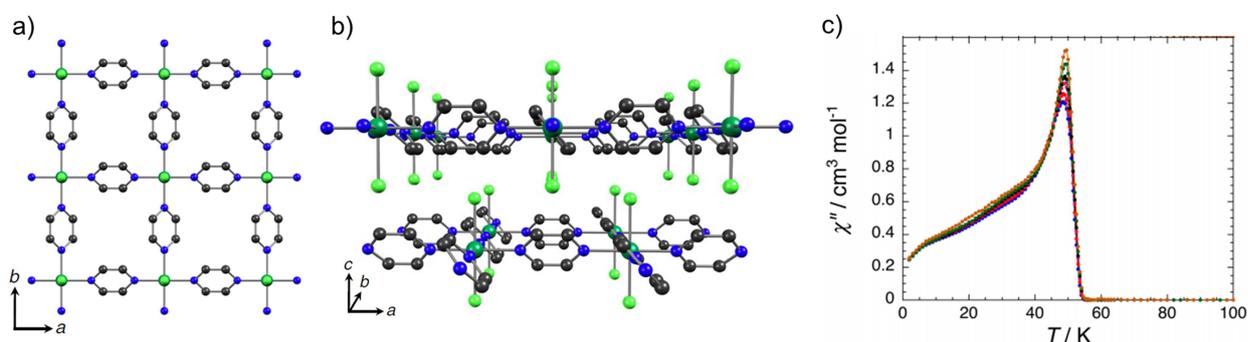


Figure I. 28 : a) Structure cristallographique du composé $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ représentée selon l'axe c . Seule une couche bidimensionnelle est représentée ici. b) Structure cristallographique du même composé, vue selon l'axe b . Deux couches successives sont ici représentées. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Code couleur : Cr en vert foncé, Cl en vert clair, C en noir, N en bleu. c) Composante χ'' de la susceptibilité magnétique ac en fonction de la température. La T_c est déterminé à 55 K. (Pedersen *et al.*, [108] reproduit avec la permission de Springer Nature).

Suite à ce travail, une réduction post-synthétique de ce composé a été effectuée dans l'espoir de réduire la seconde pyrazine, afin d'augmenter la température critique de ce composé. Pour cela, l'acénaphténiure de lithium Li^+Ac^- , noté LiAc dans la suite de ce manuscrit, a été choisi. En utilisant deux équivalents de ce réducteur par mole de $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, un nouveau matériau a été obtenu. Celui-ci présente un ordre magnétique au-delà de la température ambiante, puisque la T_c est déterminée proche de 515 K, soit la plus haute jamais reportée pour un composé de coordination.¹⁰⁹ Malgré une baisse importante de la cristallinité, un modèle structural a pu être établi à partir de données de diffractions des rayons X sur poudre obtenues au synchrotron (ESRF). Celui-ci montre le maintien des couches Cr/pyz lors de la réduction. Diverses analyses (spectroscopie d'absorption des rayons X, infrarouge, spectroscopie Raman, analyses élémentaires, analyses thermogravimétriques ...) ont également permis de déterminer la formule chimique de ce composé $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{0.7}(\text{THF})$, et de confirmer la réduction du Cr^{III} en Cr^{II} ainsi que la présence d'une deuxième pyrazine sous la forme radicalaire.

Suite à ces résultats très prometteurs, le premier objectif de cette thèse sera d'étendre l'étude de la réduction post-synthétique à d'autres composés de coordination 2D dans le but d'obtenir de nouveaux aimants à hautes températures critiques. En particulier, le chapitre II traitera de la réduction du composé de coordination $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et le chapitre III de celle de $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Dans les deux cas, l'influence du réducteur utilisé et de la stœchiométrie réducteur/composé seront étudiées. Malgré l'obtention de composés amorphes très sensibles à

l'air, rendant les caractérisations délicates, leurs structures et leurs propriétés physiques seront discutées.

Dans le chapitre suivant, l'objectif est d'étendre cette étude à des polymères de coordination 3D. Pour se faire, le choix s'est porté sur la famille de MOFs connue sous le terme SIFSIX-3-M, présentée dans ce chapitre. En effet, ces matériaux contiennent les mêmes plans métal/pyrazine que ceux des matériaux 2D des chapitres II et III. D'une part, l'utilisation de matériaux 3D comme matériau de départ pour la réduction pourrait permettre d'améliorer la cristallinité ainsi que la stabilité des composés réduits. D'autre part, la structure 3D des composés de type SIFSIX-3-M est poreuse. Comme le montre la partie I.4 du chapitre I, la combinaison de la porosité avec des propriétés magnétiques peut mener à des matériaux intéressants. En particulier, l'influence d'une molécule invitée sur les propriétés physiques du composé poreux peut être utilisée comme moyen de détection. En effet, si les propriétés magnétiques sont différentes entre le matériau activé et celui contenant la molécule invitée, la présence de cette dernière peut être sondée par la mesure des propriétés magnétiques du matériau. Ainsi, le chapitre IV abordera dans un premier temps la synthèse de nouveaux analogues des SIFSIX-3-M, ainsi que leur caractérisation structurale. Leurs propriétés magnétiques seront ensuite étudiées. Enfin une tentative de réduction post-synthétique sur l'un d'eux sera abordée.

I.7 Références

- ¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**
- ² J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**
- ³ M. Balanda, R. Pelka, *Magnetism dans Molecular Magnetic Materials : Concepts and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, **2017**
- ⁴ G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Edu.*, **2008**, 85, 532
- ⁵ J. H. Buser, A. Ludi, H. U. Güdel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1299
- ⁶ A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3597
- ⁷ H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6825
- ⁸ D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, **1986**, 5, 285
- ⁹ V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213
- ¹⁰ T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554
- ¹¹ S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701
- ¹² S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593
- ¹³ S. Ohkoshi, M. Mizuno, G. J. Hung, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9365
- ¹⁴ S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 229
- ¹⁵ W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397
- ¹⁶ S. Ohkoshi, K. Nakagawa, R. Yamada, M. Takemura, N. Ozaki, K. Tomono, K. Imoto, K. Nakabayashi, H. Tokoro, T. Tagushi, K. Okamoto, T. Ogino, M. Komine, *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**, 91, 20
- ¹⁷ S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6620
- ¹⁸ Ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 914
- ¹⁹ W. E. Buschmann, S. C. Paulson, C. M. Wynn, M. A. Girtu, A. J. Epstein, H. S. White, J. S. Miller, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1386
- ²⁰ O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Sciences*, **1996**, 271, 49
- ²¹ S. Ohkoshi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5349
- ²² M. Mizuno, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.*, **2000**, 24, 1955
- ²³ J. Larionova, R. Clérac, B. Donnadieu, C. Guérin, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2712
- ²⁴ S. Tanase, F. Tuna, P. Guionneau, T. Maris, G. Rombaut, C. Mathonière, M. Andruh, O. Kahn, J-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1625
- ²⁵ J. Larionova, R. Clérac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13088
- ²⁶ J. Milon, M-C. Daniel, A. Kaiba, P. Guionneau, S. Brandés, J-P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13872
- ²⁷ X-Q. Wei, K-J. Wang, D-Q. Wu, D. Shao, L. Shi, F-X. Shen, H-Y. Wei, X-Y. Wang, *Dalton Trans.*, **2019**, 48,
- ²⁸ A. K. Sra, F. Lahitite, J. V. Yakhmi, O. Kahn, *Phys. B*, **2002**, 321, 87
- ²⁹ K. Tomono, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1298
- ³⁰ D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Gawel, W. Nitek, W. Lasocha, M. Oszejca, M. Czapla, M. Makarewicz, M. Balanda, B. Sieklucka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3973
- ³¹ W. Kosaka, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4604
- ³² K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2649
- ³³ J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415

-
- ³⁴ J. S. Miller, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1596
- ³⁵ I-R. Jeon, B. Negru, R. P. Van Duyne, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15699
- ³⁶ A. C. McConnell, E. Shurdha, J. D. Bell, *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, 116, 18952
- ³⁷ K. I. Pokhodnya, M. Bonner, J-H. Her, P. W. Stephens, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 126, 15592
- ³⁸ C. Olson, C. L. Heth, S. H. Lapidus, P. W. Stephens, G. J. Halder, K. Pokhodnya, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 024503
- ³⁹ J-H. Her, P. W. Stephens, K. I. Pokhodnya, M. Bonner, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1521
- ⁴⁰ S. H. Lapidus, A. C. McConnell, P. W. Stephens, J. S. Miller, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7602
- ⁴¹ K. H. Stone, P. W. Stephens, A. C. McConnell, E. Shurdha, K. I. Pokhodnya, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 2514
- ⁴² N. Motokawa, T. Oyama, S. Matsunaga, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 2121
- ⁴³ H. Miyasaka, T. Izawa, N. Takahashi, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11358
- ⁴⁴ J. Zhang, W. Kosaka, K. Sugimoto, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 5644
- ⁴⁵ N. Motokawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7760
- ⁴⁶ M. D. Harvey, J. T. Pace, G. T. Yee, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2037
- ⁴⁷ D. S. Tatum, J. M. Zadrozny, G. T. Yee, *Magnetochemistry*, **2019**, 5, 44
- ⁴⁸ M. D. Harvey, T. D. Crawford, G. T. Yee, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5649
- ⁴⁹ M. K. Amshumali, M. D. Harvey, G. T. Yee, *Synth. Met.*, **2014**, 188, 53
- ⁵⁰ I. H. Froning, M. Harbets, Y. Lu, A. J. Epstein, E. Johnston-Halperin, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 106, 122403
- ⁵¹ *Coercivity*, <https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Coercivity.html>, consulté le 22/07/2020
- ⁵² E. B. Vickers, T. D. Selby, M. S. Thorum, M. L. Taliaferro, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6414
- ⁵³ B. B. Kaul, G. T. Yee, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 326, 9
- ⁵⁴ Y. Lu, H. Yu, M. Harbets, A. J. Epstein, E. Johnston-Halperin, *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, 3, 7363
- ⁵⁵ E. B. Vickers, T. D. Selby, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3716
- ⁵⁶ M. L. Taliaferro, M. S. Thorum, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5326
- ⁵⁷ J. P. Fitzgerald, B. B. Kaul, G. T. Yee, *Chem. Commun.*, **2000**, 49
- ⁵⁸ K. I. Pokhodnya, B. Lefler, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3281
- ⁵⁹ L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. Jui Yu, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15703
- ⁶⁰ J. A. DeGayner, I-R. Jeon, L. Sun, M. Dinca, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 4175
- ⁶¹ L. Liu, J. A. DeGayner, L. Sun, D. Z. Zee, T. D. Harris, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4652
- ⁶² K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, H. Miyasaka, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1604990
- ⁶³ K. Taniguchi, K. Narushima, J. Mahin, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 5238
- ⁶⁴ K. Taniguchi, N. Shito, H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 664
- ⁶⁵ K. Taniguchi, K. Narushima, K. Yamagashi, N. Shito, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2017**, 56, 060307

- ⁶⁶ M. Atzori, S. Benmansour, G. M. Mínguez Espallargas, M. Clemente-León, A. Abhervé, P. Gómez-Claramunt, E. Coronado, F. Artizzu, E. Sessini, P. Deplano, A. Serpe, M. L. Mercuri, C. J. G. Gómez García, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10031
- ⁶⁷ K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, H. Miyasaka, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 10053
- ⁶⁸ G. V. Shilov, Z. K. Nikitina, N. S. Ovanesyan, S. M. Aldoshin, V. D. Makhaev, *Russ. Chem. Bull.*, **2011**, 60, 1209
- ⁶⁹ J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2020**, 494, 165818
- ⁷⁰ S. R. Batten, N. R. Champness, X-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 8, 1715
- ⁷¹ B. Wang, L-H. Xie, X. Wang, X-L. Liu, J. Li, J-R. Li, *Green Energy & Environment*, **2018**, 3, 191
- ⁷² P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D-Y. Hong, Y-K. Seo, J-S. Chang, J-M. Greneche, I. Margiolaki, G. Ferey, *Chem. Commun.*, **2007**, 2820
- ⁷³ J. Tang, W. Dong, G. Wang, Y. Yao, L. Cai, Y. Liu, X. Zhao, J. Xua, L. Tan, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 42977
- ⁷⁴ X. Gu, Z-H. Liu, H-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 31, 11822
- ⁷⁵ Z. Dong, Y. Sun, J. Chu, X. Zhang, H. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 14209
- ⁷⁶ O. Kahn, J. Larionova, J. V. Yakhmi, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3443
- ⁷⁷ J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. Gulbrandsen Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6374
- ⁷⁸ W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13706
- ⁷⁹ M. Wriedt, A. A. Yakovenko, G. J. Halder, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, H-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4040
- ⁸⁰ M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2005**, 3012
- ⁸¹ Z. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, **2004**, 416
- ⁸² Z. Wang, Y. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1523
- ⁸³ F. M. Woodward, P. J. Gibson, G. B. Jameson, C. P. Landee, M. M. Turnbull, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4256
- ⁸⁴ J. Liu, P. A. Goddard, J. Singleton, J. Brambleby, F. Foronda, J. S. Möller, Y. Kohama, S. Ghannadzadeh, A. Ardavan, S. J. Blundell, T. Lancaster, F. Xiao, R. C. Williams, F. L. Pratt, P. J. Baker, K. Wierschem, S. H. Lapidus, K. H. Stone, P. W. Stephens, J. Bendix, T. J. Woods, K. E. Carreiro, H. E. Tran, C. J. Villa, J. L. Manson, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3515
- ⁸⁵ K. Uemura, A. Maeda, T. K. Maji, P. Kanoo, H. Kita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2329
- ⁸⁶ S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2295 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2127
- ⁸⁷ P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature*, **2013**, 495, 80
- ⁸⁸ O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillermin, A. Cairns, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4228
- ⁸⁹ S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, H. T. Schaeff, A. Kumar, M. Lusi, T. Pham, K. A. Forrest, B. Space, W. Xu, G. J. Halder, J. Liu, M. J. Zaworotko, P. K. Thallapally, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15530
- ⁹⁰ O. Shekhah, Y. Belmabkhout, K. Adil, P. M. Bhatt, A. J. Cairns, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13595

-
- ⁹¹ S. K. Elsaïdi, M. H. Mohamed, C. M. Simon, E. Braun, T. Pham, K. A. Forrest, W. Xu, D. Banerjee, B. Space, M. J. Zaworotko, P. K. Thallapally, *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 2373
- ⁹² A. Kumar, D. G. Madden, M. Lusi, K-J. Chen, E. A. Daniels, T. Curtin, J. J. Perry IV, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.*, **2015**, 54, 14372
- ⁹³ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
- ⁹⁴ K. Sing, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2001**, 187, 3
- ⁹⁵ Y-S. Bae, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, *Langmuir*, **2010**, 26, 5475
- ⁹⁶ T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 15350
- ⁹⁷ A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148
- ⁹⁸ K. A. Forrest, T. Pham, S. K. Elsaïdi, M. H. Mohamed, P. K. Thallapally, M. J. Zaworotko, B. Space, *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, 3732
- ⁹⁹ A. Kumar, C. Hua, D. G. Madden, D. O’Nolan, K-J. Chen, L-A. J. Keane, J. J. Perry IV, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5946
- ¹⁰⁰ A. Kumar, Crystal Engineering of Hybrid Ultramicroporous Materials for Study of Direct Air Capture of Carbon Dioxide (thèse), Université de Limerick, **2018**
- ¹⁰¹ X. Ma, *Synthesis and study of redox-active molecular nanomagnets* (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ¹⁰² X. Ma, E. A. Sutura, S. De, P. Négrier, M. Rouzières, R. Clérac, P. Dechambenoit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 7841
- ¹⁰³ X. Ma, E. A. Sutura, M. Rouzières, M. Platunov, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, P. Dechambenoit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 7721
- ¹⁰⁴ X. Ma, E. A. Sutura, M. Rouzières, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, P. Dechambenoit, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4906
- ¹⁰⁵ P. Perlepe, *Magnetic and Electrically Conductive Two-Dimensional Coordination Networks Based on the Redox-Active Pyrazine Ligand* (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ¹⁰⁶ C. A. McDowell, K. F. Paulus, J. R. Rowlands, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 60
- ¹⁰⁷ F. A. Cotton, L. M. Daniels, X. Feng, D. J. Maloney, C. A. Murillo, L. A. Zúñiga, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 235, 21
- ¹⁰⁸ K. S. Pedersen, P. Perlepe, M. L. Aubrey, D. N. Woodruff, S. E. Reyes-Lillo, A. Reinholdt, L. Voigt, Z. Li, K. Borup, M. Rouzières, D. Samohvalov, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. B. Neaton, J. R. Long, R. Clérac, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1056
- ¹⁰⁹ P. Perlepe, I. Oyarzabal, A. Mailman, M. Yquel, I. Dovgaliuk, M. Platunov, M. Rouzières, P. Negrier, D. Mondieig, E. A. Sutura, M-A. Dourges, S. Bonhommeau, K. S. Pedersen, D. Chernyshov, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. Mathonière, R. Clérac, *Science*, accepté

Chapitre II :

**Vers l'obtention de phases
ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de
 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$**

Table des matières du Chapitre II

II.1 Introduction : choix des composés de départ	61
II.1.a Travaux précédents : Réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	61
II.1.b Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (M : Fe, Co, Ni)....	62
II.1.c Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn)...	65
II.1.d Conclusion des premiers essais de réduction post-synthétiques	68
II.2 Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	69
II.3 Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc	72
II.3.a Vers la réduction des deux ligands pyrazine.....	72
II.3.a.i Protocole expérimental	72
II.3.a.ii Caractérisation du produit obtenu par diffraction des rayons X.....	72
II.3.a.iii Propriétés magnétiques	73
II.3.a.iv Analyses supplémentaires du composé réduit	76
II.3.a.v Hypothèses sur la formule chimique du composé réduit.....	85
II.3.a.vi Instabilité du composé réduit.....	87
II.3.a.vii Conclusion	90
II.3.b Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur	90
II.3.b.i Protocole expérimental	90
II.3.b.ii Caractérisation par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAc.....	91
II.3.b.iii Propriétés magnétiques des composés réduits par LiAc.....	92
II.3.c Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur.....	99
II.4 Étude de l'influence du réducteur	100
II.4.a Réduction par LiNaph.....	100
II.4.b Réduction par LiAcy.....	103
II.4.b.i Protocole expérimental	103
II.4.b.ii Caractérisations par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAcy ..	104

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

II.4.b.iii Propriétés magnétiques des composés réduits par LiAcy.....	105
II.4.b.iv Analyses supplémentaires des composés réduits par LiAcy	110
II.4.b.v Reproductibilité	113
II.4.b.vi Conclusion sur la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy.....	114
II.5 Conclusion et perspectives.....	114
II.6 Annexes du Chapitre II : détails expérimentaux	117
II.6.a Protocoles de synthèse et de réduction	117
II.6.b Caractérisations physico-chimiques.....	124
II.6.c Figures supplémentaires.....	127
II.7 Références.....	131

II.1 Introduction : choix des composés de départ

II.1.a Travaux précédents : Réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Comme expliqué dans le chapitre I, ce travail fait suite aux résultats obtenus précédemment dans l'équipe M₃ du CRPP sur la réduction post-synthétique du réseau de coordination $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Le matériau initial, dans lequel le chrome se trouve sous la forme du cation Cr^{3+} , et l'un des ligands pyrazine est sous la forme radicalaire, présente un ordre ferrimagnétique en-dessous de 55 K.¹ Après réduction par un peu plus de deux équivalents d'acénaphténiure de lithium (LiAc) dans le THF (tétrahydrofurane), la température de Curie (T_c) passe à 510 K, soit la plus haute valeur reportée à ce jour pour un composé de coordination.² Le diffractogramme de rayons X obtenu au synchrotron contient plusieurs pics, qui ont permis l'obtention des paramètres de maille du composé réduit ($Pmmm$, $a = 6.9239(9)$, $b = 6.9524(2)$ et $c = 8.478(2)$ Å). Il est important de noter que les paramètres de mailles a et b sont très proches de ceux du précurseur $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ($Immm$, $a = 6.90351(4)$, $b = 6.97713(4)$ et $c = 10.82548(6)$ Å), suggérant la présence d'un réseau 2D Cr/pyrazine similaire dans les deux composés. D'après les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X réalisées sur le composé réduit, le chrome est passé du degré d'oxydation Cr^{3+} dans $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, à Cr^{2+} dans le composé réduit. Cette technique spectroscopique a également révélé la décoordination des chlorures, qui se traduit par un environnement carré plan autour du cation métallique. La réalisation d'analyses élémentaires et d'analyses ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif) a permis d'identifier la perte d'une partie des chlorures, ainsi que l'insertion de lithium et de THF dans le composé réduit. La formule obtenue correspond à $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{0.7}\cdot\text{THF}$.

La même réduction effectuée sur le solide $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2(\text{OSO}_2\text{CH}_3)_2$ mène également à l'obtention d'un solide magnétiquement ordonné au-delà de 400 K. Ce dernier, composé de Cr^{2+} et de deux ligands pyrazine radicalaires, est faiblement cristallin. Néanmoins, le diffractogramme de rayons X effectué sur ce solide réduit montre la présence du sel $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CH}_3)$, formé par la perte du ligand axial méthanesulfonate lors de la réduction.² Par analogie, la perte d'une partie des ligands chlorure lors de la réduction du composé $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, peut se traduire par la formation du sel LiCl , soluble dans le THF. Le lavage du solide réduit par du THF permet donc d'éviter toute trace de ce sel dans le composé obtenu.

La réalisation de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{0.7}\cdot\text{THF}$ à différentes températures a mis en évidence un changement de phase irréversible autour de 380 K. Des analyses thermogravimétriques couplées à de la

spectroscopie de masse ont montré que celui-ci correspond à la perte partielle de THF. De nouvelles analyses effectuées sur cette nouvelle phase (analyses élémentaire, spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'absorption des rayons X...) ont montré qu'il s'agissait d'un composé similaire, dont la formule chimique est identique à l'exception de la quantité de THF qui passe de 1 à 0.25. Un modèle structural résolu dans le groupe d'espace $P4/mmm$ ($a = b = 6.9893(1)$ et $c = 7.195(3)$ Å) a pu être obtenu pour cette phase. Celui-ci est formé de plan $\text{Cr}^{2+}/\text{pyrazine}$, entre lesquels la densité électronique présente a été attribuée aux ions Cl^- et Li^+ , et au solvant THF.

Les résultats extraordinaires obtenus sur ce solide ont ouverts de nouvelles possibilités pour l'obtention de polymères de coordination magnétiques au-delà de la température de l'azote liquide, voir au-delà de la température ambiante. Afin d'étudier celles-ci, la réduction post-synthétique effectuée sur le réseau 2D $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ a été étendue dans cette thèse à certains composés analogues à base d'autres cations métalliques 3d et du ligand pyrazine. Tous contiennent la forme neutre diamagnétique de la pyrazine, ce qui a pour conséquence un comportement paramagnétique pour ces matériaux, ou bien un ordre magnétique à très basse température. Par exemple la famille de composés 2D $\text{Ni}(\text{pyz})_2\text{X}_2$ ($\text{X} : \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$) présente des propriétés magnétiques allant du paramagnétisme à une phase antiferromagnétique dont la température de Néel (T_N) est de 2.5 K.³ La réduction post-synthétique de tels composés pourrait permettre l'obtention de phases magnétiques à hautes températures (> 77 K).

II.1.b Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} : \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} : \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sont tous les trois reportés dans la littérature et possèdent une structure similaire à celle de $\text{Cr}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Dans les réseaux $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, les cations métalliques sont disposés selon une maille carrée dans le plan ab , et reliés entre eux par le ligand pontant pyrazine (Figure II. 1.a). Pour compléter la sphère de coordination octaédrique du cation, deux ligands chlorures se trouvent en position axiale. Les couches du composé bidimensionnel ainsi formé s'empilent le long de l'axe c , avec un décalage de $1/2$ selon a et $1/2$ selon b entre deux couches successives. (Figure II. 1.b). Dans le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, les cations métalliques sont également disposés selon une maille carrée mais dans le plan ac , et les couches 2D sont empilées selon l'axe b (Chap. III).⁴

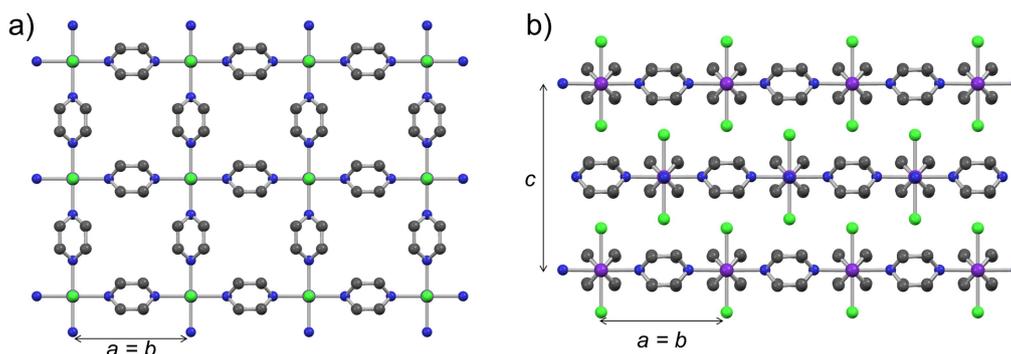


Figure II. 1 : Structure cristallographique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. a) Vue d'une couche selon l'axe c . b) Vue de l'empilement de plusieurs couches selon l'axe a . Les atomes de carbone des pyrazines sont désordonnés sur deux positions. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Co en violet, C en gris foncé, N en bleu, Cl en vert clair. (Structure issue de [18]).

Ces solides sont habituellement synthétisés en solution (eau, éthanol ou méthanol) à partir de sels de chlorure ($\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et de pyrazine.^{5, 6, 7} Néanmoins, lors de cette thèse, ceux-ci ont été synthétisés en conditions solvothermales, où la pyrazine (liquide à 52 °C) joue le rôle de solvant, afin d'éviter la présence d'eau dans ces composés. En effet, lors de la réduction post-synthétique, l'eau pourrait réagir avec le réducteur, ce qui diminuerait la stoechiométrie réellement utilisée pour la réduction du polymère de coordination. Elle pourrait également réagir avec les radicaux potentiellement créés lors de la réduction. Pour cette raison, du sel de chlorure anhydre ($\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$) et de la pyrazine en large excès (≈ 15 moles de pyrazine pour 1 mole de $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$) sont placés dans un autoclave à l'intérieur d'une boîte à gants fonctionnant sous atmosphère anhydre et inerte (N_2). L'autoclave est ensuite fermé et placé dans une étuve à l'extérieur de la boîte à gants pendant environ 15 heures à 100 °C. La filtration du solide $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ obtenu sous forme de poudre se fait ensuite à nouveau dans la boîte à gants. Un diffractogramme de rayons X est ensuite mesuré et comparé aux données cristallographiques reportée dans la littérature afin de confirmer l'obtention de la phase désirée (diffractogrammes disponibles en annexes du chapitre).

Pour effectuer la réduction des solides obtenus, l'acénaphthéniure de lithium (LiAc) sera utilisé. Ce dernier est généré par réaction d'une solution d'acénaphtène dans le THF avec un large excès de lithium (10 équivalents). La forme radicalaire de la molécule organique $\text{Ac}^{\cdot-}$ est un réducteur puissant avec un potentiel redox du couple $\text{Ac}/\text{Ac}^{\cdot-}$ d'environ -3.22 V vs Fc^+/Fc dans le THF (Fc : ferrocène) (Figure II. 2).⁸

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

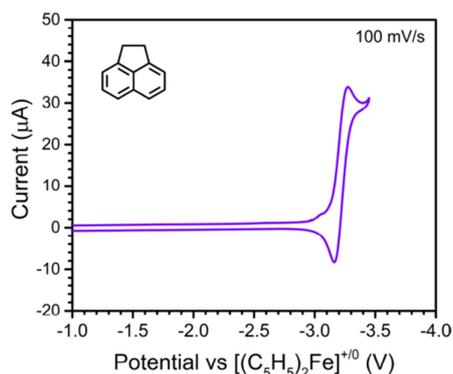


Figure II. 2: Voltamétrie cyclique de l'acénaphthène dans une solution de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ à 0.1 mol L^{-1} dans du THF. (Liu *et al.* [8], reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

Les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (M : Fe, Co, Ni) ont été placés en suspension dans du tétrahydrofurane (THF), sous agitation magnétique en présence de 2.1 équivalents de LiAc, afin de réduire les deux ligands pyrazine. Après quelques jours, les solides obtenus ont été filtrés, lavés au THF afin de retirer le sel LiCl éventuellement formé lors de la réduction, et caractérisés par diffraction des rayons X. Dans le cas du composé au nickel, la présence de particules métalliques a pu être mise en évidence par l'apparition d'un pic de diffraction à 44.5° , suggérant la réduction des cations Ni^{2+} en métal Ni^0 , et la décomposition du polymère de coordination. L'obtention d'un pic de diffraction très large au lieu de pics bien définis suggère que le nickel pourrait se trouver sous forme de nanoparticules. Un diffractogramme reporté dans la littérature pour des nanoparticules de nickel de 4 nm de diamètre est très semblable à celui obtenu lors de la réduction (Figure II. 3).

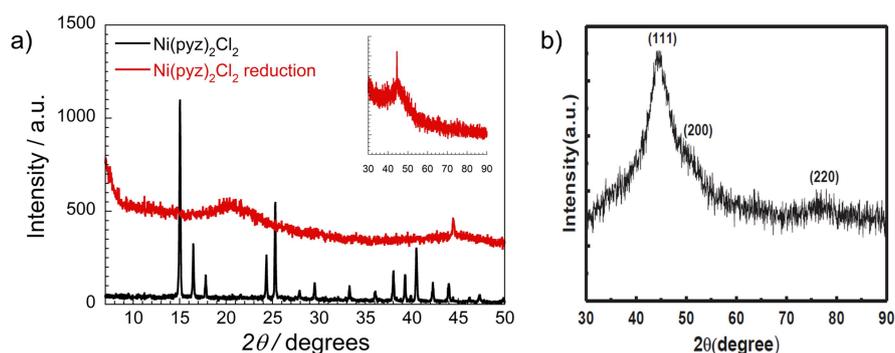


Figure II. 3 : a) Diagramme de diffraction des rayons X du produit de la réduction de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$) b) comparé au diffractogramme de nanoparticules de Ni de 4 nm reportés dans la littérature. L'encart de la figure a) représente le diagramme du composé $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit, présenté sur la même gamme angulaire que le diagramme en b). (Singh *et al.* [9], reproduit avec la permission de American Institute of Physics).

En revanche, les tentatives de réduction réalisées sur $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ mènent à des solides de couleur sombre dont les expériences de diffraction des rayons X révèlent une phase majoritaire amorphe. Dans le cas du cobalt, les pics de diffraction du

précurseur 2D sont visibles, ce qui indique qu'une partie du composé de départ n'a pas réagi, et coexiste avec la phase amorphe. Les pics principaux du cobalt et du fer métalliques se situent respectivement vers 41.5 , 45 et 48° (Co- α hexagonal compact, Figure II. S- 9),¹⁰ et 44.6° (Fe- α , cubique centré, Figure II. S- 10).¹¹ Aucun pic n'est observé dans cette région dans le cas du fer. Dans le cas du cobalt, aucun pic intense n'est présent entre 40 et 50° , hormis ceux provenant du précurseur. Néanmoins, une bosse de faible intensité est située proche de 45° . Celle-ci est quasiment au niveau du bruit de fond, mais elle pourrait correspondre au pic attendu dans cette zone dans le cas du cobalt métallique (Figure II. 4).

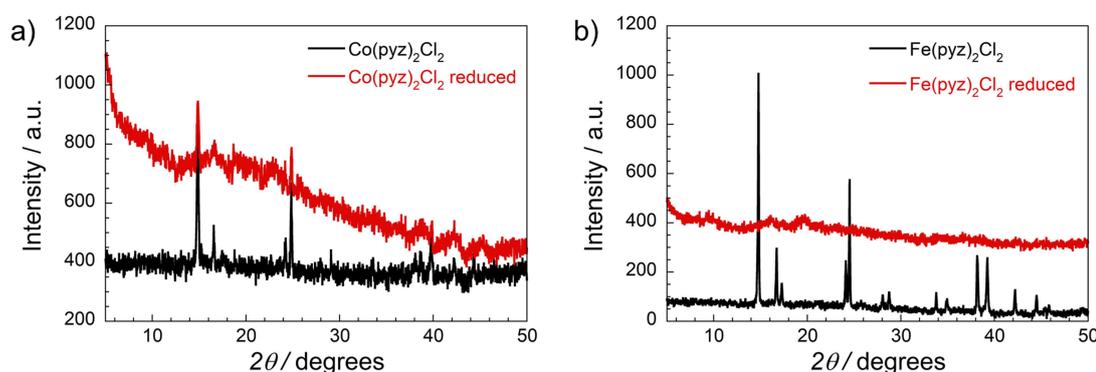


Figure II. 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits de la réduction de a) $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et b) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$)

II.1.c Essais de réduction post-synthétique sur les solides $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn)

Afin de tester la réduction sur d'autres solides similaires, des synthèses solvothermales ont également été effectuées comme décrit précédemment, à partir des sels de chlorure $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ avec $M = \text{Mn}, \text{Cu}$ et Zn en présence d'un large excès de pyrazine. Néanmoins, la réalisation de diagrammes de diffraction des rayons X a révélé une phase différente de formule $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn), connue dans la littérature (diffractogrammes disponibles en annexes du chapitre).^{12, 13, 14} Dans ces matériaux, les cations métalliques sont répartis dans un plan selon une maille rectangulaire. Ceux-ci sont reliés entre eux par le ligand pontant pyrazine selon une direction, et grâce à des ponts chlorures dans la seconde direction (Figure II. 5). Les plans formés ainsi s'empilent selon le troisième axe cristallographique, de sorte que les chlorures pointent entre les ligands pyrazine des couches inférieures et supérieures.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

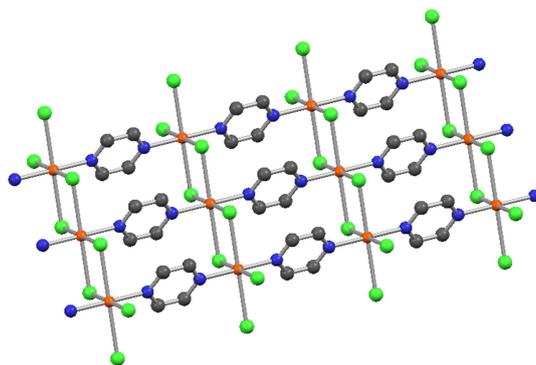


Figure II. 5 : Représentation d'un plan d'un matériau 2D $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ issu de la structure cristallographique du précurseur $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Cl en vert clair. (Structure issue de [15]).

Même si les phases obtenues ne sont pas identiques à celle de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la présence du ligand redox actif pyrazine peut permettre la réduction de ces composés à base de manganèse, cuivre et zinc. Les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn), en suspension dans du THF, ont donc été placés sous agitation magnétique en présence de 1.5 équivalents de LiAc dans le but de réduire la pyrazine présente dans ces phases. Après trois jours, les solides obtenus ont été filtrés, lavés au THF pour solubiliser le sel LiCl qui pourrait s'être formé, puis caractérisés par diffraction des rayons X. Dans le cas du cuivre, la couleur du composé obtenu suggérait fortement la présence de cuivre métallique, ce qui a été confirmé par la présence d'un pic de diffraction intense à 43.4° sur le diagramme de diffraction des rayons X effectué. La même analyse réalisée sur le composé à base de zinc, confirme la présence de particules métalliques, suggérant la réduction des cations Zn^{2+} en métal Zn^0 , et donc la décomposition des polymères de coordination (Figure II. 6). Des images de microscopie électronique à balayage ont été collectées pour ces deux composés dans le but de visualiser des cristaux, ou des nanoparticules de ces phases métalliques. Les images montrent des échantillons assez hétérogènes suggérant la présence de plusieurs phases, mais la présence de particules métalliques n'a pas pu être confirmée par cette technique (Figure II. S- 11).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

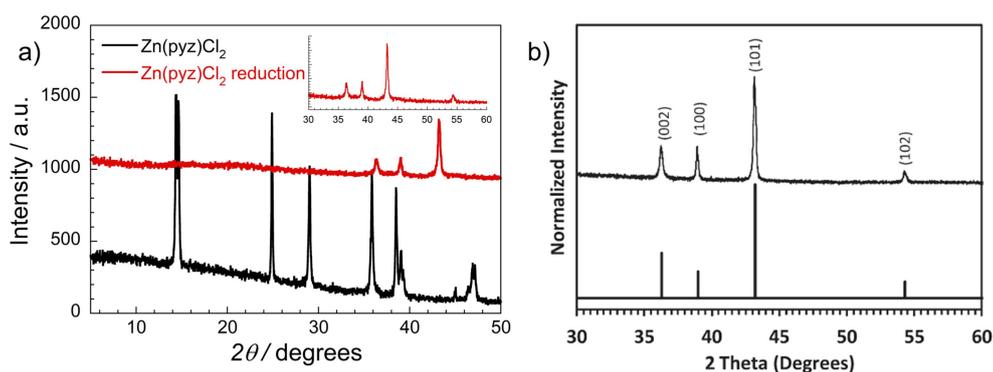


Figure II. 6 : a) Diagramme de diffraction des rayons X du produit de la réduction de $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 1.5 équivalents de LiAc ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$) b) comparé au diffractogramme de nanoparticule de Zn. L'encart de la figure a) représente le diagramme du composé $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit, présenté sur la même gamme angulaire que le diagramme en b). (Mai *et al.* [16], reproduit avec la permission de Royal Society of Chemistry).

Dans le cas du manganèse, l'obtention d'un diffractogramme identique au composé initial laisse présumer de l'absence de réaction entre le composé 2D et le réducteur (Figure II. 7). En effet, des modifications structurales sont attendues dans le cas où la pyrazine serait réduite. D'une part, la création d'un radical sur le ligand organique peut modifier légèrement les longueurs de liaisons dans les plans cations M^{2+} /pyrazine. Dans le cas du composé 2D $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, les paramètres de maille a et b passe de 6.90 \AA et 6.98 \AA dans le composé initial, à 6.92 \AA et 6.95 \AA dans le composé réduit. D'autre part, l'introduction de charges négatives (ligand radicalaire) doit être compensée. Dans le cas de la réduction du composé $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la compensation de la charge se fait par l'insertion de cations Li^+ au sein du matériau, ce qui induit une modification de la distance entre deux plans successifs, passant de 10.82 \AA dans le composé initial à 8.48 \AA dans le composé réduit.² De telles différences structurales entre le précurseur et le composé réduit devraient donc se traduire au minimum par le décalage de certains pics de diffraction.

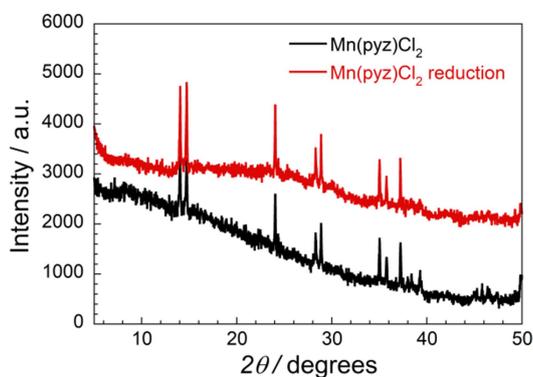


Figure II. 7 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit de la réduction de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 1.5 équivalents de LiAc ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

II.1.d Conclusion des premiers essais de réduction post-synthétiques

Parmi les six solides réduits par le réducteur LiAc au début de cette thèse, ceux à base de cobalt et de fer semblent les plus prometteurs. En effet, alors que le solide à base de manganèse ne semble pas avoir réagi avec le réducteur utilisé, ceux à base de nickel, cuivre et zinc mènent avec certitude à l'obtention de particules métalliques observées par diffraction des rayons X. Dans le cas du fer, la poudre sombre obtenue est amorphe, sans aucun pic de diffraction correspondant au précurseur ou à des particules métalliques. Dans le cas du cobalt, le composé gris foncé obtenu semble contenir un peu de précurseur au vu du diffractogramme. Cependant une phase amorphe semble majoritaire, et pourrait correspondre à la réduction de la pyrazine au sein du composé de coordination.

Afin de tenter de comprendre la réduction des cations métalliques dans certains de ces composés, les potentiels redox des couples M^{2+}/M peuvent être comparés entre eux. Ceux-ci sont rassemblés dans le Tableau II. 1 pour les ions présents dans les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et dans le Tableau II. 2 pour ceux présents dans les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$. Il est important de préciser que ces valeurs correspondent à des potentiels standards issus de la littérature, et non au potentiel réel du centre métallique au sein de ces réseaux de coordination.

Tableau II. 1 : Potentiels redox standards des couples M^{2+}/M , issus de [17]. ESH : Électrode Standard à Hydrogène.

Couple redox M^{2+}/M	Potentiel standard (V / ESH)	Résultat de la réduction
Ni^{2+}/Ni	-0.25	Présence de Ni^0 avérée
Co^{2+}/Co	-0.28	Présence de Co^0 possible
Fe^{2+}/Fe	-0.44	Pas de traces de Fe^0

Dans le cas des composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (M : Ni, Co, Fe), les potentiels standards sont compatibles avec les résultats expérimentaux. Le composé à base de nickel est le seul dont le diffractogramme montre la présence de métal sans ambiguïté, or le couple Ni^{2+}/Ni possède le plus haut potentiel standard, ce qui en fait l'ion le plus facile à réduire. Même si le potentiel standard du couple Co^{2+}/Co est très proche de celui du couple Ni^{2+}/Ni , la présence de cobalt métallique dans le solide réduit ne peut pas être affirmée. Il est également cohérent que le composé réduit au fer ne semble pas contenir de fer métallique, puisque le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe est le plus bas. Le cation Fe^{2+} est donc le plus difficile à réduire.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Tableau II. 2 : Potentiels redox standards des couples M^{2+}/M , issus de [17]. ESH : Électrode Standard à Hydrogène.

Couple redox M^{2+}/M	Potentiel standard (V / ESH)	Résultat de la réduction
Cu^{2+}/Cu	+0.34	Présence de Cu^0 avérée
Zn^{2+}/Zn	-0.76	Présence de Zn^0 avérée
Mn^{2+}/Mn	-1.185	Absence de réaction

Dans le cas des composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Cu, Zn, Mn), la présence de particules métalliques est avérée dans le cas du cuivre et du zinc, tandis que le composé à base de manganèse ne semble pas avoir réagi avec le réducteur. Lorsque l'on compare les potentiels standards, ces résultats sont également cohérents puisque le cuivre et le zinc possèdent des potentiels standards plus hauts, leurs cations sont donc plus faciles à réduire. De plus le potentiel standard du couple Mn^{2+}/Mn est beaucoup plus bas que celui des autres couples. Ceci pourrait expliquer pourquoi le composé à base de manganèse ne semble pas avoir réagi (ou peu) avec le réducteur.

Au vu de ces premiers résultats, les composés à base de cobalt et de fer ont été sélectionnés pour la poursuite de cette thèse. Dans ce chapitre, la réduction post-synthétique du solide $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ sera développée, et les matériaux obtenus seront caractérisés structuralement et magnétiquement. Le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ fera l'objet du chapitre III.

II.2 Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Ce réseau de coordination a été reporté pour la première fois en 1962.⁶ Synthétisé à partir de chlorure de cobalt et de pyrazine en solution aqueuse, ce solide rose est insoluble dans la grande majorité des solvants excepté l'eau. Dans cette thèse, une nouvelle méthode de synthèse en conditions solvothermales a été utilisée. Un mélange de chlorure de cobalt anhydre et d'un très large excès de pyrazine (16 équivalents pour 1 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$) est placé dans un autoclave à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère inerte (N_2) et dépourvue d'humidité. Le mélange est chauffé dans une étuve à 100 °C pendant une nuit (12-15 heures). À cette température, la pyrazine est liquide et sert de solvant. Le composé obtenu sous forme de poudre est ensuite filtré, et l'excès de pyrazine est lavé avec du THF anhydre à l'intérieur de la boîte à gants afin d'obtenir du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ parfaitement sec.

Le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ cristallise dans le groupe d'espace quadratique $I\bar{4}$ dans lequel les atomes de cobalt sont disposés selon une maille carrée dans le plan ab , et reliés entre eux par le ligand pontant pyrazine. La distance entre deux cations métalliques séparés par le

ligand pyrazine est égale au paramètre de maille $a = b = 7.1489(6)$ Å (296 K). Pour compléter la sphère de coordination octaédrique du cation, deux ligands chlorure se trouvent en position axiale (Figure II. 1. a). Les couches du composé bidimensionnel ainsi formé s'empilent le long de l'axe c , de manière à ce que les chlorures pointent dans le vide laissé entre les ligands pyrazine des couches inférieures et supérieures (Figure II. 1. b). La distance séparant deux plans successifs correspond à la moitié du paramètre de maille $c = 10.665(1)$ Å, soit 5.33 Å.¹⁸

Les propriétés magnétiques du composé synthétisé ont été mesurées et comparées aux observations décrites dans la littérature (Figure II. 8). La valeur du produit χT à haute température est de $3.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, valeur comparable à celle reportée.¹⁸ Celle-ci est en accord avec la constante de Curie attendue pour un spin $S = 3/2$ avec $g = 2.61$, reflétant un comportement paramagnétique à température ambiante. En-dessous de 150 K, le produit χT commence à diminuer de façon importante, traduisant une déviation par rapport à la loi de Curie. Cette diminution peut être liée à un couplage spin orbite issu de l'interaction entre le moment cinétique de spin S de l'électron et le moment cinétique orbital L de celui-ci, et/ou à des interactions antiferromagnétiques. En effet, l'influence du couplage spin-orbite est observée dans de nombreux systèmes contenant des $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ en environnement octaédrique.^{18, 19} Dans le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la présence de couplages antiferromagnétiques est possible, mais étant donné la distance entre les ions $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ et la faible efficacité de la pyrazine neutre à transmettre des interactions magnétiques, ces couplages sont faibles. La courbe de susceptibilité magnétique χ vs T ne présente pas de maximum. Cette allure est en accord avec un comportement paramagnétique sur la gamme de températures étudiée.

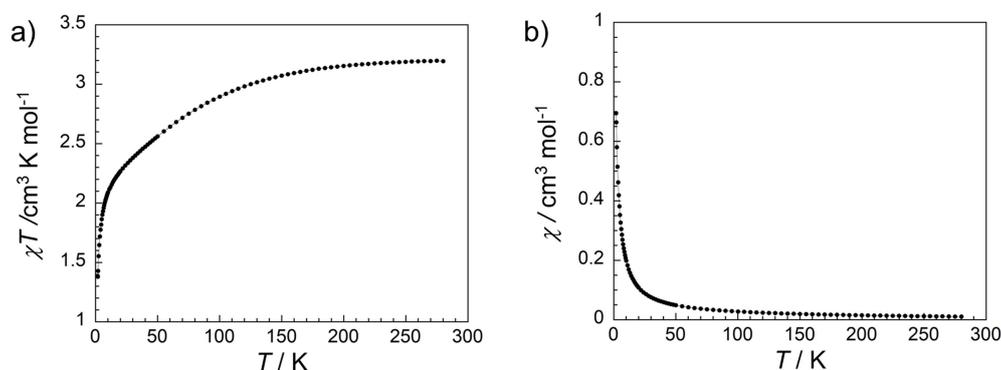


Figure II. 8 : Propriétés magnétiques de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ à 1000 Oe. a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

Les courbes d'aimantation mesurées entre 1.85 et 8 K ne suivent pas une loi de Brillouin, et l'aimantation à saturation est égale à $2.6 \mu_{\text{B}}$ à 1.85 K, assez loin de la valeur

attendue pour un spin $S = 3/2$ ($3 \mu_{\text{B}}$, avec $g = 2$). De plus, la non superposition des courbes M vs HT^{-1} laisse supposer un couplage spin-orbite important lié à la présence d'ions $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ (Figure II. 9). L'obtention d'une courbe d'aimantation droite à 100 K montre l'absence d'impureté ferromagnétique au sein du composé (Figure II. S- 12. b).

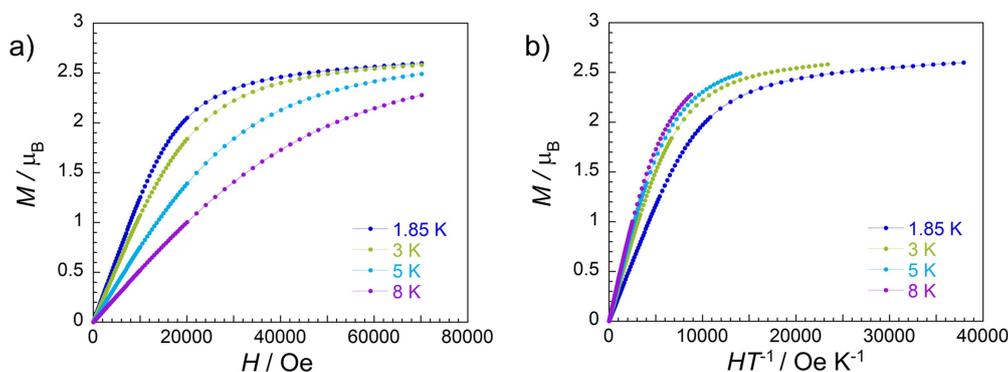


Figure II. 9 : a) Courbes d'aimantation M vs H du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ mesurées à entre 7 et 47 Oe par seconde. b) M vs HT^{-1} .

Les courbes de susceptibilité ac ont aussi été mesurées et confirment l'absence d'ordre ferro- ou ferrimagnétique dans le matériau, aucun maximum n'étant observé pour les composantes χ' et χ'' (Figure II. 10). On notera également que la composante χ'' est négligeable ($3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, à 15 K), en accord avec un comportement paramagnétique.

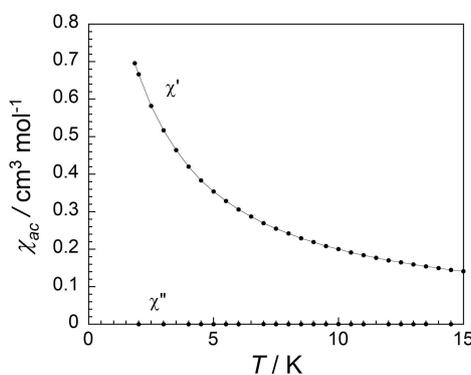


Figure II. 10 : Courbes de susceptibilité magnétique ac de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, mesurées à 100 Hz en champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Afin d'obtenir une phase magnétiquement ordonnée à haute température à partir de ce matériau, la stratégie est d'utiliser $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ comme précurseur et de réduire les ligands pyrazine de façon post-synthétique. Il a été montré dans le chapitre I que la création de ligands radicalaires par réduction d'un polymère de coordination peut mener à de tels résultats, et parfois à des T_c supérieures à 77 K. En effet, la formation d'un nouveau porteur de spin induit des distances plus courtes entre les centres paramagnétiques, et des interactions magnétiques plus fortes. Dans un premier temps, le réducteur utilisé sera l'acénaphténiure de

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

lithium (LiAc), déjà employé pour la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, ainsi que lors des tests préliminaires présentés au début de ce chapitre.

II.3 Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc

II.3.a Vers la réduction des deux ligands pyrazine

II.3.a.i Protocole expérimental

Le protocole décrit ici est adapté de celui utilisé par Darago *et al.* dans une publication de 2015.²⁰

Dans un premier temps, un peu plus de deux équivalents de réducteur ont été utilisés dans le but de permettre la réduction des deux ligands pyrazine. Sous atmosphère inerte, 2.1 équivalents d'acénaphène sont mis en solution dans du THF, puis laissés sous agitation magnétique pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La solution vert foncé ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique pendant trois jours. Le solide gris foncé obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueilli. Par analogie avec la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, il est possible que le sel LiCl soit un sous-produit de la réduction post-synthétique du solide $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.² Celui-ci étant très soluble dans le THF, le lavage avec ce solvant permet d'éliminer toute trace de LiCl dans le solide recueilli.

II.3.a.ii Caractérisation du produit obtenu par diffraction des rayons X

Le solide obtenu se trouve être très sensible à l'air. En effet, après quelques secondes d'exposition celui-ci commence à fumer et passe d'un gris très foncé à un gris-brun plus clair. Ainsi, chacune des caractérisations effectuées sur ce solide doit être réalisée avec un maximum de précautions afin de limiter l'exposition du matériau à l'air avant et pendant la mesure, ce qui limite la quantité d'analyses possibles.

Dans un premier temps, la diffraction des rayons X sur la poudre obtenue a été réalisée. Pour cela, la mesure se fait dans un capillaire scellé, préparé à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère de diazote. Le diffractogramme obtenu, déjà présenté précédemment (Figure II. 4. a), révèle une nature majoritairement amorphe ou faiblement cristalline. Néanmoins, des pics de diffraction sont présents et identifiés comme étant ceux du matériau initial. Si la phase amorphe correspond bien au polymère de coordination réduit, la présence de ces pics caractéristiques du précurseur montre que la réduction n'est pas totale. Le produit

obtenu est donc un mélange entre une phase amorphe et une proportion du précurseur qui n'a pas réagi. Une bosse peu intense présente vers 45° pourrait correspondre à du cobalt métallique, mais il semble difficile de l'affirmer à ce stade (Figure II. S- 9).

En raison de son caractère amorphe, la nature du produit obtenu ainsi que sa composition sont difficiles à obtenir. Avant d'effectuer plus d'analyses sur celui-ci, qui nécessiteraient des précautions particulières en raison de son extrême sensibilité à l'air, des mesures magnétiques ont d'abord été réalisées. Dans le cas où les propriétés magnétiques du composé ne seraient pas intéressantes, réaliser des analyses parfois coûteuses, dans des conditions délicates (sans contact avec l'air) ne serait pas nécessaire.

II.3.a.iii Propriétés magnétiques

En raison de l'absence de formule chimique pour le produit issu de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, le choix a été fait d'utiliser la masse molaire du précurseur (290 g/mol) pour le traitement et la comparaison des données magnétiques.

Alors que le produit χT (à 1000 Oe) du matériau initial $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ est de $3.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K, celui du matériau réduit par 2.1 LiAc atteint plus de $70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à température ambiante (Figure II. 11.a). Cette forte augmentation est le signe de la présence d'une espèce fortement magnétique. La présence d'un maximum sur le tracé de χT vs T , et d'une augmentation soudaine de la susceptibilité magnétique aux environ de 180 K semble indiquer le passage vers une phase magnétiquement ordonnée en dessous de cette température (Figure II. 11.b).

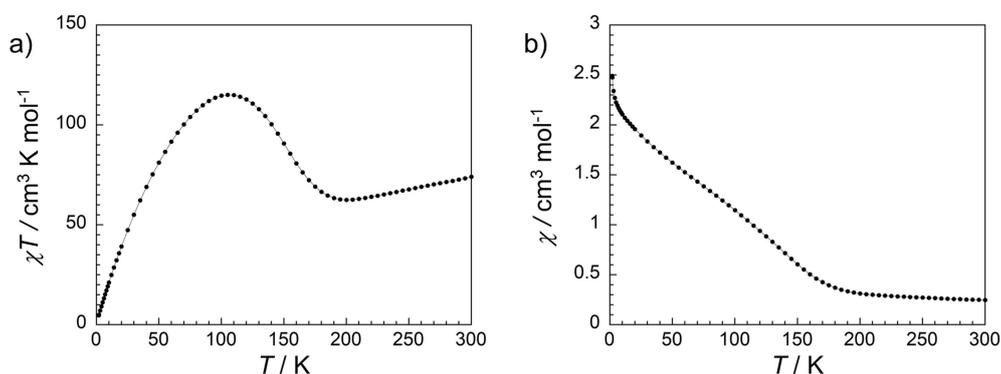


Figure II. 11 : Propriétés magnétiques à 1000 Oe du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 équivalents de LiAc. a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

La mesure des courbes d'aimantation permet de mettre en évidence la présence d'une hystérèse magnétique à 1.85 K, avec un champ coercitif $H_{\text{coer}} = 1070$ Oe, preuve supplémentaire de la présence d'une phase magnétiquement ordonnée dans le composé réduit

(Figure II. 12.a). Alors qu'une droite est attendue dans le cas d'une phase paramagnétique, une courbe en forme de S est obtenue à 250 K (Figure II. 12 .b). Celle-ci peut être due à la présence d'une phase superparamagnétique (voir Chap I. 1.f), ou bien à une seconde phase ferro- ou ferrimagnétique dont la T_c serait proche de 250 K.

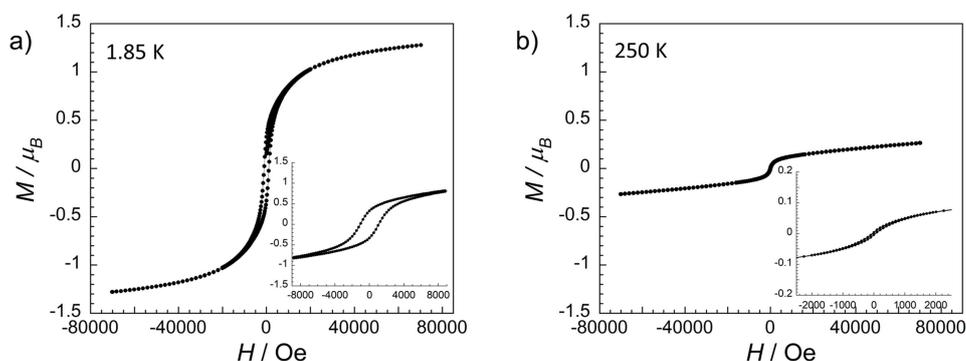


Figure II. 12 : Courbes d'aimantation M vs H du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde a) à 1.85 K, b) à 250 K.

Nous avons vu dans le chapitre I que le superparamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans le cas de particules monodomaines ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de taille nanométrique. Nous avons aussi vu au début de ce chapitre que la réduction post-synthétique de certains polymères de coordination mène à l'obtention de particules métalliques. Dans le cas du cobalt, le diffractogramme de rayons X ne permettait pas de distinguer la présence d'une telle phase avec certitude, mais la présence d'une bosse peu intense vers 45° pourrait correspondre à des pics de diffraction attendus dans une phase de cobalt métallique (Figure II. S- 9). Des diffractogrammes de nanoparticules de cobalt reportés dans la littérature montrent parfois un tel comportement. Au lieu de pics de diffraction bien définis, la taille nanométrique des particules peut produire un signal en forme de bosse (Figure II. 13.a), ou un ensemble de pics larges (Figure II. 13.b), centré autour de 45° . La taille des particules (nanométrique) mais aussi la présence de cette phase en quantité trop faible, peuvent expliquer que la présence de cobalt métallique soit difficile à identifier par diffraction des rayons X.

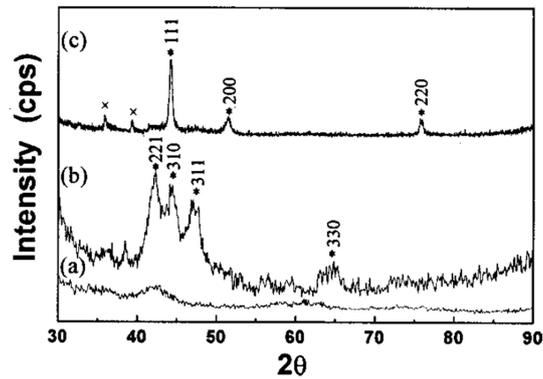


Figure II. 13 : Diagramme de diffraction des rayons X de nanoparticules de cobalt ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). a) particules de 3 nm. b) particules de 7 nm. c) particules de 7 nm après recuit de 3 heures à 500 °C sous un mélange Ar/H_2 (95 : 5). Les deux pics identifiés par des croix \times dans le diagramme c en dessous de 40° correspondent à la phase CoO . (Yang et al. [21] reproduit avec la permission de American Institute of Physics).

Le cobalt est un matériau ferromagnétique avec une température de Curie d'environ 1400 K. Dans la littérature, une étude fait état d'un comportement superparamagnétique avec une température de blocage bien en dessous de la température ambiante (environ 92 K) pour des nanoparticules de cobalt de 7 nm.²¹ Ainsi, en cas de présence de nanoparticules de cobalt, un comportement superparamagnétique est attendu à température ambiante. La présence de nanoparticules de cobalt dans l'échantillon semble l'hypothèse la plus probable pour expliquer la courbe d'aimantation en forme de S à 250 K. Pour tenter de vérifier cela, la technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée. Les images réalisées au CRPP montrent un matériau hétérogène confirmant ainsi l'existence de plusieurs phases. Néanmoins celles-ci ne permettent pas de confirmer avec certitude la présence de nanoparticules dans l'échantillon (Figure II. S- 13).

Afin de confirmer la présence d'une phase magnétiquement ordonnée, et de déterminer sa température critique, des mesures de susceptibilité ac ont été réalisées (Figure II. 14). La croissance abrupte observée sur les deux composantes χ' et χ'' aux environs de 200 K, confirme la présence d'un ordre ferro- ou ferrimagnétique en-dessous de cette température ($T_c \approx 200 \text{ K}$). Il est important de noter ici que la valeur de χ'' à température ambiante est d'environ $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ alors qu'elle devrait être nulle dans le cas d'une phase paramagnétique ($3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$). L'origine de ceci peut être la même que celle de la courbe d'aimantation en S, à savoir la présence de nanoparticules de cobalt superparamagnétiques dans l'échantillon. La courbe χ'' vs T laisse également apparaître des maximums de plus faibles intensités à basse température (vers 10 K), pouvant signifier la présence de phases magnétiquement ordonnées minoritaires. L'un de ces pics pourrait également correspondre au blocage de nanoparticules métalliques.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

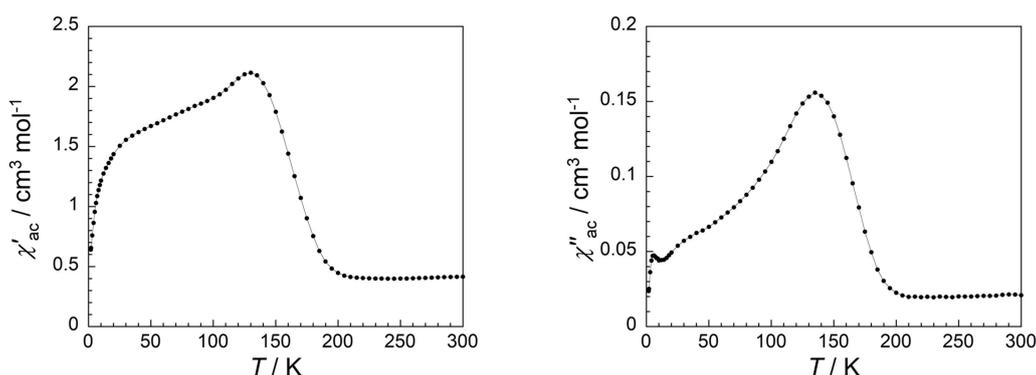


Figure II. 14 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc. Mesurées à 100 Hz sous champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

Malgré la formation possible de nanoparticules de cobalt pendant la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, celles-ci seront considérées comme une espèce minoritaire dans la suite. Les propriétés magnétiques observées sont donc attribuées à une phase majoritaire magnétiquement ordonnée autour de 200 K.

Afin de vérifier la nature de celle-ci, notamment en s'assurant qu'il s'agit d'un polymère de coordination contenant de la pyrazine réduite, des analyses supplémentaires ont été effectuées. De nombreux facteurs ont néanmoins rendu cette tâche difficile. D'abord le composé réduit est amorphe, mais il est aussi très sensible à l'air. Quelques analyses ont néanmoins pu être effectuées : de la spectroscopie Raman, des analyses ICP et de la spectroscopie d'absorption des rayons X. Dans l'exploitation des données issues de ces caractérisations, l'impact des autres phases (précurseur et phase superparamagnétique) est négligé. En effet, la faible intensité des pics de diffraction du précurseur comparée à la bosse due à la phase amorphe, permet de supposer que la phase magnétiquement ordonnée à 200 K est la phase majoritaire.

II.3.a.iv Analyses supplémentaires du composé réduit

II.3.a.iv.1 Spectroscopie Raman

Des tentatives ont été faites pour mesurer un spectre infrarouge du composé réduit, néanmoins celui-ci est trop sensible à l'air pour permettre de le caractériser sans qu'il ne se décompose. La spectroscopie Raman a été possible puisqu'elle permet de mesurer un échantillon placé à l'intérieur d'un capillaire scellé. Ainsi, le composé a pu être caractérisé par cette technique sans être exposé à l'air. Les spectres du précurseur $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et du composé réduit ont été mesurés en même temps, dans les mêmes conditions expérimentales.

Ils ont été réalisés à l'Institut des Sciences Moléculaires à Bordeaux, en collaboration avec Sébastien Bonhommeau. (Figure II. 15.a).

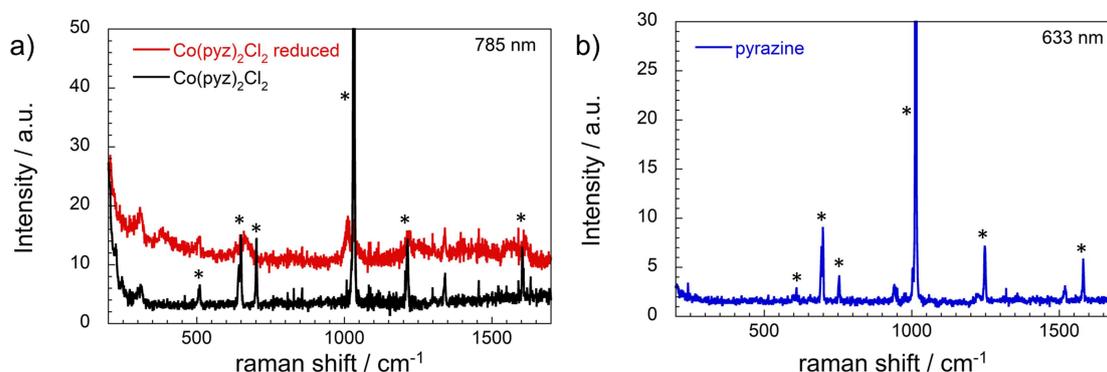


Figure II. 15 : a) Spectres Raman de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du composé réduit (rouge), obtenus à une longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et à température ambiante. b) Spectre Raman de la pyrazine obtenue à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm, et à température ambiante. Les étoiles montrent la correspondance des pics de la pyrazine neutre présents dans le spectre de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

Malgré une allure similaire, le spectre du composé réduit est beaucoup moins intense que celui du précurseur. Cela peut être expliqué par la perte de cristallinité observée dans le composé réduit. La plupart des pics observés pour le précurseur sont également présents dans le composé réduit, et peuvent être attribués au ligand pyrazine (Figure II. 15.b). Aucune autre espèce organique n'est présente (acénaphène par exemple), celle-ci aurait en effet été signalée par l'apparition de nombreux pics supplémentaires (Figure II. S- 15). Le pic à 311 cm^{-1} présent à la fois dans le précurseur et le composé réduit peut être attribué aux liaisons Co-N. En s'intéressant à la région entre 100 et 300 cm^{-1} , on remarque dans le polymère de coordination $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la présence d'un pic intense vers 132 cm^{-1} ainsi qu'un second vers 200 cm^{-1} . Ceux-ci ne proviennent pas de la pyrazine, et semblent absents dans le cas du composé réduit. Par comparaison avec d'autres matériaux similaires, ces pics pourraient être attribués aux liaisons Co-Cl (Figure II. 16).²² La disparition de ces signaux dans le composé réduit pourrait impliquer l'allongement des distances Co-Cl dans le composé réduit, comme cela a été observé lors de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.²

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

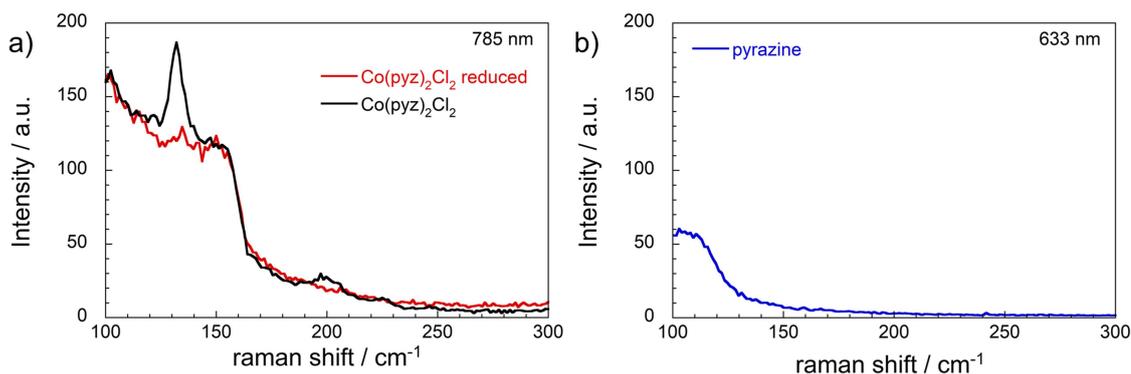


Figure II. 16 : a) Spectres Raman entre 100 et 300 cm^{-1} de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du composé réduit (rouge), obtenus à une longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et à température ambiante. b) Spectre Raman de la pyrazine obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm, et à température ambiante.

Hormis la perte d'intensité et la possible disparition des pics caractéristiques des liaisons Co-Cl, quelques différences existent entre le composé initial et l'échantillon réduit. On remarque notamment l'élargissement ou l'apparition de certains pics, ainsi que des décalages en énergie. Par exemple, les pics présents dans le composé initial à 649 et 702 cm^{-1} semblent disparaître dans le composé réduit au profit d'un pic très large autour de 668 cm^{-1} . D'autres pics sont décalés d'une dizaine de cm^{-1} comme ceux autour de 1210 et 1600 cm^{-1} . Toutes ces modifications témoignent de changements dans la structure de ce composé et pourraient être expliquées par la réduction du ligand pyrazine, comme le suggèrent les données magnétiques. En effet, des études sur des polymères de coordination ont préalablement montré que la réduction d'un ligand engendre ce type de changements dans un spectre Raman. Des décalages jusqu'à 60 cm^{-1} sont par exemple observés lors de la réduction d'un ligand dérivé de la benzoquinone, ou encore la fusion de deux pics fins en un seul pic plus large.²³

Le pic principal à 1033 cm^{-1} , caractéristique de la pyrazine, est toujours présent dans le composé réduit. Néanmoins, un second pic d'intensité similaire apparaît dans le composé réduit à 1011 cm^{-1} , soit un écart de 22 cm^{-1} . Dans le cas du composé $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, le pic caractéristique du ligand pyrazine neutre se situe vers 1031 cm^{-1} , tandis que le pic principal de la pyrazine réduite est présent à 1007 cm^{-1} dans le composé réduit, soit une différence de 24 cm^{-1} comparable à celle observée pour le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.² Cette analyse spectroscopique semble donc valider l'hypothèse de l'obtention de pyrazine radicalaire dans le composé réduit.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

II.3.a.iv.2 Analyses ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif)

L'ICP est une analyse permettant de doser les éléments présents dans un composé avec une grande précision. L'échantillon est préparé en dissolvant le composé dans de l'acide nitrique. La solution obtenue est ensuite diluée pour être mesurée. Celle-ci est nébulisée afin de créer un aérosol qui est ensuite introduit dans un plasma d'argon. Les atomes et ions dans le plasma sont ensuite photo-excités, ce qui génère l'émission de raies caractéristiques des éléments présents qui sont alors détectés.

Tous les éléments ne sont pas détectables par cette technique néanmoins celle-ci permet entre autres de doser le cobalt et le lithium, ce qui permet la détermination du rapport Li/Co dans le composé réduit. Pour rappel, lors de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc, des cations Li^+ issus du réducteur ont été détectés dans le composé réduit grâce à cette technique.²

L'analyse effectuée sur plusieurs lots de composé réduit (issus de différentes réductions) a permis de déterminer la présence de lithium dans le composé avec un rapport d'environ 0.8 Li par Co (Tableau II. 3).

Tableau II. 3 : Analyses ICP du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc.

Numéro de lot	Première mesure Rapport Li/Co	Deuxième mesure Rapport Li/Co	Troisième mesure Rapport Li/Co	Moyenne Rapport Li/Co
1	0.701	0.705	0.708	0.705
2	0.806	0.802	0.798	0.802
3	0.813	0.811	0.812	0.812
Rapport Li/Co moyen				0.77

Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une ou plusieurs pyrazines réduites, comme précédemment suggéré par les données magnétiques et la spectroscopie Raman. En effet, l'introduction d'un radical dans un matériau provoque une augmentation du nombre de charges négatives au sein de celui-ci. L'insertion de lithium sous forme de cation Li^+ pourrait ainsi permettre de compenser, au moins en partie, la charge du composé réduit, comme cela est observé lors de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

II.3.a.iv.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées sur le composé réduit à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, en

collaboration avec Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm et Mikhail Platonov. Cette technique nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, ce qui explique qu'elle soit réalisée dans des laboratoires spécifiques. Cette caractérisation peut apporter des informations précieuses sur un composé telles que le degré d'oxydation d'un cation métallique, la géométrie de sa sphère de coordination ainsi que la détermination de certaines distances interatomiques.²⁴

Pour obtenir ces informations, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser dans une gamme d'énergie précise. Celle-ci dépend de l'élément chimique sondé et correspond à l'énergie nécessaire pour exciter les électrons de cœur de cet atome. En fonction de l'élément ciblé, différents pics d'absorption intenses appelés seuils d'absorption sont observés. Ces seuils sont nommés en fonction du nombre quantique principal n de l'électron excité. Lorsque ce dernier correspond à $n = 1$ (1s), c'est le seuil K qui est observé. Il est aussi possible d'utiliser différentes gammes d'énergie afin d'exciter un électron 2s ou 2p ($n = 2$) afin d'étudier le seuil L, et ainsi de suite.

Un spectre d'absorption des rayons X peut être divisé en deux parties. Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) se situe près du seuil d'absorption. Cette région est sensible au degré d'oxydation et à la géométrie de l'ion métallique. L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) se situe après le seuil, c'est-à-dire à plus haute énergie. Le spectre EXAFS peut être utilisé pour déterminer des distances interatomiques (Figure II. 17). Les caractérisations évoquées dans ce chapitre concerneront plus particulièrement la région XANES.

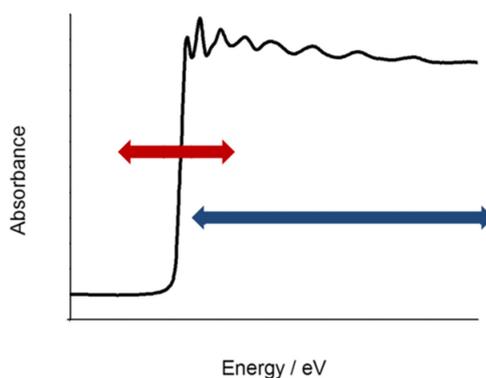


Figure II. 17 : Illustration d'un spectre d'absorption de rayons X. La flèche bleue représente la zone EXAFS et la flèche rouge la zone XANES.

Dans un premier temps, le composé obtenu après réduction ainsi que le composé initial sont mesurés à température ambiante dans le but de comparer leurs spectres (Figure II. 18). Les deux spectres sont assez semblables et présentent la même allure, signe d'une structure similaire entre les deux composés. De plus, l'énergie du seuil d'absorption est

la même dans les deux composés (≈ 7712 eV). Cela est davantage mis en avant dans le tracé des dérivées des spectres XANES et signifie que dans les deux composés le cobalt a le même degré d'oxydation, à savoir Co^{2+} .²⁵ Le spectre du composé réduit ne semble pas indiquer la présence de cobalt métallique, dont le premier pic se situe à plus basse énergie (≈ 7705 eV).²⁶

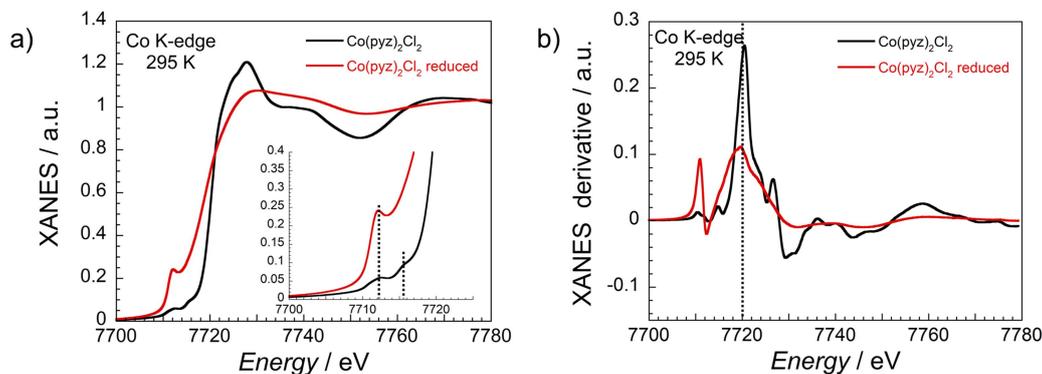


Figure II. 18 : a) Spectres XANES au seuil K du Co pour $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et pour le composé réduit obtenu (rouge) réalisés à 295 K. b) Dérivées des spectres XANES. Les spectres sont normalisés entre 7700 et 7780 eV.

L'étude de la région précédant le seuil (pré-seuil) permet d'obtenir des informations supplémentaires. Ces pics de faibles intensités sont dus aux transitions de l'orbitale 1s vers les orbitales 3d, interdites par les règles de sélection, et néanmoins observables pour tous les cations métalliques dont la couche 3d n'est pas pleine. Une des raisons avancées pour expliquer l'existence de ce pic, est le mélange entre les orbitales 3d et 4p des métaux.²⁷ Dans cette région, l'énergie similaire des pics des deux composés montre encore une fois qu'il s'agit du même degré d'oxydation pour le cobalt. Toutefois l'intensité de ces pics diffère beaucoup entre les deux composés, ce qui peut s'expliquer par une différence de géométrie dans l'environnement du métal. En effet, l'intensité de ces pics est d'autant plus importante que la géométrie s'éloigne d'un environnement centrosymétrique.²⁸ Ici la faible intensité observée pour le précurseur est en accord avec une géométrie octaédrique centrosymétrique. Elle est cependant beaucoup plus importante pour le matériau réduit, suggérant un changement notable de la géométrie de la sphère de coordination du cobalt. La modification de l'environnement autour du métal est également confirmée par les différences observées dans la zone au-delà du seuil, correspondant au début de la zone EXAFS, sensible aux distances entre le cobalt et les atomes qui l'entourent.

Alors que le matériau initial présente deux pics dans le pré-seuil, le matériau réduit n'en a qu'un seul. Cette différence peut être expliquée par un changement de configuration électronique entre le précurseur et le matériau réduit.²⁹ En effet le précurseur possède une configuration électronique $3d^7$ haut spin dans un champ octaédrique. Cette configuration

laisse des trous à la fois dans les orbitales t_{2g} et e_g , permettant ainsi deux transitions $1s - 3d$ d'énergie distinctes. Dans le cas où l'ion cobalt du matériau réduit serait dans un autre environnement, le nombre de pics avant le seuil pourraient être modifié. Par exemple, un ion $3d^7$ en environnement tétraédrique ne laisserait pas de places vacantes que dans les orbitales t_{2g} , ne permettant qu'une seule transition électronique $1s - 3d$ (Figure II. 19).

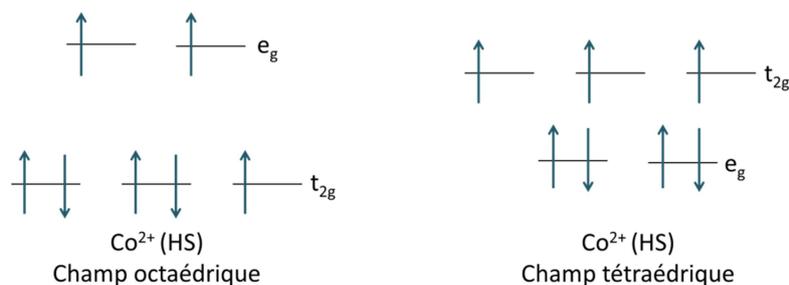


Figure II. 19 : Configurations électroniques de l'ion Co^{2+} haut spin dans un champ octaédrique et dans un champ tétraédrique.

Un changement de géométrie autour du cation métallique impliquerait ici la disparition d'un ou plusieurs chlorure(s) au sein du composé et/ou un allongement de la distance Co-Cl suffisant pour exclure le ligand Cl^- de la sphère de coordination directe du cation métallique. Ces deux hypothèses sont compatibles avec les résultats obtenus par la spectroscopie Raman. Ce phénomène pourrait être expliqué par la nécessité de compenser la charge induite par la création de ligands radicalaires anioniques. Afin de sonder cette hypothèse des spectres XANES ont été réalisés à l'énergie correspondant au seuil K du chlore. Les transitions électroniques sondées dans ce cas correspondent à un passage des électrons des orbitales $1s$ vers les orbitales $3p$ du chlore. Ces dernières étant impliquées dans les liaisons avec le métal, l'intensité des pics d'absorption au niveau du pré-seuil est proportionnelle au pourcentage des orbitales $3p$ du chlore impliqué dans les liaisons avec le cobalt.³⁰ Pour comparaison, le spectre de LiCl est également représenté (Figure II. 20). Sur les spectres expérimentaux présentés ci-dessous, l'intensité du premier pic au pré-seuil est divisé par deux entre le matériau précurseur $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et le matériau réduit, tandis qu'il n'y a pas de pré-seuil pour LiCl .

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

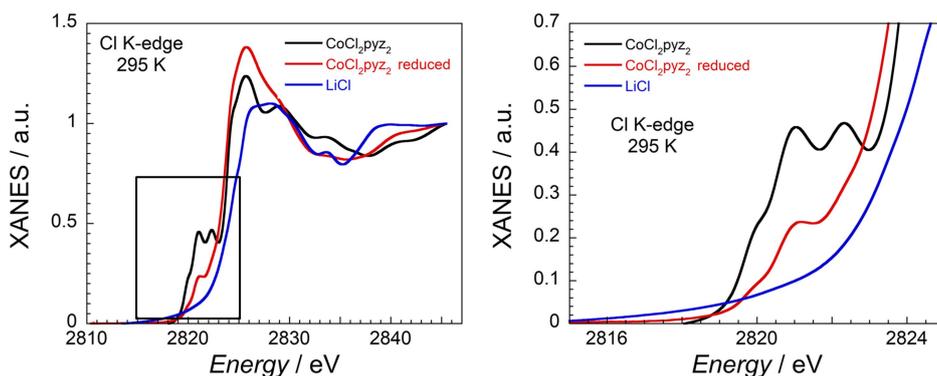


Figure II. 20 : Spectres XANES réalisés au seuil K du chlore dans le composé initial $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir), le composé réduit par 2.1 LiAc (rouge) et LiCl (bleu) réalisés à 295 K. Les spectres sont normalisés entre 2810 et 2845 eV.

Une explication possible serait la perte d'un des deux chlorures menant à une géométrie pyramidale à base carrée autour du cobalt. Il est également envisageable que les chlorures soient toujours présents dans le composé réduit mais situés à une distance plus importante du cobalt. Dans ce cas, la sphère de coordination du cobalt pourrait être un tétraèdre ou un plan carré formé par les ligands pyrazine. Dans le cas du composé $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit, le cation métallique se retrouve en effet en environnement carré plan, tandis que les chlorures restant dans la structure se retrouvent entre les plan Cr/pyrazine. Ainsi les chlorures, bien qu'absents de la sphère de coordination directe du cobalt, pourraient conserver des interactions plus faibles avec celui-ci. Un mélange de ces deux hypothèses est aussi plausible avec seule une partie des chlorures quittant la sphère de coordination du cobalt. Il est ainsi possible d'envisager un environnement octaédrique dans lequel les positions axiales seraient occupées par une autre entité qui pourrait être des molécules de solvant, ici du THF.

Dans le but de déterminer la géométrie de l'ion Co dans le composé réduit, son spectre XANES a été comparé à trois autres composés de référence correspondant à des composés de coordination à base de Co^{2+} de structures connues. Ceux-ci ont été choisis de manière à posséder quatre liaisons Co-N dans le but d'être le plus proche possible d'un ion cobalt entouré de quatre ligands pyrazine. Le phtalocyanine de cobalt a été choisie comme référence pour un environnement plan carré (Figure II. 21.a).³¹ Néanmoins, ce composé étant l'un des seuls dans lequel l'ion Co^{2+} se trouve dans cet environnement, la probabilité d'obtenir de type de sphère de coordination semble faible.³² La référence tétraédrique est le complexe $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$ (CH_3pyr : méthyl-pyridine) qui a été synthétisé à partir de la littérature (Figure II. 21.b).³³ La référence choisie pour un octaèdre est un composé de coordination formant des couches 2D de formule $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ non référencé dans la littérature. Ce

dernier a été synthétisé dans l'équipe à partir de pyrazine et de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$. Sa structure a ensuite été résolue par diffraction des rayons X sur un échantillon polycristallin (Figure II. S- 16). Dans ce polymère de coordination, le cation Co^{2+} est entouré de quatre ligands pyrazine dans le plan équatorial. La sphère de coordination octaédrique est complétée par deux atomes d'oxygène en position axiale issus du ligand perrhénate ReO_4 (Figure II. 21.c). Ce composé permet de modéliser la coordination éventuelle de molécules de THF en position axiale dans le composé réduit, qui génèrerait des liaisons Co-O.

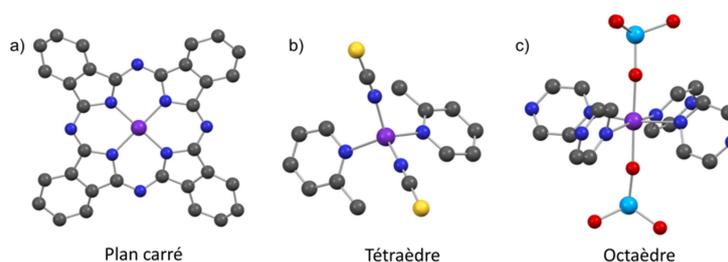


Figure II. 21 : Sphères de coordination de Co^{2+} dans les structures cristallographiques des composés de référence. a) phtalocyanine de cobalt (structure issue de [31]), b) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$ (structure issue de [33]), c) $\text{Co}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Co en violet, C en gris foncé, N en bleu, S en jaune, O en rouge, Re en turquoise.

Il a été mentionné précédemment que la géométrie autour du cation métallique a un impact sur l'intensité des pics d'absorption au niveau du pré-seuil. Celle-ci dépend de la symétrie de la sphère de coordination et sera croissante en allant d'une symétrie octaédrique, à un plan carré, puis un tétraèdre.²⁸ Les spectres XANES des trois références et du composé réduit ont donc été comparés à 295 K ainsi que leurs dérivées (Figure II. 22).

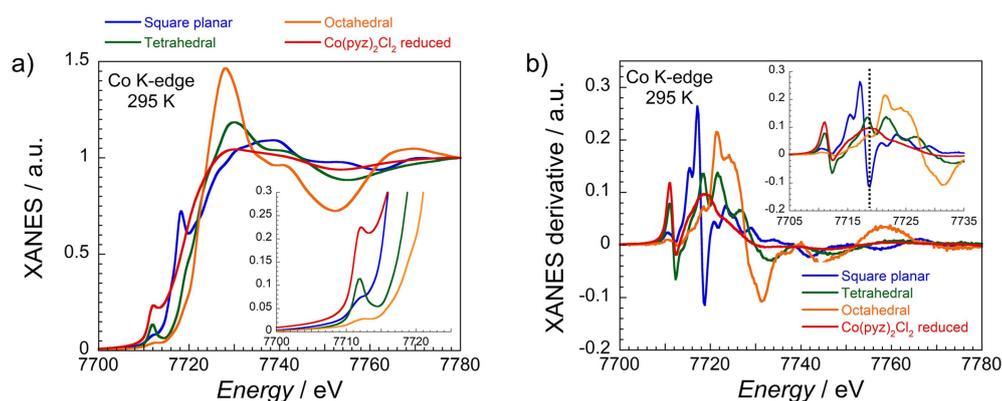


Figure II. 22 : a) Spectres XANES des composés de référence et du composé réduit réalisés à l'énergie du seuil K du cobalt à 295 K. b) Dérivées des spectres XANES. Spectres normalisés entre 7700 et 7780 eV.

Il apparait que le composé réduit est plus proche de la référence tétraédrique. L'allure des courbes à la fois avant le seuil et après est en effet similaire dans les deux cas. De plus, le pic correspondant à la transition $1s - 3d$ est le plus intense dans le cas du composé réduit, en

accord avec un environnement tétraédrique du cobalt. Il est important de préciser que le pic intense présent sur le seuil dans le cas de la référence carré plan ne correspond pas à la même transition. En effet celui-ci provient d'une transition $1s - 4p$ connue pour être particulièrement intense dans ce type de géométrie.³⁴ Celle-ci peut être devinée dans le cas de la référence tétraédrique mais elle est beaucoup moins intense.

II.3.a.v Hypothèses sur la formule chimique du composé réduit

Lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, une phase possédant des propriétés magnétiques très intéressantes a été obtenue. Celle-ci présente un ordre magnétique en-dessous de 200 K, une température élevée assez rare en chimie de coordination (voir Chap I. 2). De telles propriétés pourraient être la signature de la réduction du ligand pyrazine au sein du composé de coordination. Néanmoins, cette phase est amorphe, ce qui empêche la détermination de sa structure par les méthodes de cristallographie habituelles en chimie de coordination. De plus, sa sensibilité extrême à l'air, la rend difficile à caractériser. Toutefois, la combinaison des informations issues de différentes techniques peuvent permettre d'établir une hypothèse sur la formule chimique de cette phase.

Dans un premier temps, la spectroscopie Raman a permis de vérifier la présence de bandes de vibration caractéristiques du ligand pyrazine, et l'absence d'acénaphène. Couplée avec les analyses ICP et la spectroscopie d'absorption des rayons X qui démontrent la présence de cobalt, la nature hybride organique/inorganique du composé réduit est confirmée. Le décalage de certains des pics observés entre les spectres Raman du précurseur et du composé réduit laisse présumer du succès de la réduction post-synthétique d'au moins une partie des ligands pyrazine. En effet, la création d'un ligand radicalaire peut modifier l'énergie des liaisons chimiques et générer de tels changements. Cette analyse spectroscopique semble également indiquer la disparition des chlorures de la sphère de coordination du cation métallique, ou au minimum un allongement de la distance Co-Cl.

Ensuite, la réalisation d'analyses ICP a permis de déterminer la présence de lithium dans le composé réduit avec un rapport d'environ 0.8 Li par Co. Cette analyse a été motivée par l'observation de Li^+ dans le composé $\text{Li}_{0.7}[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{0.7}\cdot\text{THF}$ issu de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, effectuée dans l'équipe M₃ du CRPP. La présence de ce cation renforce l'hypothèse de la création de radicaux sur le ligand pyrazine lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. En effet, l'introduction de charges négatives induites par les radicaux est ainsi

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

compensée par l'insertion de charges positives grâce à la présence de Li^+ dans le composé réduit.

Enfin, la spectroscopie d'absorption des rayons X a apporté des informations cruciales pour la détermination de la formule chimique. Par comparaison avec différents composés de référence, le degré d'oxydation du cation métallique (Co^{2+}) a été confirmé et la géométrie de la sphère de coordination du cobalt a pu être estimée. Celle-ci semble être proche d'un tétraèdre. En associant cette information avec la nature amorphe du composé, il semble raisonnable d'envisager une sphère de coordination sous la forme d'un tétraèdre distordu. Un tétraèdre parfait ne permettrait pas de maintenir la structure bidimensionnelle plane du matériau de départ, tandis qu'un environnement carré plan par exemple, devrait permettre de conserver une certaine cristallinité, comme observée dans le cas de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.² Bien que la sphère de coordination du cobalt semble se limiter à quatre ligands pyrazine, les spectres XANES montrent la présence d'atomes de chlorures dans le composé réduit. Même si la distance entre Co et Cl a augmenté, comme le suggère également la spectroscopie Raman, une partie des atomes de chlore reste présent dans le composé.

En considérant toutes ces données, une hypothèse sur la formule chimique du composé réduit peut être faite. Celui-ci devrait être un composé de coordination 2D contenant des ions Co^{2+} reliés par des ligands pyrazine, dont au moins une partie serait radicalaire. Le cation métallique serait dans un environnement tétraédrique distordu ce qui implique des couches 2D non planes. Bien que les chlorures ne soient plus coordonnés au cobalt, au moins une partie d'entre eux restent présents dans le composé réduit, de même que des cations Li^+ . D'après les résultats obtenus dans le cas de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, ces ions seraient localisés entre les couches Co/pyrazine. Des molécules du solvant THF introduites durant la réduction pourrait également s'y trouver en quantité variable comme cela a été observé dans le cas du chrome où la quantité de THF varie entre 0.25 et 1.0 THF par chrome.

Ainsi, en prenant en compte la neutralité de la charge du composé, la formule chimique de ce composé réduit pourrait être $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.8-x} \cdot n\text{THF}$ ($0 \leq n \leq 1$). Le composé initial n'ayant que deux chlorures, la valeur de x correspondant au nombre de ligands pyrazine réduits, doit être comprise entre 0.8 et 2 (le nombre de chlore dans le composé final ne pouvant pas excéder 2).

A partir de cette formule, des masses molaires limites peuvent être calculées et permettre d'estimer l'erreur obtenue sur les propriétés magnétiques lors de l'utilisation de la

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

masse molaire du précurseur. En particulier, des valeurs minimales et maximales de M_{sat} peuvent être ainsi calculées (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Calcul des masses molaires hypothétiques du composé réduit en considérant les valeurs limites de x , et influence sur l'aimantation à saturation M_{sat} .

$\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.8-x} \cdot n\text{THF}$	$n = 0$	$n = 1$
$x = 0.8$	$M = 295.6 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.3 \mu_{\text{B}}$	$M = 367.7 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.6 \mu_{\text{B}}$
$x = 2.0$	$M = 253.0 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.1 \mu_{\text{B}}$	$M = 325.1 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.4 \mu_{\text{B}}$

Ces calculs montrent que l'erreur sur M_{sat} lorsque l'on utilise la masse molaire de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (290 g/mol) peut aller jusqu'à 23 %.

La valeur de l'aimantation à saturation peut donc varier entre 1.1 et 1.6 μ_{B} selon la masse molaire utilisée. Toutes ces valeurs étant très inférieures à la valeur de l'aimantation à saturation du précurseur (2.6 μ_{B}), le composé réduit doit posséder un moment magnétique total plus faible que le précurseur (pour lequel $S = 3/2$). Ceci est compatible avec l'obtention de pyrazine radicalaire ($S = 1/2$), dont le spin est couplé de façon antiferromagnétiques avec celui du centre Co^{2+} ($S = 3/2$). Un couplage ferromagnétique aurait entraîné une augmentation de M_{sat} au lieu de sa diminution. La phase magnétiquement ordonnée à 200 K est donc de nature ferrimagnétique.

Des analyses élémentaires pourraient permettre de confirmer ou d'affiner la formule chimique proposée pour la phase réduite, néanmoins la sensibilité de ce composé à l'air demande une méthode particulière qui n'est pas disponible à Bordeaux, et implique des coûts importants. Or, puisque le composé réduit contient un peu de précurseur, et peut être également des nanoparticules métalliques, les résultats obtenus pourraient être difficiles à interpréter avec justesse. Ainsi, aucune analyse élémentaire n'a été réalisée sur cet échantillon pour le moment.

II.3.a.vi Instabilité du composé réduit

Lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, une phase ferrimagnétique ordonnée en-dessous de 200 K est formée. À partir des caractérisations effectuées sur celle-ci et des données connues dans le cas du chrome, la formule chimique

$\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.8-x} \cdot n\text{THF}$ a pu être établie, où x est compris entre 0.8 et 2.0 et n entre 0 et 1.

Des mesures magnétiques effectuées plus de deux mois après une nouvelle réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (au lieu de quelques jours habituellement), ont mis en évidence l'instabilité du composé réduit. Au lieu d'une température critique de 200 K, la T_c de ce nouveau composé n'est que de 100 K environ (Figure II. 23). Ce phénomène a également été observé sur un autre échantillon issu d'une autre réduction, mesuré également plusieurs mois après sa synthèse (Figure II. S- 17). Une piste envisagée pour expliquer ces résultats, est l'évaporation progressive du THF au cours du temps.

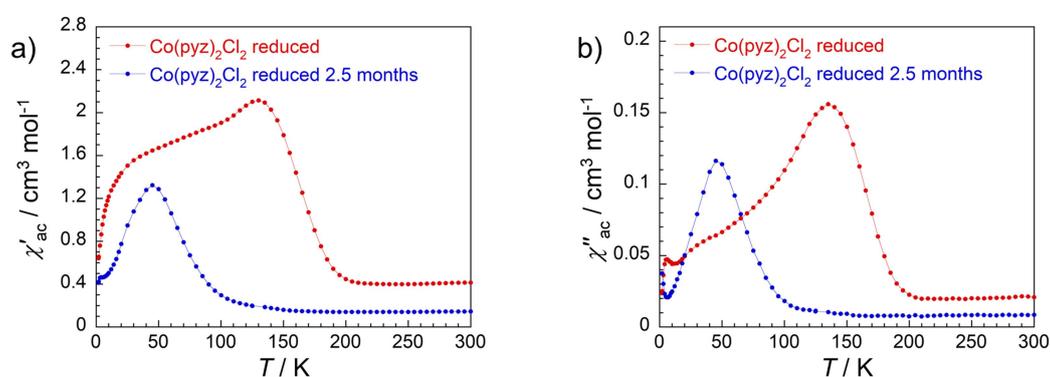


Figure II. 23 : Courbes de susceptibilité magnétique ac du premier composé réduit et d'un second composé réduit mesuré 2.5 mois après sa synthèse, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Dans le cas de la réduction du réseau de coordination $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la quantité de solvant varie entre 1 et 0.25 THF. La perte d'une partie du solvant a d'abord été mise en évidence par la réalisation de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre à différentes températures, avant d'être confirmée et quantifiée par une analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse. Lorsque les mesures magnétiques sont effectuées sur le composé préalablement chauffé, qui ne contient plus que 0.25 THF, la T_c se situe environ à 515 K. Lorsqu'elles sont réalisées sur celui contenant 1 THF, la T_c est proche de 510 K. Cependant, la température critique étant bien au-delà de la température à laquelle la perte de solvant a lieu (380 K), l'élimination de ce dernier se produit durant la mesure. À l'approche de la température critique, le composé ne contient donc plus que 0.25 THF. Les deux T_c sont donc très proches car elles correspondent à la même phase, bien qu'obtenue de manières différentes (perte de THF avant ou pendant les mesures magnétiques).²

Dans ce système au cobalt, la perte de THF ne peut pas intervenir pendant les mesures magnétiques car la température critique, inférieure à la température ambiante (200 K), permet de ne pas exposer le composé réduit à des températures supérieures à 300 K. Dans les

composés réduits mesurés plusieurs mois après leur synthèse, l'évaporation du THF peut se faire au fil des semaines sans nécessiter de chauffage.

Afin de mieux comprendre l'origine de l'instabilité du composé réduit, une autre expérience a été réalisée sur un composé fraîchement synthétisé. Les propriétés magnétiques de celui-ci sont mesurées une première fois, puis le composé est laissé une semaine en boîte à gants, avant d'être chauffé selon le protocole suivant. Un échantillon du composé a été placé pendant trois jours à 40 °C. Aucune perte de masse n'ayant été observée, celui-ci est ensuite chauffé 24 heures supplémentaires à 60 °C (333 K). La perte de masse observée est alors d'environ 0.3 mg sur 6.0 mg de composé, correspondant à environ 0.2 THF par unité formulaire (0.22 si $x = 0.8$ et 0.24 si $x = 2$, dans l'hypothèse où le composé chauffé ne contient plus de THF). Les propriétés magnétiques de cet échantillon chauffé révèlent alors une diminution de la T_c passant de 200 K pour l'échantillon fraîchement synthétisé à 175 K pour l'échantillon chauffé. Puisque la perte du THF a lieu proche de 380 K dans le composé au chrome, le même échantillon a ensuite été chauffé jusqu'à 400 K (127 °C) à l'intérieur du magnétomètre avant que la susceptibilité magnétique ac ne soient mesurées à nouveau. La T_c diminue encore pour atteindre une valeur proche de 100 K, comme dans le cas des matériaux réduits mesurés plusieurs mois après leur synthèse (Figure II. 24). De plus, l'intensité du signal diminue fortement entre le composé réduit avant et après chauffage, ce qui suggère une dégradation de la phase magnétique lors du chauffage du composé réduit.

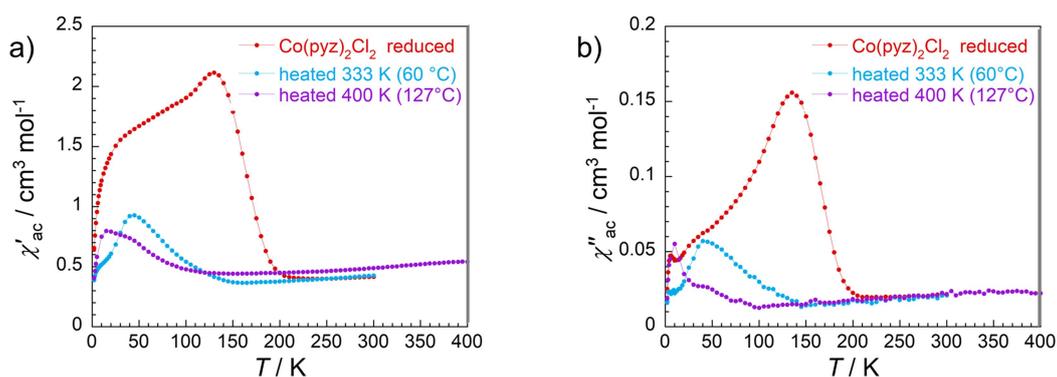


Figure II. 24 : Courbes de susceptibilité magnétique ac du composé réduit, avant et après chauffage à différentes températures, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

L'instabilité du composé réduit avec le temps et avec la température est donc démontrée. Celle-ci pourrait être liée à la présence de groupes volatiles (notamment le THF) dans le composé réduit, dont la quantité varierait au fil des semaines, ou après un traitement

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

thermique. Afin de prouver cette hypothèse, des analyses thermogravimétriques couplées à de la spectroscopie de masse sont nécessaires.

En attendant de pouvoir réaliser ces analyses, les échantillons présentés dans la suite de ce chapitre ont été conservés dans le réfrigérateur d'une boîte à gants à environ $-25\text{ }^\circ\text{C}$ le temps que leurs propriétés magnétiques soient mesurées. Les mesures magnétiques ont également été effectuées moins de deux semaines après la synthèse des composés réduits, afin de limiter le temps entre la synthèse et les mesures magnétiques.

II.3.a.vii Conclusion

Le matériau obtenu par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ possède des propriétés magnétiques très intéressantes avec un ordre ferrimagnétique en-dessous de 200 K, une température critique élevée relativement rare pour des matériaux issus de la chimie de coordination. Les données expérimentales sont en accord avec la présence d'un centre Co^{2+} $S = 3/2$ en interaction antiferromagnétique avec des spins $S = 1/2$ issus de ligands pyrazine radicalaires. Cependant, des données magnétiques mesurées sur des échantillons réduits plusieurs mois auparavant ont montré une diminution considérable de la T_c qui passe de 200 à environ 100 K. Cette instabilité du composé dans le temps semble due à l'évaporation de molécules de THF qui se situeraient dans le composé réduit comme cela a été observé dans le cas de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Une diminution de la T_c par chauffage d'un composé réduit a également été observée, renforçant cette hypothèse.

À la suite de ces résultats encourageants, différentes stœchiométries de LiAc ont été utilisées pour réduire le polymère de coordination $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Bien que 2.1 équivalents aient été utilisés dans cette première partie, le nombre de pyrazine radicalaire n'est pas identifié clairement, et pourrait être compris entre 0.8 et 2.0 d'après les analyses effectuées. L'utilisation de différentes quantités de réducteur pourrait permettre d'obtenir plusieurs phases avec un nombre de pyrazine réduite variable.

II.3.b Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur

II.3.b.i Protocole expérimental

Sous atmosphère inerte, l'acénaphène est placé sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La solution vert foncé ainsi obtenue est filtrée puis ajoutée à une suspension de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique. Après trois jours d'agitation lors de la réduction

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ avec 2.1 équivalents de LiAc, la présence de pics de diffraction caractéristiques du précurseur avait pu être observée dans le diffractogramme du solide réduit. Ainsi, il a été choisi ici d'allonger le temps d'agitation sur une durée totale de six jours. À l'issue de cette période, le solide obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueilli et caractérisé. Les détails expérimentaux sont disponibles en annexes du chapitre.

Des réductions ont été menées en utilisant de 0.5 à 3.0 équivalents de LiAc par mole de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Un essai avec 5.0 équivalents a également été mené, cependant aucun solide n'a pu être isolé à la fin de la réaction, suggérant l'instabilité du composé dans un milieu trop riche en réducteur. Cette tendance est d'ailleurs également observée par la quantité de composé obtenu pour 3.0 équivalents, qui est plus faible que pour les stœchiométries moins élevées (Tableau II. 5).

Tableau II. 5 : Masses de solide obtenues lors des réductions effectuées avec différentes quantités de LiAc à partir de 103 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

	0.5 LiAc	1.0 LiAc	1.5 LiAc	2.0 LiAc	2.5 LiAc	3.0 LiAc	5.0 LiAc
Masses de produit obtenu (mg)	71	73	96	84	92	63	0

II.3.b.ii Caractérisation par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAc

Même après six jours de réaction, la diffraction des rayons X révèle toujours la présence du précurseur $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (Figure II. 25). Jusqu'à 2.0 équivalents de LiAc par mole de précurseur, les pics caractéristiques de la phase initiale sont en effet facilement identifiables, en accord avec le diffractogramme obtenu pour 2.1 LiAc. À partir de 2.5 équivalents, ces pics disparaissent. Le diffractogramme du produit issu de la réduction par 2.5 LiAc ne montre en effet aucun pic. Celui-ci a été mesuré sur un autre appareil, ce qui explique le fond continu différent des autres.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

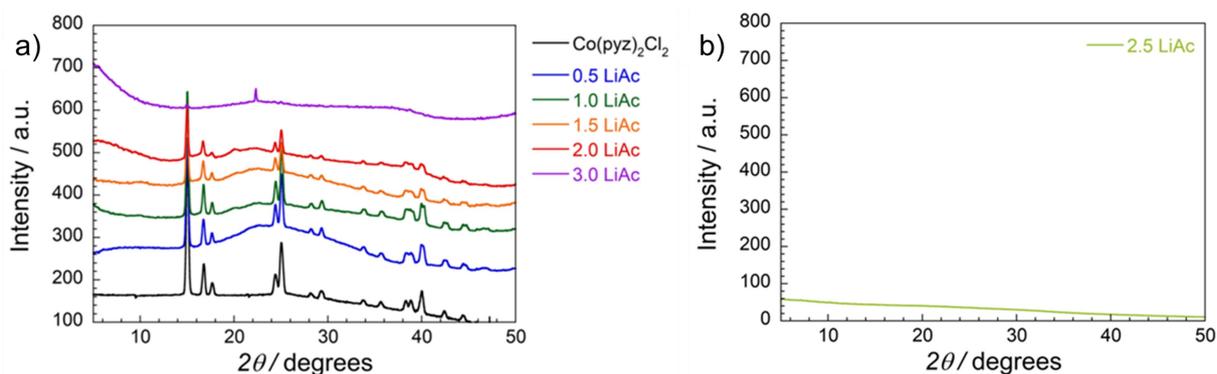


Figure II. 25 : Diagrammes de diffractions des rayons X des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAc ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

Des pics larges et de faibles intensités semblent apparaître vers 10° (1.0 LiAc et 1.5 LiAc) et 20° (1.0, 1.5, 2.0 et 2.5 LiAc), correspondant à des distances de 8.8 \AA et 4.4 \AA . Ceux-ci pourraient correspondre à des phases issues de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ mais leur très mauvaise résolution montre que les solides obtenus sont très faiblement cristallins (Figure II. 26).

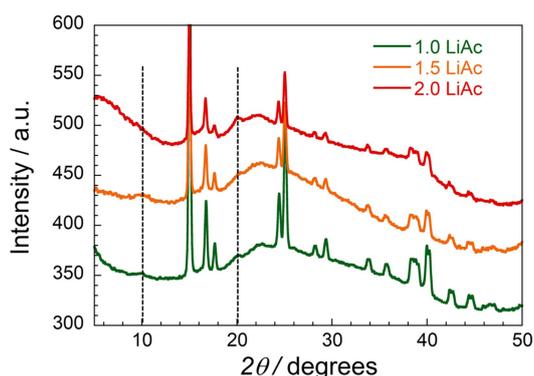


Figure II. 26 : Diagrammes de diffractions des rayons X des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 1.0, 1.5 et 2.0 LiAc ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). Les lignes en pointillés indiquent la présence de pic de diffraction non présents dans le composé initial.

Pour 3.0 équivalents, un nouveau pic fin non attribué apparaît vers 22.3° , signe d'une probable décomposition du polymère de coordination.

II.3.b.iii Propriétés magnétiques des composés réduits par LiAc

Les propriétés magnétiques de ces composés issus de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAc ont été mesurées. Comme pour celui réduit par 2.1 LiAc, la masse molaire des composés réduits n'est pas connue. Ainsi, la masse molaire du précurseur (290 g/mol) a été utilisée pour le traitement des données magnétiques.

Chacun des composés réduits présente une hystérèse magnétique à 1.85 K , suggérant l'existence d'une phase ayant un ordre ferro- ou ferrimagnétique dans chacun d'entre eux

(Figure II. 27). Les hystérèses sont néanmoins beaucoup moins larges pour les composés réduits par 0.5 et 3.0 LiAc, avec des valeurs de champs coercitifs respectivement de 317 et 244 Oe, contre 695 à 748 Oe pour les autres stœchiométries.

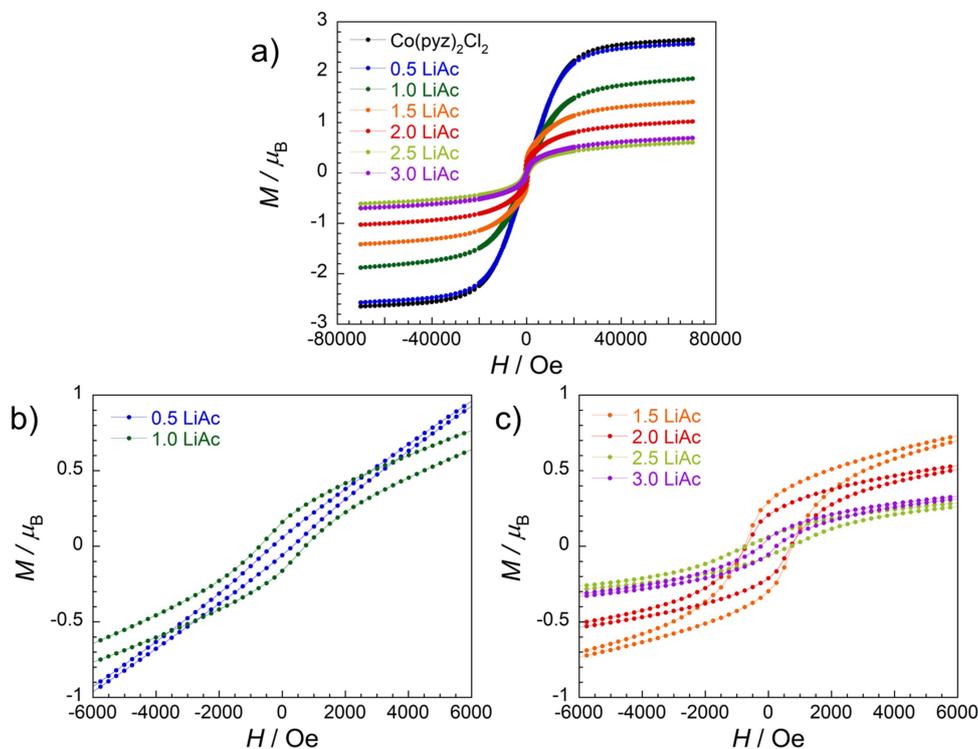


Figure II. 27 : a) Courbes d'aimantation à 1.85 K des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde. b) et c) Zoom sur les hystérèses magnétiques réparties sur deux graphiques pour une meilleure lisibilité.

La diminution de l'aimantation à saturation dans les composés réduits, déjà observée lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 LiAc, suggère que ces phases réduites sont ferrimagnétiques. Seule la réduction par 0.5 LiAc mène à une aimantation à saturation similaire à celle du précurseur. Cette faible stœchiométrie pourrait mener à un échantillon composé majoritairement de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, pour lequel seule une très faible proportion du précurseur est réduite. Il est également possible que cette stœchiométrie mène à l'obtention de nanoparticules de cobalt, comme cela a déjà été observé lors de la réduction par 2.1 LiAc. L'hystérèse à 1.85 K pourrait alors être due à la présence de nanoparticules dans un état bloqué. À l'exception du composé réduit par 0.5 LiAc, l'évolution de M_{sat} en fonction de la stœchiométrie de réducteur utilisée est quasiment linéaire jusqu'à 2.5 LiAc (Figure II. 28). Au-delà de cette stœchiométrie, l'aimantation à saturation ne diminue plus, signe possible de la saturation du composé en radicaux (toutes les pyrazines sont réduites).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

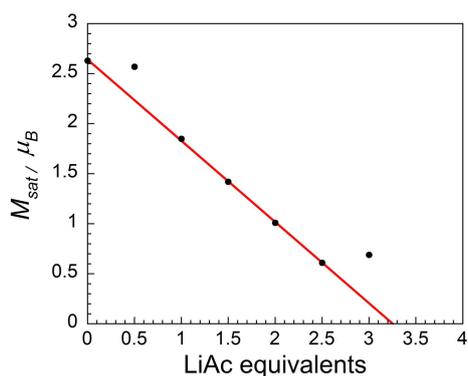


Figure II. 28 : Évolution de l'aimantation à saturation M_{sat} en fonction de la quantité de LiAc utilisé pour réduire le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

La valeur de M_{sat} atteignait $1.3 \mu_B$ pour la réduction par 2.1 LiAc effectuée en trois jours (lorsque la masse molaire du précurseur est utilisée). Lorsque la réaction dure deux fois plus longtemps, l'aimantation à saturation est plus basse ($1.0 \mu_B$ pour 2.0 LiAc), suggérant que le composé est davantage réduit. La réduction en six jours par 1.5 LiAc ($M_{\text{sat}} \approx 1.4 \mu_B$), semble en effet correspondre au composé réduit en seulement trois jours par 2.1 LiAc.

Le composé réduit par 2.5 équivalent montre une saturation plus basse, quasiment identique à celle du composé réduit par 3.0 LiAc. Cela semble indiquer que les réductions par 2.5 et 3.0 équivalents mènent à la même phase magnétique.

Les courbes χT vs T obtenues pour les solides réduits semblent confirmer la présence de phases ferrimagnétiques dans la plupart de ces composés. Tous présentent des maximums à diverses températures, suggérant la présence d'ordre magnétique. Seul le composé réduit par 0.5 LiAc ne montre pas de maximum entre 1.85 et 300 K (Figure II. 29).

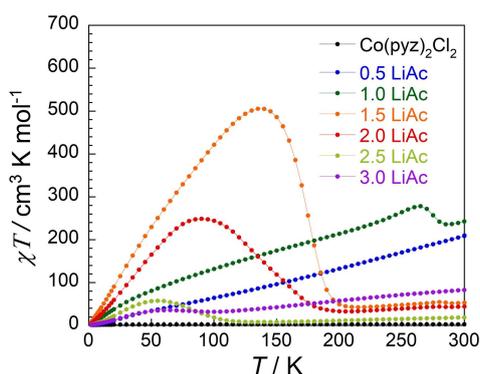


Figure II. 29 : Produit χT vs T des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc. Courbes mesurées entre 1.85 et 300 K à 50 Oe.

Afin de confirmer la présence d'ordre ferrimagnétique dans ces solides réduits, et d'identifier les températures critiques, des mesures de susceptibilités ac ont été réalisées. Les courbes obtenues pour les différentes stœchiométries de réducteur présentent toutes une

augmentation des deux composantes χ' et χ'' , en accord avec la présence de phases magnétiquement ordonnées dans ces composés réduits, et/ou à la présence de nanoparticules présentant une transition d'un état bloqué vers un état superparamagnétique (Figure II. 30).

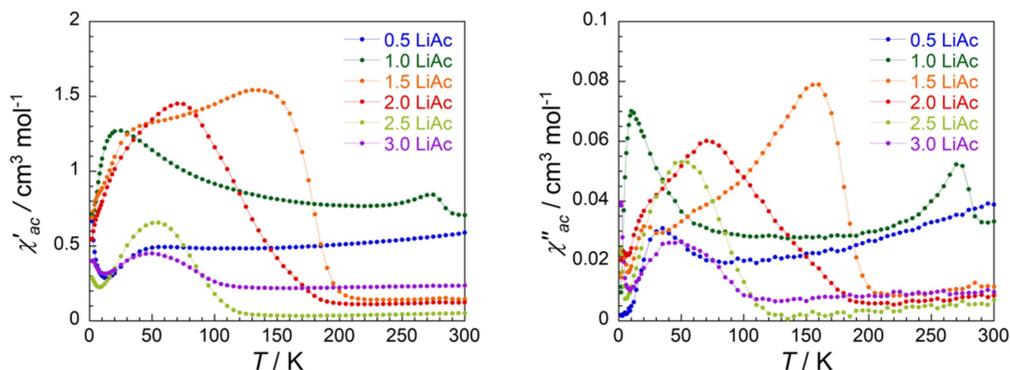


Figure II. 30 : Courbes de susceptibilité magnétique ac des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ avec différentes stœchiométries de LiAc, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

La comparaison de ces courbes avec celles obtenues dans le cas de la réduction par 2.1 LiAc, permet de confirmer la tendance observée à partir des courbes d'aimantation. En effet, la réduction faite en six jours avec 1.5 équivalents de réducteur permet d'obtenir des propriétés magnétiques très similaires à la réduction en trois jours avec 2.1 LiAc. L'utilisation de stœchiométries similaires (2.0 et 2.5 LiAc) sur une durée plus longue mène à des phases différentes (Figure II. 31).

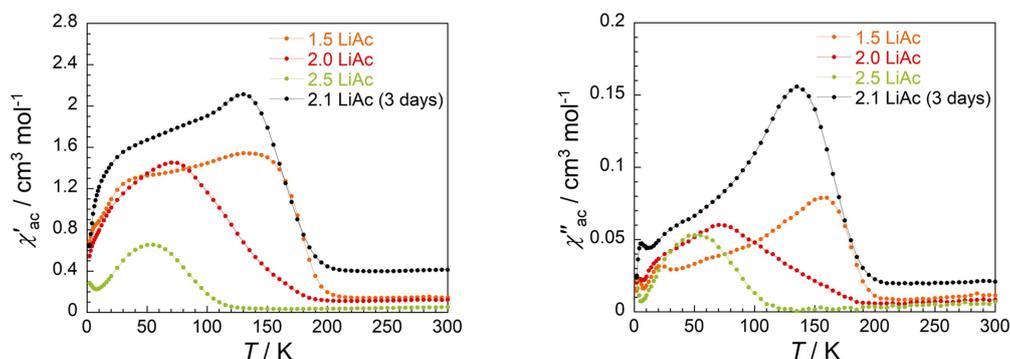


Figure II. 31 : Influence du temps de réaction sur les courbes de susceptibilité magnétique ac des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Les courbes obtenues dans le cas de l'utilisation de 0.5 équivalents de LiAc montrent la présence d'une transition identifiable par un maximum vers 30 K, de même qu'une l'augmentation de χ''_{ac} lorsque la température approche des 300 K. Ces données, de même que l'aimantation à saturation presque identique à celle du précurseur, pourraient indiquer que l'utilisation de 0.5 LiAc mène à la formation de nanoparticules de cobalt. La transition

observée en susceptibilité ac correspondrait alors à la température de blocage de ces nanoparticules.

Pour le composé réduit par 1.0 équivalent de LiAc, la susceptibilité ac est très proche de celle du composé réduit par 0.5 LiAc, à l'exception d'un pic supplémentaire proche de 300 K. Cela pourrait indiquer la présence de deux phases, dont l'une serait identique à celle obtenue lors de la réduction par 0.5 LiAc (nanoparticules de cobalt ?). Au vu de la diminution de l'aimantation à saturation par rapport au précurseur, la seconde pourrait correspondre à une phase ferrimagnétique issue de la réduction du polymère de coordination (Figure II. 32).

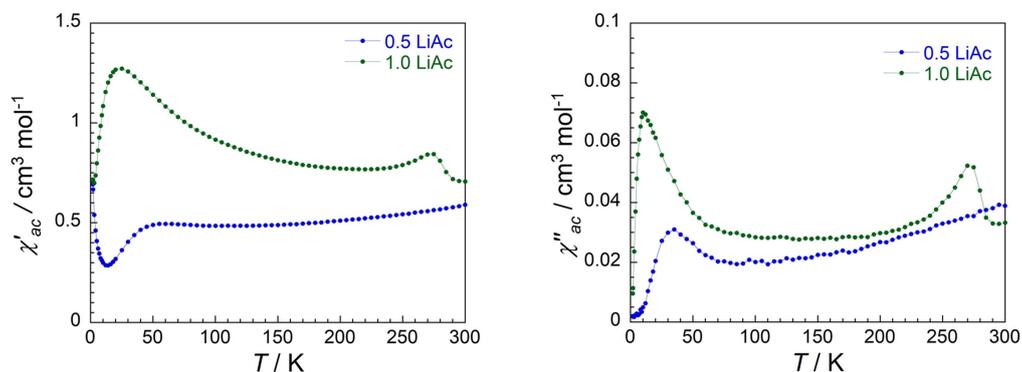


Figure II. 32 : Courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits avec 0.5 et 1.0 équivalents de LiAc. Mesurées à 100 Hz sous champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Au-delà de 1.0 LiAc, la valeur de la composante χ''_{ac} à 300 K ainsi que celle du produit χT , diminuent fortement (Tableau II. 6). Celles-ci deviennent trois à quatre fois moins importantes à partir de 1.5 LiAc, mais restent largement supérieures aux valeurs mesurées dans le cas du précurseur. Si des nanoparticules métalliques sont bien responsables de ces résultats, leur présence dans les composés réduits deviendrait minoritaire pour des stœchiométries supérieures ou égales à 1.5 LiAc. Dans la suite, les réductions par 0.5 et 1.0 LiAc ne seront plus évoquées en raison de la présence possible de nanoparticules métalliques en quantité importante.

Tableau II. 6 : Évolution de χ''_{ac} et χT à 300 K en fonction de la quantité de réducteur utilisée.

	$\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	2.1 LiAc	0.5 LiAc	1.0 LiAc	1.5 LiAc	2.0 LiAc	2.5 LiAc	3.0 LiAc
χ''_{ac} 300 K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	3×10^{-4} (15 K)	2.1×10^{-2}	3.9×10^{-2}	3.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	0.9×10^{-2}	0.7×10^{-2}	1.0×10^{-2}
χT 300 K à 50 Oe ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)	3.2	153	210	242	54	44	19.2	83

Le composé réduit par 1.5 LiAc montre un comportement très différent. La phase principale est décrite par une très forte croissance de la susceptibilité magnétique autour de 200 K, soit la même température critique que la première phase obtenue lors de la réduction par 2.1 équivalents de LiAc. D'autres transitions à des températures plus basses semblent également présentes dans ce composé pouvant correspondre à des phases minoritaires avec des T_c plus basses. L'une de ces transitions pourrait aussi traduire la présence de nanoparticules métalliques. Un pic de susceptibilité de très faible intensité vers 10 K, déjà présent lors de la réduction par 2.1 LiAc, pourrait correspondre à la transition de celles-ci d'un état bloqué à très basse température, à un état superparamagnétique au-delà de 10 K (Figure II. 33). La reproductibilité de cette réduction a pu être vérifiée par l'obtention de propriétés magnétiques identiques entre différents échantillons issus de différentes réductions (Figure II. S- 14).

Pour 2.0 LiAc la T_c est légèrement plus basse et se situe autour de 180 K. La transition vers 10 K semble toujours présente, bien que moins bien définie. À partir de 2.5 équivalents de réducteur, la T_c diminue encore pour atteindre une valeur proche de 110 K. L'utilisation de 3.0 équivalents mène à la même phase, comme suggéré par les courbes d'aimantations presque identiques pour ces deux stœchiométries. Néanmoins, l'intensité plus faible du pic pour 3.0 LiAc indique une diminution de la quantité de la phase magnétique entre les deux échantillons. Pour ces deux dernières stœchiométries, la transition vers 10 K n'est plus observable sur les courbes de susceptibilité magnétiques ac (Figure II. 33).

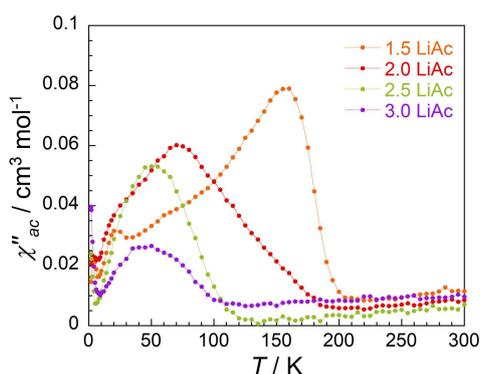


Figure II. 33 : Courbes de susceptibilité magnétique χ''_{ac} des composés réduits par 1.5 à 3.0 équivalents de LiAc. Mesurées à 100 Hz sous champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Trois phases principales sont donc obtenues en fonction de la quantité de LiAc utilisée lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. La première dont la T_c est 200 K, est obtenue avec 1.5 LiAc (ou 2.1 LiAc en trois jours). Lors de l'utilisation de 2.0 équivalents de réducteur, c'est

une T_c de 180 K qui est observée. Enfin, la troisième phase ($T_c = 110$ K) est présente à partir de 2.5 équivalents.

Une réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ avec 1.7 équivalents de LiAc a également été effectuée. Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur le composé obtenu semblent indiquer un mélange entre la phase à 200 K et celle à 180 K (Figure II. 34).

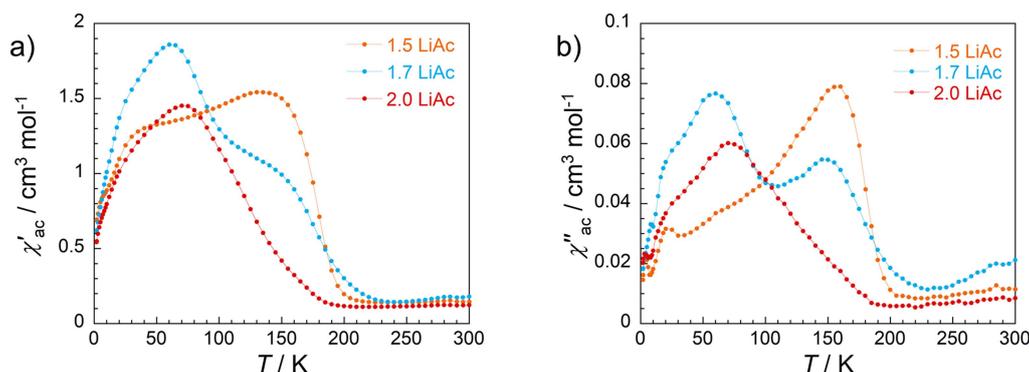


Figure II. 34 : Courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits par 1.5, 1.7 et 2.0 LiAc. Mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

L'obtention d'un mélange des deux phases précédemment observées laisse présumer l'existence de composés définis avec des valeurs précises de radicaux générés. La création d'une nouvelle phase avec une température critique intermédiaire, aurait plutôt suggérée la possibilité de réduire un nombre continu de ligands pyrazine. À partir de ce résultat, une hypothèse émise est que la phase apparaissant en six jours avec les stœchiométries de LiAc importantes (> 2.0), possédant une T_c de 110 K, correspondrait à un composé où deux ligands pyrazine seraient réduits. Les phases obtenues avec des stœchiométries inférieures (2.0 LiAc et 1.5 LiAc) dont les T_c sont respectivement de 180 et 200 K, correspondraient à des taux de réductions plus faibles. Par exemple, la phase obtenue avec 1.5 LiAc correspondrait à un seul ligand réduit, et celle obtenue pour 2.0 LiAc à 1.5 pyrazines réduites. On sait que la température de Curie est proportionnelle au nombre de porteurs de spin voisins ainsi qu'à la constante de couplage J , qui dépend en partie de la distance entre les centres paramagnétiques. Une augmentation de la température critique en fonction du nombre de ligands radicalaires pourrait donc être attendue, comme c'est le cas pour $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et d'autres composés de coordination reportés dans la littérature. Ici, l'inverse est observé. L'une des raisons possibles pour expliquer une T_c plus basse pour un plus grand nombre de radicaux serait la distorsion du réseau lors de la réduction. En effet, lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 LiAc, il a été montré grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X que dans le composé obtenu le cobalt se trouvait dans un environnement tétraédrique distordu.

Il est raisonnable d'envisager que la distorsion est d'autant plus grande que le nombre de radicaux insérés dans la structure augmente. Cette distorsion pourrait induire une diminution des recouvrements orbitaux entre les différents porteurs de spins, et ainsi des interactions magnétiques plus faibles qui se traduiraient par une diminution de la T_c .

II.3.c Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur

L'utilisation de l'acénaphthéniure de lithium pour la réduction du polymère de coordination 2D $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ a permis d'obtenir des résultats encourageants. En effet, dès les premiers essais avec 2.1 équivalents de réducteur par mole de composé, l'obtention d'un ordre ferrimagnétique à une température critique d'environ 200 K a pu être observée. Par analogie avec la réduction du composé à base de chrome $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, il semble également que le composé réduit contienne du THF, dont la quantité pourrait varier et influencer les propriétés magnétiques du composé. Malgré le caractère amorphe du composé réduit et sa très grande sensibilité à l'air, une combinaison de différentes analyses a permis d'obtenir des informations sur sa structure et une hypothèse sur sa formule chimique qui serait proche de $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.8-x} \cdot n\text{THF}$ (x entre 0.8 et 2 et n entre 0 et 1). Cependant, la diffraction des rayons X ayant mis en évidence la présence de composé non réduit après trois jours de réaction, d'autres essais ont été réalisés en doublant le temps de réaction et en étudiant différentes stœchiométries réducteur/précurseur. Néanmoins, cette stratégie n'a pas permis d'éliminer le composé de départ. Lors de cette étude, la présence de différentes phases distinctes en fonction de la quantité de réducteur utilisée a été observée (entre 1.5 et 3.0 équivalents de LiAc). Il semble en effet possible de stabiliser une phase dont les deux ligands pyrazine seraient réduits, dont la T_c serait proche de 110 K. Les autres phases dont les T_c sont autour de 200 K et 180 K correspondraient à des composés avec un taux de réduction de la pyrazine moins importants (1 et 1.5 par exemple). Quelle que soit la quantité de réducteur utilisée, la valeur non nulle de χ'' à 300 K semble indiquer la présence d'une phase supplémentaire. Celle-ci pourrait être superparamagnétique, comme le suggère l'obtention d'une courbe d'aimantation en forme de S à 250 K pour le composé réduit par 2.1 équivalents (non mesuré pour les autres stœchiométries). Cette phase pourrait être liée à la présence de nanoparticules de cobalt, qui se formeraient pendant la réduction du composé. Une bosse peu intense vers 45° sur le diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le premier composé réduit (2.1 LiAc, 3 jours), pourrait également suggérer la présence de telles particules dans les composés réduits par LiAc. Afin de tenter d'éliminer cette phase minoritaire, de nouvelles

réductions ont été effectuées en utilisant d'autres réducteurs moins puissants que l'acénaphthéniure de lithium.

II.4 Étude de l'influence du réducteur

Précédemment il a été montré que l'utilisation de LiAc comme réducteur pouvait réduire le cation métallique de certains polymères de coordination étudiés. C'est le cas notamment pour les composés $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Zn, Cu) et le composé $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, pour lesquels la présence de particules métalliques a été mise en évidence par diffraction des rayons X au tout début du chapitre. Par la suite, l'obtention de courbes d'aimantation en forme de S à haute température, suggère que la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ pourrait également mener à l'obtention de cobalt métallique sous forme de nanoparticules. Bien que cette phase semble présente en faibles quantités pour des composés réduits par 1.5 à 3.0 LiAc, sa présence peut perturber les différentes analyses effectuées sur les matériaux réduits (analyses ICP par exemple). Dans le but de limiter les risques d'obtenir cette phase minoritaire, des réducteurs moins forts peuvent être utilisés.

Pour rappel, l'acénaphthène utilisé pendant tout le début de ce chapitre pour générer le réducteur LiAc possède un fort potentiel de réduction dans le THF d'environ -3.22 V vs Fc^+/Fc (Fc : ferrocène). Dans la suite de ce chapitre, les molécules naphthalène (Naph) et acénaphthylène (Acy) seront utilisées afin de générer les réducteurs $\text{Li}^+\text{Naph}^{\cdot-}$ et $\text{Li}^+\text{Acy}^{\cdot-}$ moins puissants. Ceux-ci seront notés LiNaph et LiAcy. Le potentiel de réduction du naphthalène dans le THF est de -2.98 V vs Fc^+/Fc tandis que celui de l'acénaphthylène est -2.13 V vs Fc^+/Fc (Figure II. 35).³⁵

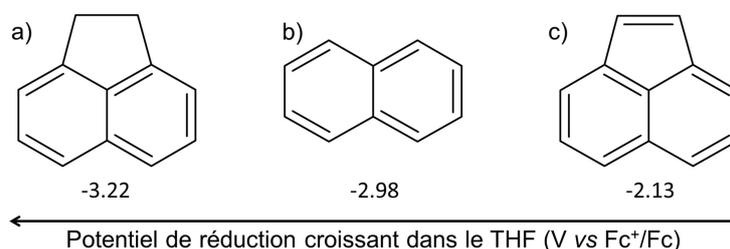


Figure II. 35 : Schéma des molécules organiques utilisées pour générer les réducteurs. a) acénaphthène (Ac), b) naphthalène (Naph), c) acénaphthylène (Acy).

II.4.a Réduction par LiNaph

Sous atmosphère inerte, du naphthalène est mis en solution dans du THF, puis laissé sous agitation magnétique pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

(10 équivalents). La solution ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique pendant six jours. Les solides obtenus sont filtrés et lavés avec du THF avant d'être recueillis. La réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ a été effectuée avec 1.0, 1.5 et 2.0 équivalents de LiNaph. Les masses de produits obtenues sont données à titre indicatif dans le Tableau II. 7.

Tableau II. 7 : Masses de solides obtenues lors des réductions effectuées avec différentes quantités de LiNaph à partir de 103 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

	1.0 LiNaph	1.5 LiNaph	2.0 LiNaph
Masses de produit obtenu (mg)	43	72	93

Pour les trois solides obtenus, la diffraction des rayons X révèle une phase majoritairement amorphe ainsi que les pics de diffraction caractéristiques du précurseur, comme cela a déjà été observé lors de la réduction par LiAc (Figure II. 36).

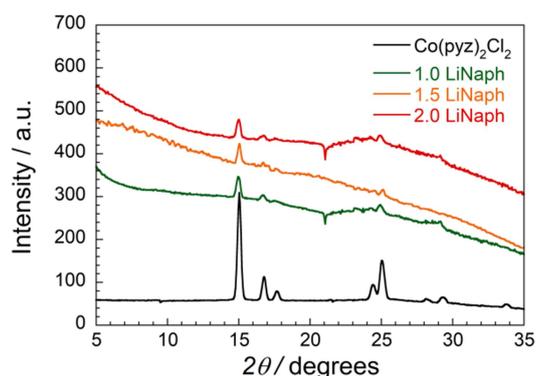


Figure II. 36 : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par différentes stœchiométries de LiNaph ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

Comme pour la réduction par LiAc, les données magnétiques ont été traitées en utilisant la masse molaire du précurseur.

L'observation d'hystérèses magnétiques à 1.85 K, comme lors de la réduction par LiAc, semble indiquer l'existence de phases magnétiquement ordonnées dans chacun des composés réduits. Les valeurs de champs coercitifs (762, 427 et 612 Oe respectivement pour 1.0 LiNaph, 1.5 LiNaph et 2.0 LiNaph), sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas de LiAc (environ 700 Oe de 1.0 à 2.5 LiAc). La nette diminution de l'aimantation à saturation dans le cas des composés réduits par 1.5 et 2.0 LiNaph comparée à celle du précurseur, est cohérente avec les observations faites avec LiAc. Un couplage

antiferromagnétique entre le spin du cation métallique et celui de pyrazines radicalaires semble envisageable dans ces composés réduits (Figure II. 37.a).

À 250 K, les courbes d'aimantation des composés réduits par 1.0 et 2.0 LiNaph sont en forme de S, comme celles du composé réduit par 2.1 LiAc (Figure II. 37.b). Ce comportement, potentiellement révélateur de la présence d'une phase superparamagnétique, pourrait à nouveau suggérer la création de nanoparticules de cobalt lors de la réduction du polymère de coordination. L'aimantation à 250 K n'a pas été mesurée pour le composé réduit par 1.5 LiNaph.

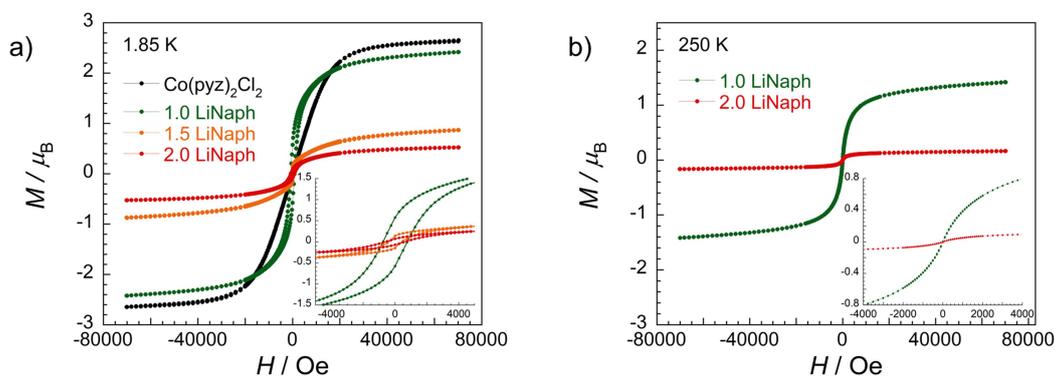


Figure II. 37 : a) Courbes d'aimantation des composés réduits par LiNaph à a) 1.85 K et b) 250 K mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde.

Les courbes de susceptibilité magnétique ac obtenues pour les composés réduits par LiNaph, montrent toutes la présence de transitions magnétiques entre 1.85 et 300 K, confirmant les informations obtenues par les courbes d'aimantation (Figure II. 38).

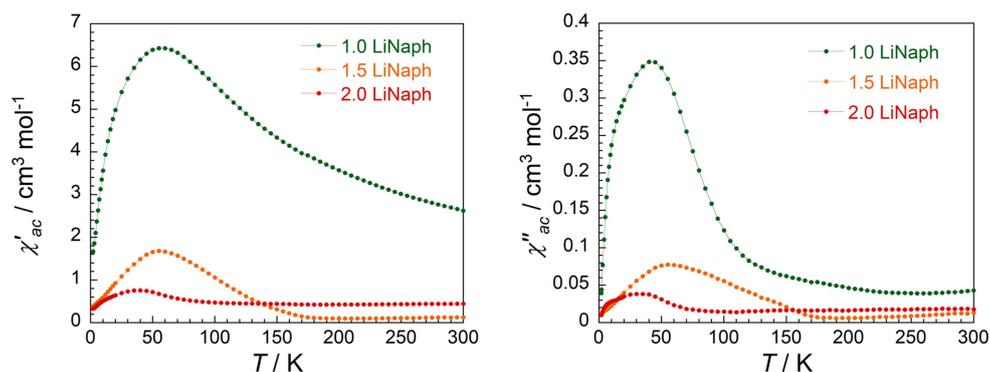


Figure II. 38 : Courbes de susceptibilité magnétique χ''_{ac} des composés réduits, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Ces transitions peuvent être liées à la présence de phases magnétiquement ordonnées présentant des T_c d'environ 120 K pour 1.0 équivalent de LiNaph, 180 K pour 1.5 et 90 K pour 2.0. Les deux dernières sont assez proches de ce qui a été observé pour l'utilisation de

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

LiAc, à savoir une T_c de 200 K pour 1.5 LiAc, 180 K pour 2.0 LiAc et de 110 K à partir de 2.5 LiAc (pour une phase dont les deux ligands pyrazine seraient réduits) (Tableau II. 8).

Tableau II. 8 : T_c des phases majoritaires observées lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiNaph et LiAc.

Stœchiométries	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq
LiNaph	120 K	180 K	90 K	
LiAc	mélange	200 K	180 K	110 K

Les valeurs de χ'' à 300 K sont du même ordre de grandeur que celle obtenue avec LiAc, ce qui montre encore une fois la présence d'une seconde phase dans ces composés réduits (Tableau II. 9).

Tableau II. 9 : Évolution de χ''_{ac} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) à 300 K en fonction de la quantité de réducteur utilisée pour LiAc et LiNaph.

	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq
LiNaph	3×10^{-4} (15 K)	4.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}
LiAc		3.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	0.9×10^{-2}

Bien que les données magnétiques obtenues avec le réducteur LiNaph soient intéressantes, la différence de potentiel redox entre l'acénaphène et le naphthalène ne semble pas suffisamment importante pour empêcher la formation de la phase secondaire, qui pourrait être constituée de nanoparticules de cobalt. En effet, les courbes d'aimantation en forme de S à 250 K, et la valeur de χ''_{ac} différente de zéro à 300 K, pourraient indiquer la présence de nanoparticules dans les échantillons. Le potentiel de réduction de l'acénaphylène étant plus faible d'environ 1.1 V, ce dernier pourrait permettre la réduction de la pyrazine sans réduire le métal.

II.4.b Réduction par LiAcy

II.4.b.i Protocole expérimental

Sous atmosphère inerte, l'acénaphylène est placé sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La solution ainsi obtenue est filtrée pour retirer l'excès de lithium, puis ajoutée à une suspension de

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

$\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. A noter que le précurseur est préalablement broyé de manière à homogénéiser la taille des grains. Des expériences avec LiAc ont en effet montré que le broyage du précurseur pouvait légèrement influencer la réduction (Figure II. S- 18). La suspension est ensuite placée sous agitation pendant six jours. Le solide obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueilli et caractérisé. Les détails du protocole de synthèse sont disponibles en annexes. La réduction a été effectuée ainsi avec des stœchiométries de réducteur allant de 0.5 à 3.0 équivalents par mole de précurseur. Cependant, l'obtention d'une très faible quantité de solide dans le cas de 3.0 équivalents n'a pas permis la mesure de ses propriétés magnétiques. De même que pour l'utilisation de LiAc, une quantité de réducteur trop importante semble encore favoriser la décomposition du polymère de coordination (Tableau II. 10).

Tableau II. 10 : Masses de solide obtenues lors des réductions effectuées avec différentes quantités de LiAcy à partir de 103 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

	0.5 LiAcy	1.0 LiAcy	1.5 LiAcy	2.0 LiAcy	2.5 LiAcy	3.0 LiAcy
Masse de produit obtenue (mg)	79	81	98	65	61	8

II.4.b.ii Caractérisations par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAcy

Avant de procéder aux caractérisations magnétiques des composés réduits, ceux-ci sont analysés par diffraction des rayons X. D'après les mesures effectuées, les solides réduits par différentes stœchiométries de LiAcy contiennent du précurseur jusqu'à 1.5 équivalents. À partir de 2.0 LiAcy, plus aucune trace de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ n'est détectée (Figure II. 39). Le composé réduit par 1.5 LiAcy présente des pics de diffraction supplémentaires larges vers 10.0° (8.84 Å) et 19.9° (4.46 Å), rappelant ceux observés lors de la réduction du polymère de coordination par différentes stœchiométries de LiAc. Ces pics semblent néanmoins absents pour les autres stœchiométries de LiAcy. Pour des raisons techniques (machine principale hors service), deux appareils différents ont été utilisés pour ces mesures, d'où les lignes de bases variables d'un composé à l'autre. Les diffractogrammes mesurés sur le même appareil sont regroupés sur le même graphique.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

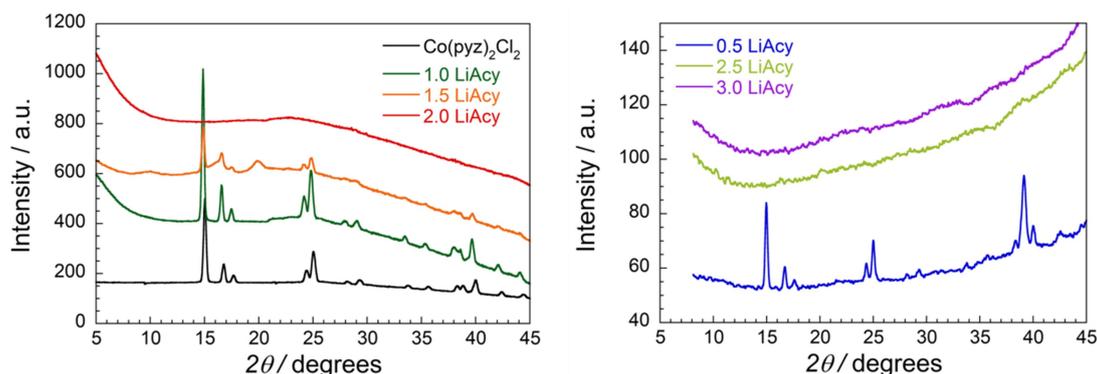


Figure II. 39 : Diagrammes de diffractions des rayons X des composés obtenus par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAcy ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$) .

Avant de procéder à davantage d'analyses sur ces composés réduits, qui nécessitent des installations extérieures au laboratoire et l'aide de collaborateurs, leurs propriétés magnétiques ont été mesurées.

II.4.b.iii Propriétés magnétiques des composés réduits par LiAcy

Encore une fois, la composition exacte des composés réduits n'étant pas connue, c'est la masse molaire de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (290 g/mol) qui a été utilisée pour traiter et comparer les données magnétiques présentées dans cette partie.

Les courbes d'aimantation des composés réduits par LiAcy montrent toutes une hystérèse magnétique à 1.85 K ($H_{\text{coer}} \approx 300\text{-}500 \text{ Oe}$). Cela suggère la présence de phases magnétiquement ordonnées à basse température dans chacun de ces composés (Figure II. 40).

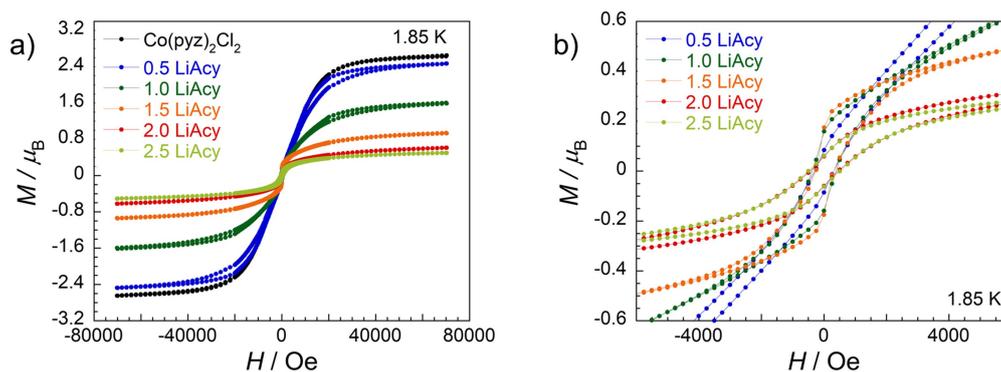


Figure II. 40 : Courbes d'aimantation des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAcy, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde. a) Aimantation à 1.85 K. b) Zoom sur les hystérèses ouvertes des composés réduits.

Comme dans le cas de LiAc, on remarque que le composé réduit par 0.5 équivalents de réducteur possède une aimantation à saturation proche de celle du précurseur. Tous les autres ont une valeur de M_{sat} bien plus basse, qui se traduit par une diminution du moment magnétique total, compatible avec la réduction du ligand pyrazine. Le spin du ligand serait

alors couplé de façon antiferromagnétique avec le spin du cation métallique. L'obtention de courbes d'aimantation identiques entre les composés réduits par 2.0 et 2.5 LiAcy indique que le composé ne peut certainement pas être réduit davantage par ce réducteur (Figure II. 41).

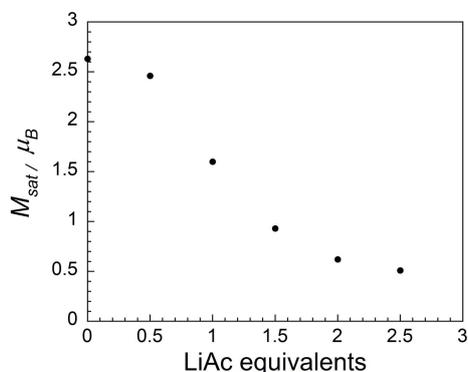


Figure II. 41 : Évolution de l'aimantation à saturation M_{sat} en fonction de la quantité de LiAcy utilisé pour réduire le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

À 250 K, les courbes d'aimantation sont linéaires pour tous les composés, excepté celui réduit par 0.5 LiAcy pour lequel une courbe en forme de S est obtenue (Figure II. 42). Cette courbe en forme de S a déjà été observée précédemment dans les composés réduits par LiAc et LiNaph, et semble être liée à la présence de nanoparticules de cobalt dans les échantillons étudiés. La disparition de cette signature pour des stœchiométries de LiAcy au moins égale à 1.0 LiAcy, semble montrer que cette phase n'est pas présente dans ces solides réduits.

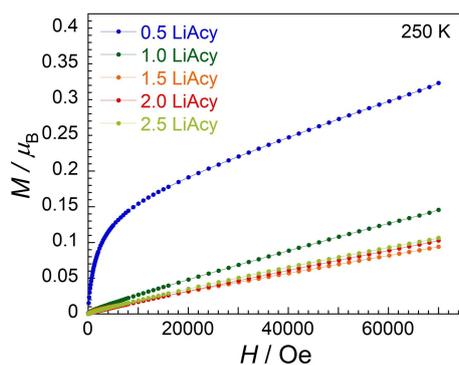


Figure II. 42 : Courbes d'aimantation à 250 K des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAcy, mesurées à entre 7 et 47 Oe par seconde.

Les courbes χT vs T pour les composés réduits par LiAcy semblent indiquer la présence d'ordre magnétique dans chacun des composés, comme le suggère la présence de maximum, en accord avec la présence d'hystérèses magnétiques à basse température (Figure II. 43).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

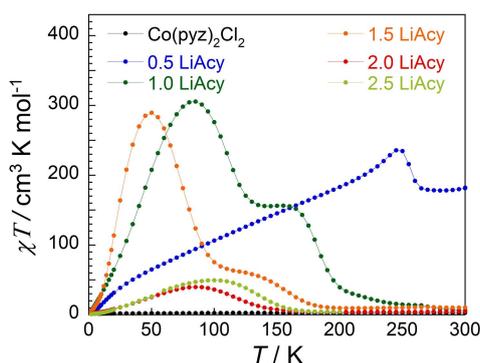


Figure II. 43 : Produit χT vs T des produits réduits par différentes stœchiométries de LiAcy. Courbes mesurées à 50 Oe.

Hormis le composé réduit par 0.5 LiAcy, les valeurs de χT à 300 K sont très faibles. Celles-ci sont en effet du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, contrairement à ce qui est observé avec LiAc (Tableau II. 11). La disparition de cette contribution à 300 K, associée avec l'obtention de courbes d'aimantation linéaires à 250 K, semble confirmer l'absence de phase superparamagnétique (nanoparticules) dans les solides réduits.

Tableau II. 11 : Comparaison des valeurs de χT à 50 Oe et 300 K ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) obtenues pour différentes stœchiométries des réducteurs LiAc et LiAcy.

	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq
LiAcy	3.2	6.2	10.5	4.7	4.5 (200 K)
LiAc		242	54	44	19.2

Les mesures de susceptibilité magnétique ac montrent une augmentation soudaine des deux composantes χ' et χ'' pour tous les composés réduits par LiAcy. Cela confirme la présence de phases ferrimagnétiques dans chacun d'entre eux.

Le composé réduit par 0.5 LiAcy présente plusieurs phases en proportions similaires. En plus du pic vers 250 K qui pourrait être associé à la présence d'ordre ferrimagnétique, un second pic apparaît en dessous de 50 K. La forte valeur de χ'' à 300 K ($2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), et celle de χT , pourrait indiquer la présence de nanoparticules de cobalt dans cet échantillon. Ce solide réduit sera donc écarté de la discussion. Tous les autres composés réduits ne semblent contenir qu'une seule phase magnétique majoritaire (Figure II. 44).

En comparant les courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits, on observe que les valeurs obtenues pour 1.0 et 1.5 LiAcy sont beaucoup plus fortes que les autres. La susceptibilité magnétique étant liée à la proportion de phase magnétique présente

dans l'échantillon, il semblerait que seules les réductions par 1.0 et 1.5 équivalents de LiAcy produisent une quantité conséquente de phase magnétique.

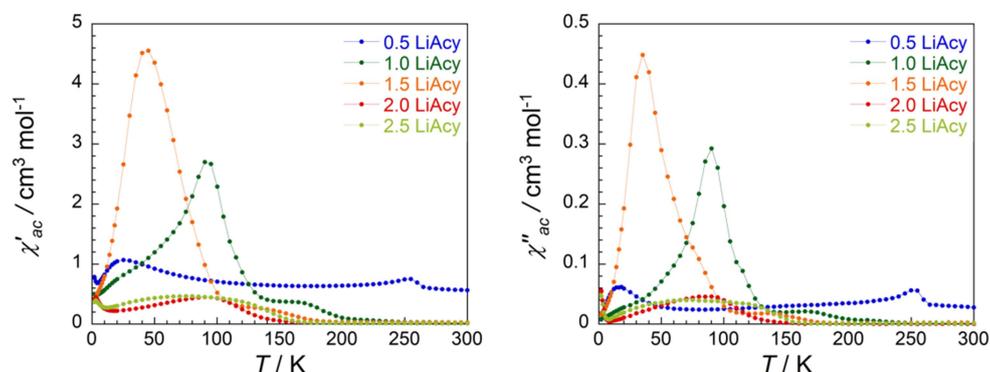


Figure II. 44 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAcy, mesurées à 100 Hz sous un champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

Une hypothèse envisagée ici est l'instabilité des composés possédant une grande quantité de pyrazine réduite. Il a déjà été suggéré que les composés réduits étaient fortement distordus, d'où leur amorphisation, ce qui peut expliquer que leur structure soit très peu robuste. Ainsi une réduction trop importante détruirait une partie du composé. Cette hypothèse est également soutenue par une forte diminution de la quantité de solide recueilli lors de la réduction avec de grandes quantités de réducteur.

De même, les valeurs de susceptibilité obtenues pour les composés réduits par les autres réducteurs sont faibles, quelles que soient les stœchiométries utilisées, à l'exception de la réduction par 1.0 LiNaph (Tableau II. 12). Le potentiel de réduction très fort de LiAc et LiNaph pourraient générer une instabilité des composés réduits, similaire à l'utilisation d'une quantité de réducteur trop importante dans le cas de LiAcy.

Tableau II. 12 : Comparaison des intensités maximales de susceptibilité *ac* obtenues avec les différentes stœchiométries pour chacun des réducteurs utilisés.

		1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq	3.0 eq
LiAcy	$\chi'_{ac} \text{ max}$	2.72	4.55	0.45	0.46	
	$\chi''_{ac} \text{ max}$	0.29	0.45	0.046	0.040	
LiNaph	$\chi'_{ac} \text{ max}$	6.42	1.67	0.77		
	$\chi''_{ac} \text{ max}$	0.35	0.078	0.038		
LiAc	$\chi'_{ac} \text{ max}$	1.27	1.54	1.45	0.66	0.45
	$\chi''_{ac} \text{ max}$	0.070	0.079	0.060	0.053	0.026

L'utilisation de 1.0 équivalent de LiAcy mène à l'obtention d'une phase dont la T_c se situe vers 140 K, ainsi qu'à une phase minoritaire qui apparaît vers 200 K. Pour 1.5 LiAcy la T_c de la phase principale descend à environ 110 K tandis qu'une seconde phase est présente en faible quantité en dessous de 180 K (Figure II. 45.a). Lors de l'utilisation de 2.0 ou 2.5 équivalents de réducteur une phase magnétiquement ordonnée est présente en dessous de 160 K (Figure II. 45.b).

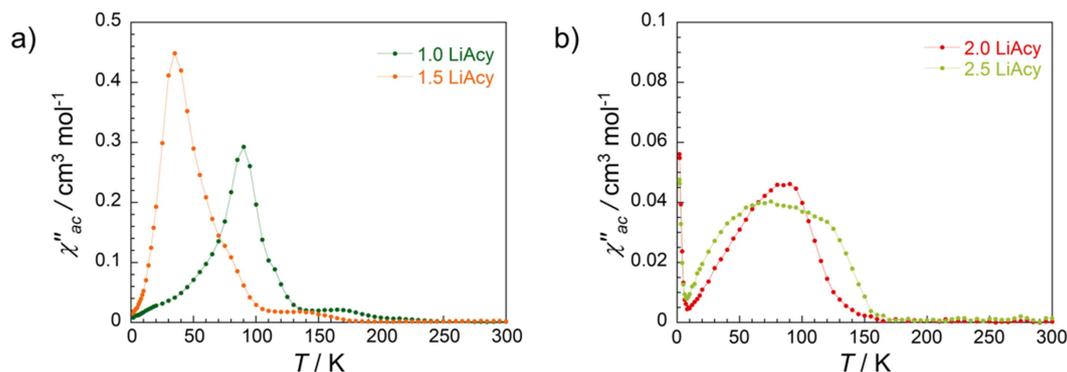


Figure II. 45 : Courbes de susceptibilité magnétique χ''_{ac} des composés obtenus par réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par a) 1.0 et 1.5 LiAcy b) 2.0 et 2.5 LiAcy, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Afin de comparer les différents réducteurs, les T_c estimées pour les composés réduits sont rassemblées dans le Tableau II. 13. Ceux réduits par 0.5 équivalents n'y sont pas inclus en raison de la présence de plusieurs phases en quantités importantes.

Tableau II. 13 : T_c des phases majoritaires observées lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy, LiNaph et LiAc.

Stœchiométrie	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq	3.0 eq
LiAcy	140 K	110 K	160 K	160 K	
LiNaph	120 K	180 K	90 K		
LiAc	mélange	200 K	180 K	110 K	110 K

L'évolution de la T_c dans les composés réduits par LiAcy est complètement différente des évolutions précédemment observées avec LiNaph et LiAc. Alors que la T_c diminuait lors de l'utilisation d'une quantité croissante de LiNaph ou LiAc, celle-ci augmente lors de l'utilisation d'une grande quantité de LiAcy. De même, les températures critiques sont assez variables d'un réducteur à l'autre. Le choix du réducteur semble donc avoir une influence sur la T_c de ces composés.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Le choix du réducteur semble aussi important pour contrôler les différentes phases pouvant apparaître lors de la réduction du polymère de coordination $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Les courbes d'aimantation ont déjà montré que la courbe en forme de S obtenues à 250 K pour les composés réduits par LiAc et LiNaph, n'apparaissent pas lors de l'utilisation de LiAcy. Avec ce dernier réducteur, la contribution de χ''_{ac} à 300 K, semble également nulle, contrairement à ce qui est observé avec les autres réducteurs (Tableau II. 14).

Tableau II. 14 : Comparaison des valeurs de χ''_{ac} à 300 K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) obtenues pour différentes stœchiométries des réducteurs LiAc, LiNaph et LiAcy.

	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq
LiAcy	0.03×10^{-2} (15 K)	0.1×10^{-2}	0.2×10^{-2}	0.03×10^{-2}	0.1×10^{-2}
LiNaph		4.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}	
LiAc		3.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	0.9×10^{-2}	0.7×10^{-2}

La stratégie d'utiliser un réducteur plus faible pour empêcher la formation de la phase secondaire précédemment observée avec LiAc et LiNaph (probablement des nanoparticules de cobalt), semble donc avoir fonctionné. En revanche, avec LiAcy, les températures critiques des phases magnétiquement ordonnées sont différentes de celles obtenues avec les autres réducteurs. Afin de déterminer une composition possible pour ces matériaux réduits, et de les comparer à celle obtenue pour le composé réduit par 2.1 LiAc (synthétisé en trois jours), des analyses supplémentaires ont été effectuées. Des analyses ICP réalisées sur chacun d'entre eux permet d'évaluer l'insertion de Li^+ dans le composé. Dans un second temps, quelques-unes de ces phases ont été analysées par spectroscopie des rayons X afin de déterminer notamment le degré d'oxydation du cobalt dans ces systèmes.

II.4.b.iv Analyses supplémentaires des composés réduits par LiAcy

II.4.b.iv.1 Analyses ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif)

Lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, l'insertion de Li^+ au sein du composé réduit a été mis en évidence. Ce fait expérimental avait également été observé dans l'équipe lors de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. L'insertion de ce cation peut être expliquée par la nécessité de compenser la charge négative induite par la création des radicaux organiques. Les analyses ICP réalisées sur les composés réduits par LiAcy

confirment la présence de lithium dès l'ajout de 1 équivalent de réducteur par mole de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Pour le composé réduit par 0.5 LiAcy, la quantité de lithium détectée est en effet négligeable (0.02 lithium pour un cobalt). Entre 1.0 et 2.0 équivalents de réducteur, le rapport Li/Co augmente de façon continue jusqu'à atteindre environ 0.9. Cette valeur se stabilise à 0.8 pour 2.5 équivalents (Figure II. 46).

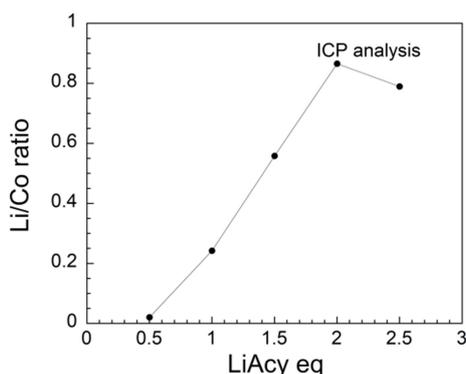


Figure II. 46 : Évolution du rapport Li/Co mesuré par analyse ICP en fonction de la quantité de LiAcy utilisé pour réduire $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

Les analyses effectuées sur ces composés réduits par LiAcy à partir de 2.0 équivalents semblent correspondre aux résultats obtenus dans le cas de la réduction par 2.1 LiAc. En effet, le rapport obtenu était alors proche de 0.8 lithium par cobalt.

II.4.b.iv.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Comme précédemment pour $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 équivalent de LiAc, certains des composés obtenus avec le LiAcy ont été mesurés à l'ESRF dans le but d'obtenir des spectres d'absorption des rayons X. Pour cela, les analyses ont été effectuées au seuil K du cobalt. Par manque de temps disponible sur la ligne ID12, seuls les composés réduits par 1.0, 1.5 et 2.0 LiAcy ont pu être caractérisés de cette façon pour l'instant.

L'objectif de cette étude est d'une part de vérifier que le degré d'oxydation du cobalt reste inchangé (Co^{2+}), et d'autre part de regarder l'éventuelle évolution de l'environnement de celui-ci en fonction de l'augmentation de la quantité de réducteur utilisé. En effet les mesures effectuées sur le composé réduit par 2.1 équivalents de LiAc laissaient supposer une sphère de coordination tétraédrique distordue autour du cation métallique.

Dans un premier temps, le spectre obtenu sur l'échantillon réduit par 2.0 LiAcy est comparé à celui obtenu lors de la réduction par 2.1 LiAc. On remarque que les deux courbes sont quasiment superposables, ce qui montre que les deux composés doivent être identiques, ou presque. Seul un petit écart est observable au niveau du pré-seuil (Figure II. 47).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

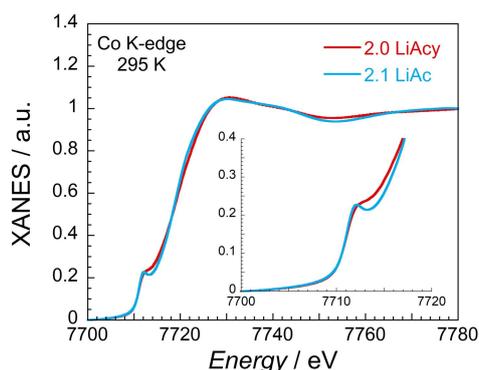


Figure II. 47 : Spectres XANES au seuil K des composés réduits par 2.0 LiAcy et 2.1 LiAc. Les spectres sont normalisés entre 7700 et 7790 eV.

Le composé réduit par 2.0 LiAcy semble donc mener à un composé dans lequel le cobalt est sous la forme du cation Co^{2+} au sein d'un environnement proche d'un tétraèdre, comme cela a été déterminé précédemment pour le composé réduit par 2.1 LiAc.

Les spectres obtenus pour les différentes stœchiométries de LiAcy sont ensuite comparés entre eux, ainsi qu'avec celui du précurseur. Les énergies du seuil et du pré-seuil sont similaires dans tous ces composés, comme le montre très bien la superposition des dérivées des spectres (Figure II. 48). Cela se traduit par un même degré d'oxydation du cobalt pour chacun de ces composés. Le cobalt est donc présent dans tous ces composés sous forme du cation Co^{2+} .

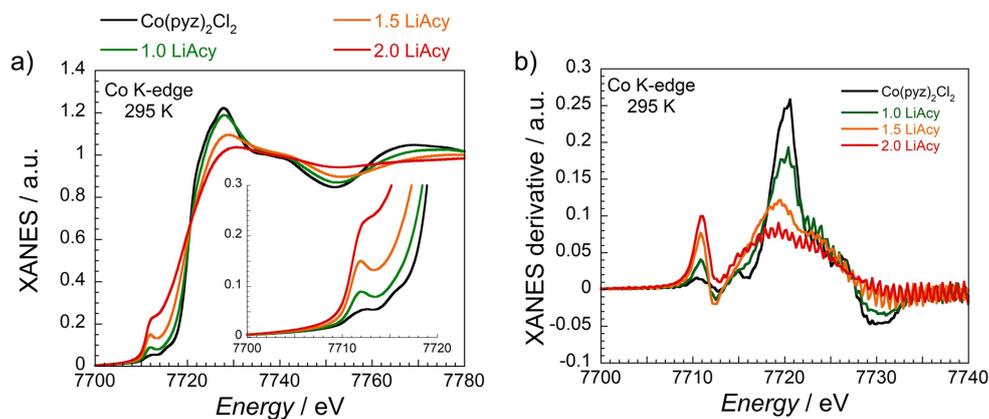


Figure II. 48 : a) Spectres XANES aux seuils K de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAcy. b) Dérivées des spectres XANES. Les spectres sont normalisés entre 7700 et 7790 eV.

L'évolution des intensités des différents spectres, notamment au niveau du pré-seuil et du seuil, montrent une évolution progressive depuis le précurseur vers la phase obtenue lors de la réduction par 2.0 LiAcy. Au niveau du pré-seuil, l'intensité du pic (vers 7712 eV) augmente avec la stœchiométrie de réducteur utilisé. Le pic peu intense observé pour le précurseur, traduit une sphère de coordination octaédrique autour du cobalt. Celui-ci grandit progressivement, signe d'un environnement de moins en moins centrosymétrique. Une

intensité maximale est atteinte pour le composé réduit par 2.0 LiAcy, dans lequel le Co^{2+} semble se trouver au sein d'un tétraèdre distordu, comme dans le cas de la réduction par 2.1 LiAc. Les résultats obtenus ici sont donc en accord avec un changement progressif de la sphère de coordination du cobalt, qui pourrait être lié à la décooordination des ligands chlorure. Celle-ci avait été suggérée précédemment pour le composé réduit par 2.1 équivalent de LiAc.

Malgré des propriétés magnétiques différentes, la formule chimique du composé réduit par 2.0 LiAcy semble presque identique à celle du composé réduit par 2.1 LiAc ($\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.8-x} \cdot n\text{THF}$, avec x compris entre 0.8 et 2). En effet, à partir des informations obtenues par ICP et spectroscopie XANES, la formule suivante peut être proposée pour le composé réduit par 2.0 LiAcy : $\text{Li}_{0.9}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.9-x} \cdot n\text{THF}$ où x peut être compris entre 0.9 et 2, et n entre 0 et 1.

II.4.b.v Reproductibilité

Lors de la répétition de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 1.5 LiAcy, des problèmes de reproductibilité ont pu être mis en avant. Les données présentées précédemment indiquaient une T_c proche de 140 K pour une réduction par 1.0 LiAcy, et proche de 110 K pour 1.5 LiAcy. Pour ce nouvel échantillon réduit par 1.5 LiAcy, la phase obtenue possède une température critique d'environ 140 K, ce qui semble correspondre à la phase obtenue précédemment avec seulement 1.0 équivalent de LiAcy (Figure II. 49).

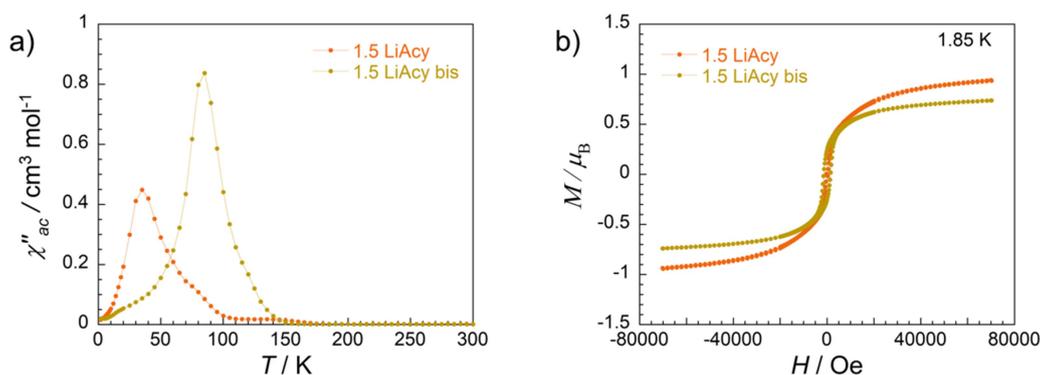


Figure II. 49 : Comparaison des propriétés magnétiques de deux échantillons réduits par 1.5 LiAcy. a) Susceptibilité magnétique χ''_{ac} à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe. b) Courbes d'aimantation à 1.85 K mesurées à 7 Oe par seconde.

Ces résultats pourraient suggérer que la stœchiométrie de 1.5 équivalents de LiAcy est à la limite entre l'obtention de la phase magnétique dont la T_c se trouve proche de 140 K, et celle de la phase de T_c d'environ 110 K. Une très légère variation de la stœchiométrie pourrait donc être une explication plausible à ce problème de reproductibilité.

II.4.b.vi Conclusion sur la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy

Lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc puis LiNaph, l'obtention de phases secondaires ayant été attribuées à la présence possible de nanoparticules de cobalt, avaient été observées en plus des phases magnétiquement ordonnées à haute température. Dans le but de limiter les risques de former ces phases non désirées, le choix d'un réducteur moins puissant a été fait. Ainsi, de nouvelles réductions de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par le réducteur LiAcy ont été réalisées avec différentes stœchiométries.

Les mesures magnétiques effectuées sur les composés réduits ont montré l'absence de ces phases secondaires dans tous les échantillons réduits avec LiAcy (excepté celui réduit par 0.5 LiAcy). L'utilisation de ce réducteur moins puissant a donc été efficace pour résoudre ce problème. Cependant, les comportements magnétiques observés avec ce réducteur sont différents de ceux observés lors de l'utilisation de LiAc ou LiNaph. Les températures critiques des phases obtenues semblent en effet assez variables selon le réducteur utilisé. Par exemple, pour les plus grosses stœchiométries (qui pourraient correspondre à des phases dans lesquelles les deux ligands pyrazine sont réduits) les températures critiques sont environ de 110 K pour le réducteur LiAc et 160 K pour LiAcy.

Quelques analyses effectuées sur les composés réduits par LiAcy ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur leur composition. La présence de Co^{2+} a été démontré pour les composés réduits par 1.0, 1.5 et 2.0 LiAcy grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette caractérisation a également montré une évolution progressive de la sphère de coordination du cation, depuis un environnement octaédrique dans le cas du précurseur, vers un environnement proche d'un tétraèdre dans le cas du composé réduit par 2.0 LiAcy. Les analyses ICP ont également montré la présence de lithium en quantité croissante lorsque la stœchiométrie de réducteur utilisée augmente (de 1.0 à 2.0). La valeur maximale obtenue pour 2.0 LiAcy permet l'obtention de la formule suivante $\text{Li}_{0.9}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.9-x} \cdot n\text{THF}$, où x est compris entre 0.9 et 2.0. Au vu des résultats obtenus sur l'ensemble des composés réduits par LiAcy, la valeur de x (qui correspond à la quantité de pyrazine réduite) est estimée proche de 2 lors de la réduction par 2.0 LiAcy, ce qui donnerait une formule approximative $\text{Li}_{0.9}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz}^{\cdot-})_2]\text{Cl}_{0.9} \cdot n\text{THF}$.

II.5 Conclusion et perspectives

Lors de ce chapitre, la réduction post-synthétique du polymère de coordination $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ a été réalisée dans le but d'obtenir des phases présentant un ordre ferro- ou

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

ferrimagnétique à haute température. En effet, la littérature donne quelques exemples de création de ligand radicalaire par réduction de composés de coordination qui permettent l'obtention de telles phases (voir chapitre I). En raison des résultats obtenus précédemment dans l'équipe lors de la réduction du solide $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, nous avons choisi de poursuivre ces expériences sur le composé isostructural $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Celui-ci a donc été réduit par l'utilisation de différents réducteurs chimiques synthétisés par réaction de lithium métallique et d'acénaphène (Ac), naphthalène (Naph), ou acénaphylène (Acy).

Dans un premier temps la réduction du composé a été effectuée avec 2.1 équivalents d'acénaphéniure de lithium (LiAc) par mole de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Cela a mené à l'obtention d'une phase amorphe, magnétiquement ordonnée à environ 200 K. Malgré une faible cristallinité, une combinaison de différentes analyses (Spectroscopie Raman, ICP, XANES) a permis d'obtenir des informations nécessaires à la détermination d'une formule chimique $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\bullet})_x]\text{Cl}_{2.8-x}$ (x étant compris entre 0.8 et 2). Cependant, ce composé semble instable dans le temps, ce qui pourrait être dû à l'évaporation de THF présent dans la structure.

Encouragés par ce premier résultat, nous avons testé d'autres stœchiométries qui ont menés à l'obtention de différentes phases magnétiques. Celle dont la T_c est de 110 K a été attribuée à une phase dont les deux ligands pyrazine serait réduits. Les autres (T_c de 180 et 200 K), correspondraient à des taux de réduction plus faibles. Même si la réduction du ligand est à priori réussie, la présence possible d'une phase superparamagnétique à température ambiante suggère la création de nanoparticules de cobalt due à la réduction non désirée du cation métallique. Dans le but de réduire la pyrazine sans possibilité de réduire le cobalt, des réducteurs moins puissants ont été utilisés.

Le naphthaléniure de lithium (LiNaph), dont le potentiel réducteur est certainement trop proche de LiAc, n'a pas permis la disparition de cette phase secondaire. C'est finalement l'acénaphyléniure de lithium (LiAcy) qui nous a permis d'atteindre ce résultat. Avec ce réducteur, les composés réduits ne montrent ni la courbe d'aimantation en forme de S à 250 K, ni la contribution de χ'' à 300 K. Des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X suggèrent le passage progressif d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique distordu (possible par la décoordination des chlorures), en fonction de la quantité de réducteur utilisé. Les analyses ICP ont quant à elles démontré l'insertion progressive de lithium au sein des composés réduits. L'ajout de lithium de même que la diminution possible de la quantité de chlorures présents dans le matériau, peuvent permettre la compensation de la

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

charge induite par la réduction du ligand. Différentes T_c ont pu être observées en fonction de la quantité de LiAcy utilisée, cependant celles-ci ne sont pas les mêmes que celles obtenues avec LiAc. Il semble donc que le choix du précurseur permette l'obtention de phases ferrimagnétiques légèrement différentes.

Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ces différences. Il est possible que les quantités de lithium et de chlore, responsables de la compensation de la charge induite par les radicaux créés, puissent varier légèrement en fonction du réducteur utilisé. Il est également possible que l'utilisation d'un réducteur trop puissant (LiAc) puisse générer davantage de distorsion au sein du réseau qu'un réducteur plus modéré (LiAcy).

De nouvelles expériences sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses. Néanmoins les résultats exposés dans ce chapitre sont prometteurs. En effet, la technique de réduction post-synthétique choisie pourrait permettre d'augmenter considérablement la température critique des polymères de coordination ferro- ou ferrimagnétiques. Celle-ci est dans la plupart des cas bien en dessous de la température de l'azote liquide, ce qui limite leurs applications potentielles. Afin d'étudier la possibilité d'étendre cette stratégie à d'autres matériaux de coordination, le chapitre III sera consacré à l'étude de la réduction post-synthétique du polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

II.6 Annexes du Chapitre II : détails expérimentaux

II.6.a Protocoles de synthèse et de réduction

Toutes les synthèses décrites dans ce chapitre ont été réalisées dans une boîte à gants Innovative PureLab HE sous atmosphère inerte (N_2). Le tétrahydrofurane (THF) a été séché dans un système de purification de solvants Innovative Technology puis stocké en présence de tamis moléculaire (4 Å) avant utilisation. Tous les réactifs sont commerciaux. Le chlorure de cobalt utilisé est anhydre et pure à 99.999 %. La pyrazine ainsi que les molécules organiques utilisées pour les agents réducteurs sont séchées dans une étuve à vide à 50°C avant utilisation. Les autres réactifs ainsi que le phtalocyanine de cobalt utilisée comme référence pour le XANES ont été achetés et utilisés comme tel.

Synthèse de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$: 200 mg de NiCl_2 (1.54 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 85\%$.

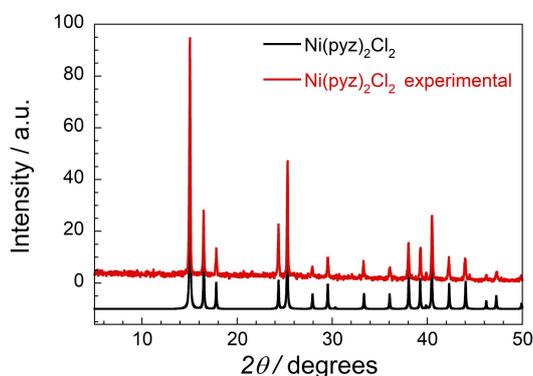


Figure II. S- 1 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [3]).

Réduction de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 69.5 mg de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.24 mmol) dans 4 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant trois jours. Le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF.

Synthèse de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$: 200 mg de FeCl_2 (1.58 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'une autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre rouge obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 85\%$.

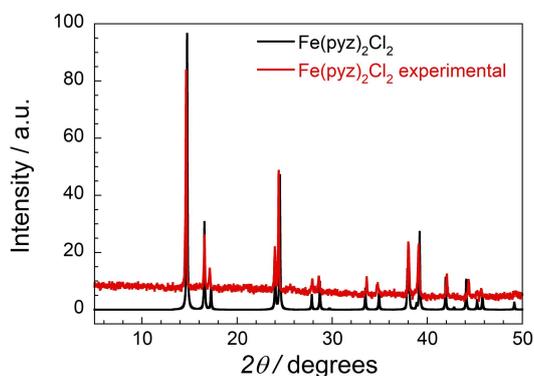


Figure II. S- 2 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [4]).

Réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 68.8 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.24 mmol) dans 4 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant trois jours. Le solide gris foncé est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF.

Synthèse de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$: 200 mg de CuCl_2 (1.49 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 70\%$.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

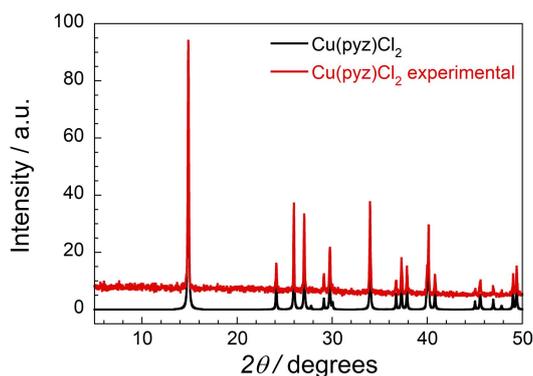


Figure II. S- 3 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [13]).

Synthèse de $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$: 200 mg de ZnCl_2 (1.47 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 70 \%$.

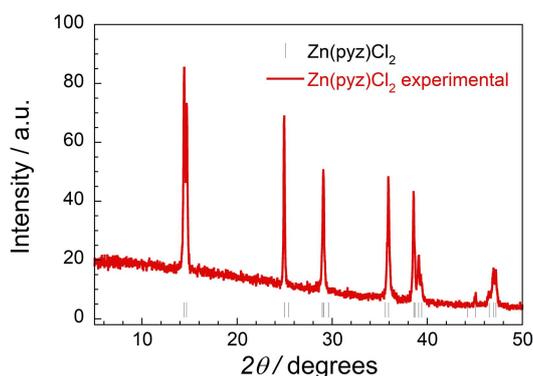


Figure II. S- 4 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [14]).

Synthèse de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$: 200 mg de MnCl_2 (1.59 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 70 \%$.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

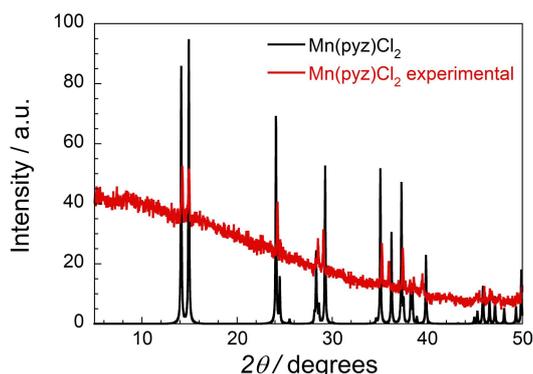


Figure II. S- 5 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [1213]).

Réduction de $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Mn, Cu, Zn) par 1.5 équivalents de LiAc : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à des suspensions de $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (0.33 mmol) dans 4 mL de THF. Celles-ci sont ensuite placées sous agitation pendant trois jours. Les solides obtenus sont filtrés sur verre fritté et lavés avec du THF.

Tableau II. S- 1 : Masses de $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ utilisées pour la réduction.

	$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$	$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$
Masse utilisée (mg)	68.1	70.2	70.6

Synthèse de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$: 200 mg de CoCl_2 (1.54 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre rose obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 85\%$.

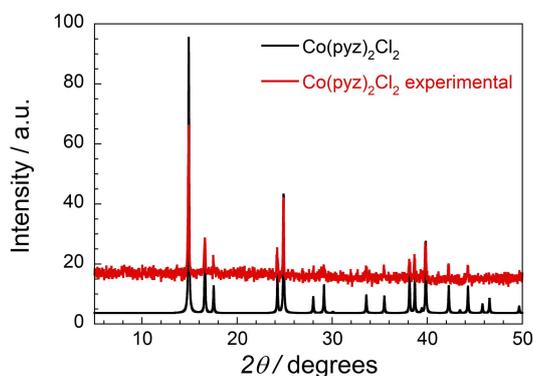


Figure II. S- 6 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [18]).

Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 2 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 69.6 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.24 mmol) dans 1 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant trois jours. Le solide gris foncé est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Masse obtenue \approx 150 mg.

Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 0.5 à 5.0 équivalents de LiAc : L'acénaphène et le lithium (quantités dans le tableau ci-dessous) sont placés trois heures sous agitation dans 4 mL de THF. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 103.0 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.355 mmol) dans 2.5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique. Après six jours, le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Les échantillons sont ensuite conservés à -25 °C dans le réfrigérateur d'une boîte à gants avant mesure de leurs diffractogrammes et de leurs propriétés magnétiques.

Tableau II. S- 2 : Quantités d'acénaphène et de lithium utilisées.

Stœchiométrie du réducteur	0.5 eq	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq	3.0 eq	5.0 eq
Ac / mg (mmol)	27.4 (0.178)	54.7 (0.355)	82.1 (0.532)	109.5 (0.710)	136.8 (0.887)	164.2 (1.065)	273.6 (1.774)
Li / mg (mmol)	12.3 (1.772)	24.6 (3.545)	37.0 (5.331)	49.3 (7.104)	61.6 (8.876)	73.9 (10.648)	74.0 (10.66)

Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 1.0 à 2.0 équivalents de LiNaph : Le naphthalène et le lithium (quantités dans le tableau ci-dessous) sont placés trois heures sous agitation dans 4 mL de THF. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 103.0 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.355 mmol) dans 2.5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant six jours. Le solide obtenu est ensuite filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Les échantillons sont ensuite conservés à -25 °C dans le réfrigérateur d'une boîte à gants avant mesure de leurs diffractogrammes et de leurs propriétés magnétiques.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Tableau II. S- 3 : Quantités de naphthalène et de lithium utilisées.

Stœchiométrie du réducteur	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq
Naph / mg (mmol)	45.5 (0.355)	68.2 (0.532)	90.9 (0.709)
Li / mg (mmol)	24.6 (3.545)	37.0 (5.331)	49.3 (7.104)

Réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 0.5 à 3.0 équivalents de LiAcy : L'acénaphthylène et le lithium (quantités dans le tableau ci-dessous) sont placés trois heures sous agitation dans 4 mL de THF. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 103.0 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ préalablement broyé (0.355 mmol), dans 2.5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant six jours. Le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Les échantillons sont ensuite conservés à -25 °C dans le réfrigérateur d'une boîte à gants avant mesure de leurs diffractogrammes et de leurs propriétés magnétiques.

Tableau II. S- 4 : Quantités d'acénaphthylène et de lithium utilisées.

Stœchiométrie du réducteur	0.5 eq	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq	3.0 eq
Acy / mg (mmol)	27.0 (0.177)	54.0 (0.355)	81.0 (0.526)	108.0 (0.710)	135.1 (0.888)	162.2 (1.068)
Li / mg (mmol)	12.3 (1.772)	24.6 (3.545)	37.0 (5.331)	49.3 (7.104)	61.6 (8.876)	73.9 (10.648)

Synthèse de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$: Le précurseur $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé selon un protocole défini dans la littérature à partir de CoCO_3 et d'acide perrhénique.³⁶ Celui-ci, de couleur rose foncé, a ensuite été déshydraté sous vide à 170°C jusqu'à devenir violet clair. 200 mg de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$ (0.36 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'un autoclave. Celui-ci est chauffé dans une étuve à 100°C pendant une 48 h. La poudre rose obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine.

La structure cristallographique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ a été résolue à partir d'un diffractogramme de rayon X sur poudre par Philippe Négrier, du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine à Bordeaux. Les données cristallographiques sont résumées ci-dessous.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

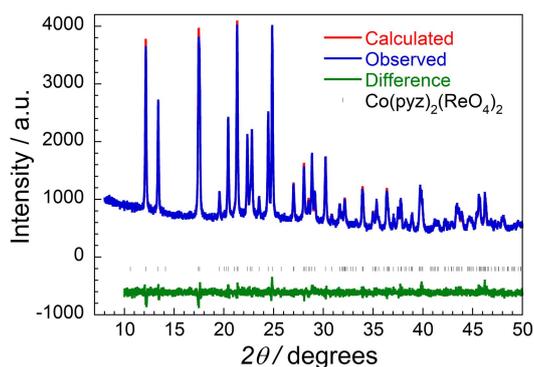


Figure II. S- 7 : Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ et affinement de Rietveld (λ : 1.54056 Å ; T = 293 K).

Tableau II. S- 5 : Données cristallographiques de $\text{Co}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$.

	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$
Formule	$\text{CoC}_8\text{N}_4\text{H}_8\text{Re}_2\text{O}_8$
Masse molaire (g mol^{-1})	719.48
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	293
a (Å)	14.600(1)
b (Å)	10.143(1)
c (Å)	18.541(2)
V (Å ³)	1493.0
Z	4

Synthèse de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$: D'après un protocole reporté dans la littérature,³³ 26.1 mg de $\text{Co}(\text{NCS})_2$ (0.15 mmol) et 29.2 μL de 2-bromopyridine (0.3 mmol) sont mélangés dans 1 mL de méthanol. Après un jour au repos, les cristaux bleus obtenus sont récupérés par filtration sur verre fritté.

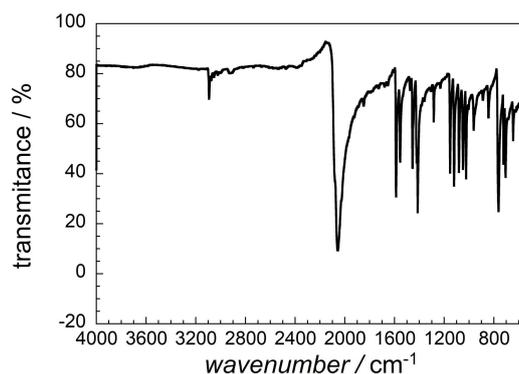


Figure II. S- 8 : Spectre infrarouge expérimental du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$ synthétisé. (Vibrations reportées dans la littérature [33]: 2088 (s), 2065 (s), 1609 (m), 1567 (m), 1482 (m), 1453 (m), 1424 (m), 1377 (m), 1301 (m), 1243 (w), 1156 (m), 1108 (m), 1063 (m), 1027 (m), 968 (w), 895 (w), 843 (m), 803 (m), 765 (s), 721 (m), 649 (m), 555 (m), 474 (m), 423 (m) cm^{-1}).

II.6.b Caractérisations physico-chimiques

Diffraction des rayons X sur poudre : Différents appareils ont été utilisés pour la diffraction sur poudre.

Ceux présentés au début du chapitre ont été collectés par Philippe Négrier au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine sur un appareil Inel dont le générateur fonctionne à 40 kV et 25 mA. Le diffractomètre est muni d'un monochromateur au quartz permettant de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). L'échantillon est préparé en boîte à gants en insérant le composé à analyser dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0.5 mm. Celui-ci est placé sur un goniomètre qui permet de faire tourner l'échantillon sur lui-même pendant la mesure de manière à minimiser l'effet d'une possible orientation préférentielle. L'appareil est équipé d'un détecteur courbe CPS 120 multicanal qui permet une détection simultanée sur 120° . Les valeurs des canaux sont converties en angle en utilisant deux standards, le béhénate d'argent et $\text{Na}_2\text{Cl}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. La licence de l'agence de sûreté nucléaire n'ayant pas été renouvelée pour cet appareil, les mesures suivantes ont été faites sur d'autres appareils.

Pour l'étude de l'influence de la stœchiométrie de LiAc, ainsi que les réductions faites par LiNaph et LiAcy, les analyses ont été réalisées au CRPP sur deux appareils. Leurs caractéristiques seront décrites ci-dessous. La plupart des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur le montage du CRPP composé d'un générateur RIGAKU MicroMax 007HF à anode rotative en cuivre couplé à un miroir confocal Osmic Max-Flux et une ligne de collimation à trois pinholes qui délivre un faisceau de 8 keV (soit une longueur d'onde de 1.5418 \AA). Les données sont collectées par détecteur Image Plate bidimensionnel Mar345 de

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

MARRESEARCH. Les échantillons sont préparés en boîte à gants en insérant le composé dans un capillaire en verre de 0.5 mm de diamètre, qui est ensuite scellé avant d'être exposé à l'air ambiant. Le capillaire est placé à une distance de 124 mm du détecteur donnant accès à une gamme d'angle 2θ allant de 1° à 50° . Les diffractogrammes sont obtenus en traitant les images avec le logiciel FIT2D.³⁷

En raison d'une maintenance sur le premier appareil du CRPP, certains diffractogrammes ont été mesurés sur un appareil XEUSS 2.0 de la société XENOCSS. Son tube scellé à anode de cuivre fonctionne sous une tension de 50 kV et un courant de 0,6 mA. Couplé à un miroir optique à simple réflexion FOX3D XENOCSS centré sur la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) du cuivre, le système délivre un faisceau de 8 KeV sous vide qui est collimaté et défini par un ensemble de 2 fentes anti-diffusantes motorisées. Les échantillons sont préparés de la même manière que précédemment. Les données sont collectées par un détecteur bidimensionnel DECTRIS PILATUS-330k placé à une distance de 149 mm. La fonction « Virtual detector » donne accès à une gamme d'angle 2θ comprise entre 0.9° et 42° . Les diffractogrammes sont obtenus en traitant les images avec le logiciel « FOXTROT » issu d'une collaboration entre XENOCSS et les équipes du synchrotron SOLEIL.

Spectroscopie Raman : Les spectres Raman ont été collectés à l'Institut des Sciences Moléculaires, à Bordeaux, en collaboration avec Sébastien Bonhommeau. L'appareil utilisé est un XploRa Horiba scientific équipé d'une plateforme xy motorisée, d'une grille de 1200 rainures / mm, et d'un objectif Olympus longue distance $50\times$ avec une ouverture numérique de 0.45. Les échantillons ont été mesurés dans des capillaires en quartz de 0.5 mm de diamètre et irradiés à 785 nm à une puissance de laser de 0.37 mW. Le temps d'intégration est de trois minutes, deux accumulations ont été faites pour chaque spectre.

Analyses ICP : Ces analyses ont été faites à l'ICMCB. Les échantillons sont préparés en dissolvant environ 10.0 mg de composé dans 10 mL d'acide nitrique (65 %). La solution obtenue est ensuite diluée avec de l'eau milli-Q afin d'obtenir 100 mL de solution. Les échantillons sont analysés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) grâce à un spectromètre d'émission optique ICP Perkin-Elmer Optima 4300 DV pour une détection multi-éléments simultanée.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Pour la réduction par 2.1 LiAc, quatre composés issus de réductions différentes ont été mesurés. Les rapports Li/Co obtenus sont 0.7, 0.8 et 0.8 soit une moyenne de 0.77, arrondie à 0.8.

Microscopie électronique à balayage : Les images de microscopie électronique ont été prises au CRPP sur un microscope électronique à balayage à effet de champ Hitachi S4500. Pour cela l'échantillon a été collé sur un support en aluminium avec de la laque d'argent, puis métallisés par un alliage Au/Pd.

Spectroscopie infrarouge : Les spectres infrarouges ont été mesurés au CRPP sur la gamme $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ grâce à un spectromètre Thermo Scientific Nicolet™ 6700 ATR (réflexion totale atténuée) équipé d'un module diamant Smart iTR.

Spectroscopie d'absorption des rayons X : Les spectres XANES ont été mesurés sur la ligne ID12 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) en collaboration avec Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm et Mikhail Platonov.

Pour cela, les échantillons ont été montés sur les portes-échantillons à Bordeaux dans une boîte à gants. Les portes échantillons ont ensuite été placés dans des boîtes hermétiquement closes, toujours à l'intérieur de la boîte à gants, de manière à garder les échantillons en milieu inerte lors du transport. Arrivés à l'ESRF, les échantillons ont été stockés en boîte à gants ou bien mesurés quelques jours seulement après leur réception de manière à prévenir les risques d'oxydation.

Pour les composés réduits par LiAc, la deuxième harmonique d'un onduleur de type HELIOS-II a été utilisée pour les expériences au seuil K du cobalt, tandis que l'harmonique fondamentale du même onduleur a été utilisée pour les mesures au seuil K du chlore.

Pour les composés réduits par LiAcy, l'harmonique fondamental d'un onduleur de type APPLE-II atténuée par un filtre d'aluminium de $100\text{ }\mu\text{m}$ a été utilisée pour les expériences au seuil K du cobalt.

Mesures magnétiques : Les mesures magnétiques ont été réalisées au CRPP. Un magnétomètre SQUID MPMS-XL Quantum Design a été utilisé entre 1.85 et 300 K (400 K dans de rares cas, étant la température maximale disponible sur cet équipement). Les champs magnétiques *dc* appliqués varient entre -70000 et $+70000$ Oe. Les mesures sont effectuées sur des échantillons polycristallins (10-15 mg) scellés dans un sac en polyéthylène

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

($\sim 2 \times 0.5 \times 0.02$ cm), lui-même enroulé et placé dans un sac en polypropylène scellé ($\sim 2 \times 0.8 \times 0.02$ cm). Les données ont été corrigées de la contribution du porte échantillon et du diamagnétisme intrinsèque des composés.

II.6.c Figures supplémentaires

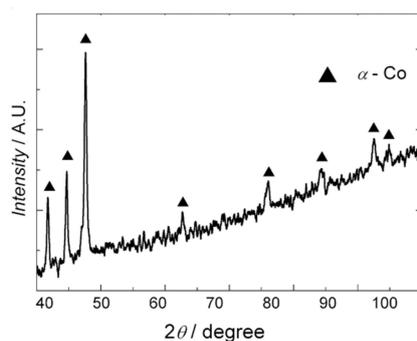


Figure II. S- 9 : Digramme de diffraction des rayons X de cobalt métallique. (Jović *et al.* [10], reproduit avec la permission de Springer).

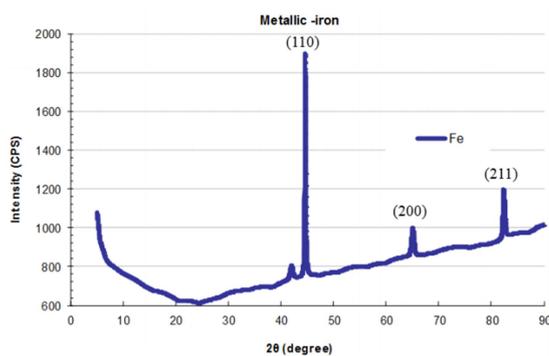


Figure II. S- 10 : Digramme de diffraction des rayons X de fer métallique. (Omar [11], reproduit avec la permission de Natural Sciences Publishing).

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

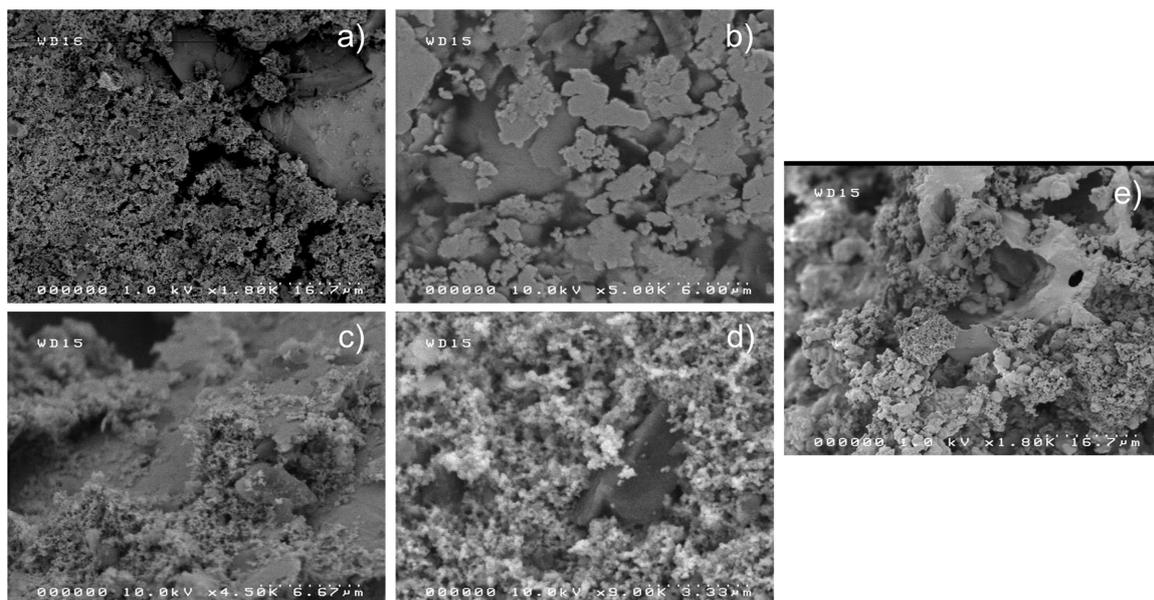


Figure II. S- 11 : Images de microscopie électronique à balayage des composés a-d) $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ et e) $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ réduit par 1.5 LiAc.

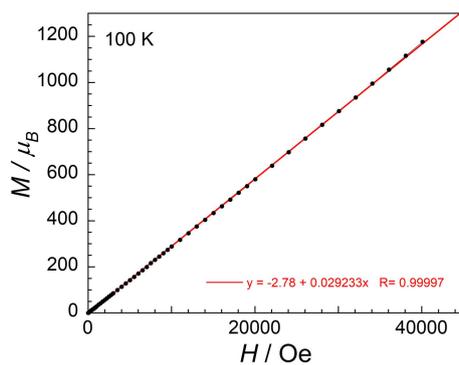


Figure II. S- 12 : Courbe d'aimantation M vs H de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ à 100 K mesurées entre 2 et 42 Oe par seconde.

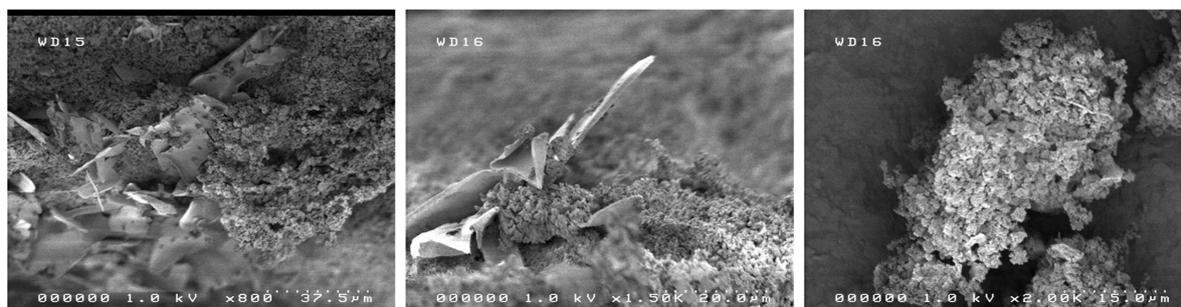


Figure II. S- 13: Images de microscopie électronique à balayage du composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

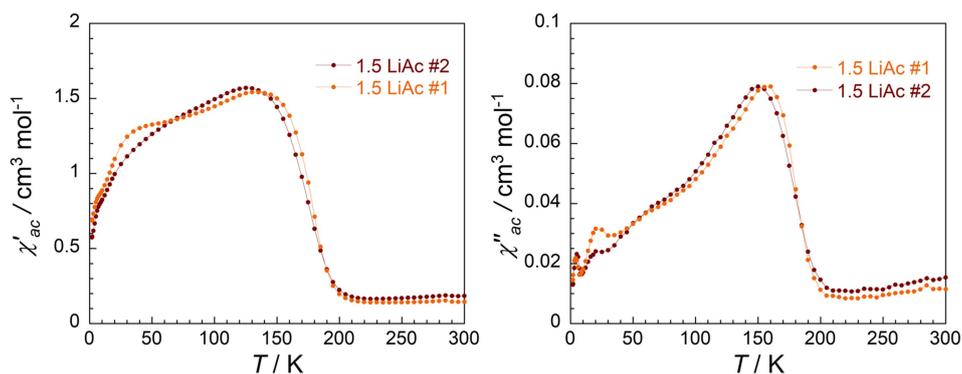


Figure II. S- 14 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* de deux lots de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduits par 1.5 équivalents de LiAc, mesurés à 100 Hz sous un champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

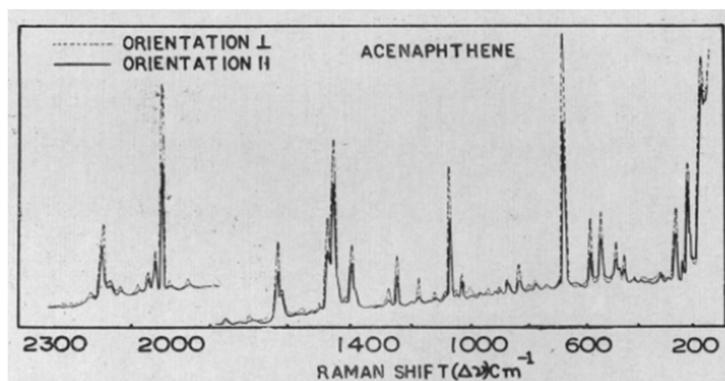


Figure II. S- 15 : Spectre Raman de l'acénaphthène. (Baruah et Singh [38], reproduit avec la permission de Current Science Association).

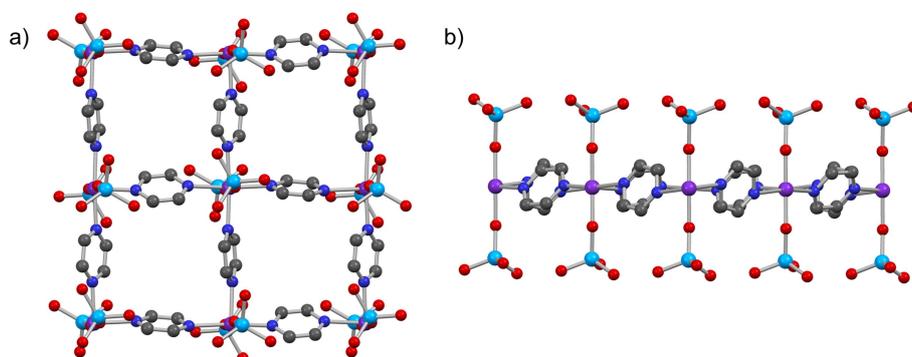


Figure II. S- 16 : Structure cristallographique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$. Vue d'une couche du matériau 2D a) selon l'axe *a*, b) selon l'axe *b*. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Co en violet, C en gris foncé, N en bleu, O en rouge, Re en turquoise.

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

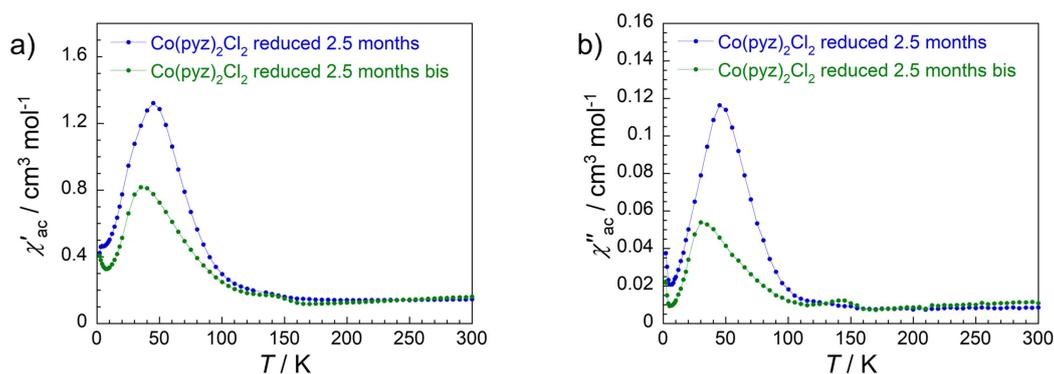


Figure II. S- 17 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* de deux composés réduits et mesurés 2.5 mois après leur synthèse, mesurées à 100 Hz sous un champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

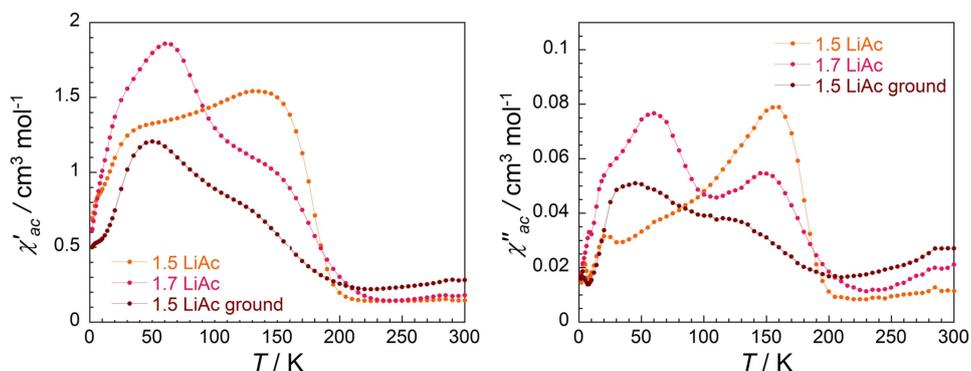


Figure II. S- 18 : Effet de la taille des cristallites sur la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Les courbes de susceptibilité *ac* d'un matériau broyé avant réduction par 1.5 LiAc ressemblent à celles d'un matériau non broyé réduit par 1.7 équivalents. Mesurées à 100 Hz sous un champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

Tableau II. S- 6 : Analyses ICP effectuées sur les composés réduits par LiAcy.

Stœchiométrie	Première mesure Rapport Li/Co	Deuxième mesure Rapport Li/Co	Troisième mesure Rapport Li/Co	Moyenne Rapport Li/Co
0.5 LiAcy	0.021	0.020	0.021	0.02
1.0 LiAcy	0.244	0.241	0.242	0.24
1.5 LiAcy	0.562	0.556	0.557	0.56
2.0 LiAcy	0.872	0.865	0.861	0.87
2.5 LiAcy	0.790	0.788	0.791	0.79

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

II.7 Références

-
- ¹ K. S. Pedersen, P. Perlepe, M. L. Aubrey, D. N. Woodruff, S. E. Reyes-Lillo, A. Reinholdt, L. Voigt, Z. Li, K. Borup, M. Rouzières, D. Samohvalov, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. B. Neaton, J. R. Long, R. Clérac, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1056
- ² P. Perlepe, I. Oyarzabal, A. Mailman, M. Yquel, I. Dovgaliuk, M. Platunov, M. Rouzières, P. Negrier, D. Mondieig, E. A. Suturina, M-A. Dourges, S. Bonhommeau, K. S. Pedersen, D. Chernyshov, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. Mathonière, R. Clérac, *Science*, accepté
- ³ J. Liu, P. A. Goddard, J. Singleton, J. Brambleby, F. Foronda, J. S. Möller, Y. Kohama, S. Ghannadzadeh, A. Ardavan, S. J. Blundell, T. Lancaster, F. Xiao, R. C. Williams, F. L. Pratt, P. J. Baker, K. Wierschem, S. H. Lapidus, K. H. Stone, P. W. Stephens, J. Bendix, T. J. Woods, K. E. Carreiro, H. E. Tran, C. J. Villa, J. L. Manson, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3515
- ⁴ R. Jooss, A. Kult, A. Lentz, *Z. Kristall.*, **1995**, 210, 766
- ⁵ J. S. Haynes, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3740
- ⁶ A. B. P. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1235
- ⁷ T. Otieno, R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 275
- ⁸ L. Liu, J. A. DeGayner, L. Sun, D. Z. Zee, T. D. Harris, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4652
- ⁹ J. Singh, T. Patel, N. Kaurav, G. S. Okram, *AIP Conference Proceedings*, **2016**, 1731, 050036
- ¹⁰ V. D. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, 10, 373
- ¹¹ H. D. Omar, *J. Nano. Adv. Mat.*, **2015**, 3, 57
- ¹² M. Karthikeyan, B. Bhagyaraju, C. R. Mariappan, S. M. Mobin, B. Manimaran, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 20, 269
- ¹³ J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch., B : Chem. Sci.*, **1997**, 52, 1456
- ¹⁴ J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch., B : Chem. Sci.*, **1996**, 51, 947
- ¹⁵ M. Lusi, J. L. Atwood, L. R. MacGillivray, L. J. Barbour, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 4311
- ¹⁶ N. T. Mai, T. T. Thuy, D. M. Mott, S. Maenosono, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 6606
- ¹⁷ D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition*, CRC Press, **2004**
- ¹⁸ E. A. de Campos, N. J. O. Silva, F-N. Shi, J. Rocha, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 10439
- ¹⁹ F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 135
- ²⁰ L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. Jui Yu, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15703
- ²¹ H. T. Yang, C. M. Shen, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 4729
- ²² C. Postmus, J. R. Ferraro, A. Quattrochi, K. Shobatake, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1851
- ²³ L. Liu, J. A. DeGayner, L. Sun, D. Z. Zee, T. D. Harris, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4652
- ²⁴ J. E. Penner-Hahn, *X-ray Absorption Spectroscopy dans Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Science, **2003**
- ²⁵ J. A. Kirby, D. B. Goodin, T. Wydrzynski, A. S. Robertson, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5537
- ²⁶ L. Chen, T. Mashimo, C. Iwamoto, H. Okudera, E. Omurzak, H. S. Ganapathy, H. Ihara, J. Zhang, Z. Abdullaeva, S. Takebe, A. Yoshiasa, *Nanotechnology*, **2013**, 24, 045602
- ²⁷ R. G. Shulman, Y. Yafet, P. Eisenberger, W. E. Blumberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1976**, 73, 1384

Chapitre II : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

-
- ²⁸ A. L. Roe, D. J. Schneider, R. J. Mayer, J. W. Pyrz, J. Widom, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1676
- ²⁹ T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6297
- ³⁰ T. Glaser, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 859
- ³¹ P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, M. A. Orrù, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12798
- ³² R. P. Linstead, J. Monteath Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1736
- ³³ S. Wöhlert, I. Jess, U. Englert, C. Näther, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 5326
- ³⁴ G. J. Colpas, M. J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W. S. Willis, S. L. Suib, N. Baidya, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 920
- ³⁵ A. P. Davis, A. J. Fry, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 12299
- ³⁶ A. Butz, I. Svoboda, H. Paulus, H. Fuess, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 115, 255
- ³⁷ A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report*, **1997**, ESRF97HA02T
- ³⁸ G. D. Baruah, S. R. Singh, *Curr. Sci.*, **1971**, 40, 251

Chapitre III :

**Vers l'obtention de phases
ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de
 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$**

Table des matières du Chapitre III

III.1	Introduction : Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	135
III.2	Réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc	138
III.2.a	Vers la réduction des deux ligands pyrazine	138
III.2.a.i	Protocole expérimental.....	138
III.2.a.ii	Caractérisation du produit obtenu par diffraction des rayons X	138
III.2.a.iii	Propriétés magnétiques	139
III.2.a.iv	Analyses supplémentaires du composé réduit.....	142
III.2.a.v	Hypothèses sur la formule chimique du composé réduit	147
III.2.a.vi	Reproductibilité.....	149
III.2.a.vii	Influence du chauffage sur la T_c	151
III.2.a.viii	Conclusion.....	155
III.2.b	Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur	156
III.2.b.i	Protocole expérimental.....	156
III.2.b.ii	Caractérisation des produits obtenus par diffraction des rayons X.....	156
III.2.b.iii	Propriétés magnétiques des produits réduits par LiAc.....	157
III.2.c	Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur.....	162
III.3	Réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy	163
III.3.a	Protocole expérimental.....	163
III.3.b	Caractérisations par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAcy....	164
III.3.c	Propriétés magnétiques des composés réduits	164
III.3.d	Analyses supplémentaires des composés réduits par LiAcy.....	169
III.3.d.i	Analyses ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif).....	169
III.3.d.ii	Spectroscopie d'absorption des rayons X	169
III.3.e	Conclusion sur la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy	171
III.4	Conclusion et perspectives.....	171

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

III.5	Annexes du Chapitre III : détails expérimentaux	173
III.5.a	Protocoles de synthèse et de réduction.....	173
III.5.b	Caractérisations physico-chimiques	176
III.5.c	Figures supplémentaires	179
III.6	Références.....	182

Dans le chapitre précédent, la réduction post-synthétique du polymère de coordination $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, a permis l'obtention de phases magnétiquement ordonnées bien au-delà de la température de l'azote liquide. Cette étude a été fortement motivée par les travaux réalisés précédemment dans l'équipe M₃, ayant mené à l'obtention d'un composé de coordination magnétiquement ordonné au-delà de la température ambiante. Le matériau initial $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ contient un ligand pyrazine sous forme radicalaire, et possède une température critique (T_c) de 55 K.¹ Lors de la réduction de ce réseau de coordination, le deuxième ligand pyrazine devient également radicalaire. L'introduction de ce spin supplémentaire au sein du composé, et les fortes interactions magnétiques qui existent entre les différents porteurs de spin, permettent l'obtention d'une T_c de plus de 500 K dans le composé réduit.² Le troisième chapitre de cette thèse, est consacré à la réduction post-synthétique d'un autre polymère de coordination analogue à base de pyrazine et de l'ion Fe^{2+} , le composé $2\text{D Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

III.1 Introduction : Synthèse, structure et propriétés magnétiques de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

La synthèse de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ reportée en 1986, consiste à mélanger une solution de chlorure de fer dans de l'éthanol et une solution de pyrazine dans de l'éthanol. Un solide rouge vif se forme immédiatement.³ Pour ce projet, la synthèse de ce composé a été réalisée par voie solvothermale, par réaction de chlorure de fer anhydre et d'un large excès de pyrazine. L'autoclave est préparé à l'intérieur d'une boîte à gants à l'atmosphère inerte (N_2) et dépourvue d'humidité, puis placé dans une étuve à 100 °C toute une nuit (12-15 heures). À cette température, la pyrazine est liquide et sert de solvant. Le composé obtenu sous forme de poudre est ensuite filtré à l'intérieur de la boîte à gants, et l'excès de pyrazine est lavé avec du THF anhydre afin d'obtenir du $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ parfaitement sec.

Le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Ccca$.⁴ Dans le plan ac , les atomes de fer sont disposés selon une grille carrée et sont reliés entre eux par des ligands pontants pyrazine. La distance entre deux cations Fe^{2+} séparés par le ligand pyrazine est égale à 7.26 Å. Les paramètres de maille a et c sont respectivement de 10.236(2) et 10.291(2) Å (295 K). En positions axiales des atomes de fer, se trouvent des ligands chlorure qui complètent la sphère de coordination octaédrique autour des cations métalliques (Figure III. 1. a). Les couches ainsi formées se superposent le long de l'axe cristallographique b pour former cette structure bidimensionnelle (Figure III. 1. b). La distance entre deux plans correspond à la moitié du paramètre de maille $b = 10.599(2)$ Å, soit 5.30 Å.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

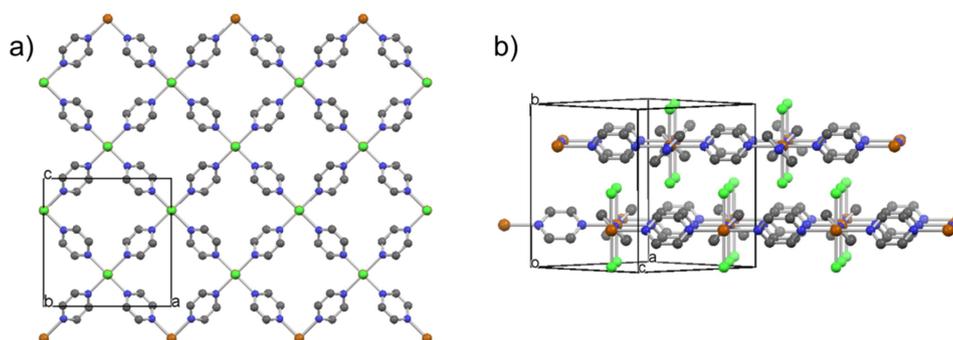


Figure III. 1 : Structure cristallographique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. a) Vue d'une couche selon l'axe cristallographique b . b) Vue de l'empilement de plusieurs couches. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Fe en marron, C en gris foncé, N en bleu, Cl en vert clair. (Structure issue de [4]).

Le polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ est un composé paramagnétique au moins jusqu'à 1.85 K, comme le montre les données reportées dans la littérature,³ ainsi que celles mesurées sur un composé synthétisé au laboratoire par voie solvothermale.

Le produit χT suit une loi de Curie jusqu'à 20 K environ, avec une valeur à 300 K égale à $3.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Celle-ci est en accord avec la présence d'ions isolés Fe^{2+} de configuration haut spin, avec un spin $S = 2$ ($g \approx 2.1$). La diminution de χT en dessous de 50 K est le signe d'interactions de nature antiferromagnétique au sein du composé, et/ou de couplage spin orbite (Figure III. 2.a). L'absence de maximum sur la courbe de susceptibilité χ vs T est également en accord avec un comportement paramagnétique sur la gamme de températures allant de 300 à 1.85 K (Figure III. 2.b).

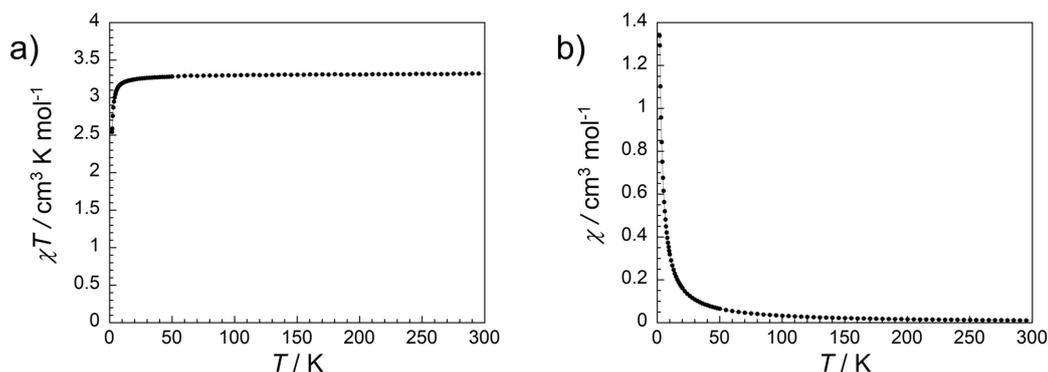


Figure III. 2 : Propriétés magnétiques de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ à 1000 Oe. a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

Les courbes d'aimantation montrent un comportement légèrement écarté d'une fonction de Brillouin, suggérant l'existence de couplage spin-orbite lié à la présence de l'ion Fe^{2+} au sein du composé. La valeur de l'aimantation à saturation (M_{sat}) de $4.05 \mu_{\text{B}}$ à 1.85 K est en accord avec celle attendue dans le cas d'un spin $S = 2$ (Figure III. 3). Une courbe

d'aimantation a également été obtenue à 100 K et montre l'absence d'impuretés ferromagnétiques dans l'échantillon (Figure III. S- 3).

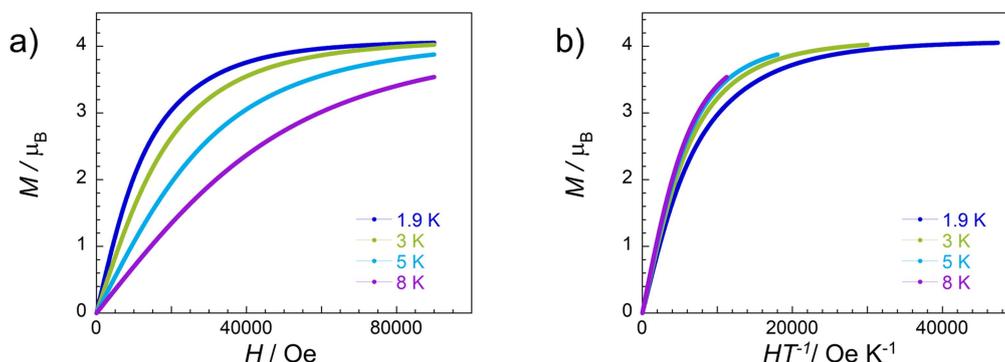


Figure III. 3 : a) Courbes d'aimantation M vs H du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde. b) M vs HT^{-1} .

Des mesures de susceptibilité magnétique ac ont également été réalisées sur le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Les courbes obtenues ne montrent aucun maximum, ce qui démontre l'absence de phases ferro- ou ferrimagnétiques dans ce composé. La valeur de χ'' proche de zéro ($2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 300 K), est aussi en accord avec un comportement paramagnétique de 1.85 à 300 K (Figure III. 4).

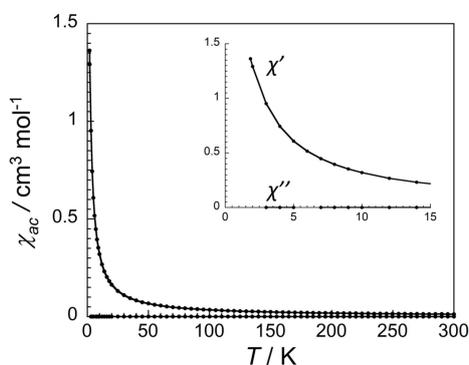


Figure III. 4 : Courbes de susceptibilité magnétique ac de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Dans ce chapitre, la réduction post-synthétique de ce composé de coordination 2D est étudiée. L'objectif est de créer des radicaux sur les ligands organiques pontants pyrazine, qui deviendront alors paramagnétiques, et pourront générer de forts couplages magnétiques avec les cations métalliques. Le but est de promouvoir l'apparition d'ordre magnétique à haute température, comme cela a été observé dans le chapitre précédent concernant le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Dans un premier temps, l'acénaphthéniure de lithium (LiAc) a été utilisé comme réducteur. Pour rappel, l'acénaphthène possède un potentiel de réduction dans le THF de $-3.22 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (Fc : ferrocène).⁵

III.2 Réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc

III.2.a Vers la réduction des deux ligands pyrazine

III.2.a.i Protocole expérimental

Le protocole décrit ici est adapté de celui utilisé par Darago *et al.* dans une publication de 2015.⁶

Dans un premier temps, un peu plus de deux équivalents de réducteur a été utilisé dans le but de permettre la réduction des deux ligands pyrazine. Sous atmosphère inerte, 2.1 équivalents d'acénaphène sont mis en solution dans du THF, puis laissés sous agitation magnétique pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La solution vert foncé ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique pendant trois jours. Le solide gris foncé obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueilli. Ce lavage permet d'éliminer le sel LiCl qui peut se former lors de la réduction, comme cela est le cas lors de la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.²

III.2.a.ii Caractérisation du produit obtenu par diffraction des rayons X

Comme son analogue à base de cobalt, le solide obtenu est extrêmement sensible à l'air. Celui-ci se met à fumer après quelques secondes d'exposition et sa couleur change, passant d'un gris très foncé à un marron plus clair. Dans le but de caractériser correctement ce composé, des précautions particulières doivent être prises pour protéger celui-ci pendant la préparation des échantillons et pendant les différentes mesures. Pour la diffraction des rayons X, le composé est placé dans un capillaire à l'intérieur d'une boîte à gant sous atmosphère de diazote. Le capillaire est ensuite scellé avant d'être retiré de la boîte à gant pour être mesuré.

Alors que le précurseur $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ est cristallin, le composé réduit est majoritairement amorphe, comme le montre son diffractogramme de rayons X. Cette perte de cristallinité était déjà observée dans le cas de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Néanmoins, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du cobalt, aucune trace du précurseur $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ n'est visible sur le diffractogramme (Figure III. 5). En raison de la formation de particules métalliques dans la plupart des réductions effectuées précédemment avec ce réducteur, une attention particulière est portée à la recherche de pics caractéristiques du fer métallique. Néanmoins, aucun pic de diffraction n'est présent autour de 44.6° , qui correspond

à l'angle auquel le pic de diffraction principal du fer métallique est attendu (Fe- α , cubique centré, Figure III. S- 4).⁷

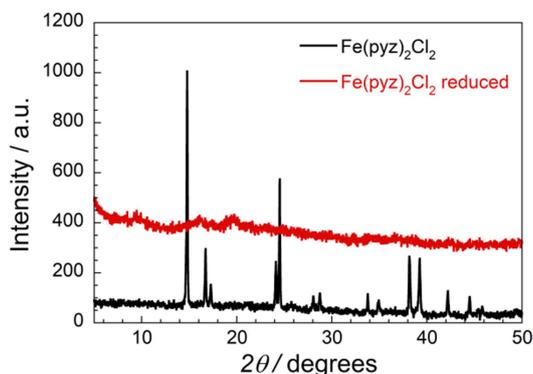


Figure III. 5 : Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du matériau réduit (rouge) ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

Des images de microscopie électronique à balayage ont également été prises. Celles-ci ne permettent de distinguer aucune forme caractéristique de cristaux ou de nanoparticules et semblent donc cohérente avec une nature principalement amorphe (Figure III. S- 5).

Avant de caractériser davantage le solide obtenu, ses propriétés magnétiques ont été étudiées. En effet, effectuer des analyses sur un composé amorphe et très sensible à l'air n'est pas évident, et beaucoup des caractérisations de routine ne peuvent pas être utilisées. Il est donc important de s'assurer de l'intérêt de ce matériau en termes de propriétés, avant de mettre en œuvre des analyses qui demandent parfois beaucoup de temps, ainsi que des moyens humains et matériels particuliers (spectroscopie d'absorption des rayons X par exemple).

III.2.a.iii Propriétés magnétiques

La composition du composé réduit n'étant pas connue, c'est la masse molaire de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (287 g/mol) qui a été utilisée pour traiter les propriétés magnétiques de celui-ci.

Alors que le produit χT du précurseur est de $3.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 300 K et 1000 Oe, celui du composé réduit atteint une valeur d'environ $33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figure III. 6.a). Cette augmentation importante montre la création d'une phase fortement magnétique lors de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. La courbe χT vs T présente un maximum qui suggère la présence d'un ordre magnétique dans ce composé, de même que l'observation d'une croissance soudaine de la susceptibilité magnétique qui débute vers 300 K (Figure III. 6.b).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

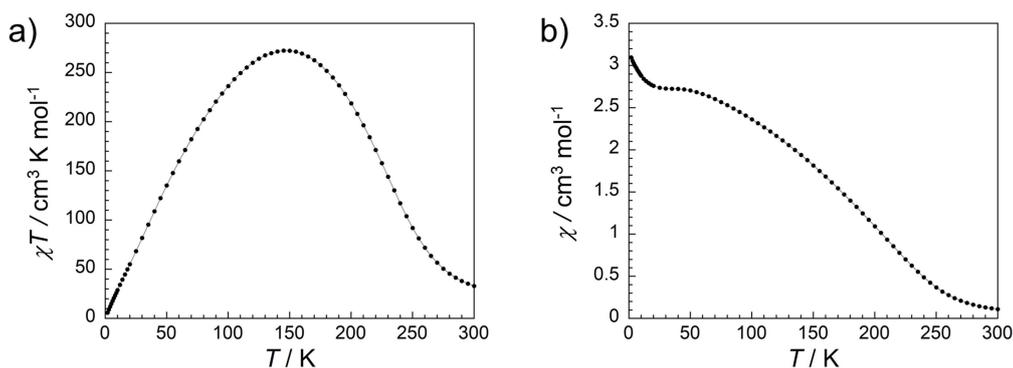


Figure III. 6 : Propriétés magnétiques à 1000 Oe du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 équivalents de LiAc. a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

Cela est également confirmé par le tracé des courbes d'aimantation qui montre une hystérèse à basse température, avec un champ coercitif $H_{\text{coer}} = 5040$ Oe à 1.85 K (Figure III. 7. a). Le tracé des courbes d'aimantation à différentes températures indique la présence d'hystérèses magnétiques au moins jusqu'à 240 K (Figure III. 7. b). À 360 K, le tracé de M vs H forme une droite presque parfaite ($R = 0.993$), en accord avec un comportement paramagnétique à haute température.

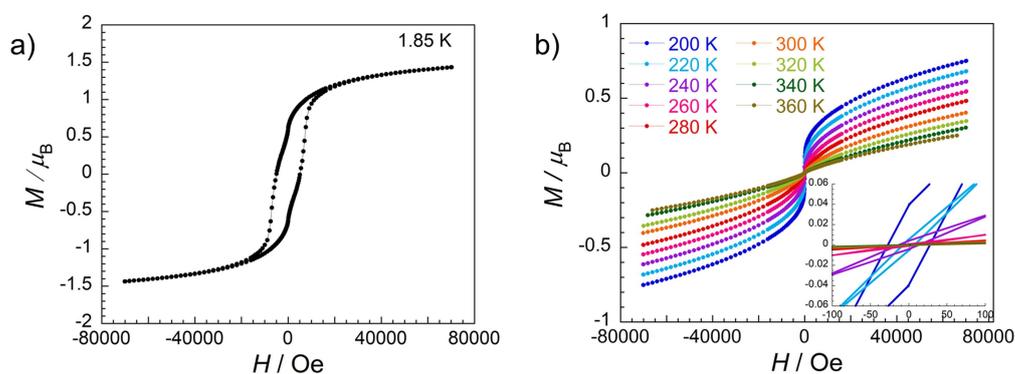


Figure III. 7 : Courbes d'aimantation M vs H du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde a) à 1.85 K, b) entre 200 K et 360 K.

Le tracé de l'évolution de la largeur d'hystérèse en fonction de la température permet de situer la fermeture des hystérèses magnétiques autour de 300 K. L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température permet d'obtenir un résultat similaire (Figure III. 8).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

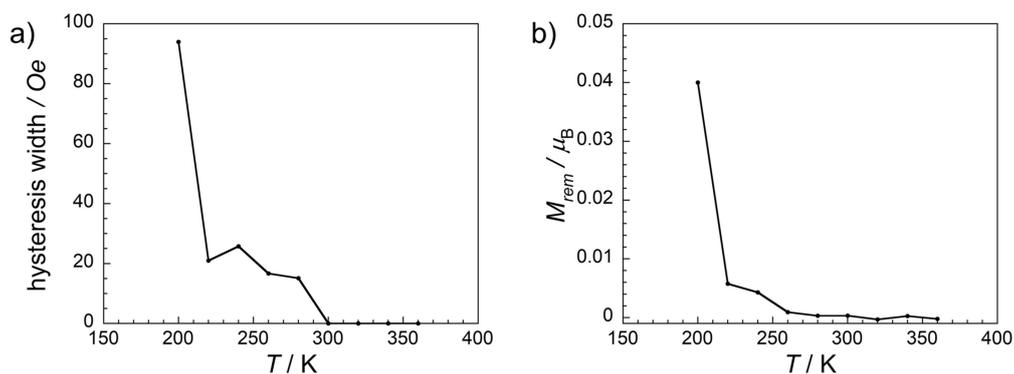


Figure III. 8 : a) Évolution de la largeur d'hystérèse en fonction de la température. b) Évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température

Afin de déterminer la température de la transition vers la phase magnétiquement ordonnée, des mesures de susceptibilité magnétique *ac* ont été effectuées. Les composantes χ' et χ'' montrent toutes deux une augmentation abrupte de la susceptibilité aux alentours de 270 K, signe de l'apparition d'un ordre ferro- ou ferrimagnétique en dessous de cette température. Une autre phase ferro- ou ferrimagnétique minoritaire dont la T_c se situe vers 20 K semble également présente (Figure III. 9). En cas de présence de nanoparticules de fer dans l'échantillon, ce pic pourrait également correspondre au blocage de ces dernières. Cependant, rien à ce stade ne laisse présager l'existence d'une telle phase dans ce composé réduit.

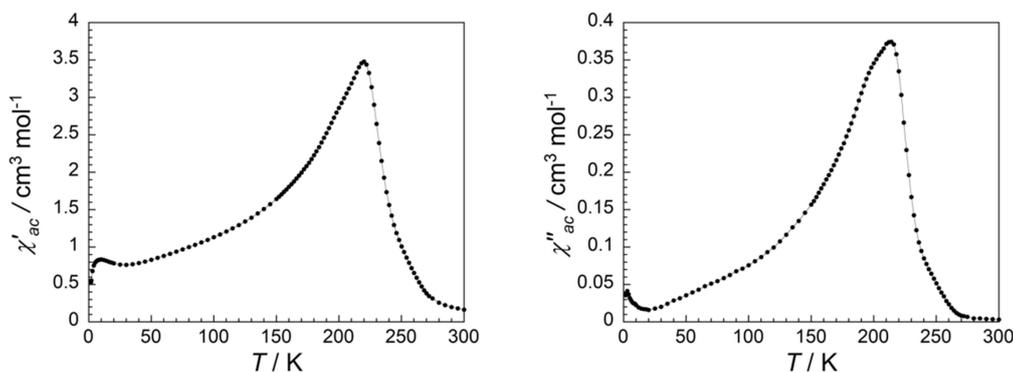


Figure III. 9 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* du composé obtenu par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc. Mesurées à 100 Hz sous champ *dc* nul, avec une amplitude du champ *ac* de 3 Oe.

Les propriétés magnétiques du composé obtenu par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ indique la présence d'une phase magnétiquement ordonnée en dessous de 270 K. De telles propriétés magnétiques étant rares pour un composé de coordination, différentes analyses supplémentaires ont été effectuées sur ce matériau dans le but de déterminer sa composition.

III.2.a.iv Analyses supplémentaires du composé réduit

III.2.a.iv.1 Spectroscopie Raman

La réalisation d'un spectre infrarouge du solide réduit a d'abord été effectuée, mais le composé étant très sensible à l'air, celui-ci se décompose en quelques secondes (production de fumée et changement de couleur), empêchant l'acquisition d'un spectre exploitable. La possibilité de mesurer des spectres Raman en plaçant l'échantillon dans un capillaire, nous a permis d'utiliser cette technique spectroscopique au lieu de l'infrarouge. La comparaison du spectre du composé réduit avec celui du précurseur $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ permet une première analyse sur la nature de celui-ci. En effet, même si leur intensité diminue fortement (due à une perte de cristallinité observée par diffraction), tous les pics présents dans le composé réduit sont également présents dans le polymère de coordination 2D. La plupart de ces pics sont caractéristiques du ligand pyrazine, ce qui confirme la présence de celui-ci après réaction avec le réducteur (Figure III. 10).

Quelques différences sont observées sur les spectres Raman par rapport au composé initial. Outre l'intensité des pics, certains sont décalés d'une vingtaine de cm^{-1} , signe d'un changement sur l'entité pyrazine. Par exemple, le pic principal caractéristique du ligand pyrazine vers 1024 cm^{-1} subit un décalage de 17 cm^{-1} vers les faibles nombres d'ondes lors de la réduction du composé. Ces décalages ont été précédemment observés dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ sur le même pic ($\Delta = 22 \text{ cm}^{-1}$), de même que dans d'autres composés de coordination avec d'autres ligands ayant subi une réduction post-synthétique.⁸ Dans le cas de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, un décalage de 24 cm^{-1} est observé entre le pic caractéristique du ligand pyrazine neutre dans le composé initial (1031 cm^{-1}), et le pic correspondant au ligand radicalaire dans le composé réduit (1007 cm^{-1}).² La création de pyrazine radicalaire lors de la réduction du solide $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ semble donc confirmée par cette analyse spectroscopique.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

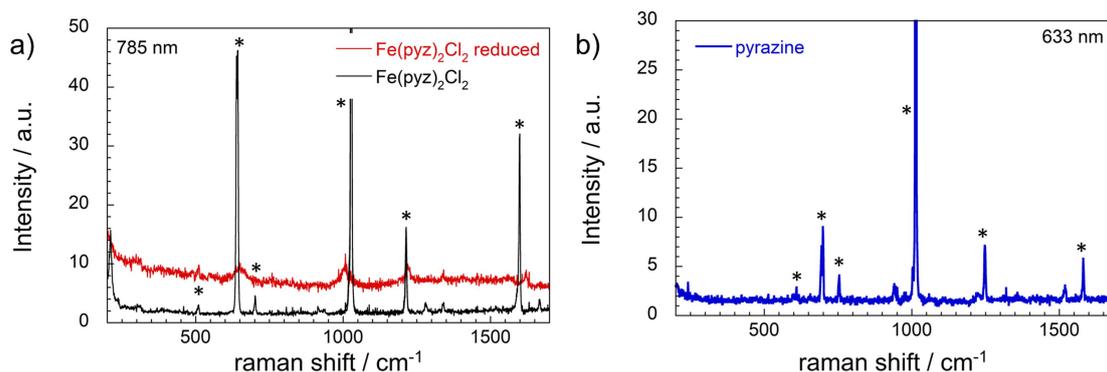


Figure III. 10 : a) Spectres Raman de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du composé réduit (rouge), obtenus à une longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et à température ambiante. b) Spectre Raman de la pyrazine obtenue à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm, et à température ambiante. Les étoiles montrent la correspondance des pics de la pyrazine neutre présents dans le spectre de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

En s'intéressant à la région entre 100 et 300 cm^{-1} , on remarque également dans le polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la présence de pics vers 123, 182 cm^{-1} et 211 cm^{-1} . Ceux-ci ne proviennent pas de la pyrazine, et semblent absents dans le cas du composé réduit. Par analogie avec le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, ces pics pourraient être attribués aux liaisons Fe-Cl (Figure III. 11). Le sel $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous forme solide présente en effet une bande intense à 187 cm^{-1} .⁹ Une autre étude effectuée sur des solutions ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^-$), met en avant des pics vers 150 cm^{-1} et 210 cm^{-1} , valeurs proches des deux autres pics observés expérimentalement.¹⁰ L'absence de ces pics dans le composé réduit pourrait indiquer l'allongement des distances Fe-Cl, comme c'est le cas lors de la réduction du solide $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

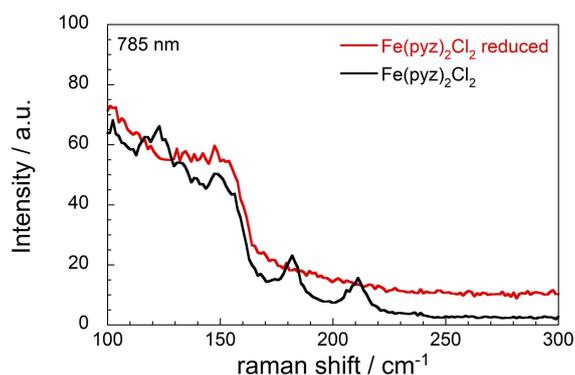


Figure III. 11 : Spectres Raman entre 100 et 300 cm^{-1} de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du composé réduit (rouge), obtenus à une longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et à température ambiante.

III.2.a.iv.2 Analyses ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif)

Lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, et celle de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$,² la présence de lithium a été mise en évidence grâce à cette technique. Dans le cas de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, une quantité de lithium similaire est obtenu à savoir environ 0.85 Li/Fe pour ce composé

réduit par 2.1 LiAc (Tableau III. 1). Pour la même stœchiométrie de LiAc, un rapport de 0.8 Li/Co avait été obtenu, et 0.7 Li/Cr pour le composé obtenu par réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. L'insertion de lithium sous forme de cation dans ces composés réduits peut s'expliquer par la nécessité de compenser les charges négatives créées lors de la réduction du ligand pyrazine.

Tableau III. 1 : Analyses ICP du composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit par 2.1 LiAc

	Première mesure	Deuxième mesure	Troisième mesure	Moyenne
Rapport Li/Co	0.857	0.845	0.840	0.85

III.2.a.iv.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

L'ensemble des données magnétiques et des analyses effectuées sur ce matériau semble confirmer la réduction du ligand pyrazine. Afin de déterminer le degré d'oxydation du fer dans ce composé (qui peut avoir été réduit par LiAc), la spectroscopie Mössbauer, disponible à l'ICMCB, a d'abord été envisagée. Néanmoins, aucune tentative n'a permis de mesurer un spectre correct de ce composé extrêmement sensible à l'air, celui-ci se décomposant durant l'expérience. C'est donc la spectroscopie des rayons X, réalisée à l'ESRF, qui a été utilisée dans ce but. En effet, cette technique permet de mesurer l'échantillon dans une cellule scellée qui permet de préserver celui-ci d'une exposition à l'air.

Les spectres obtenus à l'énergie du seuil K du fer pour le précurseur et le composé réduit sont plutôt semblables. En particulier, les énergies des pics observés au seuil et au pré-seuil sont similaires pour les deux composés (Figure III. 12). L'énergie étant liée au degré d'oxydation du métal,¹¹ ces spectres indiquent la conservation du Fe^{2+} après réduction du polymère de coordination.

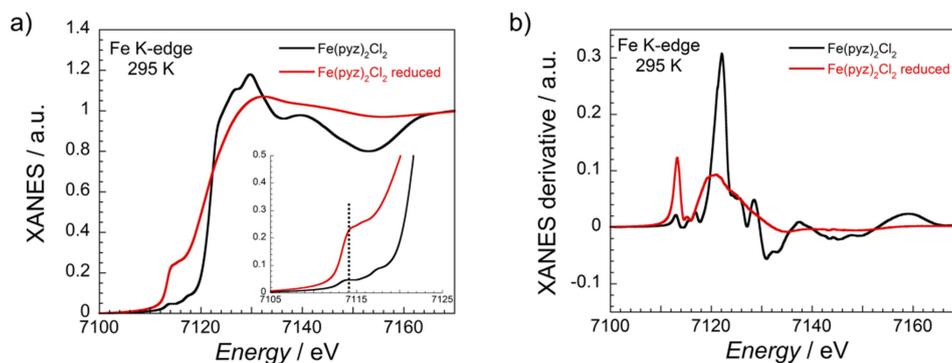


Figure III. 12 : a) Spectres XANES au seuil K du fer de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir) et du composé réduit obtenu (rouge) réalisés à 295 K. b) Dérivées des spectres XANES. Spectres normalisés entre 7100 et 7170 eV.

Comme dans le cas du cobalt, une augmentation importante de l'intensité des pics situés au pré-seuil est observée après réduction. Celle-ci étant relative à la centrosymétrie de l'environnement autour du métal,¹² les spectres XANES suggèrent que le matériau réduit possède une sphère de coordination différente et moins centrosymétrique que celle de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Cette hypothèse est également confirmée par les différences observées entre les deux spectres dans la zone au-delà du seuil, sensible aux distances entre le métal et les atomes voisins. Une modification de la symétrie autour du cation métallique pourrait être expliquée par la décoordination d'une partie ou de l'ensemble des ligands chlorure (suggérée par la spectroscopie Raman), comme cela a déjà été observé dans le cas du composé réduit à base de chrome, et celui à base de cobalt.

Dans le but de sonder cette possibilité, un spectre XANES au seuil K du chlore a été réalisé. D'abord l'observation d'un signal montre que des atomes de chlore sont toujours présents au sein du matériau après réduction. Alors que le spectre de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ montre un pic intense avant le seuil, celui du composé réduit n'en possède pas, à l'image du spectre de LiCl mesuré comme référence (Figure III. 12. a). L'intensité des pics du pré-seuil étant relative au pourcentage d'orbitale 3p du chlore impliqué dans les liaisons avec le métal (ici le fer),¹³ il semblerait qu'après réduction du composé il n'y ait plus d'interactions entre ces deux atomes. Dans ce composé réduit, les chlorures semblent donc « libres », comme dans le solide ionique LiCl, où aucune interaction avec un métal 3d n'est possible. Cette observation est confirmée par le début de la zone EXAFS, située juste après le seuil, qui montre quelques oscillations pour le précurseur, alors que le spectre du composé réduit est plus simple. De plus, lorsque LiCl est dilué dans l'eau, on observe un spectre représentant le signal d'ions chlorure isolés de toute autre espèce. Celui-ci est très similaire à celui du composé réduit, preuve supplémentaire de la décoordination des chlorures (Figure III. 13.b).

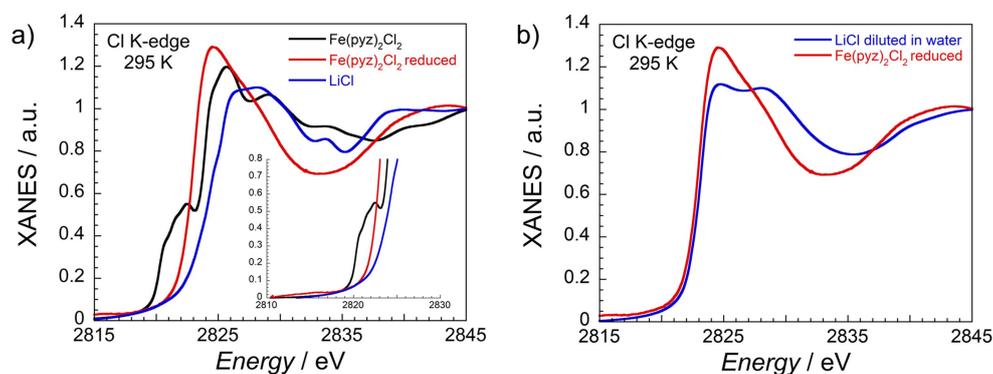


Figure III. 13 : Spectres XANES réalisés au seuil K du chlore dans le composé initial $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (noir), le composé réduit (rouge), et LiCl (bleu) réalisés à 295 K. Les spectres sont normalisés entre 2810 et 2845 eV.

Ces conclusions confirment donc le changement de la sphère de coordination du fer, puisque les chlorures n'en font plus partie. Dans le but d'identifier l'environnement du fer dans le composé réduit, de nouveaux spectres XANES au seuil K du fer ont été réalisés avec des composés références. Ces-derniers ont été choisis pour posséder un environnement plan carré, octaédrique, ou tétraédrique. Pour la référence tétraédrique, le même protocole de synthèse que celui de la référence au cobalt $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$ (CH_3pyr : méthyl-pyridine) a été utilisé. Toutefois, celle-ci n'a pas mené à l'obtention de la phase $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{pyr})_2(\text{NCS})_2$ et le temps restant avant la session de mesures prévue à l'ESRF n'était pas suffisant pour essayer d'autres synthèses. Seules les références plan carré et octaédrique ont donc été mesurées. Le phtalocyanine de fer sert de référence plan carré, correspondant à un Fe^{2+} coordonnées par quatre atomes d'azote (Figure III. 14. a). La possibilité d'obtenir un Fe^{2+} en environnement plan carré est néanmoins faible, le phtalocyanine de fer étant l'un des rares composés où cela est observé.¹⁴ Ce dernier a été acheté auprès d'un fournisseur et utilisé comme tel. Le polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$, non référencé dans la littérature, a été synthétisé au laboratoire (détails et données cristallographiques disponibles en annexes, Figure III. S- 2, Tableau III. S- 3). Celui-ci contient un Fe^{2+} en environnement octaédrique, coordonné par quatre ligands pyrazine et deux atomes d'oxygène en position axiale (Figure III. 14. b). Cette référence sert de modèle pour représenter un environnement octaédrique dans lequel des atomes d'oxygène se trouvent en position axiale, dans l'hypothèse où les ions chlorures aient été remplacés par le solvant THF lors de la réduction. En effet, lors de la réduction du polymère de coordination $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la présence de THF (non coordonné) dans la structure a été montrée.² Sa présence est donc également possible dans le cas de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Celui-ci pourrait alors être coordonné au métal par l'atome d'oxygène.

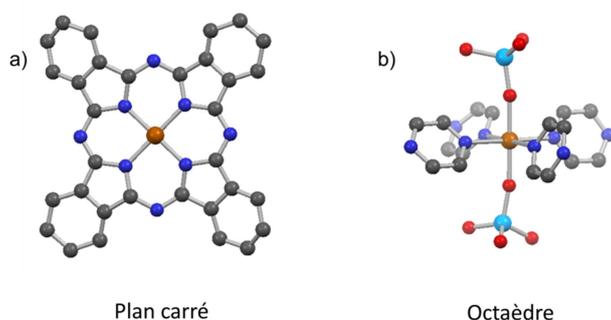


Figure III. 14 : Sphères de coordination de Fe^{2+} dans les structures cristallographiques des composés de référence. a) phtalocyanine de fer, b) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Fe en marron, C en gris foncé, N en bleu, S en jaune, O en rouge, Re en turquoise.

La comparaison des spectres XANES de ces deux références avec celui du composé réduit montre de grandes différences. L'étude du pic du pré-seuil montre notamment une intensité qui augmente entre la référence octaédrique et plan carré, puis une intensité encore plus forte pour le composé réduit (Figure III. 15). Cela signifie que ce dernier est probablement non centrosymétrique, ce qui suggère une géométrie tétraédrique. A noter que le pic intense présent sur le seuil dans le cas de la référence carré plan provient d'une transition $1d - 4p$ connue pour être particulièrement intense dans ce type de géométrie.¹⁵ L'absence de cette transition pour le composé réduit exclu donc définitivement la possibilité d'un plan carré. Malgré l'absence de référence tétraédrique dans cette expérience, cette géométrie (ou une géométrie proche) est celle retenue dans l'hypothèse de la structure du composé obtenu par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Les arguments évoqués précédemment ainsi que les observations faites sur le composé analogue à base de cobalt permettent en effet d'aller dans ce sens.

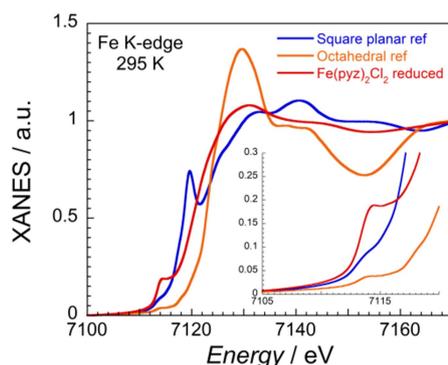


Figure III. 15 : Spectres XANES des composés de référence et du composé réduit réalisés à l'énergie du seuil K du fer à 295 K. Spectres normalisés entre 7100 et 7170 eV.

III.2.a.v Hypothèses sur la formule chimique du composé réduit

La réduction du polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, a permis l'obtention d'une phase magnétiquement ordonnée en dessous de 270 K environ. Malgré la nature amorphe du composé réduit, différentes analyses ont permis d'obtenir des informations quant à la structure de celui-ci. D'abord, la spectroscopie Raman met en évidence la présence de pyrazine au sein d'un composé proche du précurseur, et suggère sa réduction. La disparition des pics caractéristiques des liaisons Fe-Cl semble également indiquer un allongement des distances entre ces deux atomes. Des analyses ICP montre la présence de lithium au sein du composé réduit dans un rapport 0.85 Li/Fe, une valeur similaire à celle obtenue pour les matériaux analogues à base de chrome ou de cobalt. Enfin,

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X montre que le fer se trouve au degré d'oxydation Fe^{2+} . De plus un changement d'intensité des pics dans la région précédent le seuil suggère une sphère de coordination différente entre le précurseur et le composé réduit. Alors que $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ présente un environnement octaédrique autour du fer, le composé réduit pourrait avoir une sphère de coordination proche d'un tétraèdre, comme observé dans le cas du cobalt. La sphère de coordination tétraédrique autour du fer, induit certainement de fortes tensions sur les plans Fe/pyrazine, qui génèrent du désordre et une perte importante de cristallinité.

Au vu de ces informations et des observations déjà effectuées dans le cas de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, une hypothèse sur la formule du composé réduit pourrait être $\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$ (x compris entre 0.85 et 2, et n compris entre 0 et 1). La présence de THF dans ce composé n'a pour l'instant pas été prouvée, mais la comparaison avec la réduction de $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ montre que cette hypothèse est envisageable. Dans ce cas, jusqu'à une molécule de THF par chrome avait pu être observée dans le composé réduit.

À partir de cette formule, les masses molaires limites du composé réduit peuvent être calculées. Celles-ci permettent alors de tracer les propriétés magnétiques dans les cas limites, et d'obtenir les valeurs de M_{sat} correspondantes (Tableau III. 2).

Tableau III. 2 : Calcul des masses molaires hypothétiques du composé réduit en considérant les valeurs limites de x , et influence sur l'aimantation à saturation M_{sat} .

$\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot-})_x]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$	$n = 0$	$n = 1$
$x = 0.85$	$M = 292.8 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.5 \mu_{\text{B}}$	$M = 364.9 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.8 \mu_{\text{B}}$
$x = 2.0$	$M = 252.1 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.3 \mu_{\text{B}}$	$M = 324.2 \text{ g/mol}$ $M_{\text{sat}} = 1.6 \mu_{\text{B}}$

D'après cette formule chimique, lorsque l'on utilise la masse molaire de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ($M = 287 \text{ g/mol}$), l'erreur sur celle-ci peut aller jusqu'à 27 %. Cela se traduit par des valeurs de M_{sat} variant de 1.3 à 1.8 μ_{B} en fonction de la masse molaire utilisée (1.4 μ_{B} pour $M = 287 \text{ g/mol}$). Ces valeurs étant toutes beaucoup plus basse que l'aimantation à saturation observée dans le cas du précurseur (4.05 μ_{B}), l'hypothèse d'un matériau ferrimagnétique est possible. La création de radicaux organiques sur la pyrazine ($S = 1/2$), couplés de façon antiferromagnétique avec le spin de l'ion Fe^{2+} ($S = 2$) mènerait en effet à une diminution du

moment magnétique total, et donc à une aimantation à saturation plus basse dans le cas du composé réduit.

III.2.a.vi Reproductibilité

L'obtention d'une T_c très proche de la température ambiante est un résultat extrêmement rare dans les polymères de coordination, comme vu dans le chapitre I. Ainsi la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ est particulièrement intéressante du fait de la T_c de 270 K obtenue. Néanmoins la répétition de la réduction de ce composé n'a pas permis de reproduire les propriétés présentées juste avant.

Les mesures magnétiques effectuées sur un deuxième composé, montre en effet un comportement différent. La présence d'un maximum sur la courbe χT vs T suggère bien la présence d'un ordre magnétique dans ce composé. Cependant, contrairement au premier composé qui s'ordonne vers 270 K, les données semblent ici indiquer une température critique supérieure à 300 K (Figure III. 16).

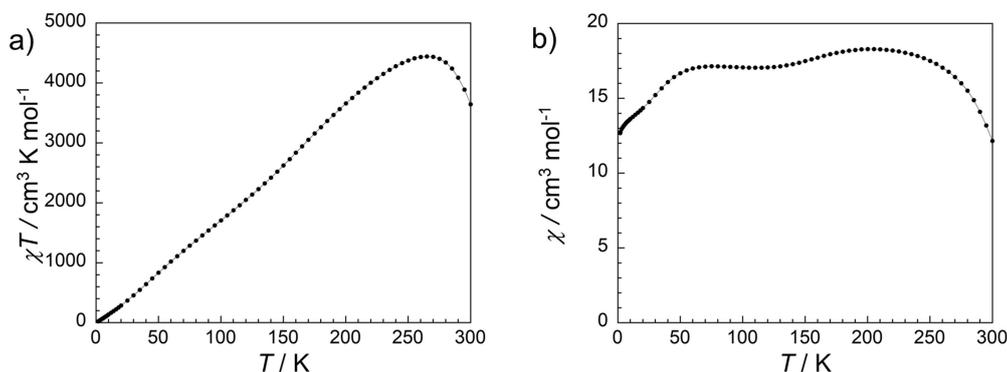


Figure III. 16 : Propriétés magnétiques du second composé obtenu par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, mesurées à 50 Oe. a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

La valeur de l'aimantation à saturation à 1.85 K est différente dans ce composé, puisqu'elle est ici de $2.0 \mu_B$ contre $1.4 \mu_B$ précédemment (Figure III. 17). Pour rappel, l'aimantation à saturation du précurseur est égale à $4.05 \mu_B$.

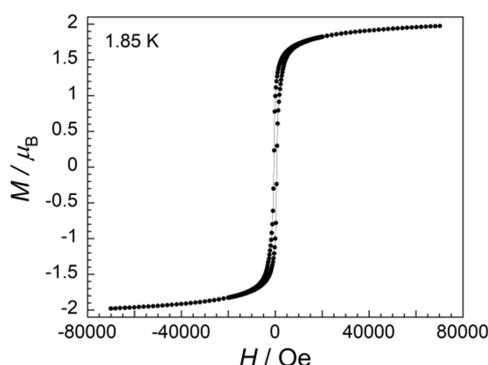


Figure III. 17 : Courbe d'aimantation à 1.85 K du deuxième lot de composé réduit, mesurée entre 7 et 47 Oe par seconde.

Des mesures de susceptibilité en champs *ac* ont également été effectuées. Celles-ci montrent une augmentation des deux composantes χ' et χ'' qui débute au-delà de 300 K. De plus, alors que le premier composé présenté montrait un seul pic abrupt (en plus d'un petit pic à basse température), celui-ci montre deux bosses suggérant deux phases ferro- ou ferrimagnétiques dont les T_c seraient autour de 150 K pour la première, et au-delà de 300 K pour la seconde (Figure III. 18).

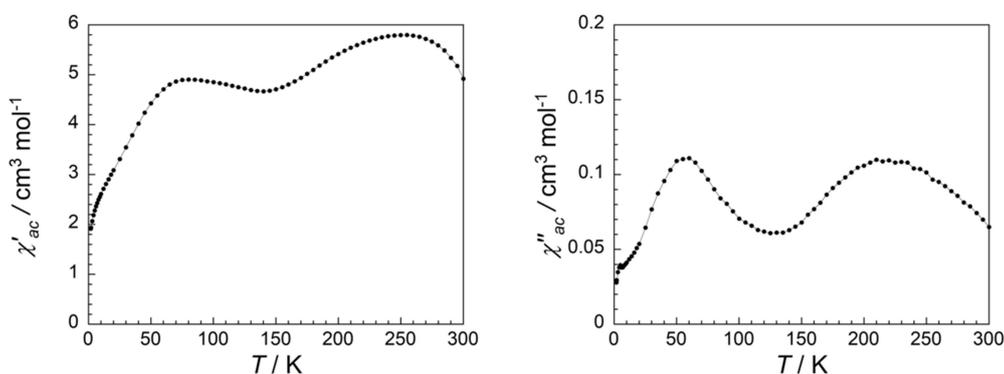


Figure III. 18 : Courbes de susceptibilité magnétique *ac* du second composé obtenu par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 équivalents de LiAc, mesurée à 100 Hz et en l'absence de champs *dc*.

Alors que la réduction a été faite de la même façon dans les deux cas, les propriétés des matériaux obtenus sont manifestement différentes. Une hypothèse envisagée pour expliquer cela est liée à la température. En effet, alors que le deuxième composé a été réduit au mois de Septembre lorsque les températures extérieures étaient raisonnables, la première réduction a été faite en Juillet dans une période de forte chaleur. La pièce dans laquelle sont faites ces réactions n'étant pas climatisée, la température ambiante lors de la synthèse, et lors des quelques jours séparant la filtration du composé de la mesure des propriétés magnétiques, a pu être largement supérieure lors de la première réduction. Si le composé réduit contient du solvant THF comme le composé réduit à base de chrome, la quantité de solvant dans le matériau pourrait varier en fonction de la température (à cause d'une évaporation partielle) et

influencer la valeur de la T_c . L'évaporation de molécules de solvant présentes au sein d'un matériau peut en effet provoquer des modifications structurales, qui peuvent à leur tour influencer les propriétés physiques (notamment magnétiques) du matériau. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences de chauffage sur des composés réduits ont été réalisées.

III.2.a.vii Influence du chauffage sur la T_c

III.2.a.vii.1 Analyse thermogravimétrique

Avant de commencer cette expérience, une analyse thermogravimétrique (ATG) du second composé réduit (synthétisé en Septembre) a été réalisée pour déterminer d'une part si le THF est bien présent, et d'autre part la température de chauffage à utiliser. En raison de la grande sensibilité à l'air du composé réduit, des précautions particulières ont été prises pour mesurer l'ATG du composé sans qu'il ne soit détérioré. Pour cela, le composé réduit a été pesé et déposé dans un creuset en aluminium à l'intérieur d'une boîte à gants. De manière à protéger le composé d'une exposition à l'air lors du transfert vers l'appareil d'analyse, quelques gouttes d'hexane ont été déposées dans le creuset jusqu'à couvrir le composé. Afin d'éviter l'évaporation de ce dernier, le creuset est placé dans un bain d'azote liquide dès la sortie de la boîte à gants pour geler l'hexane. Le creuset est ensuite rapidement placé sur l'appareil (2-3 minutes), et la mesure effectuée sous gaz inerte peut commencer sans que le composé n'ait été directement exposé à l'air.

La mesure révèle alors une forte perte de masse dès le début de l'expérience due à l'évaporation du solvant (Figure III. 19. a). Celui-ci possède une température d'ébullition de 68 °C, néanmoins le flux gazeux présent pendant toute la durée de la mesure permet une évaporation progressive de l'hexane dès le début de l'expérience. Connaissant la masse exacte de composé placé dans le creuset, la masse du creuset vide ainsi que la masse totale au début de l'expérience, la contribution de l'hexane peut être séparée de la contribution du composé (ligne rouge sur Figure III. 19. a). On peut ainsi retirer la première partie de l'expérience que l'on assume être uniquement due à l'évaporation de l'hexane, et tracer le graphique correspondant uniquement à l'ATG du composé réduit (Figure III. 19. b).

Ne connaissant pas la composition du matériau réduit, une interprétation précise de l'ATG est délicate. Néanmoins certaines informations peuvent être obtenues de cette analyse. Les caractérisations déjà effectuées sur le composé réduit indiquent une composition à base de fer, de pyrazine, de chlore et de lithium. La présence de THF est également envisagée pour

expliquer la variation de T_c . Ainsi, la formule chimique pourrait être $\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$ ($0.85 \leq x \leq 2$). En cas de chauffage, la première perte de masse sera certainement liée au départ du THF, tandis que la perte de la pyrazine, molécule organique très volatile, interviendra juste après.

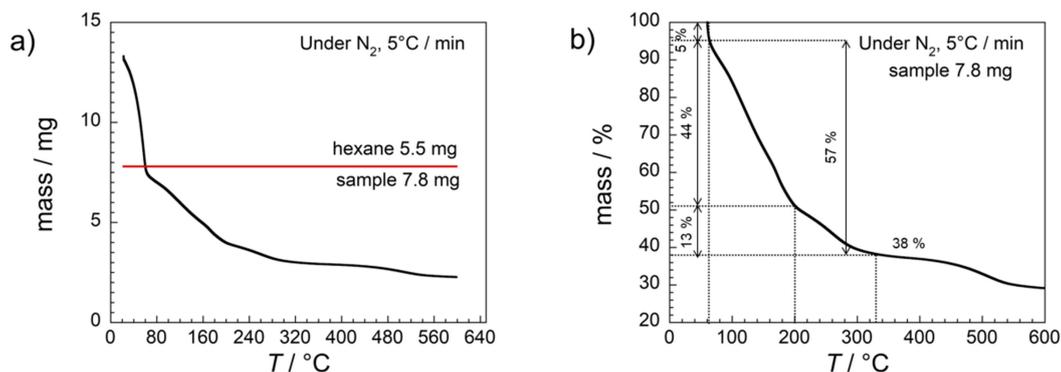


Figure III. 19 : Analyse thermogravimétrique du composé réduit. a) Mesure complète considérant à la fois le composé à analyser et l'hexane utilisé pour le protéger de l'air. b) Partie du graphique extraite de a) correspondant uniquement à l'analyse du composé réduit.

L'ATG obtenue ici montre une première perte de masse d'environ 5 % avant 60 °C, puis une seconde représentant 44 % entre 60 et 200 °C, puis 13 % entre 200 et 330 °C. À cette température la masse n'est plus que de 38 %. En partant de l'hypothèse que la perte de THF doit intervenir en premier, celle-ci doit correspondre à la première perte de masse de 5 %. Concernant la quantité n de THF, la petite dimension de la maille du précurseur, ainsi que les résultats obtenus dans le cas du chrome,² permettent de penser qu'au maximum une molécule de THF peut être présente dans le composé. En prenant comme référence la masse molaire de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, cette perte de 5 % serait compatible avec une valeur de n d'environ 0.2. Au moment de réaliser l'analyse thermogravimétrique, le composé analysé contiendrait donc 0.2 THF. Avec cette valeur, il est possible de calculer la répartition en masse de chaque élément dans les cas limites déterminés précédemment où $x = 0.85$ et $x = 2$ (Tableau III. 3). Ainsi la perte de masse totale de 57 % entre 60 et 330 °C serait compatible avec la perte des deux ligands pyrazine, tandis que le plateau à 330 °C représentant 38 % de la masse initiale correspondrait au fer, au lithium et au chlore contenus dans le composé réduit. La perte de masse finale d'environ 8.5 % intervenant après 330 °C pourrait correspondre au départ d'une partie des atomes de chlore.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Tableau III. 3 : Estimation des pourcentages en masse des éléments constituant le composé réduit.

$\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF} \quad (0.85 \leq x \leq 2)$			
n = 0.2	% THF	% pyrazine	% $\text{FeLi}_{0.85}\text{Cl}_{2.85-x}$
x = 0.85 M = 307.2 g mol ⁻¹	4.7 %	52.1 %	43.2 %
x = 2 M = 266.5 g mol ⁻¹	5.6 %	60.1 %	34.5 %
Expérimental	5 %	57 %	38 %

À partir des pourcentages correspondant aux proportions massiques de pyrazine et de $\text{FeLi}_{0.85}\text{Cl}_{2.85-x}$ dans le composé en fonction de x, et des valeurs expérimentales extraites de l'ATG, la valeur de x peut être estimée proche de 1.55-1.60 (Figure III. 20). Le même graphique peut être réalisé à partir du pourcentage massique de THF, néanmoins les valeurs étant beaucoup plus faibles, la barre d'erreur serait beaucoup plus importante.

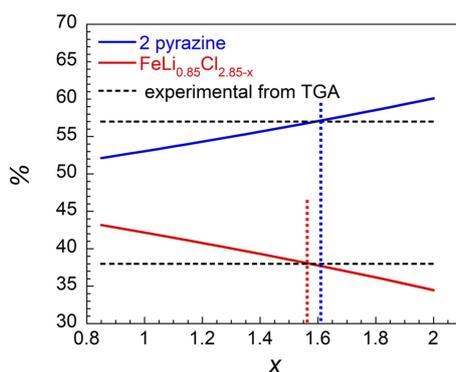


Figure III. 20 : Détermination de la quantité de pyrazine réduite x, à partir de l'ATG effectuée sur le composé réduit. La variation de la proportion massique de pyrazine (bleu) et de $\text{FeLi}_{0.85}\text{Cl}_{2.85-x}$ (rouge) en fonction de x (x compris entre 0.85 et 2) sont représentées et comparées avec les valeurs expérimentales extraites de l'ATG (noir).

Cette analyse thermogravimétrique permet donc de montrer que le composé réduit semble commencer à perdre de la pyrazine, et donc se décomposer, dès 60 °C (333 K). Afin de ne pas dégrader la nature du matériau, les expériences de chauffage ne doivent pas excéder cette température, sous peine de générer un composé différent de celui obtenu par réduction post-synthétique.

III.2.a.vii.2 Expériences de chauffage du composé réduit

Sous atmosphère inerte, 2.1 équivalents d'acénaphène sont placés sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La

solution vert foncé ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans du THF. Celle-ci est ensuite placée six jours sous agitation magnétique. Le solide gris foncé obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueillis. Celui-ci est ensuite placé dans un pilulier ouvert et maintenu sur une plaque chauffante à 40°C (313 K) pendant 20 heures à l'intérieur d'une boîte à gants. Ses propriétés magnétiques sont ensuite mesurées.

Après chauffage à 40°C , les courbes de susceptibilité magnétiques ac semblent être un mélange entre celles du premier composé réduit (Juillet) et celles du second composé réduit (Septembre). Pour rappel, la première réduction a donné lieu à une T_c très marquée à 270 K, tandis que la seconde semble avoir permis l'obtention d'un mélange de deux phases dont les T_c seraient autour de 150 K et au-dessus de 300 K. Ici, la phase autour de 150 K semble être maintenue, tandis que la phase au-dessus de la température ambiante a l'air d'avoir disparue, au moins en partie, pour laisser place à la première phase, ordonnée vers 270 K (Figure III. 21).

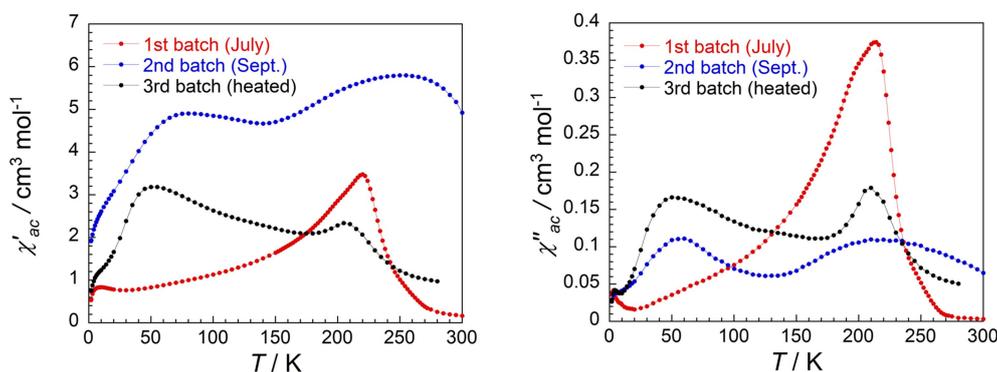


Figure III. 21 : Courbes de susceptibilité magnétique ac de trois lots de composés réduits par 2.1 LiAc, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul.

Cette expérience est cohérente avec l'hypothèse de solvant à l'intérieur du composé réduit, dont la quantité pourrait modifier la structure du composé réduit et ainsi faire varier la T_c . De même, une autre expérience consistant à attendre plusieurs mois avant de mesurer les propriétés magnétiques du composé réduit conforte cette hypothèse. En effet, au lieu de chauffer le composé pour évaporer le solvant, celui-ci pourrait s'extraire par évaporation lente sur plusieurs semaines, comme cela a été suggéré dans le cas du matériau au cobalt. Un composé réduit dont les propriétés magnétiques ont été mesurées deux mois et demi après la filtration, présente des courbes de susceptibilité magnétique ac très similaires au résultat obtenu par chauffage du composé (Figure III. 22).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

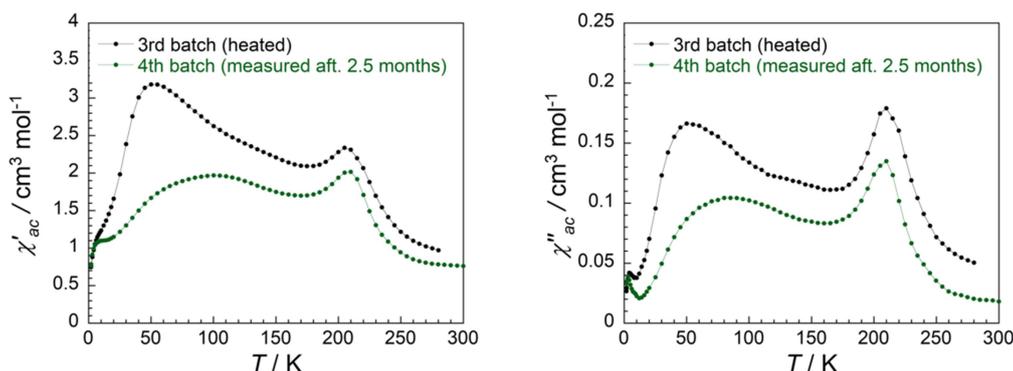


Figure III. 22 : Courbes de susceptibilité magnétique ac du composé réduit mesurées après 2.5 mois comparées à celles du composé chauffé, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul.

Malgré ces premiers résultats qui semblent valider l'hypothèse du THF, il sera nécessaire de reproduire ces deux expériences en veillant à mesurer les propriétés des matériaux à la fois avant et après chauffage/évaporation lente, afin de valider celle-ci. Des analyses thermogravimétriques couplées à de la spectroscopie de masse permettraient également de confirmer la présence et la quantité de THF dans le composé réduit.

III.2.a.viii Conclusion

L'utilisation de LiAc pour la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ semble être une voie prometteuse pour l'obtention d'aimants à haute température critique. En effet l'utilisation de 2.1 équivalents de réducteur a permis l'obtention de phases magnétiquement ordonnées dont les T_c sont bien au-delà de 77 K, dépassant parfois la température ambiante. Celles-ci semblent être de nature ferrimagnétique, comme le suggère la forte diminution de l'aimantation à saturation entre le précurseur et les composés réduits. La combinaison de différentes caractérisations semblent valider l'hypothèse d'un composé de formule $\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\bullet})_x]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$ où x est compris entre 0.85 et 2 et n entre 0 et 1.

En revanche, des disparités ont été observées entre différents lots de composés issus de réductions distinctes. Deux composés réduits en Juillet et en Septembre montrent en effet des propriétés magnétiques différentes. La T_c est de 270 K pour le premier, et un mélange de phase est obtenu dans le second, dont l'une est magnétiquement ordonnée au-delà de 300 K. L'hypothèse avancée est la présence du solvant THF à l'intérieur du matériau réduit, dont la quantité variable (en fonction notamment de la température ambiante durant la synthèse) pourrait modifier l'arrangement structural du composé réduit et ainsi influencer la valeur de T_c . Cette possibilité, semble en effet confirmée par des expériences où le chauffage, ou bien le temps, permettrait d'évaporer partiellement le solvant, ce qui a pour conséquence l'obtention

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

de propriétés magnétiques proches de celles obtenues en Juillet, en période de fortes chaleurs. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les composés sont stockés à basse température (- 25 °C) entre leur filtration et les mesures de leurs propriétés. Cela permet de limiter l'évaporation du solvant, et de diminuer les variations de THF d'un composé à l'autre.

III.2.b Influence de la stœchiométrie précurseur/réducteur

III.2.b.i Protocole expérimental

De nouvelles réductions ont été effectuées sur $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans le but d'étudier l'influence de la stœchiométrie de LiAc sur les propriétés magnétiques des composés réduits obtenus. Pour cela, sous atmosphère inerte, différentes stœchiométries d'acénaphène sont placés sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium. La solution vert foncé ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ préalablement broyé, dans du THF. Celle-ci est ensuite placée cinq jours sous agitation magnétique (au lieu de trois précédemment). Les solides obtenus sont filtrés et lavés avec du THF avant d'être recueillis. Les stœchiométries étudiées ici varient de 1.0 à 2.5 équivalents de LiAc par mole de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Les masses de solide obtenues sont données à titre indicatifs dans le Tableau III. 4. Les détails expérimentaux sont disponibles en annexes de ce chapitre.

Tableau III. 4 : Masses de solide obtenus lors des réductions effectuées avec différentes quantités de LiAc à partir de 102 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

	1.0 LiAc	1.5 LiAc	2.0 LiAc	2.5 LiAc
Masses de produit obtenu (mg)	non mesuré	43	77	87

III.2.b.ii Caractérisation des produits obtenus par diffraction des rayons X

Les solides obtenus sont gris foncés, excepté pour la stœchiométrie 1.0 LiAc, où la poudre grise laisse apparaître une phase rouge, signe qu'une partie du précurseur n'a pas réagi avec le réducteur. Cela est d'ailleurs vérifié par la diffraction des rayons X qui révèle tous les pics du précurseur dans le cas du composé réduit par 1.0 équivalent de réducteur (Figure III. 23). Pour les stœchiométries plus élevées, seuls les pics principaux peuvent encore être observés, mais leur intensité est très faible. Pour l'utilisation de 2.5 LiAc, plus aucune trace de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ n'est détectée par diffraction des rayons X.

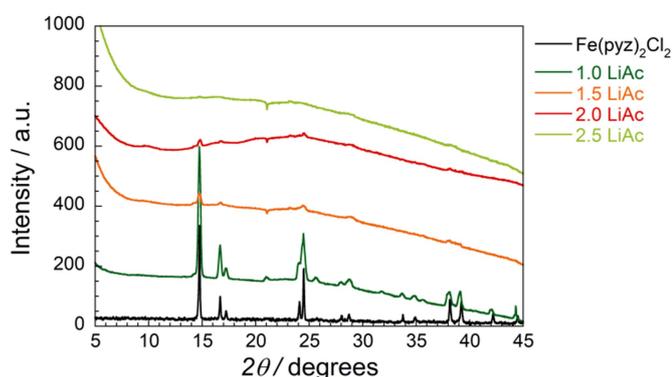


Figure III. 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par différentes stœchiométries de LiAc ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

III.2.b.iii Propriétés magnétiques des produits réduits par LiAc

La masse molaire de chaque échantillon n'étant pas connu, c'est la masse molaire de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ qui a été utilisée (287 g/mol) pour traiter les données magnétiques présentées.

Les courbes d'aimantation des composés réduits présentent toutes une hystérèse magnétique à 1.85 K . Cela pourrait indiquer la présence de phases magnétiquement ordonnées à basse température dans chacun de ces matériaux, quelle que soit la quantité de réducteur utilisé (Figure III. 24. a). La valeur de M_{sat} pour 1.0 LiAc est d'environ $4.5 \mu_{\text{B}}$, très proche de celle du précurseur ($4.05 \mu_{\text{B}}$). En plus de la couleur du solide après réduction (traces de rouge) et du diffractogramme de rayons X, ces données suggèrent que la réduction par 1.0 LiAc n'est pas efficace dans le cas du solide $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Pour les autres stœchiométries, l'aimantation à saturation des composés réduits est bien plus basse que celle du précurseur. Cette diminution de M_{sat} suggère un couplage antiferromagnétique entre le centre métallique et les ligands organiques radicalaires créés lors de la réduction, comme suggéré précédemment. Au-delà de 1.0 LiAc , l'évolution de M_{sat} semble linéaire, puis devient constante au-delà de 2.0 LiAc . Cette stœchiométrie pourrait donc permettre la réduction de l'ensemble des ligands pyrazine présents dans le composé (Figure III. 24. b). Pour rappel, l'aimantation à saturation des deux composés précédemment réduits par 2.1 LiAc en trois jours atteignait 1.4 et $2.0 \mu_{\text{B}}$ (synthèses réalisées respectivement en Juillet et en Septembre). La valeur obtenue pour 2.0 LiAc en cinq jours se situe entre les deux ($1.7 \mu_{\text{B}}$).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

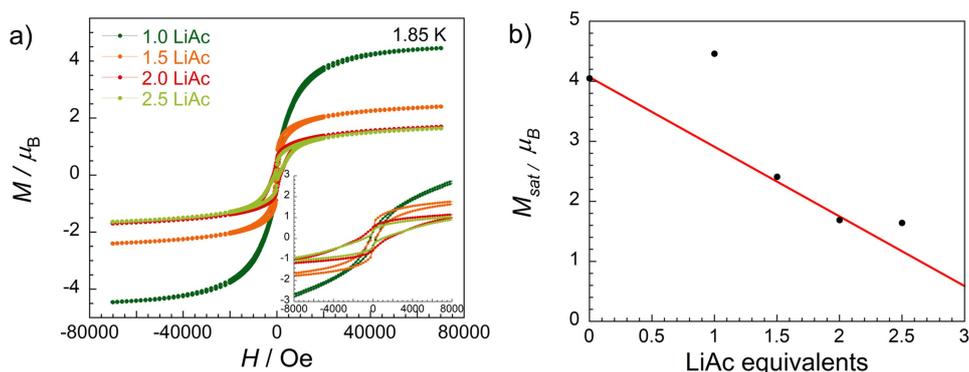


Figure III. 24 : a) Courbes d'aimantation des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc à 1.85 K, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde. b) Évolution de l'aimantation à saturation M_{sat} en fonction de la quantité de LiAc utilisée pour réduire le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

Les courbes d'aimantation obtenues à 250 K montrent la présence d'hystérèses magnétiques pour les composés réduits par 1.5 à 2.5 équivalents de LiAc, davantage fermées que celles observées à 1.85 K (Figure III. 25). Des phases ferro- ou ferrimagnétiques à haute température semblent donc obtenues pour ces stœchiométries de LiAc, conformément aux résultats observés lors de la réduction par 2.1 LiAc (3 jours).

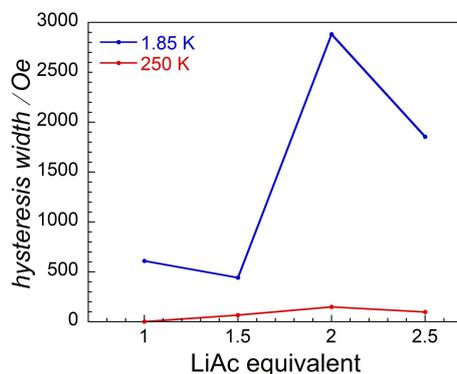


Figure III. 25 : Largeurs d'hystérèse à 1.85 K et 250 K des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc.

À l'inverse, l'absence d'hystérèse et la forme en S de la courbe pour le composé réduit par 1.0 équivalent de LiAc pourrait suggérer une température critique proche de 250 K, ou bien la présence d'une phase superparamagnétique (Figure III. 26). Cela rappelle les observations faites lors de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAc, où une phase potentiellement superparamagnétique avait également été observée. Celle-ci pourrait correspondre à des nanoparticules de cobalt obtenues par réduction d'une partie des cations Co^{2+} . Par analogie, la présence de nanoparticules de fer dans ce composé pourrait expliquer la présence de cette courbe en S. Bien que la présence de fer métallique ne soit pas suggérée par la diffraction des rayons X, nous avons vu dans le chapitre II que si les nanoparticules sont trop petites, ou trop peu nombreuses, celles-ci peuvent être invisibles en diffraction.

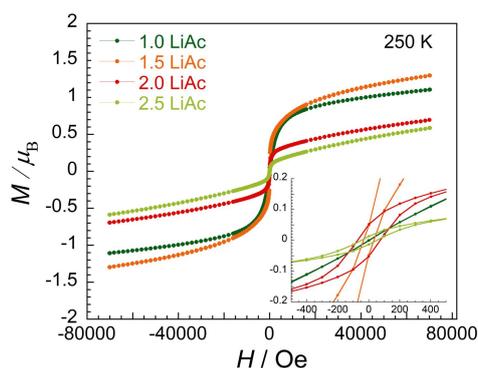


Figure III. 26 : Courbes d'aimantation des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc à 250 K, mesurées entre 7 et 47 Oe par seconde.

Le fer est un matériau ferromagnétique dont la température critique s'élève à environ 1040 K. Entre la température de blocage et la T_c , les nanoparticules de fer ont donc un comportement superparamagnétique. Dans la littérature, plusieurs températures de blocage sont reportées en fonction de la taille des nanoparticules, ou de leur environnement. Pour des nanoparticules de fer d'environ 1.5 nm de diamètre la température de blocage est d'environ 8 K,¹⁶ tandis que pour des particules de 7 nm (enrobées d'or) elle se situe autour de 40 K.¹⁷ Lorsque des nanoparticules de 60 nm sont incluses dans un film polymère, la température de blocage peut atteindre 130 K.¹⁸ Ainsi, si des nanoparticules de fer sont formées lors de cette réduction, il est fort probable que celles-ci soient dans un état superparamagnétique à température ambiante. L'hypothèse de nanoparticules de fer pourrait donc expliquer la présence de la courbe d'aimantation en forme de S observée pour le composé réduit par 1.0 LiAc. Dans ce cas, l'hystérèse magnétique observée pour ce composé à 1.85 K pourrait être due à la présence de nanoparticules métalliques dans un état bloqué.

Le tracé de χT vs T pour chacun des composés réduits montre un maximum, suggérant la présence d'un ordre magnétique (ou bien le blocage de nanoparticules), confirmant les observations faites à partir des courbes d'aimantation. Les valeurs observées à 300 K sont toutes élevées ($> 100 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), ce qui indiquerait des phases magnétiques à température ambiante (Figure III. 27).

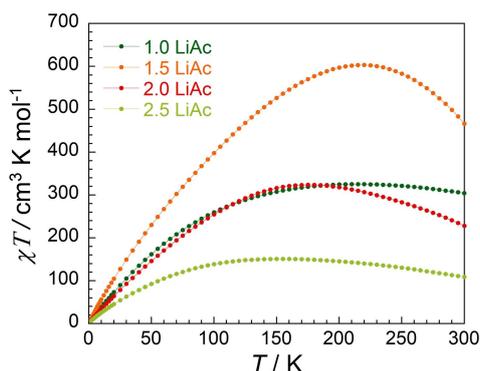


Figure III. 27 : Produit χT vs T des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc. Courbes mesurées à 1000 Oe.

Le tracé des courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits confirme la présence de phases magnétiquement ordonnées dans les composés réduits par 1.5 à 2.5 LiAc (Figure III. 28). En effet, la présence d'hystérèses magnétiques à la fois à 1.85 et 250 K, de même que la forte diminution de l'aimantation à saturation par rapport au précurseur, associées à l'augmentation de la susceptibilité ac à des températures supérieures à 250 K, indiquent la présence de phases ferrimagnétiques à hautes températures dans chacun de ces solides.

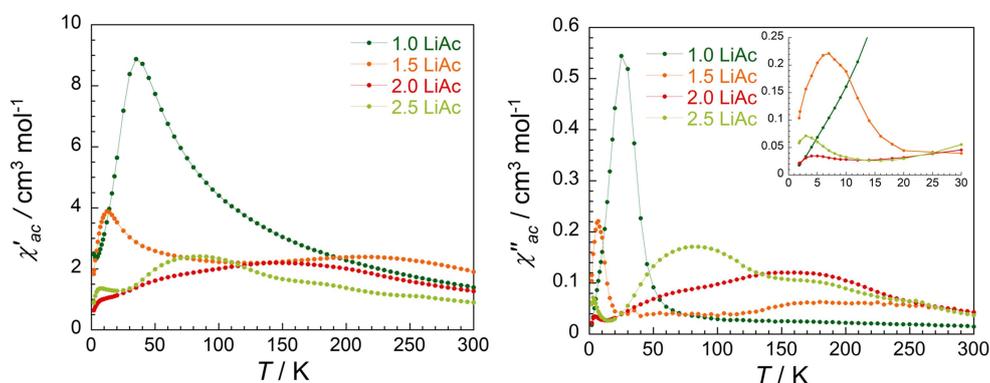


Figure III. 28 : Courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Le composé réduit par 1.0 LiAc semble être constitué en plus du précurseur restant (visible par diffraction des rayons X notamment), d'une phase magnétique présentant une transition proche de 65 K. Contrairement aux autres stœchiométries, ce solide semble magnétiquement pur, puisqu'un seul pic de susceptibilité ac est présent dans la gamme de températures étudiée. En prenant en compte l'ensemble des données magnétiques obtenues pour cet échantillon, il est possible que ce pic corresponde à la température de blocage de nanoparticules de fer, et non à transition vers une phase magnétiquement ordonnée à basse température. De plus, la valeur de χ'' à 300 K, cent fois plus grande que celle observée dans le

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

cas du précurseur, serait cohérente avec la présence d'une phase superparamagnétique à température ambiante.

Pour les autres stœchiométries, une transition à basse température est toujours observable en plus de celles présentes au-dessus de 77 K. Celle-ci pourrait être due à une autre phase magnétiquement ordonnée, ou bien à la présence de nanoparticules de fer. Les températures de transitions variables (qui seraient donc des températures de blocage), pourraient alors être liées à la taille des nanoparticules qui seraient différentes d'un composé à l'autre. Les valeurs élevées de χ''_{ac} obtenues à 300 K pour chacun de ces solides, peuvent être liées à la présence de ces nanoparticules et/ou aux phases magnétiquement ordonnées présentes dans ces solides réduits, dont certaines semblent avoir des T_c proches, voire au-delà de 300 K (Tableau III. 5).

Tableau III. 5 : Variation de χ''_{ac} à 300 K dans les composés réduits par différentes stœchiométries de LiAc.

	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$	1.0 LiAc	1.5 LiAc	2.0 LiAc	2.5 LiAc
χ''_{ac} à 300 K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	2.9×10^{-4}	1.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}	4.3×10^{-2}	3.7×10^{-2}

Pour 1.5 équivalents de réducteur, la transition à basse température se situe vers 20 K. L'intensité de cette dernière est largement supérieure à celle à haute température, associée à une T_c semblant excéder 300 K. Pour 2.0 et 2.5 LiAc la transition à basse température est proche de 10 K. La phase associée à cette transition est alors minoritaire par rapport aux phases magnétiquement ordonnées à hautes températures. Pour le composé réduit par 2.0 LiAc, au moins deux phases de ce genre semblent exister, dont une pour laquelle la T_c semble être autour de 300 K, l'autre étant plus basse. Dans le composé réduit par 2.5 LiAc, une première transition correspondant à une température critique d'environ 200 K coexiste avec au minimum une phase supplémentaire avec une T_c supérieure, probablement proche de 300 K.

L'obtention d'un mélange de phases dans ces solides est cohérente avec les résultats obtenus lors de la deuxième réduction par 2.1 LiAc en trois jours (effectuée en Septembre). Néanmoins, les courbes de susceptibilité ac mesurées pour ce composé ne ressemblent pas à celles mesurées lors de la réduction en cinq jours, suggérant que les phases obtenues sont différentes (Figure III. S- 8).

III.2.c Conclusion sur l'utilisation de LiAc comme réducteur

L'utilisation de l'acénaphténiure de lithium pour la réduction post-synthétique du polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ s'est révélée efficace mais difficile à contrôler. En effet l'action de ce réducteur a probablement permis la création de radicaux sur les ligands organiques pyrazine, comme en témoignent les phases magnétiquement ordonnées à haute température obtenues.

La première réduction effectuée en utilisant 2.1 équivalents de LiAc a mené à l'obtention d'une phase magnétiquement ordonnée dont la température critique se situe proche de 270 K. Cette phase qui semble être de nature ferrimagnétique est amorphe. Néanmoins, la combinaison de différentes méthodes d'analyses a permis d'obtenir une formule possible pour ce composé réduit ($\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\cdot})_x]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$, x entre 0.85 et 2, et n entre 0 et 1).

Cependant, la reproductibilité s'est avérée délicate, comme le montre le deuxième composé réduit par 2.1 LiAc, qui présente des propriétés magnétiques différentes. Une explication possible pour expliquer ces différences serait la présence de THF en quantité variable dans les composés réduits qui pourrait modifier légèrement l'arrangement structural du composé et ainsi influencer ses propriétés magnétiques. Malgré ce début de réponse appuyé par des expériences de chauffage et des mesures magnétiques effectuées sur des échantillons vieux de plusieurs mois, les propriétés magnétiques de la première réduction effectuée n'ont pas pu être reproduites.

Comme dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, différentes stœchiométries de LiAc ont été utilisées pour réduire le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. L'utilisation d'un équivalent de LiAc semble peu efficace, comme en témoigne la couleur rouge mêlée de gris du composé obtenu, ainsi que la diffraction des rayons X montrant tous les pics du précurseur. Une transition magnétique est néanmoins observée proche de 65 K. Cependant, la courbe d'aimantation en forme de S obtenu à 250 K, de même que l'aimantation à saturation très élevée à 1.85 K, pourraient indiquer que cette transition est liée à la présence de nanoparticules de fer dans l'échantillon.

Les solides obtenus pour des stœchiométries plus élevées présentent des mélanges de phases, dont certaines semblent ferrimagnétiques à haute température. D'autres transitions observées dans ces solides réduits à basse température (< 20 K) pourraient indiquer la formation de nanoparticules métalliques lors de la réduction.

Malgré l'obtention de composés de coordination magnétiquement ordonnés à haute température critique, qui rappelons-le est assez rare, la réduction doit donc être optimisée. La présence de ces multiples phases au sein des échantillons réduits rend en effet toute interprétation des propriétés magnétiques délicate. Pour ce faire, un réducteur moins puissant a été utilisé. Celui-ci pourrait peut-être permettre de limiter la quantité de phases magnétiques créées lors de la réduction, et d'éviter la formation de nanoparticules métalliques qui pourraient être à l'origine des transitions magnétiques observées à basse température.

III.3 Réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy

Dans le chapitre II sur la réduction post-synthétique de l'analogue $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, deux autres réducteurs ont été essayés. L'utilisation du naphthalène, dont le potentiel redox est très proche de celui de l'acénaphène, n'a pas permis d'empêcher la création de la phase superparamagnétique observée avec LiAc, mais l'acénaphylène dont le potentiel redox est moins puissant d'environ 1 V a permis d'atteindre ce résultat. Ainsi, c'est ce dernier qui sera utilisé pour la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, sous forme d'acénaphyléniure de lithium (LiAcy), afin de tenter de limiter le nombre de phases magnétiques présentes au sein des solides réduits, et notamment d'empêcher la formation de nanoparticules de fer, qui pourraient être présentes lors de la réduction du solide $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par le réducteur LiAc.

III.3.a Protocole expérimental

Sous atmosphère inerte, différentes stœchiométries d'acénaphylène sont placés sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium. La solution ainsi obtenue est filtrée afin de retirer l'excès de lithium puis ajoutée à une suspension de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, préalablement broyé, dans du THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation magnétique. Après cinq jours, les solides obtenus sont filtrés et lavés avec du THF avant d'être recueillis. Les détails expérimentaux sont disponibles en annexe de ce chapitre. Les stœchiométries utilisées varient de 0.5 à 3.0 équivalents de LiAcy par mole de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Ceux-ci sont conservés quelques jours à $-25\text{ }^\circ\text{C}$ en milieu inerte le temps qu'ils soient caractérisés et que leurs propriétés magnétiques soient mesurées. Les masses de solides obtenues sont disponibles dans le Tableau III. 6. Comme observé précédemment dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la réduction effectuée avec une forte stœchiométrie de réducteur (3.0 LiAcy) mène à l'obtention d'une très faible quantité de produit. L'hypothèse émise dans le chapitre

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

précédent est que le composé devient très instable lors de l'utilisation d'une trop grande quantité de réducteur, et qu'il se décompose en espèces solubles dans le THF.

Tableau III. 6 : Masses de solides obtenues lors des réductions effectuées avec différentes quantités de LiAcy à partir de 102 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

	0.5 LiAcy	1.0 LiAcy	1.5 LiAcy	2.0 LiAcy	2.5 LiAcy	3.0 LiAcy
Masses de produit obtenu (mg)	49	55	135	non mesuré	21	8

III.3.b Caractérisations par diffraction des rayons X des composés réduits par LiAcy

La diffraction des rayons X réalisée sur les composés réduits révèle la présence du précurseur pour les composés réduits par 0.5 à 2.0 équivalents de LiAcy. Au-delà aucune trace de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ n'est observée (Figure III. 29). Le diffractogramme du composé réduit par 2.0 LiAcy a été mesuré sur un appareil différent, d'où la différence de ligne de base entre ce diagramme et ceux obtenues pour les autres stœchiométries.

Avant d'effectuer davantage de caractérisations sur ces composés, les propriétés magnétiques de ces derniers ont été mesurées. Pour cela, la masse molaire du précurseur (287 g/mol) a été utilisée.

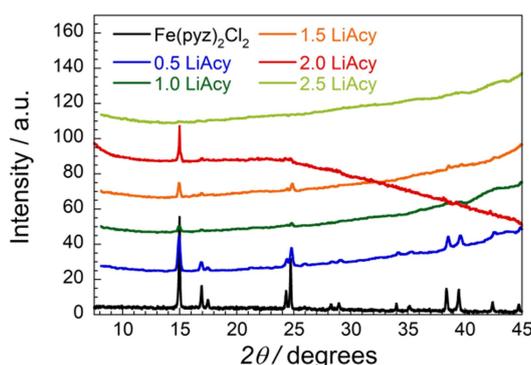


Figure III. 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAcy ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

III.3.c Propriétés magnétiques des composés réduits

Les courbes d'aimantation réalisées à 1.85 K sur les solides réduits par LiAcy révèlent toutes des hystérèses magnétiques (Figure III. 34). Les largeurs d'hystérèses varient de 240 Oe (pour 2.5 et 3.0 LiAcy), à 1240 Oe pour le composé réduit par 1.5 LiAcy. Cela

pourrait indiquer la présence de phases magnétiquement ordonnées à basse température dans chacun de ces solides.

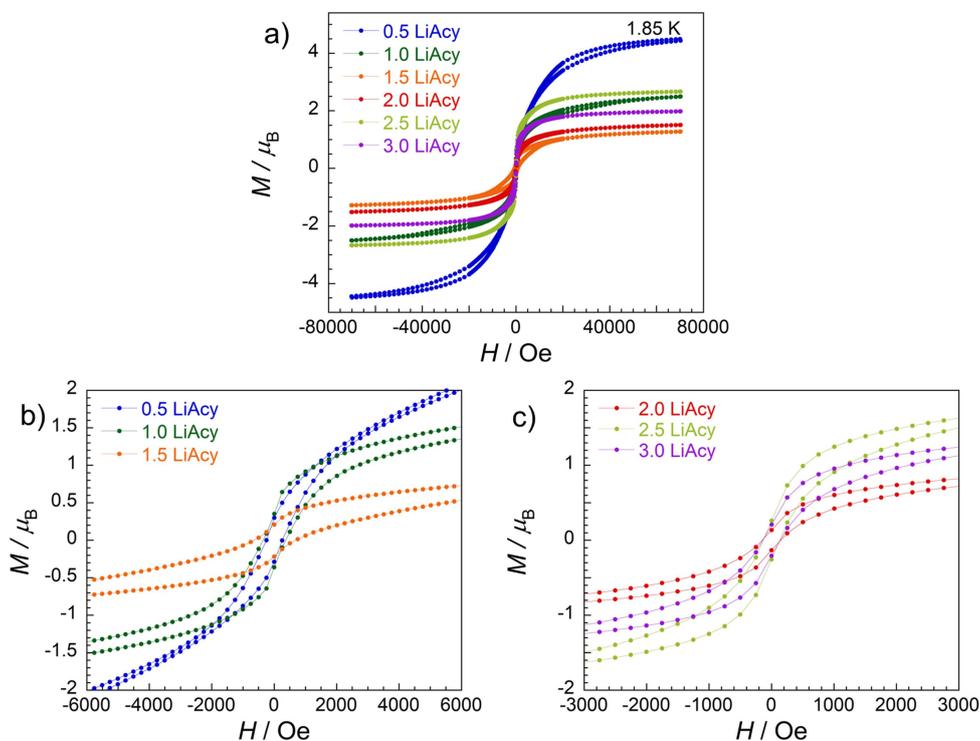


Figure III. 30 : a) Courbes d'aimantation à 1.85 K de composés réduits par LiAcy, mesurées à 7 Oe par seconde. b) Zoom sur les hystères magnétiques.

Excepté celui réduit par 0.5 équivalent, les composés présentent tous des valeurs de M_{sat} très inférieures à la valeur mesurée pour le précurseur ($4.05 \mu_B$), ce qui est compatible avec l'obtention de pyrazine réduite couplée de manière antiferromagnétique avec le cation Fe^{2+} , pour les stœchiométries supérieures ou égales à 1.0 LiAcy. Contrairement à la réduction avec LiAc, et aux résultats obtenus pour le système à base de cobalt, la variation de M_{sat} n'est pas linéaire en fonction de la stœchiométrie (Figure III. 31).

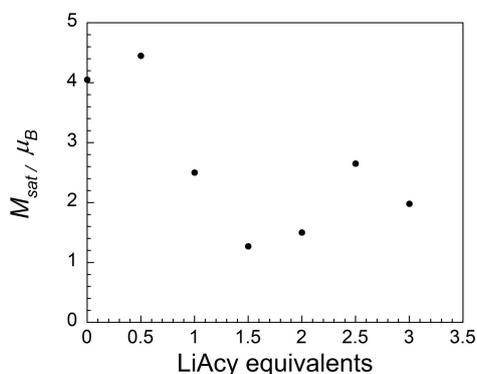


Figure III. 31 : Évolution de l'aimantation à saturation M_{sat} en fonction de la quantité de LiAcy utilisé pour réduire le composé $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$.

Des courbes d'aimantation ont également été mesurées à 250 K pour ces composés réduits. Pour celui réduit par 1.0 LiAcy, une hystérèse magnétique est observée (116 Oe), ce qui suggère l'existence d'ordre magnétique à 250 K. Pour les composés réduits par 1.5 LiAcy et 3.0 LiAcy, une hystérèse semble exister mais celle-ci est très faible (60 Oe contre 240 environ à 1.85 K pour 3.0 LiAcy, et 1240 Oe pour 1.5 LiAcy). Pour les autres stœchiométries, une courbe en forme de S est obtenue (Figure III. 32). La présence d'une phase superparamagnétique dans les solides réduits pourrait expliquer la présence de ces courbes en forme de S. Ces propriétés pourraient être liées à la présence de nanoparticules métalliques de fer dans les composés réduits, comme suggérés précédemment lors de l'utilisation de LiAc.

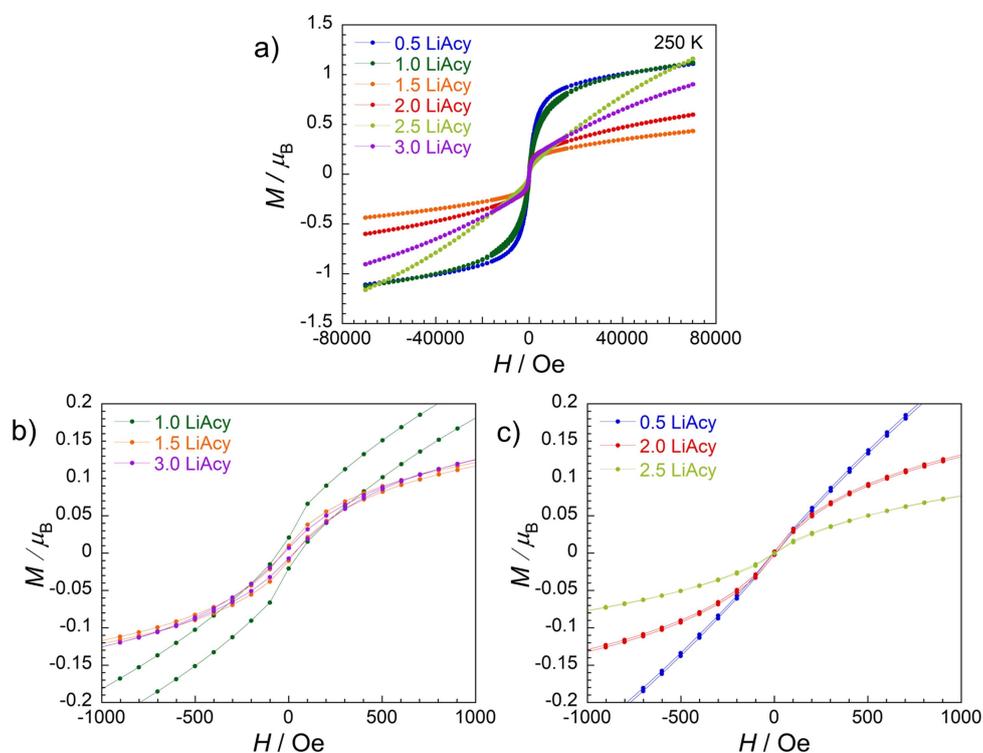


Figure III. 32 : a) Courbes d'aimantation à 250 K des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAcy, mesurées à 7 Oe par seconde. b) Zooms des courbes d'aimantation.

Le tracé des courbes χT vs T suggère, comme dans le cas de LiAc, la présence de transitions magnétiques au-delà de 300 K dans chacun des composés réduits par LiAcy. Néanmoins, les valeurs de χT observées sont plus faibles que dans le cas de LiAc, en particulier pour la réduction avec 1.5 équivalents de réducteur pour laquelle la valeur de χT à 300 K a été divisée par trois environ (Figure III. 33). Cela suggère que la proportion de phases magnétiques est plus faible dans le cas de LiAcy.

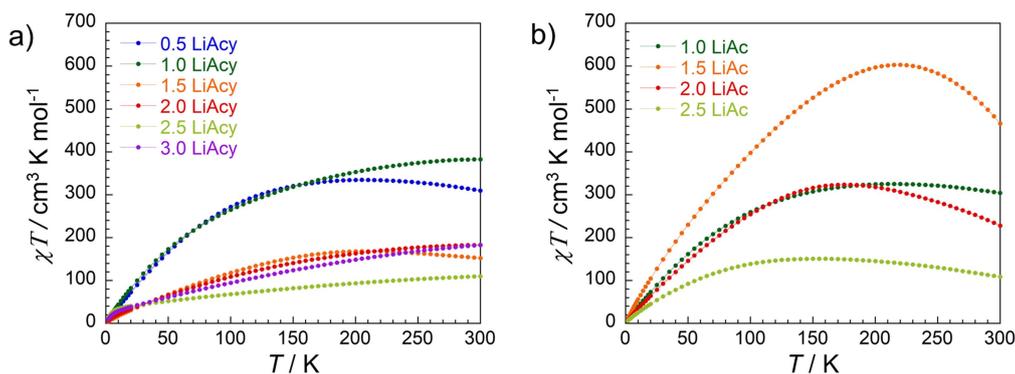


Figure III. 33 : Produit χT vs T des produits réduits par différentes stœchiométries de a) LiAcy et b) LiAc. Courbes mesurées à 1000 Oe.

Des mesures de susceptibilité magnétique ac ont été effectuées sur les composés réduits dans le but de confirmer la présence de phases ordonnées ferro- ou ferrimagnétiques. Pour chacun des composés, une forte augmentation de χ' et χ'' est observée, indiquant la présence de transitions magnétiques dans les solides obtenus par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (Figure III. 34).

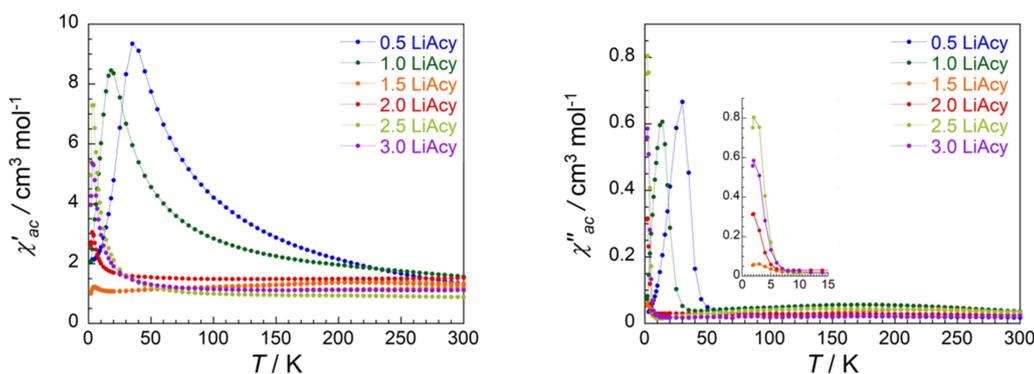


Figure III. 34 : Courbes de susceptibilité magnétique ac des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAcy, mesurées à 100 Hz sous un champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Ces transitions ont lieu à basse température pour l'ensemble de ces échantillons. La composante χ'' augmente vers 50 K pour 0.5 LiAcy, puis 35 K pour 1.0 LiAcy. Pour les stœchiométries plus élevées, la transition descend vers 7 K (Figure III. 34). Pour l'ensemble des solides, ces transitions à basses températures semblent associées aux phases majoritaires.

En plus de ces transitions à basse température, tous les composés présentent une valeur de χ''_{ac} non nulle à 300 K. Les valeurs de χ''_{ac} à 300 K sont du même ordre de grandeur quel que soit le réducteur utilisé (LiAcy ou LiAc) (Tableau III. 7). Ces valeurs différentes de zéro peuvent être liées à la présence de phases magnétiquement ordonnées dont les T_c se situent proches ou au-delà de 300 K, et/ou à la présence de phases superparamagnétiques à température ambiante dans les échantillons.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Tableau III. 7 : Variation de χ''_{ac} ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) en fonction de la stœchiométrie de LiAc et LiAcy utilisée.

	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
LiAcy	1.8×10^{-2}	3.7×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.7×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}
LiAc		1.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}	4.3×10^{-2}	3.7×10^{-2}	

Des transitions proches voire au-delà de 300 K semblent exister dans les solides réduits par 1.5 et 2.5 LiAcy. Toutefois, les phases concernées par celles-ci sont présentes en quantité très faible, comme le montre l'intensité maximale de χ''_{ac} , beaucoup moins élevée dans le cas de la réduction par LiAcy qu'avec le réducteur LiAc (Figure III. 35).

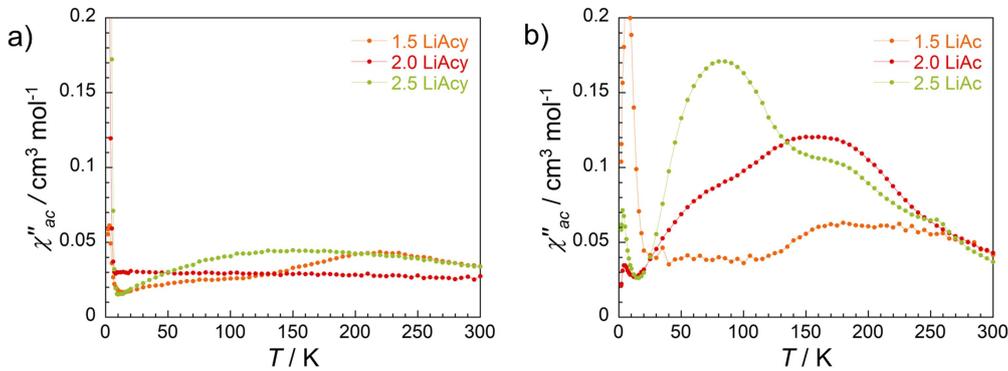


Figure III. 35 : Comparaison de l'intensité de χ''_{ac} pour les composés réduits par 1.5, 2.0 et 2.5 équivalents de a) LiAcy et b) LiAc.

Lors de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy, une transition magnétique est observée à basse température quel que soit la stœchiométrie de réducteur utilisée. La température à laquelle celle-ci se produit diminue lorsque la stœchiométrie augmente. Des phases ferrimagnétiques à haute température semblent également présentes pour certaines stœchiométries, cependant celles-ci sont très minoritaires comparées aux phases responsables des transitions à basse température.

L'obtention de courbes d'aimantations en forme de S à 250 K dans certains échantillons, de même que la valeur élevée de χ''_{ac} à 300 K, pourrait signifier la présence de nanoparticules superparamagnétiques autour de la température ambiante. Les transitions à basses températures pourraient alors correspondre au passage de nanoparticules de fer d'un état superparamagnétique vers un état bloqué à très basse température.

Le LiAcy ne semble donc pas être le réducteur idéal pour réduire le polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ dans le but d'obtenir des phases magnétiquement ordonnées à

haute température. Quelques analyses ont néanmoins été effectuées sur les solides réduits pour tenter de comprendre la nature des phases obtenues.

III.3.d Analyses supplémentaires des composés réduits par LiAcy

III.3.d.i Analyses ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif)

Des analyses ICP réalisées sur les solides réduits permettent d'obtenir le nombre de lithium par fer pour chaque stœchiométrie (Tableau III. S- 4). La présence de celui-ci peut en effet permettre de compenser l'excès de charges négatives induit par la création de radicaux au sein du réseau de coordination. Les résultats obtenus rappellent ceux de la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. En effet, comme dans cet autre système, la réduction du polymère de coordination à base de fer mène à l'insertion de lithium dans le composé. Pour 0.5 LiAcy la quantité de lithium présent est négligeable, néanmoins dès 1.0 équivalent de réducteur cette valeur atteint 0.25 Li/Fe. La valeur maximale obtenue pour 2.0 équivalents de LiAcy atteint un peu plus de 0.7 Li/Fe (Figure III. 36). Pour rappel dans le cas de la réduction par 2.1 LiAc, le rapport Li/Fe était de 0.85.

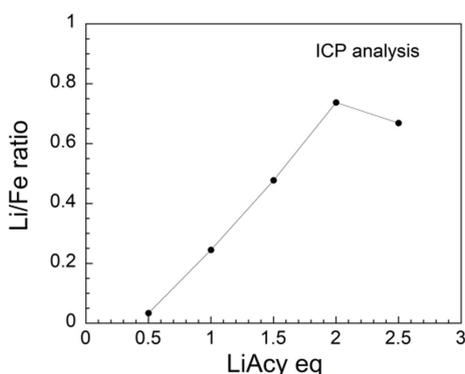


Figure III. 36 : Évolution du rapport molaire Li/Fe en fonction de la quantité de réducteur LiAcy utilisée.

III.3.d.ii Spectroscopie d'absorption des rayons X

Précédemment il a été montré que la spectroscopie d'absorption des rayons X est un outil puissant pour caractériser les composés de coordination. Il peut permettre de déterminer le degré d'oxydation du métal, mais aussi d'avoir des indications sur la sphère de coordination de ce dernier. Ainsi, certains des composés réduits par LiAcy ont été analysés par cette technique. Des spectres XANES au seuil K du fer ont été mesurés.

Dans un premier temps, le composé obtenu lors de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.0 LiAcy a été comparé au matériau issu de la réduction par 2.1 LiAc. Les spectres obtenus

sont assez similaires, avec notamment des pics de pré-seuil à la même énergie pour les deux composés, de même que le seuil. Des petites différences d'intensité existent entre les deux spectres. Le pic de pré-seuil du composé réduit par 2.1 LiAc est par exemple légèrement plus intense que celui du composé réduit par 2.0 LiAcy.

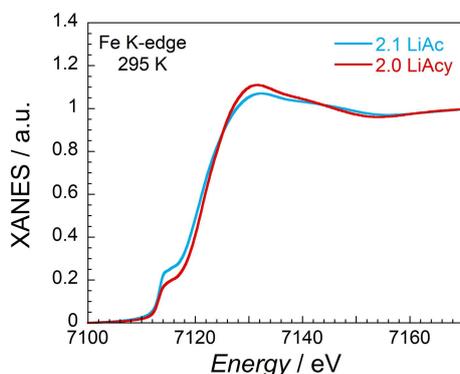


Figure III. 37 : Spectres XANES des composés réduits par 2.1 LiAc et 2.0 LiAcy, normalisés entre 7100 et 7170 eV.

La comparaison des spectres de l'ensemble des composés analysés montre que les courbes sont toutes similaires en terme d'énergie, tant au niveau du seuil qu'au niveau du pré-seuil, indiquant un degré d'oxydation unique du fer pour l'ensemble des composés. Après réduction des composés, celui-ci est donc le même que dans le composé initial c'est-à-dire Fe^{2+} . Cela est confirmé par le tracé des dérivées des spectres qui permet une meilleure comparaison (Figure III. 38).

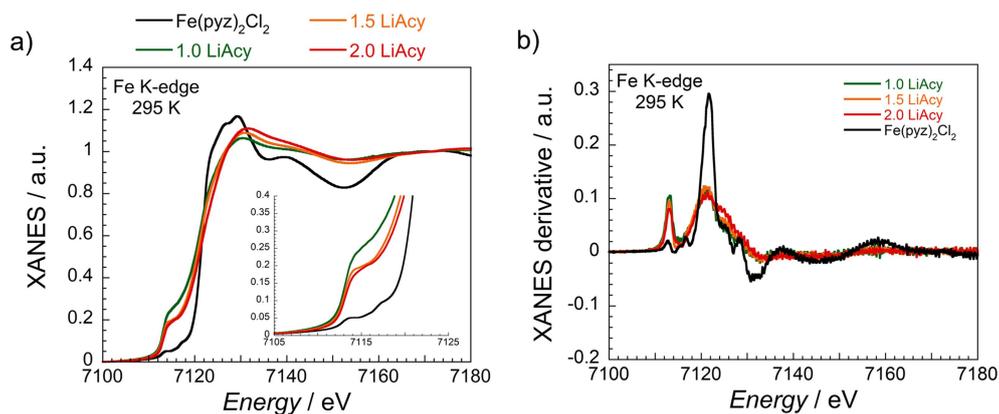


Figure III. 38 : a) Spectres XANES des composés réduits par différentes stœchiométries de LiAcy, normalisés entre 7100 et 7170 eV. b) Dérivées des spectres XANES

Quelques différences peuvent néanmoins être observées entre le précurseur et les composés réduits, notamment au niveau de l'intensité du pic du pré-seuil. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ possède en effet un pic très peu intense caractéristique d'une sphère de coordination octaédrique, très centrosymétrique, tandis que pour les composés réduits ce pic est beaucoup

plus intense. Cela est le signe d'un changement de géométrie autour du fer. En effet, ce pic intense au pré-seuil, et l'absence de pic sur le seuil (caractéristique d'un plan carré), suggèrent la présence d'une sphère de coordination proche d'un tétraèdre. Ces changements sont également observables sur la zone du spectre située après le seuil, qui présente des différences entre le matériau initial et les matériaux réduits.

III.3.e Conclusion sur la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy

L'utilisation de LiAcy, réducteur moins puissant que LiAc, a été motivée par l'obtention de mélanges de phases lors de la réduction par LiAc. L'obtention de courbes d'aimantation en forme de S à 250 K dans l'un de ces composés, suggère également la présence de nanoparticules de fer dans l'échantillon. L'utilisation d'un réducteur moins puissant semblait donc adéquate pour tenter d'obtenir des échantillons composés d'une seule phase magnétique.

Cependant l'utilisation de LiAcy semble mener principalement à des phases possédant des transitions magnétiques à basse température (< 77 K). Des phases ferrimagnétiques semblent également présentes à haute température dans certains de ces solides, mais celles-ci sont toujours minoritaires. De plus, l'obtention de courbes d'aimantation en courbes de S pour certaines stœchiométries, suggère que ces solides réduites contiennent des phases superparamagnétique (nanoparticules métalliques).

Des analyses ont tout de même été effectuées sur ces solides, mais celles-ci ne révèlent pas de différences majeures par rapport aux résultats obtenus sur le composé réduit par 2.1 LiAc au début du chapitre. En effet, le cation semble être sous la forme de Fe^{2+} en environnement tétraédrique, et du lithium est présent dans les composés réduits, comme cela a également été observé dans le chapitre II avec l'analogie à base de cobalt.

III.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la réduction post-synthétique du polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Des exemples dans la littérature (voir Chap. I. 3) ainsi que des travaux réalisés dans l'équipe M_3 ont en effet montré l'efficacité de cette technique pour générer la forme radicalaire paramagnétique du ligand organique. Ainsi, des phases magnétiquement ordonnées à des températures pouvant largement excéder la température ambiante peuvent être obtenues.²

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Comme dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, développé dans le chapitre II, la réduction du composé à base de fer a permis l'obtention de phases magnétiquement ordonnées. D'abord, la réduction par 2.1 équivalents de LiAc a permis l'apparition d'un ordre magnétique en dessous de 270 K. Le composé réduit a été caractérisé malgré son caractère amorphe et son extrême sensibilité à l'air, ce qui a permis de déterminer une formule chimique possible $\text{Li}_{0.85}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_{2-x}(\text{pyz}^{\bullet})_x]\text{Cl}_{2.85-x} \cdot n\text{THF}$ (x entre 0.85 et 2). Cependant des difficultés ont été rencontrées pour reproduire de telles propriétés magnétiques, certains composés réduits ayant montrés des mélanges de phases, dont une avec une T_c supérieure à 300 K. Une piste envisagée pour expliquer ces différences est la présence de THF au sein du composé réduit. Ainsi, en fonction de la quantité de solvant présent dans le matériau, les propriétés magnétiques et notamment la T_c pourrait varier, en lien avec de légères modifications structurales. D'autres réductions ont ensuite été réalisées avec différentes stœchiométries. Celles-ci ont toutes menées à des mélanges de phases présentant des transitions magnétiques à basse température coexistant avec des phases ordonnées au-delà de la température ambiante. Les données magnétiques de certains de ces solides semblent également mettre en avant la présence possible de nanoparticules de fer.

Pour tenter de prévenir la création de nanoparticules métalliques, et limiter les risques de créer de nombreuses phases magnétiques, un second réducteur moins puissant noté LiAcy a été utilisé. En effet le potentiel de réduction de l'acénaphthylène (Acy) est de -2.13 V vs Fc^+/Fc ,¹⁹ contre -3.22 V vs Fc^+/Fc pour l'acénaphthène (Ac).⁸ Cependant cette stratégie, qui a été efficace dans le cas du réseau de coordination $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (Chapitre II), n'a pas fonctionné dans le cas de l'analogue à base de fer. En effet, les solides obtenus sont composés de mélange de phases, comme dans le cas de LiAc, mais cette fois-ci la phase magnétique à haute température est toujours minoritaire. De plus, l'obtention de courbes d'aimantation en courbes de S à 250 K pour certaines stœchiométries de LiAcy suggère la présence de phases superparamagnétiques. Ainsi, l'utilisation de LiAcy dans le cas de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ne semble pas avoir été bénéfique par rapport à LiAc.

III.5 Annexes du Chapitre III : détails expérimentaux

III.5.a Protocoles de synthèse et de réduction

Toutes les synthèses décrites dans ce chapitre ont été réalisées dans une boîte à gants Innovative PureLab HE sous atmosphère inerte (N_2). Le tétrahydrofurane (THF) a été séché dans un système de purification de solvants Innovative Technology puis stocké en présence de tamis moléculaire (4 Å) avant utilisation. Tous les réactifs sont issus du commerce. Le chlorure de fer utilisé est anhydre et pure à 99.99 %. La pyrazine ainsi que les molécules organiques utilisées pour les agents réducteurs sont séchées dans une étuve à vide à 50°C avant utilisation. Les autres réactifs ainsi que le phtalocyanine de fer utilisé comme référence pour le XANES ont été achetés et utilisés comme tel.

Synthèse de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$: 200 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (1.58 mmol) et 2 g de pyrazine (25.0 mmol) sont placés dans la cuve en téflon d'une autoclave. Celle-ci est chauffée dans une étuve à 100°C pendant une nuit. La poudre rouge obtenue est lavée abondamment avec du THF afin de retirer l'excès de pyrazine. Rendement $\approx 85\%$.

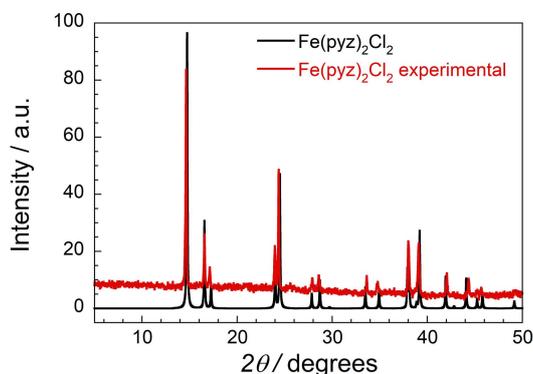


Figure III. S- 1 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ synthétisé (rouge) comparé aux données cristallographiques issues de la littérature (noir). ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). (Données issues de [4]).

Réduction par 2.1 équivalents de LiAc : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 68.8 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.24 mmol) dans 4 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant trois jours. Le solide gris foncé obtenu est filtré sur verre frité et lavé avec du THF.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Expériences de chauffage : 77.7 mg d'acénaphène (0.50 mmol) et 35 mg de lithium (5.0 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 68.8 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.24 mmol) dans 4 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant six jours. Le solide gris foncé obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Celui-ci est ensuite placé dans un pilulier sur une plaque chauffante pendant vingt heures à 40 °C.

Expériences mesures magnétique après 2.5 mois : 231.3 mg d'acénaphène (1.50 mmol) et 104 mg de lithium (15.0 mmol) sont placés sous agitation dans 8 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 203.56 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.71 mmol) dans 5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant six jours. Le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Celui-ci a ensuite été conservé deux mois et demi en boîte à gants avant mesure de ses propriétés magnétiques.

Réduction par 1.0 à 2.5 équivalents de LiAc : L'acénaphène et le lithium (quantités dans le tableau ci-dessous) sont placés trois heures sous agitation dans 4 mL de THF. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 101.9 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (0.355 mmol) préalablement broyé, dans 2.5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant cinq jours. Le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Les échantillons sont ensuite conservés à -25 °C dans le réfrigérateur d'une boîte à gants avant mesure de leurs propriétés magnétiques.

Tableau III. S- 1 : Quantités d'acénaphène et de lithium utilisées.

Stœchiométrie du réducteur	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq
Ac / mg (mmol)	54.7 (0.355)	82.1 (0.532)	109.5 (0.710)	136.8 (0.887)
Li / mg (mmol)	24.6 (3.545)	37.0 (5.331)	49.3 (7.104)	61.6 (8.876)

Réduction par 0.5 à 3.0 équivalents de LiAc : L'acénaphylène et le lithium (quantités dans le tableau ci-dessous) sont placés trois heures sous agitation dans 4 mL de THF. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 101.7 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ préalablement broyé

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

(0.355 mmol), dans 2.5 mL de THF. Celle-ci est ensuite placée sous agitation pendant cinq jours. Le solide obtenu est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF. Les échantillons sont ensuite conservés à $-25\text{ }^\circ\text{C}$ dans le réfrigérateur d'une boîte à gants avant mesure de leurs propriétés magnétiques.

Tableau III. S- 2 : Quantités d'acénaphylène et de lithium utilisées.

Stœchiométrie du réducteur	0.5 eq	1.0 eq	1.5 eq	2.0 eq	2.5 eq	3.0 eq
Acy / mg (mmol)	27.0 (0.177)	54.0 (0.355)	81.0 (0.526)	108.0 (0.710)	135.1 (0.888)	162.2 (1.068)
Li / mg (mmol)	12.3 (1.772)	24.6 (3.545)	37.0 (5.331)	49.3 (7.104)	61.6 (8.876)	73.9 (10.648)

Synthèse de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$: En dehors de la boîte à gants, une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le méthanol est placée sous agitation magnétique en présence de AgReO_4 . Le solide AgCl formé est filtré et un excès de pyrazine est ajouté à la solution. Le solide $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ précipite alors sous la forme d'une poudre orange.

La structure cristallographique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ a été résolue à partir d'un diffractogramme de rayon X sur poudre par Philippe Négrier, du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine à Bordeaux. Les données cristallographiques sont résumées ci-dessous.

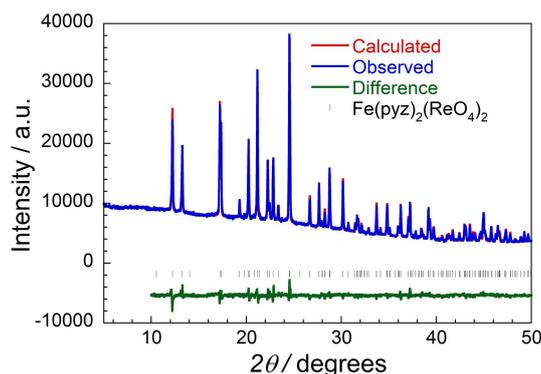


Figure III. S- 2 : Diffractogramme de rayons X de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ et affinement de Rietveld (λ : 1.54056 Å, T = 293 K).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

Tableau III. S- 3 : Données cristallographiques de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$

	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$
Formule	$\text{FeC}_8\text{N}_4\text{H}_8\text{Re}_2\text{O}_8$
Masse molaire (g mol^{-1})	716.40
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	293
a (Å)	14.544(1)
b (Å)	10.2920(7)
c (Å)	18.621(1)
V (Å ³)	1530.5
Z	4

III.5.b Caractérisations physico-chimiques

Diffraction des rayons X sur poudre : Différents appareils ont été utilisés pour la diffraction sur poudre. Celui de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par 2.1 LiAc a été collecté par Philippe Négrier au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine sur un appareil Inel dont le générateur fonctionne à 40 kV et 25 mA. Le diffractomètre est muni d'un monochromateur au quartz permettant de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056$ Å). L'échantillon est préparé en boîte à gants en insérant le composé à analyser dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0.5 mm. Celui-ci est placé sur un goniomètre qui permet de faire tourner l'échantillon sur lui-même pendant la mesure de manière à minimiser l'effet d'une possible orientation préférentielle. L'appareil est équipé d'un détecteur courbe CPS 120 multicanal qui permet une détection simultanée sur 120°. Les valeurs des canaux sont converties en angle en utilisant deux standards, le béménate d'argent et $\text{Na}_2\text{Cl}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. La licence de l'agence de sûreté nucléaire n'ayant pas été renouvelée pour cet appareil, les mesures suivantes ont été faites sur d'autres appareils.

Pour l'étude de l'influence de la stœchiométrie de LiAc, ainsi que les réductions faites par LiAcy, les analyses ont été réalisées au CRPP sur deux appareils. Leurs caractéristiques seront décrites ci-dessous. La plupart des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur le montage du CRPP composé d'un générateur RIGAKU MicroMax 007HF à anode

rotative en cuivre couplé à un miroir confocal Osmic Max-Flux et une ligne de collimation à trois pinholes qui délivre un faisceau de 8 keV (soit une longueur d'onde de 1.5418 Å). Les données sont collectées par détecteur Image Plate bidimensionnel Mar345 de MARRESEARCH. Les échantillons sont préparés en boîte à gants en insérant le composé dans un capillaire en verre de 0.5 mm de diamètre, qui est ensuite scellé avant d'être exposé à l'air ambiant. Le capillaire est placé à une distance de 124 mm du détecteur donnant accès à une gamme d'angle 2θ allant de 1° à 50° . Les diffractogrammes sont obtenus en traitant les images avec le logiciel FIT2D.²⁰

En raison d'une maintenance sur le premier appareil du CRPP, certains diffractogrammes ont été mesurés sur un appareil XEUSS 2.0 de la société XENOCSS. Son tube scellé à anode de cuivre fonctionne sous une tension de 50 kV et un courant de 0,6 mA. Couplé à un miroir optique à simple réflexion FOX3D XENOCSS centré sur la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) du cuivre, le système délivre un faisceau de 8 KeV sous vide qui est collimaté et défini par un ensemble de 2 fentes anti-diffusantes motorisées. Les échantillons sont préparés de la même manière que précédemment. Les données sont collectées par un détecteur bidimensionnel DECTRIS PILATUS-330k placé à une distance de 149 mm. La fonction « Virtual detector » donne accès à une gamme d'angle 2θ comprise entre 0.9° et 42° . Les diffractogrammes sont obtenus en traitant les images avec le logiciel « FOXTROT » issu d'une collaboration entre XENOCSS et les équipes du synchrotron SOLEIL.

Spectroscopie Raman : Les spectres Raman ont été collectés à l'Institut des Sciences Moléculaires, à Bordeaux, en collaboration avec Sébastien Bonhommeau. L'appareil utilisé est un XploRa Horiba scientifique équipé d'une plateforme xy motorisée, d'une grille de 1200 rainures / mm, et d'un objectif Olympus longue distance $50\times$ avec une ouverture numérique de 0.45. Les échantillons ont été mesurés dans des capillaires en quartz de 0.5 mm de diamètre et irradiés à 785 nm à une puissance de laser de 0.37 mW. Le temps d'intégration est de trois minutes, deux accumulations ont été faites pour chaque spectre.

Analyses ICP : Ces analyses ont été faites à l'ICMCB. Les échantillons sont préparés en dissolvant environ 10.0 mg de composé dans 10 mL d'acide nitrique (65 %). La solution obtenue est ensuite diluée avec de l'eau milli-Q afin d'obtenir 100 mL de solution. Les échantillons sont analysés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission

Spectrometry) grâce à un spectromètre d'émission optique ICP Perkin-Elmer Optima 4300 DV pour une détection multi-éléments simultanée.

Microscopie électronique à balayage : Les images de microscopie électronique ont été prises au CRPP sur un microscope électronique à balayage à effet de champ Hitachi S4500. Pour cela l'échantillon a été collé sur un support en aluminium avec de la laque d'argent, puis métallisés par un alliage Au/Pd.

Spectroscopie d'absorption des rayons X : Les spectres XANES ont été mesurés sur la ligne ID12 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) en collaboration avec Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm et Mikhail Platonov.

Pour cela, les échantillons ont été montés sur les portes-échantillons à Bordeaux dans une boîte à gants. Les portes échantillons ont ensuite été placés dans des boîtes hermétiquement closes, toujours à l'intérieur de la boîte à gants, de manière à garder les échantillons en milieu inerte lors du transport. Arrivés à l'ESRF, les échantillons ont été stockés en boîte à gants ou bien mesurés quelques jours seulement après leur réception de manière à prévenir les risques d'oxydation.

Pour les composés réduits par LiAc, la deuxième harmonique d'un onduleur de type HELIOS-II a été utilisé pour les expériences au seuil K du fer, tandis que l'harmonique fondamentale du même onduleur a été utilisée pour les mesures au seuil K du chlore.

Pour les composés réduits par LiAcy, l'harmonique fondamental d'un onduleur de type APPLE-II atténuée par un filtre d'aluminium de 100 μm a été utilisé pour les expériences au seuil K du fer.

Mesures magnétiques : Les mesures magnétiques ont été réalisées au CRPP. Un magnétomètre SQUID MPMS-XL Quantum Design a été utilisé entre 1.85 et 300 K (400 K dans de rares cas, étant la température maximale disponible sur cet équipement). Les champs magnétiques *dc* appliqués varient entre -70000 et +70000 Oe. Les mesures sont effectuées sur des échantillons polycristallins (10-15 mg) scellés dans un sac en polyéthylène ($\sim 2 \times 0.5 \times 0.02$ cm), lui-même enroulé et placé dans un sac en polypropylène scellé ($\sim 2 \times 0.8 \times 0.02$ cm). Les données ont été corrigées de la contribution du porte échantillon et du diamagnétisme intrinsèque des composés.

III.5.c Figures supplémentaires

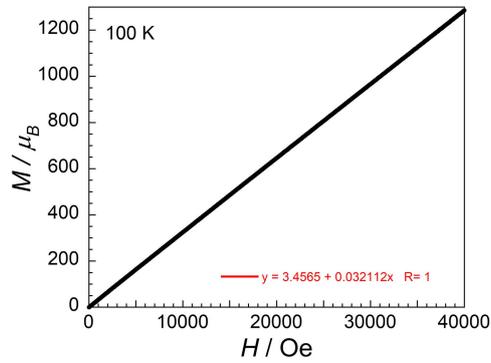


Figure III. S- 3 : Courbe d'aimantation M vs H de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ à 100 K, mesurées entre 2 et 46 Oe par seconde.

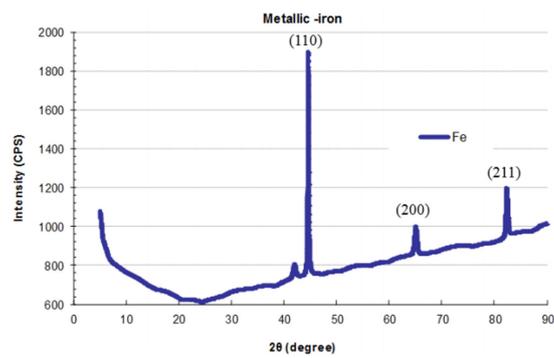


Figure III. S- 4 : Digramme de diffraction des rayons X de fer métallique. (Omar [7], reproduit avec la permission de Natural Sciences Publishing).

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

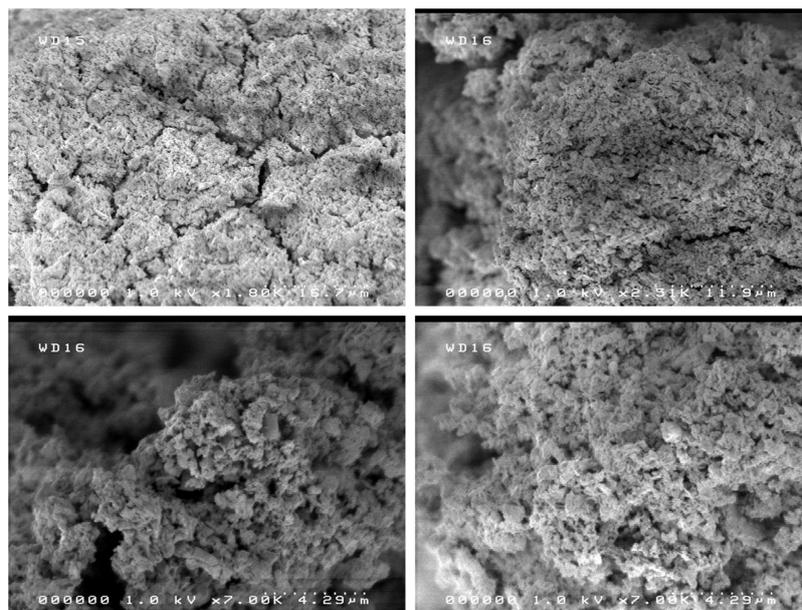


Figure III. S- 5 : Images de microscopie électronique à balayage réalisées sur le composé réduit par 2.1 LiAc.

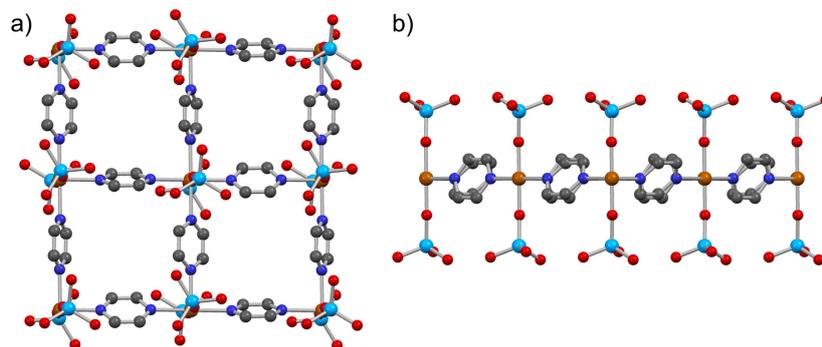


Figure III. S- 6 : Structure cristallographique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$. a) Vue selon l'axe *a*. b) Vue selon l'axe *b*. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Fe en marron, C en gris foncé, N en bleu, O en rouge, Re en turquoise.

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$

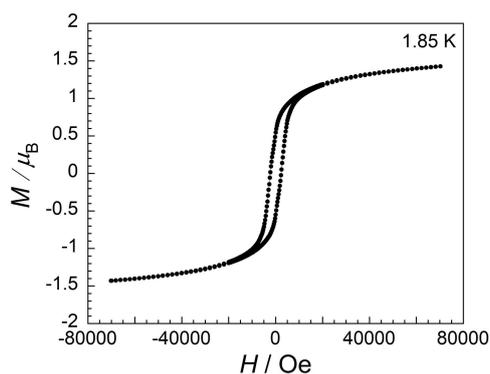


Figure III. S- 7 : Courbe d'aimantation M vs H du composé réduit par 2.1 LiAc puis chauffé. Mesurée entre 7 et 47 Oe par seconde.

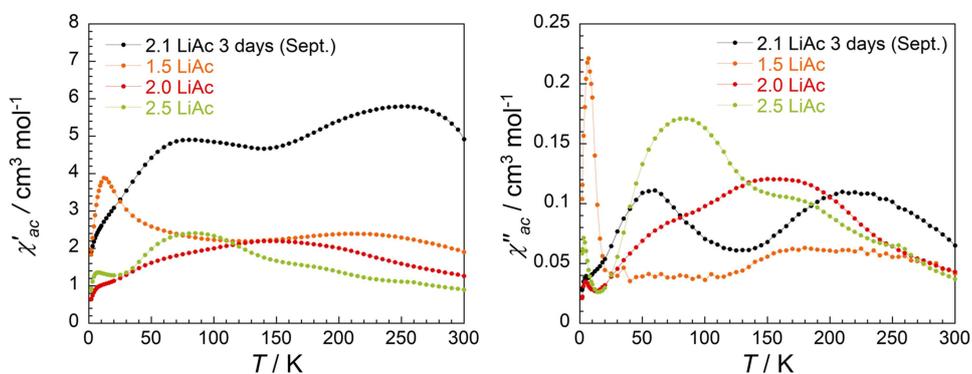


Figure III. S- 8 : Courbes de susceptibilité magnétique ac de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ réduit en trois jours par 2.1 LiAc, comparées à celles des composés réduits en cinq jours. Mesurées à 100 Hz en champ dc nul, avec une amplitude du champ ac de 3 Oe.

Tableau III. S- 4: Analyses ICP des composés réduits par LiAcy.

Stœchiométrie	Première mesure Rapport Li/Fe	Deuxième mesure Rapport Li/Fe	Troisième mesure Rapport Li/Fe	Moyenne Rapport Li/Fe
0.5 LiAcy	0.033	0.034	0.034	0.03
1.0 LiAcy	0.246	0.244	0.245	0.25
1.5 LiAcy	0.476	0.471	0.473	0.47
2.0 LiAcy	0.735	0.736	0.741	0.74
2.5 LiAcy	0.670	0.670	0.668	0.67

Chapitre III : Vers l'obtention de phases ferrimagnétiques à haute température
par réduction post-synthétique de Fe^{II}(pyz)₂Cl₂

III.6 Références

-
- ¹ K. S. Pedersen, P. Perlepe, M. L. Aubrey, D. N. Woodruff, S. E. Reyes-Lillo, A. Reinholdt, L. Voigt, Z. Li, K. Borup, M. Rouzières, D. Samohvalov, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. B. Neaton, J. R. Long, R. Clérac, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, 1056
- ² P. Perlepe, I. Oyarzabal, A. Mailman, M. Yquel, I. Dovgaliuk, M. Platunov, M. Rouzières, P. Negrier, D. Mondieig, E. A. Suturina, M-A. Dourges, S. Bonhommeau, K. S. Pedersen, D. Chernyshov, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. Mathonière, R. Clérac, *Science*, accepté
- ³ J. S. Haynes, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3740
- ⁴ R. Jooss, A. Kult, A. Lentz, *Z. Kristall.*, **1995**, 210, 766
- ⁵ L. Liu, J. A. DeGayner, L. Sun, D. Z. Zee, T. D. Harris, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4652
- ⁶ L. E. Darago, M. L. Aubrey, C. Jui Yu, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15703
- ⁷ H. D. Omar, *J. Nano. Adv. Mat.*, **2015**, 3, 57
- ⁸ L. Liu, J. A. DeGayner, L. Sun, D. Z. Zee, T. D. Harris, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4652
- ⁹ L. Zhang, C. Zhang, Y. Ding, K. Ramirez-Meyers, G. Yu, *Joule*, **2017**, 1, 623
- ¹⁰ F. Böhm, V. Sharma, G. Schwaab, M. Havenith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 19582
- ¹¹ J. A. Kirby, D. B. Goodin, T. Wydrzynski, A. S. Robertson, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5537
- ¹² A. L. Roe, D. J. Schneider, R. J. Mayer, J. W. Pyrz, J. Widom, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1676
- ¹³ T. Glaser, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 859
- ¹⁴ R. P. Linstead, J. Monteath Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1736
- ¹⁵ G. J. Colpas, M. J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W. S. Willis, S. L. Suib, N. Baidya, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 920
- ¹⁶ L-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, E. Snoeck, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 07D521
- ¹⁷ E. E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 225, 17
- ¹⁸ V. N. Popok, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2014**, 36, 1
- ¹⁹ A. P. Davis, A. J. Fry, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 12299
- ²⁰ A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report*, **1997**, ESRF97HA02T

Chapitre IV :
Synthèse de nouveaux polymères de
coordination 3D à base de
briques $[AF_6]^{2-}$

Table des matières du Chapitre IV

IV.1	Introduction	185
IV.2	Vers une voie de synthèse généralisable : Cas de TIFSIX-3-Cu.....	187
IV.2.a	Stratégie de synthèse	187
IV.2.b	Synthèse des précurseurs	187
IV.2.c	Synthèse de TIFSIX-3-Cu.....	189
IV.2.d	Structure de TIFSIX-3-Cu	190
IV.2.e	Sensibilité à l'humidité et formation de $Cu^{II}(pyz)(TiF_6)(H_2O)_2$	193
IV.2.f	Propriétés magnétiques	195
IV.2.g	Activation de TIFSIX-3-Cu	197
IV.3	Synthèse et propriétés de OSFSIX-3-Cu.....	201
IV.3.a	Synthèse et propriétés magnétiques du précurseur $(PPh_4)_2OsF_6 \cdot 2H_2O$	201
IV.3.b	Synthèse de OSFSIX-3-Cu	202
IV.3.c	Structure de OSFSIX-3-Cu	203
IV.3.d	Propriétés magnétiques	204
IV.4	Synthèse et propriétés de IRFSIX-3-Cu.....	206
IV.4.a	Synthèse et propriétés magnétiques de $(PPh_4)_2IrF_6 \cdot 2H_2O$	206
IV.4.b	Synthèse de IRFSIX-3-Cu	207
IV.4.c	Structure de IRFSIX-3-Cu	208
IV.4.d	Propriétés magnétiques	210
IV.5	Conclusion sur la synthèse des trois nouveaux analogues SIFSIXs	211
IV.6	Réduction post-synthétique d'un polymère de coordination 3D à base de pyrazine	212
IV.6.a	Protocole expérimental : réduction de TIFSIX-3-Cu par 2.1 LiAc	213
IV.6.b	Caractérisation du composé réduit.....	213
IV.6.c	Propriétés magnétiques	214
IV.6.d	Discussion sur la réduction de TIFSIX-3-Cu par LiAc	216
IV.7	Conclusion et perspectives	217

IV.8	Annexes du Chapitre IV : détails expérimentaux.....	219
IV.8.a	Protocoles de synthèse	219
IV.8.b	Caractérisations physico-chimiques.....	221
IV.8.c	Figures supplémentaires.....	223
IV.9	Références	226

Les chapitres II et III portaient sur des réseaux de coordination 2D de formule $M^{II}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ (M : Co, Fe). Par réduction post-synthétique de ces derniers, de nouveaux composés présentant des propriétés magnétiques intéressantes à hautes températures ont été obtenus. En partie à l'origine des problèmes de reproductibilité de ces résultats, les propriétés de ces composés réduits semblent très dépendantes de certains paramètres (température, présence de solvant dans le matériau, légère variation de stœchiométrie...). Ils sont également extrêmement sensibles à l'air, et amorphes, ce qui a rendu leur caractérisation délicate.

Dans ce chapitre IV, ce sont de nouveaux matériaux 3D qui seront étudiés. Ceux-ci ont des plans métal/pyrazine similaires à ceux présents dans les matériaux 2D étudiés précédemment. Cependant au lieu d'un ion chlorure en position axiale, une brique $[AF_6]^{2-}$ (A = Si, Ti, Os, Ir), permet de lier les plans entre eux pour former une structure 3D poreuse. Quand A = Si, les matériaux sont nommés SIFSIXs et sont déjà bien connus dans la littérature.^{1, 2, 3, 4} Quelques analogues TIFSIXs à base de titane sont également reportés (voir Chap. I. 5).^{5, 6}

Une nomenclature particulière a été développée pour ces matériaux que l'on nomme grâce au code SIFSIX-3-M ou TIFSIX-3-M. Par analogie, les matériaux à base d'iridium $[\text{IrF}_6]^{2-}$ et d'osmium $[\text{OsF}_6]^{2-}$ synthétisés lors de cette thèse seront nommés respectivement IRFSIX-3-M et OSFSIX-3-M (M : cation métallique 3d).

IV.1 Introduction

Dans le chapitre I, il a été montré que les SIFSIXs sont particulièrement étudiés pour leur capacité à capturer sélectivement le CO_2 parmi un mélange de différents gaz.³ Dans la thèse de A. Kumar (Université de Limerick), trois analogues TIFSIXs ont également été synthétisés. Leurs propriétés d'adsorption ont été étudiées et ont révélé une meilleure efficacité de ces derniers pour capturer du CO_2 de façon sélective.⁶ Sur le plan du magnétisme, aucun de ces composés n'a jamais été étudié. Pourtant, les couches cation 3d/pyrazine pourraient permettre l'obtention d'ordre magnétique dans ces composés.^{7, 8} De plus, la troisième dimension offerte par cette famille de matériaux peut également être utilisée pour favoriser l'obtention d'ordre magnétique. En effet, en plus des interactions magnétiques dans les plans M^{2+} /pyrazine, des interactions supplémentaires à travers $[AF_6]^{2-}$ peuvent exister.

Dans ce chapitre, le premier objectif sera la synthèse de nouveaux analogues utilisant différentes briques $[AF_6]^{2-}$. Dans un premier temps, un nouvel analogue TIFSIXs a été

synthétisé dans le but de développer une nouvelle méthode de synthèse pour ces matériaux. En effet, les méthodes de synthèse utilisées dans la littérature semblent difficilement envisageables du fait de la difficulté à obtenir des précurseurs $MAF_6 \cdot xH_2O$ (M : cation 3d) avec A : Os^{4+} ou Ir^{4+} . En effet seuls des réactifs à base de silicium et de titane sont commercialisés. Une fois le nouveau protocole de synthèse validé avec $[TiF_6]^{2-}$, celui-ci a été utilisé pour synthétiser deux nouveaux composés à base de briques $[OsF_6]^{2-}$ et $[IrF_6]^{2-}$. Les métaux 5d comme l'osmium et l'iridium, sont connus pour avoir des orbitales de valence très diffuses, permettant alors de forts recouvrements avec celles des ions 3d. De plus ces métaux présentent un moment magnétique à fort caractère anisotrope grâce à un couplage spin-orbite important. Ces deux paramètres peuvent favoriser une forte sensibilité des propriétés magnétiques du composé par rapport à de légères perturbations structurales. Ainsi, l'introduction d'une molécule dans la matrice poreuse (par exemple le CO_2) pourrait être détectée *via* la modification des propriétés magnétique du composé.⁹

Le deuxième objectif de ce chapitre est l'obtention d'ordre magnétique au sein de ces solides 3D. Pour cela, le choix d'un cation 5d paramagnétique tel que Ir^{4+} a été fait pour permettre l'introduction de porteurs de spin supplémentaires dans le matériau.¹⁰ Ceci induit une diminution de la distance entre les centres paramagnétiques dans la troisième dimension, ce qui pourrait créer des interactions magnétiques significatives entre les plans. L'augmentation du nombre de porteurs de spin par rapport aux matériaux où la brique $[AF_6]^{2-}$ est diamagnétique pourrait augmenter la possibilité d'obtenir de l'ordre magnétique dans ces solides.

Ces nouveaux matériaux, de même que les SIFSIXs et TIFSIXs déjà reportés dans la littérature, possèdent les mêmes plans $M^{2+}/\text{pyrazine}$ que ceux présents dans les matériaux 2D étudiés dans les deux chapitres précédents. Au vu des résultats obtenus dans ces derniers, la réduction post-synthétique de ces réseaux 3D doivent donc pouvoir mener à l'obtention de pyrazine radicalaire paramagnétique, comme cela a été le cas avec les composés 2D $Cr^{III}(\text{pyz})_2Cl_2$, $Co^{II}(\text{pyz})_2Cl_2$ et $Fe^{II}(\text{pyz})_2Cl_2$. La réduction post-synthétique de ces matériaux 3D sera donc le troisième objectif de ce chapitre. Leur tridimensionnalité pourrait leur conférer un avantage intéressant. En effet, les composés 3D sont souvent plus robustes que ceux de plus faible dimensionnalité. L'utilisation d'un tel matériau comme précurseur pour effectuer une réduction post-synthétique pourrait ainsi permettre de maintenir la cristallinité du composé réduit. Afin de vérifier cette hypothèse, la réduction post-synthétique de l'un de

ces nouveaux polymères de coordination 3D a été effectuée. Celle-ci sera discutée à la fin de ce chapitre.

IV.2 Vers une voie de synthèse généralisable : Cas de TIFSIX-3-Cu

IV.2.a Stratégie de synthèse

Comme évoqué dans la première partie de ce chapitre, le propos ici est de développer une méthode de synthèse sans utiliser de précurseurs de type $MAF_6 \cdot xH_2O$ (M : cation 3d ; A : cation A^{4+} de la brique $[AF_6]^{2-}$). En effet les protocoles reportés, qui utilisent en grande majorité ces réactifs, ne sont pas applicables à l'utilisation de briques $[AF_6]^{2-}$ à base de métaux 5d, pour lesquelles les précurseurs ne sont pas disponibles. Les composés $MAF_6 \cdot xH_2O$ peuvent aussi être obtenus par réaction de sels métalliques et de l'acide hexafluoré choisi (H_2SiF_6 par exemple), mais seul un nombre limité de ces acides est commercialisé (Si, Ti, Zr, Sb).

Afin d'obtenir une plus grande diversité de combinaisons possibles métal (M) / brique $[AF_6]^{2-}$, le choix a été fait d'utiliser un premier réactif contenant le métal et la pyrazine et un second contenant $[AF_6]^{2-}$. Pour le premier, le grand nombre de composés de coordination à base de pyrazine et de métaux 3d reportés dans la littérature (plus de 1000) offre une large gamme de précurseurs possibles. En particulier, l'utilisation de composés bidimensionnels comportant déjà les plans métal/pyrazine des matériaux SIFSIXs, ou de chaînes métal/pyrazine dans lesquelles chaque centre métallique est entouré de quatre ligands pyrazine seront favorisés. Concernant le second réactif, il existe une variété de précurseurs de $[AF_6]^{2-}$ tels que des sels d'ammonium $(NH_4)_2AF_6$ (A : Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Nb, P ...), ou de potassium K_2AF_6 (A : Si, Ti, Zr ...). Il existe également des précurseurs KAF_6 (A : P, Sb, As ...) pour des briques $[AF_6]$. Il est également possible de partir d'un composé hexachloré $(NH_4)_2ACl_6$ (A : Os, Re ...) ou encore Na_2ACl_6 (A : Ir, Os...). Dans ce cas, les atomes de chlore peuvent alors être remplacés par des atomes de fluor par différents procédés. L'utilisation de KHF_2 est l'une de ces méthodes.^{11, 12} Il est également possible de procéder à la fluoration par l'utilisation de BrF_3 ¹³ ou de F_2 gazeux.^{14, 15}

IV.2.b Synthèse des précurseurs

Le sel $(PPh_4)_2TiF_6 \cdot 2H_2O$ est obtenu par réaction de $(NH_4)_2TiF_6$ et de PPh_4Cl en milieu aqueux (Figure IV. 1).¹⁶ En milieu concentré, une poudre cristalline est obtenue après quelques minutes d'agitation. Une synthèse réalisée en milieu plus dilué permet l'obtention de

cristaux incolores après quelques heures d'évaporation lente. Une fois le sel obtenu, celui-ci est placé dans une étuve à vide à une température d'environ 50°C afin d'obtenir la version anhydre.

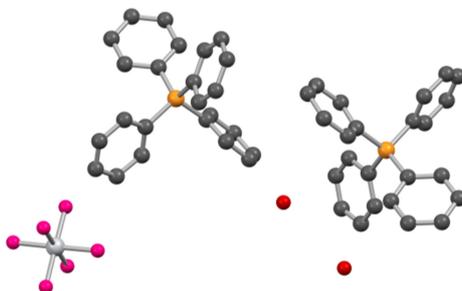


Figure IV. 1 : Structure cristallographique de $(\text{PPh}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : P en jaune, C en gris foncé, Ti en gris clair, F en rose (structure issue de [16]).

Plusieurs précurseurs à base de cuivre et pyrazine peuvent être utilisés pour synthétiser des analogues de SIFSIX-3-Cu. Un précurseur 1D et un précurseur 2D ont été employés pendant cette thèse.

Le précurseur 1D $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2$ est synthétisé en solution aqueuse à partir de pyrazine et de nitrate de cuivre (II) selon le protocole reporté dans la littérature.¹⁷ Il est constitué de chaînes de cations Cu^{2+} liés entre eux par le ligand pontant pyrazine. Pour compléter la sphère de coordination octaédrique, deux ligands pyrazine non pontants et deux ligands nitrate se trouvent également autour du cation (Figure IV. 2). La pyrazine étant très volatile, il est important de maintenir le composé dans un milieu fermé, réfrigéré et/ou saturé en pyrazine de manière à prévenir la perte de deux ligands qui mènerait à l'obtention de la phase 1D $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2$ (Figure IV. S- 1).¹⁷

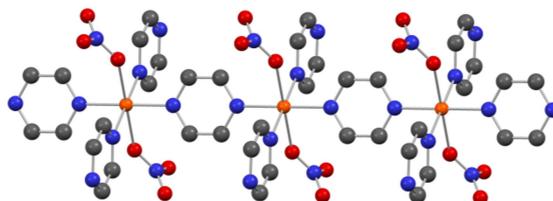


Figure IV. 2 : Structure cristalline représentant une chaîne du précurseur 1D $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, O en rouge (structure issue de [17]).

Le précurseur 2D $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{BF}_4)_2$ est synthétisé en solution aqueuse à partir de pyrazine et de tétrafluoroborate de cuivre (II). Quelques gouttes d'acide tétrafluoroborique sont ajoutées à la solution conformément au protocole reporté dans la littérature.¹⁸ L'utilisation d'un contenant en verre pouvant mener à l'extraction de $[\text{SiF}_6]^{2-}$ de la matrice vitreuse, la synthèse est réalisée dans un flacon en plastique afin de prévenir la synthèse non

désirée de $Cu^{II}(pyz)(SiF_6)(H_2O)_2$. La structure 2D est composée de plans Cu/pyrazine dans lesquels les cations, disposés selon une maille carrée, sont reliés par le ligand pontant pyrazine. En positions axiales, le ligand tétrafluoroborate complète la sphère de coordination de l'ion Cu^{2+} (Figure IV. 3).

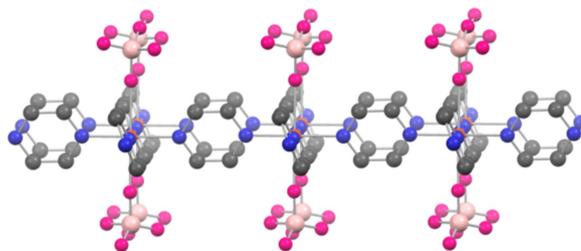


Figure IV. 3 : Structure cristalline d'un plan du précurseur 2D $Cu^{II}(pyz)_2(BF_4)_2$. Les atomes d'hydrogène, ainsi que le désordre sur les atomes de bore et de fluor ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, B en rose pâle, F en rose (structure issue de [18]).

IV.2.c Synthèse de TIFSIX-3-Cu

Sous une atmosphère inerte, une solution de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ dans le diméthylacétamide (DMA) est préparée et placée dans un tube à essai. Une couche tampon constituée de DMA est déposée au-dessus, puis une solution de $(PPh_4)_2TiF_6$ dans l'acétonitrile (CH_3CN). Les deux solutions contenant les réactifs peuvent ainsi diffuser lentement l'une dans l'autre au travers de la couche tampon. Au bout de quelques jours, des cristaux verts commencent à apparaître. Ceux-ci sont collectés après environ deux semaines, lavés avec de l'acétonitrile et conservés sous atmosphère inerte. La même réaction peut être effectuée en remplaçant le précurseur 1D $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ par le composé 2D $Cu^{II}(pyz)_2(BF_4)_2$.

Le spectre infrarouge réalisé sur le composé révèle de fortes similitudes avec celui reporté pour le matériau analogue SIFSIX-3-Cu (Figure IV. S- 2).² Les pics entre 3145 et 2930 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C-H aromatiques de la pyrazine. Ceux vers 1507 , 1425 , 1157 , 1117 , 1069 , 973 , 837 et 759 cm^{-1} sont dus aux liaisons C-C et C-N.¹⁹ Le pic à 576 cm^{-1} est attribué aux liaisons Ti-F. Bien que non présent dans le spectre de la pyrazine, le pic à 1605 cm^{-1} est présent dans le SIFSIX-3-Cu et semble donc caractéristique de ces matériaux 3D (Figure IV. 4). La forte intensité de ce pic, de même que la présence d'autres signaux vers 1507 , 1388 , 1261 , 1198 et 1022 cm^{-1} indique la présence du solvant DMA dans l'échantillon analysé (Figure IV. S- 3). Le pic à 2237 cm^{-1} est caractéristique de la triple liaison CN de l'acétonitrile, et montre donc la présence de ce solvant dans le composé. Le solvant contribue également aux pics présents autour de 3000 cm^{-1} et à 1425 , 1388 , 1022 , 914

et 759 cm^{-1} . Aucun signe de NO_3^- (ou de BF_4^-) n'est observé sur le spectre du composé (Figure IV. S- 4).

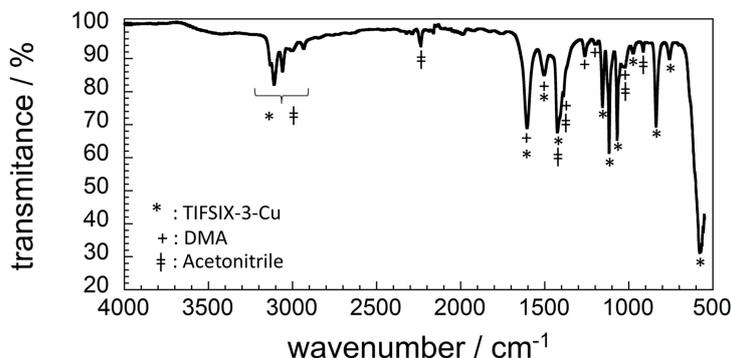


Figure IV. 4 : Spectre infrarouge à température ambiante de TIFSIX-3-Cu synthétisé.

Du fait de sa taille, le DMA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$) est certainement présent à la surface du composé. D'ailleurs, les pics caractéristiques de ce solvant disparaissent après des lavages supplémentaires à l'acétonitrile (Figure IV. 5).

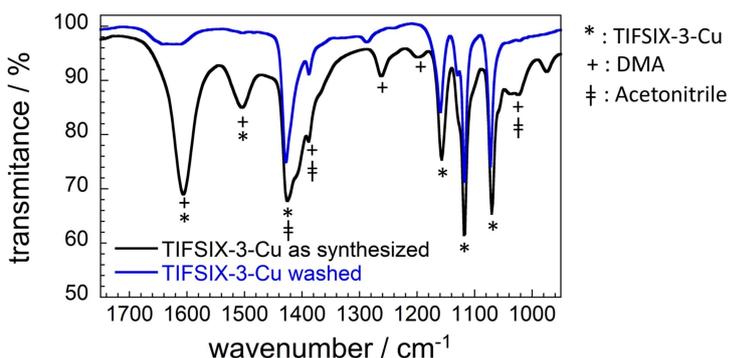


Figure IV. 5 : Spectre infrarouge de TIFSIX-3-Cu avant et après lavage.

Cependant, l'acétonitrile (CH_3CN), par sa forme linéaire et sa petite taille, peut se trouver à l'intérieur de la structure. L'obtention de la structure cristallographique du composé va permettre de vérifier cette hypothèse.

IV.2.d Structure de TIFSIX-3-Cu

Les cristaux de la phase $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{TiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (TIFSIX-3-Cu) obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer la structure cristallographique de celle-ci. Le TIFSIX-3-Cu cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$, comme les SIFSIXs et TIFSIXs reportés dans la littérature (Tableau IV. 5).

Tableau IV. 1 : Données cristallographique de TIFSIX-3-Cu comparées à celles de SIFSIX-3-Cu.

	TIFSIX-3-Cu	SIFSIX-3-Cu ²
Formule	CuTiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈ . NC ₄ H ₃	CuSiF ₆ N ₄ C ₈ H ₈
Masse molaire (g mol ⁻¹)	426.66	365.80
Système cristallin	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>
Température (K)	120	298
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	6.8781(5)	6.919(1)
<i>c</i> (Å)	8.2722(6)	7.906(1)
<i>V</i> (Å ³)	391.343	378.4
<i>Z</i>	1	1
GoF	1.238	/
<i>R</i> ₁	0.0372	/
<i>wR</i> ₂	0.1256	/

Les atomes de cuivre sont disposés selon une maille carrée dans le plan formé par les axes cristallographiques *a* et *b*. Les ligands pyrazine permettent de ponter les atomes de cuivre entre eux à l'intérieur de ce même plan (Figure IV. 6. a). La distance Cu-Cu correspond au paramètre de maille *a*, très proche de celui de l'analogue SIFSIX (6.88 contre 6.92 Å). La faible différence observée peut être expliquée par les températures auxquelles ces deux structures ont été collectées (120 K pour TIFSIX-3-Cu contre 298 K pour SIFSIX-3-Cu). Selon l'axe *c*, les atomes de cuivre sont reliés par des entités $[TiF_6]^{2-}$ qui permettent de ponter les plans cuivre/pyrazine successifs *via* des chaînes Cu-F-Ti-F-Cu menant à une structure 3D (Figure IV. 6. b). Le paramètre de maille *c*, défini par la distance entre deux atomes de cuivre successifs le long de l'axe cristallographique *c*, est ici plus grand que dans l'analogue au silicium (8.27 contre 7.91 Å) en cohérence avec les observations faites sur les trois analogues TIFSIXs déjà connus. L'effet Jahn-Teller présent dans les composés à base de cations Cu²⁺, produit dans ces deux polymères de coordination (TIFSIX-3-Cu et SIFSIX-3-Cu) une élongation des liaisons Cu-F (2.25 et 2.12 Å respectivement) et une diminution des liaisons Cu-N (2.04 et 1.96 Å respectivement) par rapport aux analogues à base d'autres cations métalliques (2.02 Å en moyenne pour M-F et 2.16 Å pour M-N ; M : Ni, Zn, Fe).

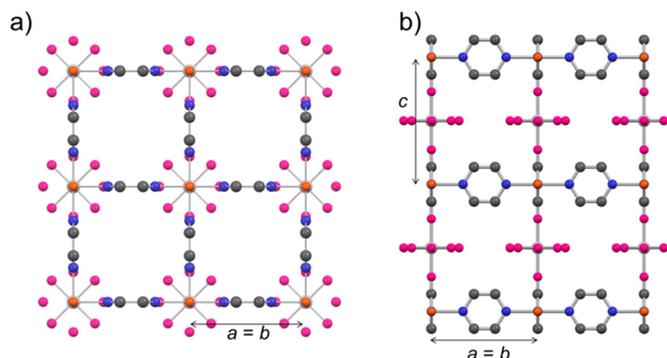


Figure IV. 6 : Structure cristallographique de TIFSIX-3-Cu. a) Vue de la structure selon l'axe c permettant l'observation de l'arrangement des atomes de cuivre selon une grille carrée. b) Vue de la structure tridimensionnelle selon l'axe a . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté, ainsi que les molécules de solvant. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ti en gris clair, F en rose.

Les atomes de fluor dans $[TiF_6]^{2-}$ sont désordonnés sur deux positions. Dans le premier cas, les atomes F2B se situent juste au-dessus des ligands pyrazine, alignés sur les axes a et b , tandis que dans les F2A sont décalés de 45° afin de pointer vers le milieu des pores (Figure IV. 7. a). Les taux d'occupation sur les deux positions ont été affinés menant à un résultat de 78 % pour F2A et 32 % pour F2B. À l'intérieur des canaux parallèles à l'axe c se trouvent des molécules d'acétonitrile, solvant utilisé durant la synthèse. L'atome d'azote de celui-ci est localisé sur le plan ab , soit au niveau des plans métal/pyrazine, tandis que le groupe méthyle à l'autre extrémité de la molécule se situe proche des atomes de fluor (Figure IV. 7. b).

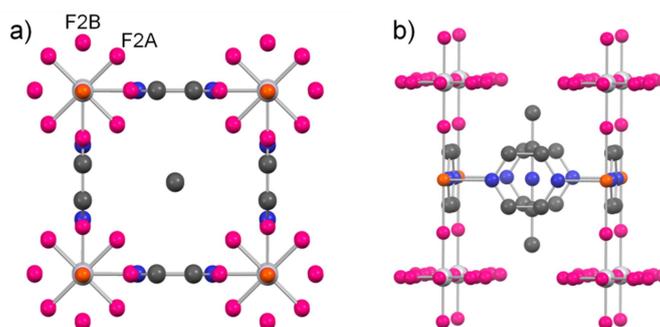


Figure IV. 7 : a) Vue de la structure selon l'axe c . Les atomes de fluor sont désordonnés sur deux positions. F2B se situe le long des axes a et b tandis que F2A pointe vers le milieu des pores où se situe des molécules d'acétonitrile. b) Vue de la structure selon l'axe a . Les groupement CH_3 de l'acétonitrile pointe vers les atomes F2A tandis que l'atome d'azote se situe sur le plan Cu/pyrazine. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ti en gris clair, F en rose.

Ces derniers étant situés de part et d'autre de l'atome d'azote selon l'axe c et à égale distance, la molécule de solvant est désordonnée sur deux positions (50/50) de manière à ce que le groupement CH_3 pointe vers les atomes de fluor de part et d'autre du plan Cu/pyrazine (Figure IV. 8).

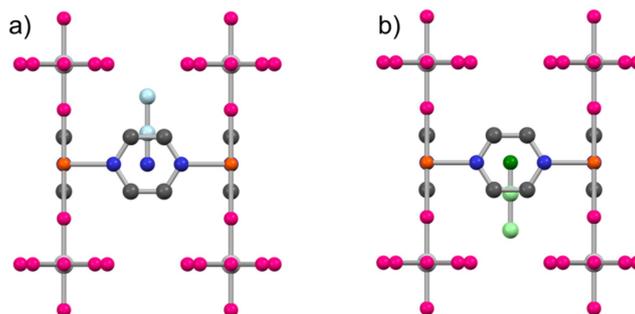


Figure IV. 8 : Représentation du désordre de l'acétonitrile sur deux positions. L'une des configurations est représentée en bleu (N en bleu foncé, C en bleu clair), l'autre en vert (N en vert foncé, C en vert clair). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ti en gris clair, F en rose.

IV.2.e Sensibilité à l'humidité et formation de $Cu^{II}(pyz)(TiF_6)(H_2O)_2$

La synthèse de TIFSIX-3-Cu présentée précédemment a été réalisée sous atmosphère inerte. Bien qu'elle puisse également être menée sans cette précaution, la synthèse à l'air libre selon le même protocole (diffusion liquide-liquide) peut mener à l'obtention d'un mélange de phases. En plus du composé 3D TIFSIX-3-Cu, la phase 2D $Cu^{II}(pyz)(TiF_6)(H_2O)_2$ peut être obtenue. Les diffractogrammes de rayons X de ces deux phases étant différents, l'identification de la phase, ou des phases, présente(s) dans un échantillon est relativement simple (Figure IV. 9.a). La spectroscopie infrarouge permet également de les différencier (Figure IV. 9.b).

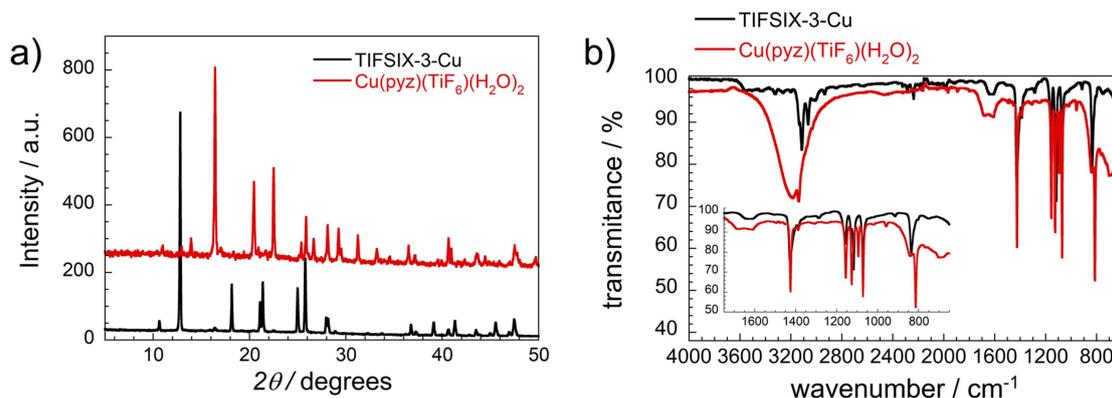


Figure IV. 9 : a) Diagramme de diffraction des rayons X de TIFSIX-3-Cu et $Cu(pyzy)TiF_6(H_2O)_2$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$). b) Spectres infrarouge de TIFSIX-3-Cu et $Cu(pyzy)TiF_6(H_2O)_2$ à température ambiante.

En général, lors de la synthèse, seule une petite quantité de la phase 2D peut se former. En revanche, lorsque le TIFSIX-3-Cu est filtré et exposé à l'air, celui-ci passe d'une couleur vert foncé à une couleur bleu clair en quelques heures. Cette couleur est celle du composé $Cu^{II}(pyzy)TiF_6(H_2O)_2$ (Figure IV. 10). Un cristal de cette nouvelle phase a pu être analysé par diffraction des rayons X.

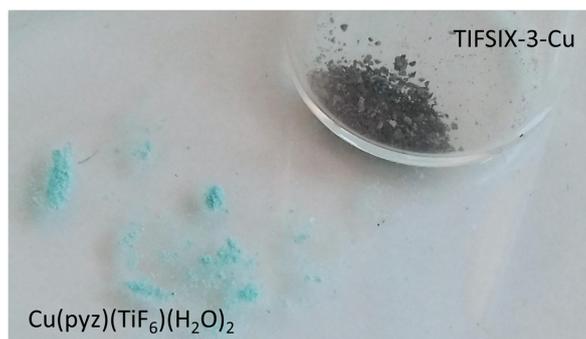


Figure IV. 10 : Photographie du composé TIFSIX-3-Cu vert foncé à côté du composé $Cu^{II}(pyz)(TiF_6)(H_2O)_2$ bleu clair.

Tableau IV. 2 : Données cristallographiques de $Cu^{II}(pyz)TiF_6(H_2O)_2$

	$Cu^{II}(pyz)TiF_6(H_2O)_2$
Formule	$CuTiF_6N_2C_4H_8O_2$
Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	421.6
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	120
a (Å)	12.7111(8)
b (Å)	6.9121(5)
c (Å)	10.8472(7)
β (°)	95.510(4)
V (Å ³)	948.64
Z	4
GoF	1.052
R_1	0.0235
wR_2	0.0620

La structure bidimensionnelle est constituée d'atomes de cuivre disposés selon une maille rectangulaire. Ils sont reliés entre eux par le ligand pyrazine uniquement dans une direction ($d_{Cu-N} = 2.06\ \text{Å}$), tandis que $[TiF_6]^{2-}$ assure la liaison selon la seconde direction ($d_{Cu-F} = 2.36\ \text{Å}$). Le second ligand pyrazine présent dans la phase 3D initiale est ici remplacé par deux molécules d'eau venant coordonner le cuivre sur les positions axiales ($d_{Cu-O} = 1.95\ \text{Å}$) (Figure IV. 11). La phase 2D présentée ici est d'ailleurs également connue dans le cas du SIFSIX-3-Cu.²

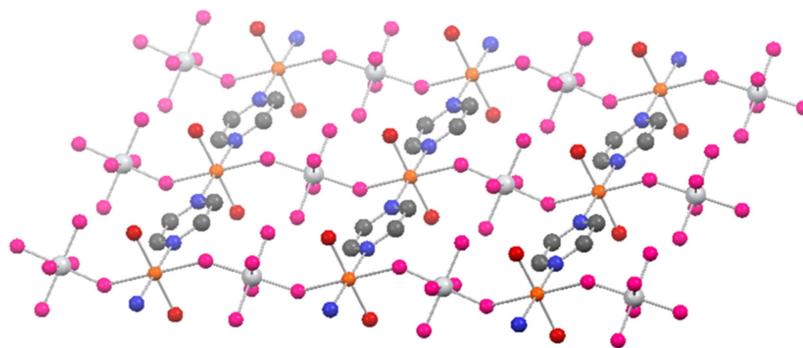


Figure IV. 11 : Vue d'un plan issu de la structure cristallographique de la phase 2D $Cu^{II}(pyz)(TiF_6)(H_2O)_2$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ti en gris clair, F en rose, O en rouge.

Afin d'éviter la formation non désirée de cette phase 2D les synthèses de TIFSIX-3-Cu et de ses analogues décrits dans la suite de ce chapitre sont systématiquement effectuées sous atmosphère inerte, ainsi que la préparation des échantillons pour les différentes analyses.

IV.2.f Propriétés magnétiques

Dans la littérature, plusieurs composés constitués de plans cuivre/pyrazine semblables à ceux de TIFSIX-3-Cu présentent un ordre magnétique à basse température. Les polymères de coordination 2D $Cu^{II}(pyz)_2(ClO_4)_2$ et $Cu^{II}(pyz)_2(BF_4)_2$ présentent par exemple un ordre antiferromagnétique en dessous de leurs températures de Néel (notées T_N) à 4.2 et 4.3 K respectivement.⁸ Des matériaux 3D dans lesquels les plans Cu/pyrazine sont reliés entre eux par différents ligands pontants présentent également des températures de Néel similaires. Par exemple, les composés $[Cu^{II}(pyz)_2(NO_2)]ClO_4$ et $[Cu^{II}(pyz)_2X]BF_4$ ($X : Cl, Br$) ont des T_N de 4.0, 3.9 et 3.8 K respectivement.^{20, 21} Dans ces derniers, bien que la structure soit tridimensionnelle, les interactions magnétiques sont très majoritairement 2D, avec des interactions au travers du ligand pyrazine (neutre) dans le plan Cu/pyrazine, et des interactions très faibles dans la troisième direction. En raison de la distorsion Jahn-Teller autour du cuivre, les liaisons axiales, perpendiculaires aux plans, sont plus longues, ce qui limiterait les interactions dans la troisième direction. Les interactions dans le plan seraient liées au recouvrement de l'orbitale magnétique du cuivre $d_{x^2-y^2}$ avec le système π du ligand pyrazine.²⁰ L'obtention d'un ordre antiferromagnétique à basse température dans le nouveau composé 3D TIFSIX-3-Cu est donc envisageable. Afin de vérifier cela, les propriétés magnétiques de ce matériau ont été mesurées.

La valeur de χT obtenue à 300 K ($0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) est en parfait accord avec la valeur attendue pour un centre paramagnétique Cu^{2+} de spin 1/2 et une valeur de $g = 2$ qui est

de $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figure IV. 12. a). Le produit χT commence à diminuer aux alentours de 150 K, signe d'interactions antiferromagnétiques entre les spins des centres Cu^{2+} . La présence d'un maximum de la susceptibilité magnétique vers 10 K suggère le passage vers une phase magnétiquement ordonnée à basse température dans ce composé (Figure IV. 12. b).

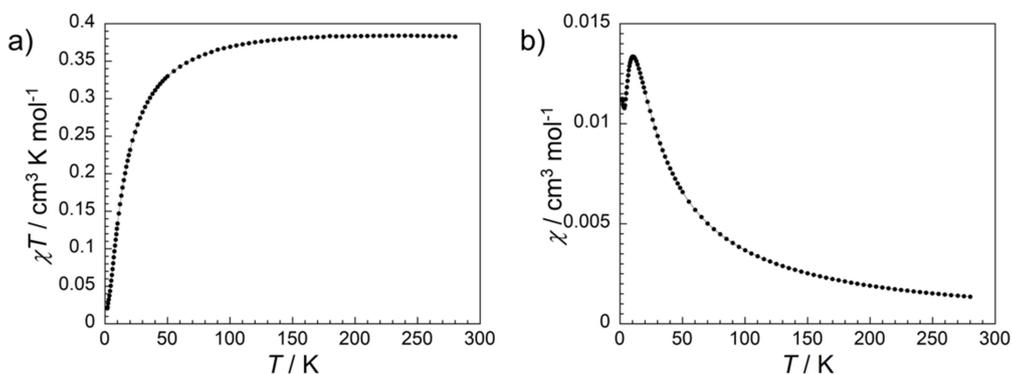


Figure IV. 12 : Propriétés magnétiques de TIFSIX-3-Cu mesurées à 1000 Oe a) Produit χT vs T b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T .

La température critique de ce système peut être estimée par le tracé de χ vs T sous différents champs magnétiques. Grâce à cette méthode la T_N est estimée autour de 10 K, température approximative à laquelle la susceptibilité magnétique devient dépendante du champ (Figure IV. 13).

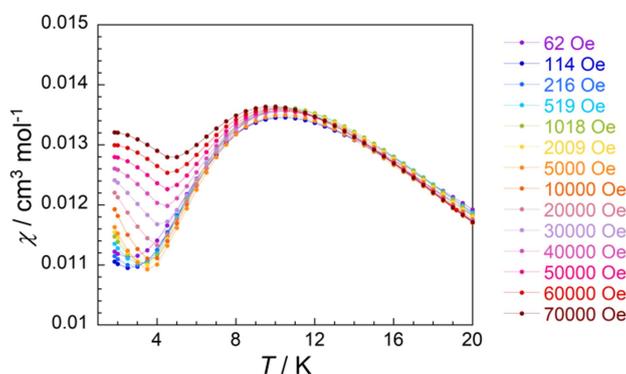


Figure IV. 13 : Courbes de susceptibilité magnétique χ vs T de TIFSIX-3-Cu à différents champs magnétiques.

La valeur de l'aimantation à 1.85 K et 70000 Oe est faible, avec une valeur d'environ $0.16 \mu_B$, loin de la valeur à saturation proche de $1 \mu_B$ attendue dans un système contenant des spins 1/2. De plus, les courbes d'aimantation mesurées jusqu'à 20 K n'atteignent pas la saturation (Figure IV. 14). Cela est un signe supplémentaire d'interactions antiferromagnétiques au sein du matériau.

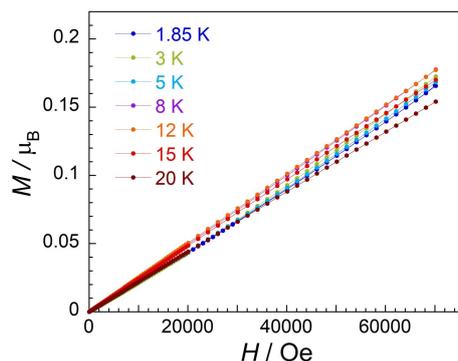


Figure IV. 14 : Courbes d'aimantation de TIFSIX-3-Cu entre 1.85 et 20 K, mesurées entre 4 et 34 Oe par seconde.

IV.2.g Activation de TIFSIX-3-Cu

Comme discuté au début de ce chapitre, les SIFSIXs et analogues sont des matériaux poreux connus pour leurs propriétés d'adsorption particulièrement sélectives vis-à-vis du CO_2 . Afin d'obtenir cette porosité et de pouvoir tester les propriétés d'adsorption de TIFSIX-3-Cu, il faut procéder à l'activation du matériau, c'est-à-dire au retrait des molécules d'acétonitrile présentes dans la structure.

Une méthode très largement utilisée pour activer un matériau poreux consiste simplement à le chauffer pendant plusieurs heures. Après 15 heures sous vide à $75^\circ C$, les propriétés d'adsorption de TIFSIX-3-Cu ont ainsi été mesurées par nos collaborateurs E. Kim et J. Long de l'Université de Berkeley (États-Unis). La courbe d'adsorption de CO_2 obtenue est une droite croissante atteignant 0.14 mmol de CO_2 adsorbé par gramme de composé, pour une pression de 1 bar (Figure IV. 15). Celle allure ne correspond pas à celle obtenue dans les matériaux de types SIFSIX-3-M ou TIFSIX-3-M reportés dans la littérature. Comme vu dans le chapitre I, la courbe d'adsorption de ces matériaux poreux montre une très forte augmentation de la quantité de CO_2 adsorbée à basse pression suivie rapidement d'un plateau correspondant à la saturation en CO_2 du composé (2.5 mmol/g dans le cas de SIFSIX-3-Cu).² La droite obtenue pour le composé TIFSIX-3-Cu, ainsi que la faible quantité de CO_2 adsorbée, suggèrent ainsi une absence de porosité

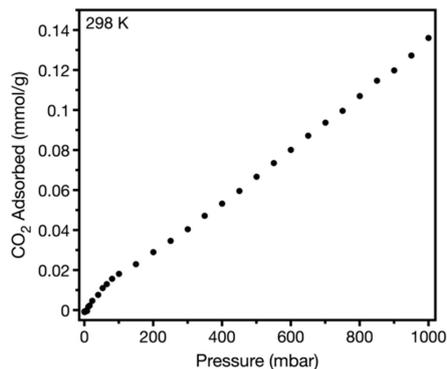


Figure IV. 15 : Isotherme d'adsorption de CO₂ pour le matériau TIFSIX-3-Cu après 15 heures à 75 °C. Données expérimentales obtenues par E. Kim et J. R. Long à l'Université de Berkeley (États-Unis).

Une analyse thermogravimétrique a donc été effectuée sur le composé, sous flux d'argon. Alors qu'une molécule d'acétonitrile représente 9.6 % de la masse de $Cu^{II}(pyz)_2TiF_6 \cdot CH_3CN$, seule une perte d'environ 5 % à lieu entre 30 et 200°C (Figure IV. 16). Cela suggère que seule la moitié de l'acétonitrile présent dans les pores peut être évacuée par chauffage tandis que le départ de l'autre moitié nécessite la décomposition de la structure 3D. Cette analyse montre que le chauffage seul ne peut suffire à l'activation de TIFSIX-3-Cu. Celle-ci révèle également une stabilité thermique importante, puisque pour comparaison, l'analogue SIFSIX-3-Cu reporté dans la littérature se décompose dès 130 °C.²

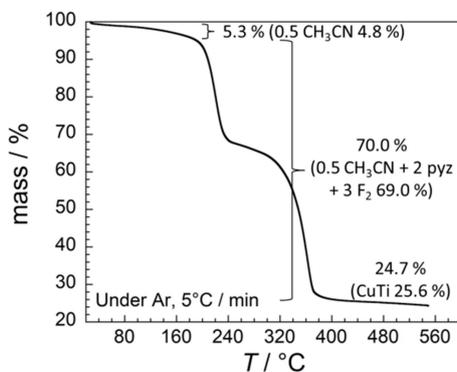


Figure IV. 16 : Analyse thermogravimétrique de TIFSIX-3-Cu réalisée sous argon à une vitesse de 5°C/min.

Ainsi d'autres méthodes ont été testées pour parvenir à l'évacuation complète des molécules de solvant dans TIFSIX-3-Cu. Pour plusieurs des SIFSIXs reportés dans la littérature, le processus d'activation commence par un échange de solvant en utilisant du méthanol, avant que le matériau ne soit placé sous vide tout en étant chauffé.^{2,3,4} Le composé TIFSIX-3-Cu (contenant un peu de DMA), a donc été placé en suspension dans du méthanol anhydre et agité pendant trois jours durant lesquels le solvant a été remplacé régulièrement. L'objectif était de permettre à l'acétonitrile de diffuser dans le méthanol, le retirant ainsi des pores du matériau. Le composé a été filtré et son spectre infrarouge mesuré, afin de vérifier

l'absence des bandes caractéristiques de l'acétonitrile. Les signaux caractéristiques du DMA ont bien disparus, montrant que le méthanol, comme l'acétonitrile, peut également permettre de laver les restes de ce solvant. Cependant les pics correspondant à l'acétonitrile, en particulier le pic à 2238 cm^{-1} , sont toujours présents, signe que cette technique d'activation n'est pas efficace sur ce composé. Des bandes supplémentaires provenant du méthanol sont visibles au-delà de 3100 cm^{-1} ainsi qu'à 1022 cm^{-1} (Figure IV. 17).

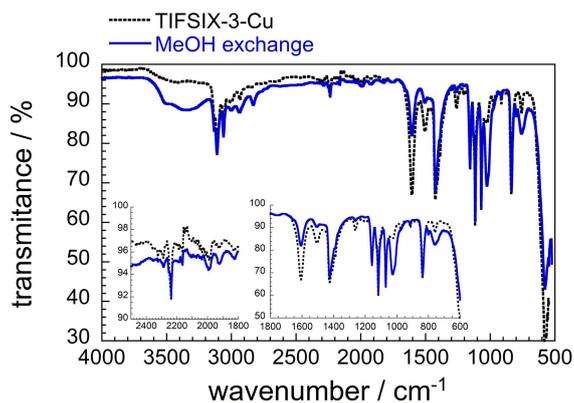


Figure IV. 17 : Spectres infrarouge de TIFSIX-3-Cu avant et après échange de solvant par du méthanol.

Le même protocole a été testé avec le diéthyl éther à la place du méthanol. Après quatre jours d'agitation dans le solvant renouvelé régulièrement, le composé a été filtré. Ensuite, celui-ci a été chauffé à $100\text{-}150\text{ °C}$ sous un vide d'environ 10^{-4} mbar pendant 24 heures. Afin de vérifier le succès de la procédure d'activation, le composé est maintenu sous gaz inerte (argon) jusqu'à la réalisation d'un spectre infrarouge. Bien que les bandes caractéristiques de l'acétonitrile semblent moins intenses, celles-ci n'ont pas complètement disparues. Il reste donc toujours de l'acétonitrile dans le composé. De plus, une bande supplémentaire apparaît vers 801 cm^{-1} . Celle-ci est caractéristique de la phase $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})(\text{TiF}_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ présentée précédemment. Le matériau 3D semble donc avoir été partiellement décomposé pendant l'expérience, probablement à cause de la présence d'eau dans le solvant. Cette décomposition est peut-être la seule raison de la diminution des pics caractéristique de l'acétonitrile lors de cette expérience (Figure IV. 18).

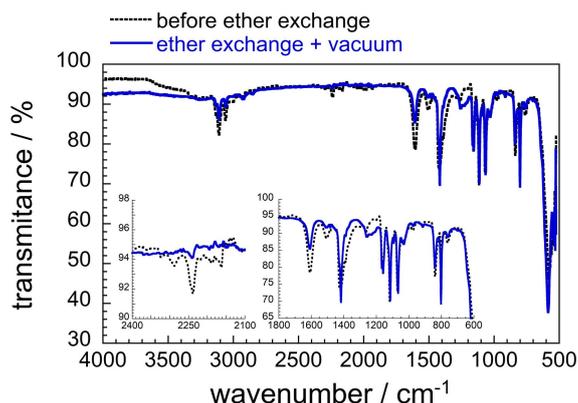


Figure IV. 18 : Spectres infrarouge de TIFSIX-3-Cu avant et après échange de solvant (éther) et évacuation sous vide.

Des essais de bullage de CO_2 ont également été essayés dans différents solvants contenant le matériau en suspension, afin d'échanger l'acétonitrile avec du CO_2 . Pour cela, le composé est placé en suspension dans un solvant dans lequel un flux continu de CO_2 est mis en place pendant toute une nuit. Les SIFSIX-3-Cu et autres matériaux analogues étant connus pour leur affinité pour le CO_2 , celui-ci pourrait aider à retirer l'acétonitrile de la structure en s'insérant à sa place. Néanmoins, les spectres infrarouges mesurés avant et après les différents essais ne montrent pas la disparition des pics caractéristiques du solvant, signifiant que ces expériences n'ont pas permis l'obtention du matériau activé (Figure IV. S- 5).

Malgré les efforts fournis, il semblerait que l'activation de ce matériau soit extrêmement difficile en raison des fortes interactions entre le solvant et la structure. La taille restreinte des pores (voulue pour une meilleure sélectivité pour l'adsorption du CO_2) induit en effet de courtes distances (2.36 \AA) entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle du solvant et les atomes de fluor de la structure (Figure IV. 19. a). Ces interactions ainsi que la taille des pores ($d_{F-F} = 6.77 \text{ \AA}$, ou 3.83 \AA en retirant la valeur du rayon de Van der Waals des deux atomes de fluor) très proche du diamètre de l'acétonitrile (diamètre de l'atome de carbone = 3.4 \AA) rendent ainsi l'activation de TIFSIX-3-Cu complexe. L'acétonitrile semble en effet piégé au sein de la structure poreuse (Figure IV. 19. b). Afin de résoudre cette difficulté, quelques synthèses sans acétonitrile ont été réalisées mais aucune n'a permis l'obtention de la phase désirée.

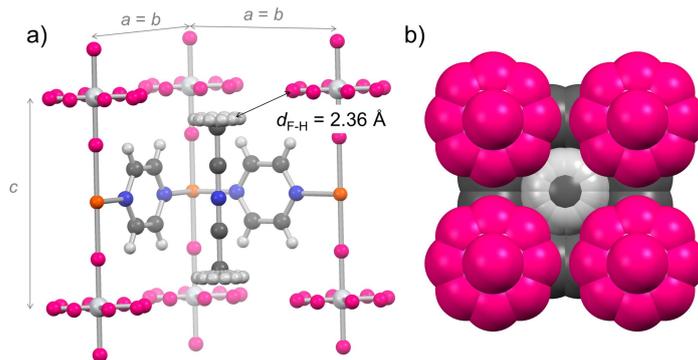


Figure IV. 19 : a) Vue éclatée de la structure de TIFSIX-3-Cu illustrant l'interaction entre les atomes d'hydrogène de l'acétonitrile et les atomes de fluor du polymère de coordination. b) Vue selon l'axe c de la structure de TIFSIX-3-Cu contenant de l'acétonitrile. Les dimensions des atomes sont proportionnelles à leur rayon de Van der Waals. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ti en gris clair, F en rose, H en gris clair.

IV.3 Synthèse et propriétés de OSFSIX-3-Cu

IV.3.a Synthèse et propriétés magnétiques du précurseur $(PPh_4)_2OsF_6 \cdot 2H_2O$

Le précurseur $(PPh_4)_2OsF_6 \cdot 2H_2O$ est synthétisé conformément au protocole reporté dans la littérature, à partir de la réaction de F_2 gazeux sur Na_2OsCl_6 .²² Ceci permet l'obtention du solide Na_2OsF_6 . Ce dernier est ensuite dissout dans une solution aqueuse de NaOH et placé sous agitation magnétique toute la nuit. Cette étape permet la réduction des ions Os^{5+} qui ont pu se former, en ion Os^{4+} . La dernière étape consiste à ajouter une solution aqueuse de chlorure de tétraphenylphosphonium (PPh_4Cl). Après quelques heures, des cristaux jaunes de $(PPh_4)_2OsF_6 \cdot 2H_2O$ sont obtenus. Dans l'entité $[OsF_6]^{2-}$ l'osmium est sous la forme du cation Os^{4+} . Celui-ci possède une configuration électronique $5d^4$ de spin $S = 1$ et de moment orbital $L = 1$. Par le biais d'un fort couplage spin-orbite, habituel dans le cas des métaux 5d, le cation Os^{4+} possède cependant un état fondamental non magnétique ayant un moment magnétique apparent J_{eff} nul. Néanmoins la valeur de χT à température ambiante est non nulle ($0.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) en raison d'un phénomène de paramagnétisme de van Vleck. Celui-ci est indépendant de la température et peut être observé dans le cas de couplage spin-orbite particulièrement important comme c'est le cas ici (Figure IV. 20).

Même si l'état fondamental de Os^{4+} est non magnétique, l'utilisation de cette brique $[OsF_6]^{2-}$ reste toutefois intéressante. En effet, le premier but est de vérifier la robustesse de la méthode de synthèse développée pour le TIFSIX-3-Cu. Les différences structurales entre l'analogue à base d'osmium et celui à base de titane peuvent également être étudiées, ainsi que la comparaison des propriétés magnétiques des deux composés.

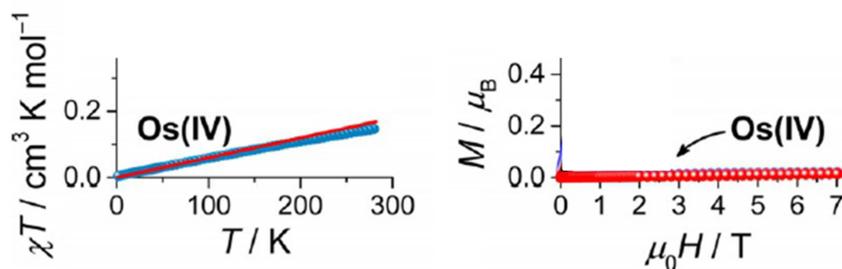


Figure IV. 20 : Propriétés magnétiques de $(\text{PPh}_4)_2\text{OsF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Os(IV)). À gauche, produit χT vs T à 100 mT. À droite, M vs H à 1.85 et 10 K (les courbes sont superposées). (Pedersen *et al.*, [22] reproduit avec la permission de Wiley).

IV.3.b Synthèse de OSFSIX-3-Cu

Sous une atmosphère inerte, une solution de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2$ dans le diméthylacétamide (DMA) est préparée et placée dans un tube à essai. Une couche tampon constituée de DMA est déposée au-dessus, suivie d'une solution de $(\text{PPh}_4)_2\text{OsF}_6$ dans l'acétonitrile (CH_3CN). Les deux solutions contenant les réactifs peuvent ainsi diffuser lentement l'une dans l'autre au travers de la couche tampon. Au bout de quelques jours, des cristaux de couleur marron commencent à apparaître. Ceux-ci sont collectés après environ deux semaines, lavés avec de l'acétonitrile et conservés sous atmosphère inerte.

Le spectre infrarouge obtenu est similaire à celui de TIFSIX-3-Cu. Les pics caractéristiques de la pyrazine se situent entre 3140 et 2930 cm^{-1} pour les liaisons C-H aromatiques. Les pics situés à 1504 , 1428 , 1158 , 1114 , 1071 , 834 , et 750 cm^{-1} sont liés aux liaisons C-C et C-N de la pyrazine. Les pics à 1605 et 1303 cm^{-1} , présents dans le SIFSIX-3-Cu sont également caractéristiques de ce composé 3D.² De l'acétonitrile est également présent, comme le révèlent les pics situés à 2237 , 1425 , 1389 , 1022 et 914 cm^{-1} (Figure IV. 21).

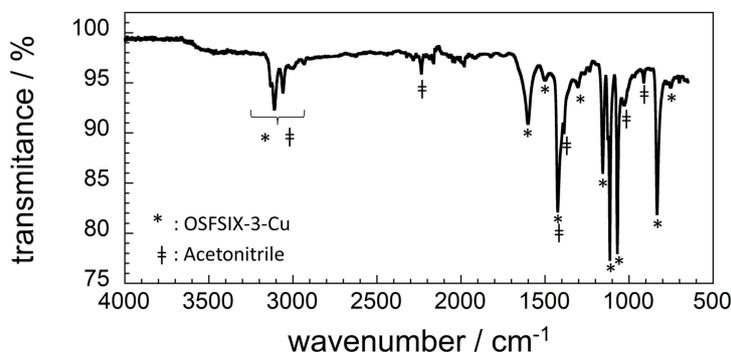


Figure IV. 21 : Spectre infrarouge à température ambiante de OSFSIX-3-Cu.

IV.3.c Structure de OSFSIX-3-Cu

Les cristaux de la phase $Cu^{II}(pyz)_2OsF_6 \cdot CH_3CN$ (OSFSIX-3-Cu) obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer la structure cristallographique de celle-ci. De même que TIFSIX-3-Cu et que les autres analogues connus, OSFSIX-3-Cu cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ (Tableau IV. 6).

Tableau IV. 3 : Données cristallographiques de OSFSIX-3-Cu

	OSFSIX-3-Cu
Formule	$Cu^{II}OsF_6N_4C_8H_8, NC_4H_3$
Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	568.97
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	$P4/mmm$
Température (K)	120
$a = b$ (Å)	6.8912(3)
c (Å)	8.3536(3)
V (Å ³)	396.701
Z	1
GoF	1.173
R_1	0.0203
wR_2	0.0428

Les atomes de cuivre sont disposés selon une maille carrée dans le plan formé par les axes cristallographiques a et b . Les ligands pyrazine permettent de ponter les atomes de cuivre entre eux à l'intérieur de ce même plan. La distance Cu-Cu correspond au paramètre de maille a , du même ordre de grandeur ici que pour l'analogue TIFSIX-3-Cu (6.89 contre 6.88 Å), comme attendu puisque les plans sont identiques. Selon l'axe c , les atomes de cuivre sont reliés par des entités $[OsF_6]^{2-}$ qui permettent de relier les plans cuivre/pyrazine successifs *via* des chaînes Cu-F-Os-F-Cu menant à une structure 3D. Le paramètre de maille c , défini par la distance entre deux atomes de cuivre successifs le long de l'axe cristallographique c , est ici plus grand que dans l'analogue au titane (8.35 contre 8.27 Å). Comme dans l'analogue au titane, la distorsion Jahn-Teller liée à la présence de l'ion Cu^{2+} produit une élongation des liaisons Cu-F (2.22 Å) et une diminution des liaisons Cu-N (2.05 Å) dans le matériau

OSFSIX-3-Cu par rapport aux analogues à base d'autres cations métalliques (2.02 Å en moyenne pour M-F et 2.16 Å pour M-N dans les composés SIFSIX-3-M avec M : Ni, Zn, Fe).

Les atomes de fluor dans $[OsF_6]^{2-}$ sont désordonnés sur deux positions. Comme dans le cas de TIFSIX-3-Cu, les atomes F2B se situent juste au-dessus des ligands pyrazine, alignés sur les axes *a* et *b*, tandis que dans les F2A sont décalés de 45° afin de pointer vers le milieu des pores. Cependant les taux d'occupation sont ici de 50 % sur les deux positions. Les pores sont occupés par des molécules d'acétonitrile utilisées comme solvant durant la synthèse. Celles-ci sont néanmoins plus désordonnées que dans TIFSIX-3-Cu. En effet l'atome d'azote est ici délocalisé sur deux positions. N2A (50 %) est situé dans le plan Cu/pyrazine comme vu précédemment tandis que N2B (50 %) est situé sur le plan des atomes d'osmium (Figure IV. 22. a). Les atomes de carbone de l'acétonitrile peuvent comme précédemment se situer de part et d'autre de l'atome d'azote, ce qui créer à nouveau du désordre. Ainsi dans la configuration A (en vert sur la figure ci-dessous), lorsque l'atome d'azote se situe sur le plan Cu/pyrazine, le groupement méthyle du solvant pointe en direction des atomes de fluor situés d'un côté ou de l'autre de ce plan (50/50) (Figure IV. 22. b). Dans la configuration B (en bleu), l'atome d'azote se situe sur le plan des atomes d'osmium et les méthyles pointent vers les ligands pyrazine présents de part et d'autre du plan (50/50) (Figure IV. 22. c).

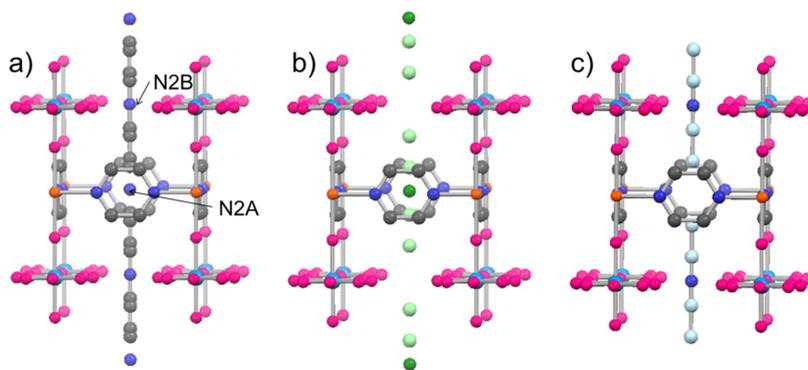


Figure IV. 22 : Structure cristallographique de OSFSIX-3-Cu vue selon l'axe *c*. a) La molécule d'acétonitrile est désordonnée avec l'atome d'azote sur deux positions N2A et N2B. b) Configuration A avec l'atome d'azote N2A (vert foncé) dans le plan Cu/pyrazine et les atomes de carbone (vert pâle) de part et d'autre de ce plan. c) Configuration B avec l'atome d'azote N2B (bleu) sur le plan des atomes Os et les carbones (bleu pâle) de part et d'autre de ce plan. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, vert pâle ou bleu pâle, N en bleu ou vert, Os en turquoise, F en rose.

IV.3.d Propriétés magnétiques

Comme dans le cas de TIFSIX-3-Cu, le composé OSFSIX-3-Cu contient des cations paramagnétiques Cu^{2+} . Cependant, alors que l'ion Ti^{4+} est diamagnétique, l'ion Os^{4+} possède une configuration électronique $5d^4$ qui lui confère des propriétés paramagnétiques.

Les courbes du produit χT vs T ne présentent pas le plateau observé pour le composé TIFSIX-3-Cu à température ambiante, mais une pente. Celle-ci provient de la contribution paramagnétique attendue de l'unité $[\text{OsF}_6]^{2-}$ (Figure IV. 20). La valeur de χT à 300 K ($0.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), est d'ailleurs proche de la somme du produit χT provenant des plans Cu/pyrazine ($0.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) et de celui propre à l'unité $[\text{OsF}_6]^{2-}$ ($0.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). La diminution du produit χT en dessous de 100 K est le signe d'interactions antiferromagnétiques entre les centres paramagnétiques, comme cela est observé dans le cas de TIFSIX-3-Cu (Figure IV. 23. a). La présence d'un maximum sur la courbe de susceptibilité χ vs T suggère quant à elle un ordre antiferromagnétique au sein du matériau (Figure IV. 23. b). La ré-augmentation de χ à très basse température pourrait être le signe d'impuretés paramagnétiques (suivant une loi de Curie) dans l'échantillon.

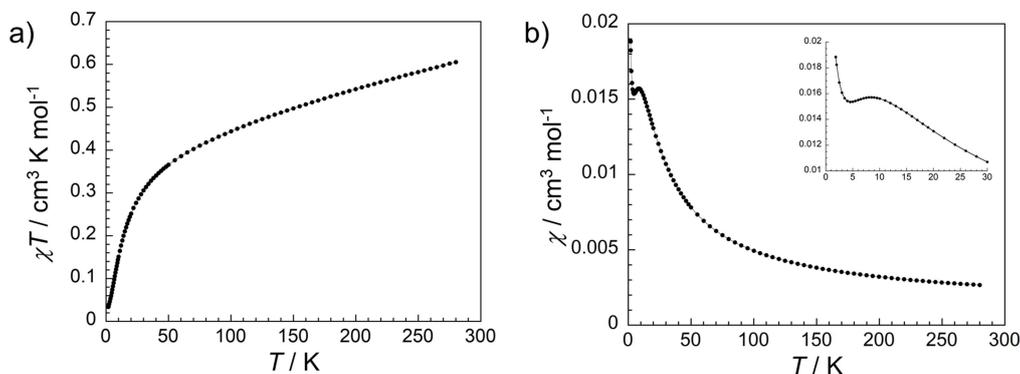


Figure IV. 23 : Propriétés magnétiques de OSFSIX-3-Cu à 1000 Oe a) Produit χT vs T . b) Courbe de susceptibilité χ vs T .

Afin d'estimer la température critique du composé OSFSIX-3-Cu, des courbes de susceptibilité magnétique ont été mesurées à différents champs. L'observation de ces courbes permet d'identifier une dépendance en champ de la susceptibilité magnétique à partir d'environ 4 K, identifié comme la température de Néel de ce système (Figure IV. 24).

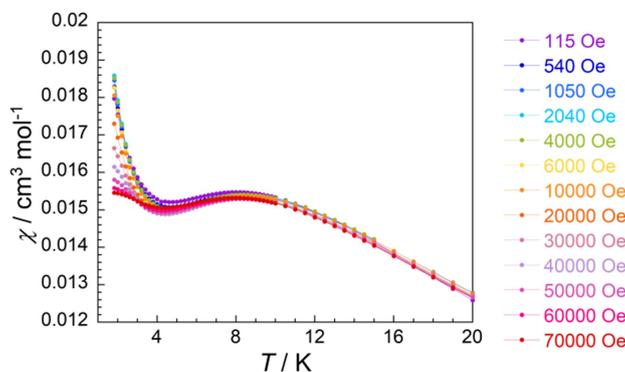


Figure IV. 24 : Courbes de susceptibilité magnétique de OSFSIX-3-Cu à différents champs magnétiques.

Comme pour TIFSIX-3-Cu, l'aimantation n'atteint pas sa saturation même à 70000 Oe, comme c'est souvent le cas dans les composés antiferromagnétiques. À 1.85 K, l'aimantation atteint $0.20 \mu_B$, une valeur similaire à celle observée dans le cas de TIFSIX-3-Cu ($0.16 \mu_B$) (Figure IV. 25).

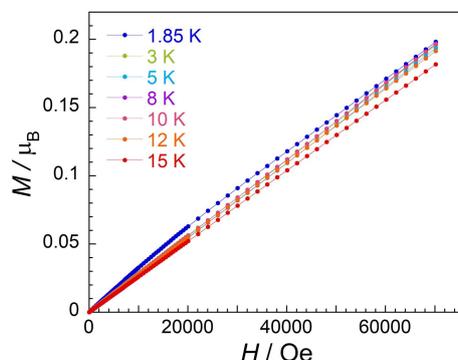


Figure IV. 25 : Courbe d'aimantation de OSFSIX-3-Cu de 1.85 à 15 K, mesurées entre 4 et 34 Oe par seconde.

Les deux solides TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu qui présentent des structures très similaires semblent donc posséder des propriétés magnétiques équivalentes. L'utilisation de la brique $[\text{IrF}_6]^{2-}$, qui possède un moment magnétique effectif non nul, dans un matériau analogue, pourrait permettre l'obtention de propriétés différentes.

IV.4 Synthèse et propriétés de IRFSIX-3-Cu

IV.4.a Synthèse et propriétés magnétiques de $(\text{PPh}_4)_2\text{IrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le composé $(\text{PPh}_4)_2\text{IrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est synthétisé à partir de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci est déshydraté puis mis en contact de F_2 gazeux afin d'obtenir le précurseur Na_2IrF_6 . Après réaction avec PPh_4Cl en solution aqueuse, le solide $(\text{PPh}_4)_2\text{IrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu. Cette voie de synthèse, issue d'une publication de 2016, décrit également les propriétés magnétiques de la brique $[\text{IrF}_6]^{2-}$.¹⁰ Celle-ci contient l'ion Ir^{4+} de configuration électronique $5d^5$ avec un spin $S = 1/2$ et un moment orbital $L = 1$. Le fort couplage spin-orbite habituel dans les ions de métaux 5d, génère ici un état fondamental de moment magnétique effectif $J_{\text{eff}} = 1/2$ (Figure IV. 26).

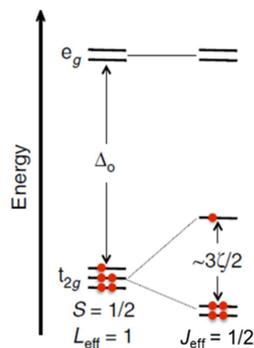


Figure IV. 26 : Diagramme d'énergie de l'ion Ir^{4+} de configuration électronique $5d^5$. Le champ de ligand octaédrique crée une levée de dégénérescence des orbitales d séparant les t_{2g} des e_g . Le couplage spin-orbite sépare à nouveau les orbitales t_{2g} créant un état fondamental de moment magnétique effectif $J_{\text{eff}} = 1/2$. (Pedersen *at al.*, [10] reproduit avec la permission de Nature Publishing Group).

Le produit χT suit la loi de Curie avec une valeur à température ambiante d'environ $0.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ proche de la valeur attendue pour un moment magnétique effectif $J_{\text{eff}} = 1/2$ avec $g = 1.90$ (Figure IV. 27. a). Les courbes d'aimantation obtenues suivent une loi de Brillouin avec une aimantation à saturation proche de $1 \mu_B$ à 1.85 K, en accord avec un moment magnétique $J_{\text{eff}} = 1/2$ isolé (Figure IV. 27.b et c).

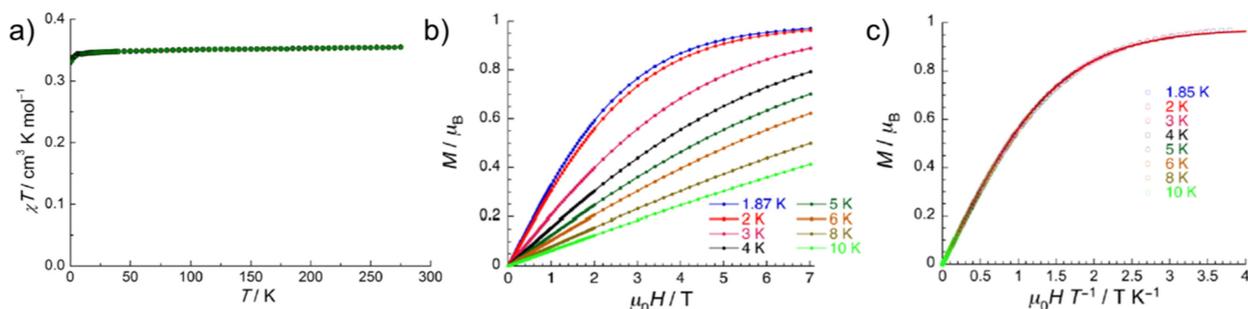


Figure IV. 27 : a) Tracé de χT vs T pour $(PPh_4)_2IrF_6 \cdot 2H_2O$ à 1 T. b) Courbes d'aimantation M vs H à différentes températures. c) Tracé de M vs HT^{-1} à différentes températures. Le trait rouge correspond à une loi de Brillouin pour une valeur de $g = 1.95$. (Pedersen *at al.*, [10] reproduit avec la permission de Nature Publishing Group).

IV.4.b Synthèse de IRFSIX-3-Cu

Sous une atmosphère inerte, une solution de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ dans le diméthylacétamide (DMA) est préparée et placée dans un tube à essai. Une couche tampon constituée de DMA est déposée au-dessus, suivie d'une solution de $(PPh_4)_2IrF_6$ dans l'acétonitrile (CH_3CN). Les deux solutions contenant les réactifs peuvent ainsi diffusées lentement l'une dans l'autre au travers de la couche tampon. Au bout de quelques jours des cristaux verts commencent à apparaître. Ceux-ci sont collectés après environ deux semaines, lavés avec de l'acétonitrile et conservés sous atmosphère inerte.

Le spectre infrarouge de IRFSIX-3-Cu est similaire à celui des deux analogues précédemment synthétisés. On retrouve les pics caractéristiques des liaisons C-H de la pyrazine entre 3145 et 2930 cm^{-1} . Les pics liés aux liaisons C-C et C-N sont situés à 1510, 1428, 1158, 1129, 1115, 1071, 969, 834, et 758 cm^{-1} . Les pics à 1604 et 1304 cm^{-1} , présents dans le SIFSIX-3-Cu sont également caractéristiques de ce composé 3D.² Comme dans les deux composés précédents, de l'acétonitrile est également présent, comme le montrent les pics situés à 2237, 1428, 1389, 1022 et 914 cm^{-1} (Figure IV. 28).

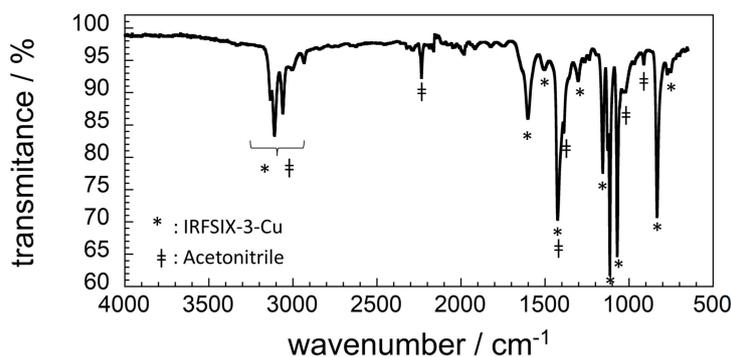


Figure IV. 28 : Spectre infrarouge à température ambiante de IRFSIX-3-Cu.

IV.4.c Structure de IRFSIX-3-Cu

Les cristaux de la phase $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{IrF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (IRFSIX-3-Cu) obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer la structure cristallographique de celle-ci. De même que tous les autres analogues évoqués précédemment, IRFSIX-3-Cu cristallise dans le groupe d'espace quadratique $P4/mmm$ (Tableau IV. 7).

Les atomes de cuivre sont disposés selon une maille carrée dans le plan formé par les axes cristallographiques a et b . Les ligands pyrazine permettent de ponter les atomes de cuivre entre eux à l'intérieur de ce même plan. La distance Cu-Cu correspond aux paramètres de maille a et b (6.87 Å), similaire à celle observée dans les analogues TIFSIX-3-Cu (6.88 Å) et OSFSIX-3-Cu (6.89 Å). Selon l'axe c , les atomes de cuivre sont reliés par des entités $[\text{IrF}_6]^{2-}$ qui permettent de relier les plans cuivre/pyrazine successifs *via* des chaînes Cu-F-Ir-F-Cu menant à une structure 3D. Le paramètre de maille c , défini par la distance entre deux atomes de cuivre successifs le long de l'axe cristallographique c , est ici quasiment identique à celui de OSFSIX-3-Cu (8.350 contre 8.354 Å). De même que dans les deux premiers analogues synthétisés (TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu), la distorsion Jahn-Teller implique l'élongation des liaisons Cu-F dans ce solide par rapport aux analogues SIFSIX-3-M à base d'autres

cations métalliques (2.21 Å au lieu de 2.02 Å en moyenne pour M : Ni, Zn, Fe), ainsi que la diminution des liaisons Cu-N (2.04 Å au lieu de 2.16 Å en moyenne).

Tableau IV. 4 : Données cristallographique de IRFSIX-3-Cu

	IRFSIX-3-Cu
Formule	$Cu^{II}IrF_6N_4C_8H_8, NC_4H_3$
Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	570.99
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	$P4/mmm$
Température (K)	120
$a = b$ (Å)	6.8686(5)
c (Å)	8.3497(6)
V (Å ³)	393.919
Z	1
GoF	1.288
R_1	0.0190
wR_2	0.0532

Les atomes de fluor dans $[IrF_6]^{2-}$ sont désordonnés sur deux positions. Comme dans le cas de TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu, les atomes F2B se situent juste au-dessus des ligands pyrazine, alignés sur les axes a et b , tandis que les F2A sont décalés de 45° afin de pointer vers le milieu des pores. Les taux d'occupation sont pour IRFSIX-3-Cu de 60 % pour F2A et 40 % pour F2B (Figure IV. 29. a). Les molécules d'acétonitrile présentes dans les pores de la structure sont ici désordonnées sur deux positions, de la même façon que dans TIFSIX-3-Cu (50/50). L'atome d'azote de celles-ci est localisé sur le plan ab , soit au niveau des plans métal/pyrazine, tandis que le groupe méthyle à l'autre extrémité de la molécule se situe proche des atomes de fluor. Ces derniers étant situés de part et d'autre de l'atome d'azote selon l'axe c et à égale distance, la molécule de solvant est désordonnée sur deux positions de manière à ce que le groupement CH_3 pointe vers les atomes de fluor de part et d'autre du plan Cu/pyrazine (Figure IV. 29. b).

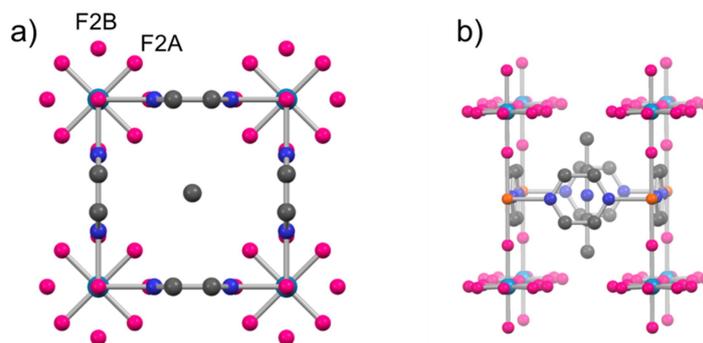


Figure IV. 29 : a) Vue de la structure selon l'axe c . Les atomes de fluor sont désordonnés sur deux positions. F2B se situe le long des axes a et b tandis que F2A pointe vers le milieu des pores où se situe des molécules d'acétonitrile. b) Vue de la structure selon l'axe a . Les groupement CH_3 de l'acétonitrile pointe vers les atomes F2A tandis que l'atome d'azote se situe sur le plan Cu/pyrazine. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Code couleur : Cu en orange, C en gris foncé, N en bleu, Ir en turquoise, F en rose.

IV.4.d Propriétés magnétiques

Le composé 3D IRFSIX-3-Cu comporte les mêmes plans Cu/pyrazine que ses analogues à base de $[TiF_6]^{2-}$ et $[OsF_6]^{2-}$, néanmoins celui-ci contient un centre paramagnétique supplémentaire (Ir^{4+} , $J_{eff} = 1/2$) le long de l'axe c , susceptible d'interagir avec le Cu^{2+} . La courbe de χT vs T suit une loi de Curie avec une valeur à 300 K de $0.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Celle-ci pourrait correspondre à la somme de la contribution d'un spin 1/2 correspondant au Cu^{2+} (χT à 300 K environ $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) et de celle de Ir^{4+} (χT à 300 K environ $0.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).¹⁰ Cela indique que les deux centres paramagnétiques peuvent être considérés comme isolés à 300 K (Figure IV. 30. a). La diminution du produit χT à basse température révèle la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein du composé. La courbe de susceptibilité χ vs T ne révèle aucune anomalie qui pourrait être synonyme d'ordre magnétique au sein de ce composé, ni aucune dépendance en champ (Figure IV. 30. b). Il semblerait donc que malgré les fortes similitudes structurales entre les analogues TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu et le composé IRFSIX-3-Cu, ce dernier ne présente pas d'ordre magnétique.

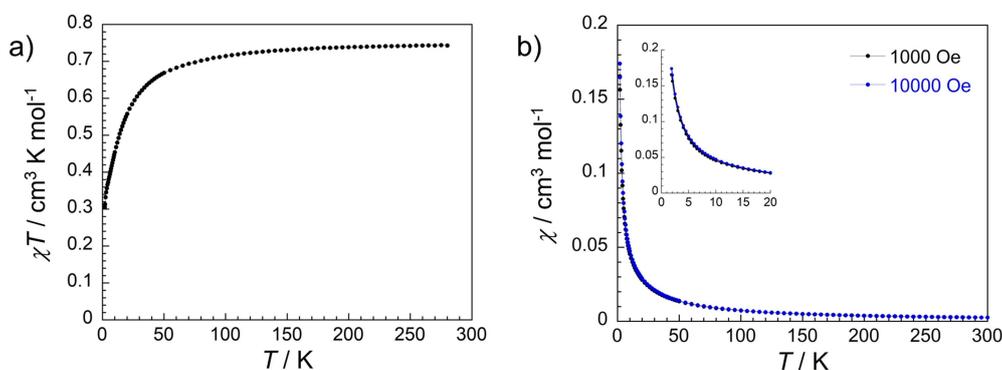


Figure IV. 30 : Propriétés magnétiques de IRFSIX-3-Cu. a) Produit χT vs T à 1000 Oe. b) Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T à 1000 et 10000 Oe.

La courbe d'aimantation obtenue à 1.85 K montre une valeur proche de la saturation à environ $1.1 \mu_B$ (Figure IV. 31). Celle-ci semble correspondre à la somme de la contribution de la brique $[\text{IrF}_6]^{2-}$ ($M_{\text{sat}} \approx 1 \mu_B$) et de celle du cation Cu^{2+} dans les plans Cu/pyrazine ($\approx 0.16 \mu_B$ à 300 K dans TIFSIX-3-Cu).

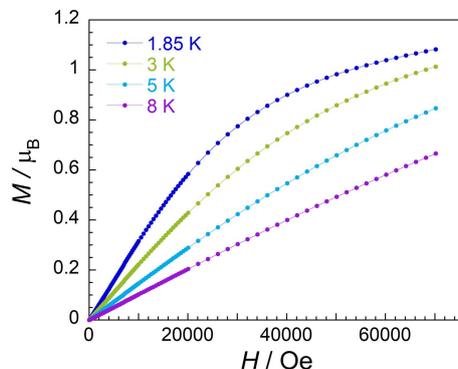


Figure IV. 31 : a) Courbes d'aimantation M vs H de IRFSIX-3-Cu entre 1.85 et 8 K, mesurées entre 2 et 47 Oe par seconde.

IV.5 Conclusion sur la synthèse des trois nouveaux analogues SIFSIXs

Lors de ce chapitre, une nouvelle méthode de synthèse de composés 3D du type SIFSIXs a été développée. Celle-ci est basée sur l'utilisation des réactifs $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2$ d'une part (ou $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{BF}_4)_2$), et $(\text{PPh}_4)_2\text{AF}_6$ d'autre part (A : Ti, Os, Ir). Ainsi, trois nouveaux analogues ont été synthétisés ayant pour nom TIFSIX-3-Cu, OSFSIX-3-Cu et IRFSIX-3-Cu.

Les trois composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P4/mmm$. Comme attendu, les dimensions dans le plan Cu/pyrazine sont quasiment identiques entre les trois composés, seule la distance entre les plans est légèrement variable (8.27 \AA pour TIFSIX-3-Cu, 8.35 \AA pour les deux autres). Dans ces trois composés, des molécules de solvant (acétonitrile) sont présentes dans les pores formés par la structure.

Les propriétés magnétiques de ces nouveaux composés ont été étudiées et ont révélées la présence d'une phase antiferromagnétique à basse température dans le cas de TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu ($T_N \approx 10 \text{ K}$ et 4 K respectivement). En plus des interactions antiferromagnétiques entre les Cu^{2+} dans le plan Cu/pyrazine, la présence de l'espèce paramagnétique Ir^{4+} dans le composé IRFSIX-3-Cu pourrait induire un couplage magnétique entre ces ions et le Cu^{2+} . Cependant, ce troisième analogue ne semble pas s'ordonner magnétiquement à basse température.

En plus de la magnétométrie, des mesures de capacité thermique ont été réalisées sur ces trois composés. Ces mesures peuvent parfois permettre de mettre en avant des transitions

telles que le passage d'une phase paramagnétique à une phase magnétiquement ordonnée. Toutefois, aucune anomalie autour des températures de Néel n'a pu être observée pour les composés TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu. Des pics sont néanmoins visibles pour les trois composés entre 180 et 300 K. Une grande partie d'entre eux est identique pour les trois composés et semblent provenir de la graisse utilisée pour fixer les échantillons. En plus des pics communs, un pic semble présent pour les trois composés à des températures légèrement différentes (vers 185 K pour TIFSIX-3-Cu, vers 210 K pour les deux autres). L'intensité de ce pic est néanmoins très faible dans les trois cas (Figure IV. S- 6).

Afin d'étudier la porosité de ces matériaux, des essais d'activation ont été réalisés sur TIFSIX-3-Cu mais n'ont pas été concluants. De tels essais n'ont pour le moment pas pu être réalisés sur les deux autres analogues. Cependant, certains éléments peuvent laisser penser que leur activation sera tout autant difficile que celle de TIFSIX-3-Cu. D'abord les dimensions des pores sont très similaires pour les trois composés, et les interactions entre l'acétonitrile et la structure 3D sont donc fortes. Les analyses thermogravimétriques réalisées sur OSFSIX-3-Cu et IRFSIX-3-Cu amènent à la même conclusion que l'ATG réalisée sur TIFSIX-3-Cu. En effet, il semble que pour chacun des trois composés, l'activation par chauffage (soit le retrait de l'intégralité des molécules de solvant) ne puisse se faire sans la perte d'une partie des ligands pyrazine, et donc sans la décomposition du matériau 3D (Figure IV. S- 7).

IV.6 Réduction post-synthétique d'un polymère de coordination 3D à base de pyrazine

Dans les chapitres II et III, la réduction post-synthétique des composés de coordination 2D $Co^{II}(pyz)_2Cl_2$ et $Fe^{II}(pyz)_2Cl_2$ a mené à l'obtention de composés réduits présentant un ordre ferrimagnétique à haute température (> 77 K). Ces phases, bien qu'ayant des propriétés magnétiques très intéressantes, sont néanmoins amorphes et instables à l'air, limitant la possibilité d'obtenir des informations structurales sur celles-ci.

Les nouveaux réseaux de coordination 3D synthétisés dans ce chapitre possèdent des plans métal/pyrazine identiques à ceux des composés réduits dans les chapitres précédents, ce qui fait d'eux de nouveaux candidats potentiels pour une réduction post-synthétique. La réduction du ligand pyrazine dans ces systèmes pourrait, comme dans le cas des matériaux 2D, permettre l'obtention de phases magnétiques à haute température. De plus les matériaux 3D sont par nature plus robustes que les composés 2D. Ceci pourrait favoriser le maintien de

la cristallinité du polymère de coordination après réduction. Afin d'explorer cette possibilité, un essai de réduction du matériau TIFSIX-3-Cu a été réalisé.

IV.6.a Protocole expérimental : réduction de TIFSIX-3-Cu par 2.1 LiAc

Sous atmosphère inerte, 2.1 équivalents d'acénaphène sont placés sous agitation dans du THF pendant trois heures en présence d'un large excès de lithium (10 équivalents). La solution vert foncé d'acénaphéniure de lithium (LiAc) ainsi obtenue est filtrée puis ajoutée à une suspension de TIFSIX-3-Cu dans du THF. Celle-ci est ensuite placée quatre jours sous agitation. Le solide obtenu est filtré et lavé avec du THF avant d'être recueilli et caractérisé.

IV.6.b Caractérisation du composé réduit

Le solide de couleur foncée obtenu par réduction de TIFSIX-3-Cu est analysé dans un premier temps par spectroscopie infrarouge. La qualité du spectre obtenue est faible mais certains pics caractéristiques de TIFSIX-3-Cu semblent présents dans le composé réduit (Figure IV. 32). On retrouve notamment les pics à 1605 et 1425 cm^{-1} . Le pic à 800 cm^{-1} pourrait correspondre au pic à 837 cm^{-1} dans TIFSIX-3-Cu, caractéristique de la pyrazine. Le décalage pourrait alors être expliqué par la réduction du ligand. Néanmoins, l'absence des autres pics caractéristiques de la pyrazine, notamment les trois pics entre 1160 et 1060 cm^{-1} , très intense dans TIFSIX-3-Cu sème le doute sur cette hypothèse. Il est important de noter que pour réaliser ce spectre, le composé a été exposé à l'air quelques minutes durant la mesure. Le TIFSIX-3-Cu est habituellement stable à l'air sur une si courte période, mais si le composé est effectivement réduit, son exposition à l'air a pu le détériorer partiellement ou intégralement. Ce dernier point, en plus de sa couleur sombre, pourrait expliquer la mauvaise qualité du spectre, qui peut difficilement être exploité.

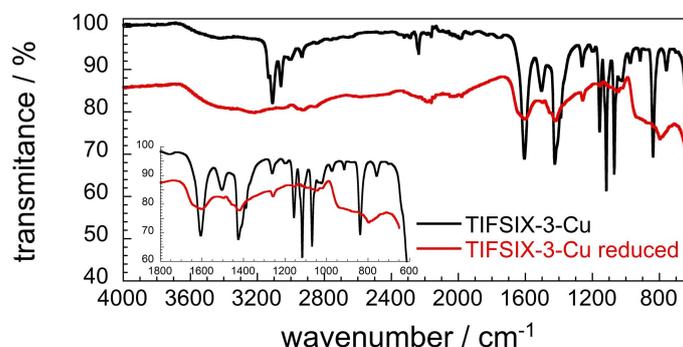


Figure IV. 32 : Spectres infrarouge à température ambiante de TIFSIX-3-Cu avant et après réduction.

Un échantillon du composé réduit placé dans un capillaire scellé a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Après réduction, la cristallinité du composé diminue fortement, néanmoins un pic correspondant aux indices hkl 100 reste très intense (Figure IV. 33). Cela suggère que les plans ab contenant les atomes de cuivre et la pyrazine restent intacts après réduction. D'autres pics de diffraction de TIFSIX-3-Cu sont également présents mais avec des intensités très faibles (18.2 , 21.7 , 25.4 et 26.0°). Bien que peu intense, une bosse est également présente vers 44° . Celle-ci semble correspondre à du cuivre métallique, dont le pic de diffraction principal se situe à 43.5° .²³ La formation de cuivre indique qu'une partie du polymère de coordination est détruite lors de la réduction.

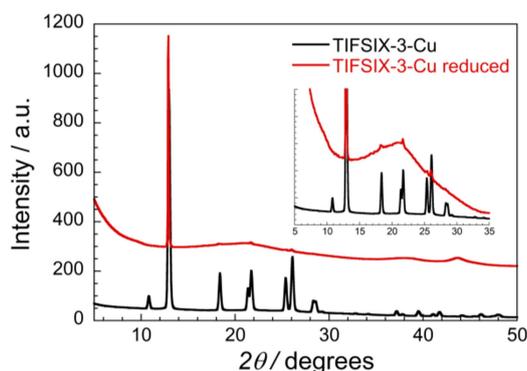


Figure IV. 33 : Diagrammes de diffraction des rayons X de TIFSIX-3-Cu avant et après réduction ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; $T = 298 \text{ K}$).

IV.6.c Propriétés magnétiques

Comme dans les chapitres II et III, la masse molaire du composé réduit n'est pas connue. C'est donc la masse molaire de TIFSIX-3-Cu qui a été utilisée pour le traitement des données magnétiques.

Le tracé de χT vs T après réduction est très différent des données obtenues pour TIFSIX-3-Cu. En effet, pour le composé réduit la courbe obtenue suit une loi de Curie avec une valeur de χT à température ambiante très faible de $0.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ environ contre $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour le composé initial, soit une diminution de 76 % (Figure IV. 34.a).

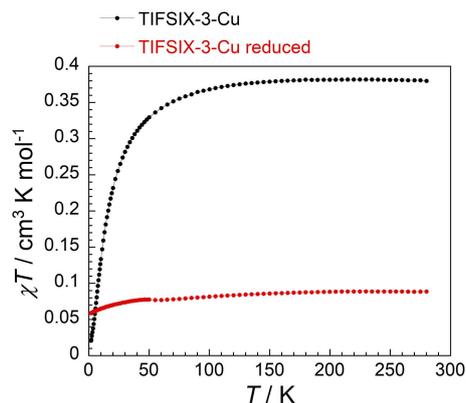


Figure IV. 34 : a) Produit χT vs T de TIFSIX-3-Cu avant et après réduction mesuré à 1000 Oe.

Alors que TIFSIX-3-Cu présente un ordre antiferromagnétique à basse température ($T_N \approx 10$ K), signalé par le maximum observé sur la courbe de susceptibilité, le composé réduit semble paramagnétique, même à 1.85 K (Figure IV. 35).

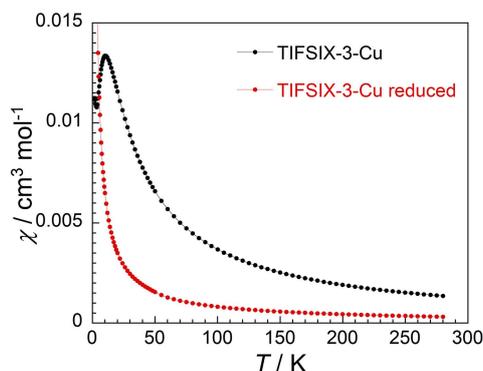


Figure IV. 35 : Courbe de susceptibilité magnétique χ vs T de TIFSIX-3-Cu avant et après réduction mesuré à 1000 Oe.

Les courbes d'aimantation obtenues pour le composé TIFSIX-3-Cu réduit suivent une loi de Brillouin. À 1.85 K, l'aimantation à saturation atteint une valeur de $0.17 \mu_B$, bien loin de la valeur de $1 \mu_B$ attendue pour le spin $1/2$ du Cu^{2+} (Figure IV. 36).

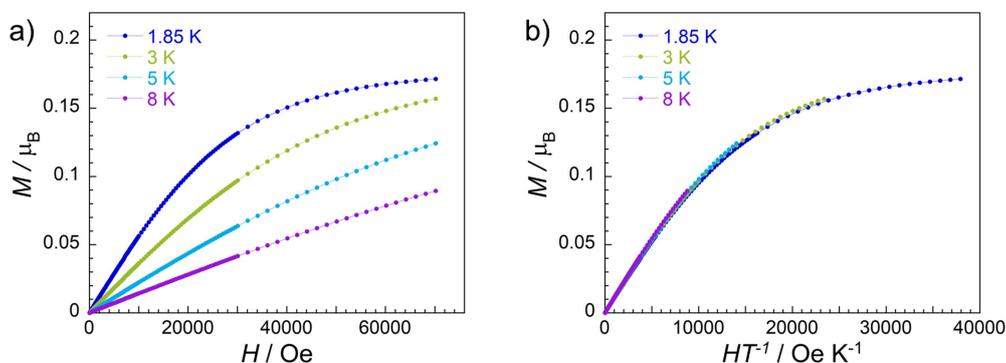


Figure IV. 36 : a) Courbes d'aimantation de TIFSIX-3-Cu réduit mesurées entre 1.85 et 8 K à 7 Oe par seconde. b) M vs HT^{-1} .

Cette faible valeur de l'aimantation fait écho à l'importante diminution du produit χT entre le composé 3D TIFSIX-3-Cu et le produit issu de la réduction de ce dernier. Ces propriétés sont en accord avec une diminution consécutive du moment magnétique total lors de la réduction du solide TIFSIX-3-Cu.

IV.6.d Discussion sur la réduction de TIFSIX-3-Cu par LiAc

La réduction post-synthétique du polymère de coordination 3D TIFSIX-3-Cu mène à l'obtention d'un solide foncé. La diffraction des rayons X réalisée sur un échantillon de ce composé, révèle la présence d'un pic très intense correspondant au paramètre de maille a de la phase 3D initiale. Cela semble suggérer que le composé obtenu possède toujours les plans Cu/pyrazine du matériau de départ. La présence de cuivre métallique est également mise en avant par diffraction des rayons X et signifie probablement qu'une partie du composé 3D est complètement détruite lors de la réduction de cations Cu^{2+} en Cu^0 .

Les propriétés magnétiques de ce solide sont très différentes de celles du composé initial. En effet, le produit χT à température ambiante subit une diminution d'environ 80 % lors de la réduction. De plus, l'aimantation à saturation à 1.85 K est également beaucoup plus faible que la valeur attendue pour un spin 1/2 (moins de $0.2 \mu_B$ contre $1 \mu_B$ attendu, soit une diminution de 80 %). Le moment magnétique du composé après réduction semble donc avoir perdu 80 % de sa valeur. Cela pourrait être le résultat de la réduction de la pyrazine générant ainsi un couplage antiferromagnétique avec le Cu^{2+} , ou de la réduction de l'ion Cu^{2+} ($S = 1/2$). La courbe χT vs T suivant une loi de Curie, celle-ci suggère plutôt la présence de spins isolés. L'hypothèse de la pyrazine réduite ne semble donc pas être la bonne. En effet, la présence de pyrazine sous forme radicalaire devrait pouvoir permettre un couplage entre les spins des radicaux et ceux des ions Cu^{2+} , et donc les spins ne seraient pas isolés. L'hypothèse de la réduction des ions Cu^{2+} semble plus vraisemblable. L'observation de cuivre métallique sur le diffractogramme de rayons X montre en effet que la réduction de Cu^{2+} vers Cu^0 dans ce composé est possible. D'ailleurs, la même observation avait été faite au début du chapitre II, lors de la réduction de $Cu^{II}(pyz)Cl_2$. D'après la diffraction des rayons X, le cuivre métallique est cependant minoritaire (bosse vers 44° très peu intense par rapport au pic présent à bas angle) ce qui suggère qu'une partie du solide est probablement un polymère de coordination issu du précurseur, avec des plans Cu/pyrazine. Dans le réseau 3D non détruit par la réduction d'ions Cu^{2+} en cuivre métallique, il est possible que les cations Cu^{2+} (paramagnétiques) soient

réduits en Cu^+ (diamagnétiques). Un tel phénomène pourrait également expliquer les propriétés magnétiques observées.

Il est également possible que le cation Ti^{4+} soit réduit en Ti^{3+} par LiAc. Alors que le premier est diamagnétique, le second possède une configuration électronique $3d^1$ et est donc paramagnétique. Si cette réduction avait lieu, des interactions antiferromagnétiques avec le spin de Cu^{2+} permettraient d'abaisser le moment magnétique du composé final.

À ce stade, il est difficile de confirmer l'une de ces hypothèses. Les résultats présentés ici sont préliminaires, et ne correspondent qu'à une seule réduction effectuée. Une réaction a bien lieu entre le polymère de coordination et le réducteur, mais la nature du composé obtenu n'est pas connue pour le moment. D'autres réductions devront être effectuées, peut être également avec d'autres stœchiométries ou d'autres réducteurs afin de tenter de comprendre ce qu'il se passe lors de la réduction de ce solide. Des mesures magnétiques mais aussi des caractérisations diverses (ICP, spectroscopie, XANES, ATG...) pourront alors être réalisées sur les solides obtenus.

IV.7 Conclusion et perspectives

Les SIFSIXs sont des polymères de coordination 3D poreux connus pour leurs propriétés d'adsorption sélective vis-à-vis du CO_2 . Dans ce chapitre un nouveau protocole de synthèse a été développé de façon à étendre les possibilités de synthèse de ces composés, limité jusqu'ici par le peu de précurseurs disponibles. Ainsi, trois nouveaux analogues ont été synthétisés à base de $[TiF_6]^{2-}$, $[OsF_6]^{2-}$, et $[IrF_6]^{2-}$. Ces derniers sont constitués de plans Cu^{2+} /pyrazine dont les dimensions sont presque identiques d'un composé à l'autre (6.87 à 6.89 Å). Dans la troisième direction, les plans sont reliés par les briques $[AF_6]^{2-}$ (A : Ti, Os, Ir). La distance entre les plans varie de 8.27 Å pour TIFSIX-3-Cu à 8.35 Å pour les deux autres. À l'intérieur des pores définis par la structure, des molécules d'acétonitrile désordonnées sont présentes dans les trois cas.

Parmi ces trois composés, ceux à base de $[TiF_6]^{2-}$ et $[OsF_6]^{2-}$ présentent une phase antiferromagnétique à basse température ($T_N \approx 10$ K et 4 K respectivement), tandis que le dernier reste paramagnétique même jusqu'à très basse température.

Dans le but d'obtenir un ordre magnétique à plus haute température, le TIFSIX-3-Cu a été réduit de façon post-synthétique avec l'idée de créer des radicaux sur le ligand pyrazine, comme dans les chapitres II et III. Néanmoins, le composé obtenu est faiblement paramagnétique. Ces propriétés magnétiques ne semblent donc pas en accord avec la

réduction du ligand pyrazine qui, au vu des résultats obtenus dans les chapitres II et III, devrait permettre l'obtention d'ordre magnétique. Il est possible ici que l'utilisation de 2.1 LiAc mène à la réduction du cation Cu^{2+} et ou du cation Ti^{4+} au lieu de réduire le ligand organique. Ces résultats sont néanmoins préliminaires, de nombreuses autres tentatives de réduction peuvent être faites sur ce solide (ou un analogue) dans le but d'atteindre l'objectif souhaité (changement de stœchiométrie, autre réducteur, différent analogue...).

IV.8 Annexes du Chapitre IV : détails expérimentaux

IV.8.a Protocoles de synthèse

La synthèse des trois analogues SIFSIXs décrits dans ce chapitre a été réalisée dans une boîte à gants Innovative PureLab HE sous atmosphère inerte (N_2). Le diméthylacétamide (DMA) a été acheté chez Sigma-Aldrich sous une forme anhydre et sous atmosphère d'argon. L'acétonitrile a été séché dans un système de purification de solvants Innovative Technology puis stocké en présence de tamis moléculaire (3 Å) avant utilisation. Na_2IrF_6 et Na_2OsF_6 ont été synthétisés par Étienne Durand (ICMCB, Bordeaux) par réaction de F_2 sur $Na_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ et $Na_2OsCl_6 \cdot 6H_2O$ après déshydratation.^{10, 22} Les autres réactifs sont issus du commerce et ont été utilisés tels quels.

Synthèse de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$: 250 mg de $Cu^{II}(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (1.075 mmol) sont dissouts dans 0.5 mL d'eau distillée. 1.05 g de pyrazine (13.1 mmol) sont dissouts dans 1.5 mL d'eau distillée et ajoutés à la première solution. La solution résultante est laissée pour évaporation. Après quelques heures les cristaux bleus obtenus sont rapidement filtrés sur papier filtre et conservés dans un pilulier fermé contenant une atmosphère saturée en pyrazine. En effet, sans ces précautions la perte de deux molécules de pyrazine peut se produire et mener à l'apparition d'une phase bleu indigo de formule $Cu^{II}(pyz)(NO_3)_2$ (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3134, 3116, 3064, 3035, 2492, 2287, 1953, 1719, 1480 (large), 1422, 1387, 1272 (large), 1164, 1121, 1109, 1080, 1012, 822, 804, 750, 707).¹⁷ En présence d'une atmosphère saturée en pyrazine la phase $Cu(py z)_3(NO_3)_2$ peut néanmoins être retrouvée (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3114, 3103, 3092, 3069, 3032, 2988, 2435, 2328, 1746, 1596, 1517, 1491, 1424, 1397 (large), 1358, 1292 (large), 1229, 1169, 1150, 1122, 1099, 1074, 1046, 1035, 1015, 982, 927, 826, 811, 750, 712, 697, 636, 553). Un spectre infrarouge permet de confirmer aisément la nature de la phase obtenue (Figure IV. S- 1). Rendement ≈ 70 %.

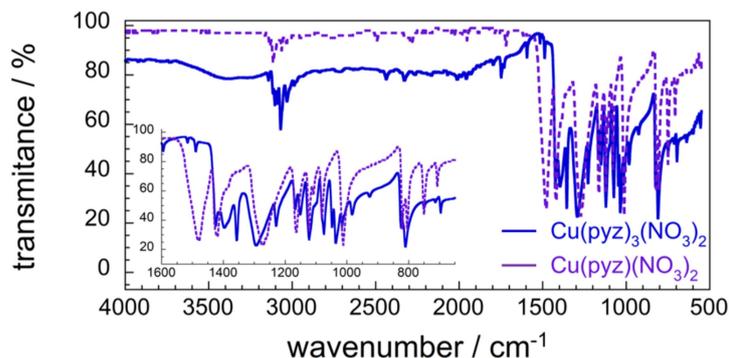


Figure IV. S- 1 : Spectres infrarouge à température ambiante de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ et $Cu^{II}(pyz)(NO_3)_2$.

Synthèse de $Cu^{II}(pyz)_2(BF_4)_2$: 172.6 mg de $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 mmol) et 80.1 mg de pyrazine (1.0 mmol) sont dissouts dans 1.5 mL d'eau distillée avec 5 gouttes de HBF_4 (50 %) dans un flacon en plastique. Quelques jours plus tard, les cristaux cubiques bleu foncé obtenus sont filtrés sur papier filtre.⁸ (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3140, 1420, 1114, 1066, 1032, 802). Rendement \approx 65 %.

Synthèse de $(PPh_4)TiF_6$: 400 mg de $(NH_4)_2TiF_6$ (2.0 mmol) sont dissouts dans 8 mL d'eau distillée et mélangés à 1.124 g de PPh_4Cl (3.0 mmol) solubilisés dans 4 mL d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, un précipité beige de $(PPh_4)TiF_6 \cdot 2H_2O$ est obtenu. Celui-ci est filtré et lavé avec quelques mL d'eau distillée, puis placé dans une étuve à vide à environ 50°C afin de le déshydrater. Des monocristaux peuvent être obtenus en diluant la solution et en laissant le solvant s'évaporer lentement. Rendement \approx 70 %.

Synthèse de $(PPh_4)OsF_6$: 500 mg de Na_2OsF_6 (1.35 mmol) sont dissouts dans 11 mL d'eau distillée avec 72 mg de $NaOH$ (1.8 mmol). La solution est agitée toute la nuit. Une solution de 1.5 g de PPh_4Cl (4.0 mmol) dans 5 mL d'eau distillée est préparée et ajoutée à la première solution. Après plusieurs heures les cristaux jaune pâle obtenus sont filtrés et lavés à l'eau distillée, puis séchés dans une étuve à vide à environ 50°C.²² Rendement \approx 60 %.

Synthèse de $(PPh_4)IrF_6$: 176.1 mg de Na_2IrF_6 (0.5 mmol) sont dissouts dans 1.5 mL d'eau distillée et mélangés à 498.5 mg de PPh_4Cl (1.33 mmol) solubilisés dans 3 mL d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, un précipité beige est obtenu. Celui-ci est filtré et lavé avec quelques mL d'eau distillée, puis séché dans une étuve à vide à environ 50°C. Des monocristaux peuvent être obtenus en diluant la solution et en laissant le solvant s'évaporer lentement.¹⁰ Rendement \approx 60 %.

Synthèse de TIFSIX-3-Cu ($Cu^{II}(pyz)_2TiF_6 \cdot CH_3CN$) : 64.0 mg de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ (0.15 mmol) sont dissouts dans 4 mL de diméthylacétamide (DMA) et placé dans un tube à essais. 4 mL de DMA sont déposés lentement sur la première solution, puis une solution de 126.0 mg de $(PPh_4)_2TiF_6$ (0.15 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajoutée lentement par-dessus. Au bout de 3-4 semaines, les cristaux vert foncés sont filtrés et lavés à l'acétonitrile. (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3134, 3110, 3057, 3003, 2932, 2237, 1605, 1425, 1388, 1157, 1117, 1069, 1022, 914, 837, 759, 576). Rendement \approx 55 %.

Synthèse de OSFSIX-3-Cu ($Cu^{II}(pyz)_2OsF_6 \cdot CH_3CN$) : 64.0 mg de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ (0.15 mmol) sont dissouts dans 4 mL de diméthylacétamide (DMA) et placé dans un tube à essais. 4 mL de DMA sont déposés lentement sur la première solution, puis une solution de 146.9 mg de $(PPh_4)_2OsF_6$ (0.15 mmol) dans 7 mL d'acétonitrile est ajoutée lentement par-dessus. Au bout de 3-4 semaines, les cristaux marron sont filtrés et lavés à l'acétonitrile. (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3132, 3109, 3060, 3000, 2932, 2237, 1605, 1504, 1428, 1389, 1303, 1158, 1127, 1114, 1071, 1022, 914, 834, 750). Rendement \approx 50 %.

Synthèse de IRFSIX-3-Cu ($Cu^{II}(pyz)_2IrF_6 \cdot CH_3CN$) : 64.0 mg de $Cu^{II}(pyz)_3(NO_3)_2$ (0.15 mmol) sont dissouts dans 4 mL de diméthylacétamide (DMA) et placé dans un tube à essais. 4 mL de DMA sont déposés lentement sur la première solution, puis une solution de 147.7 mg de $(PPh_4)_2IrF_6$ (0.15 mmol) dans 5 mL d'acétonitrile est ajoutée lentement par-dessus. Au bout de 3-4 semaines, les cristaux vert foncés sont filtrés et lavés à l'acétonitrile. (FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 3136, 3110, 3061, 3003, 2936, 2237, 1604, 1510, 1428, 1389, 1304, 1158, 1129, 1115, 1071, 1022, 969, 914, 834, 758). Rendement \approx 55 %.

Réduction de TIFSIX-3-Cu : 115.7 mg d'acénaphène (0.74 mmol) et 52 mg de lithium (7.4 mmol) sont placés sous agitation dans 4 mL de THF pendant trois heures. La solution obtenue est filtrée grâce à une seringue équipée d'un microfiltre (0.2 μm) en PTFE et ajoutée à une suspension de 129.8 mg de TIFSIX-3-Cu (0.36 mmol) dans 2 mL de THF. Après trois jours sous agitation, le solide gris foncé (environ 100 mg) est filtré sur verre fritté et lavé avec du THF.

IV.8.b Caractérisations physico-chimiques

Diffraction des rayons X sur monocristal : Les structures cristallines des trois analogues SIFSIXs synthétisés ont été collectés au CRPP sur un diffractomètre Bruker APEX II Quasar, équipé d'un monochromateur graphite pour obtenir la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les cristaux ont été montés sur une boucle en fibre à l'aide d'une huile d'immersion CargilleTM NHV. Les collections ont été réalisées à 120 K. Le programme SAINT a été utilisé pour intégrer les données, qui ont été corrigées en utilisant SADABS.²⁴ Les structures ont été résolues en utilisant une méthode directe et affinées par la méthode des moindres carrés à matrice complète sur F^2 par l'utilisation de SHELXL-2014.²⁵ Tous les atomes, excepté ceux d'hydrogènes, ont été affinés avec des paramètres de déplacements

anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales affinées de façon isotrope.

Diffraction des rayons X sur poudre : Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été collectés par Philippe Négrier au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine sur un appareil Inel dont le générateur fonctionne à 40 kV et 25 mA. Le diffractomètre est muni d'un monochromateur au quartz permettant de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). L'échantillon est préparé en boîte à gants en insérant le composé à analyser dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0.5 mm. Celui-ci est placé sur un goniomètre qui permet de faire tourner l'échantillon sur lui-même pendant la mesure de manière à minimiser l'effet d'une possible orientation préférentielle. L'appareil est équipé d'un détecteur courbe CPS 120 multicanal qui permet une détection simultanée sur 120° . Les valeurs des canaux sont converties en angle en utilisant deux standards, le bécénate d'argent et $Na_2Cl_3Al_2F_{14}$.

Spectroscopie infrarouge : Les spectres infrarouges ont été mesurés au CRPP sur la gamme $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ grâce à un spectromètre Thermo Scientific NicoletTM 6700 ATR (réflexion totale atténuée) équipé d'un module diamant Smart iTR.

Analyses thermogravimétriques : Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au CRPP sous un flux d'azote de 5 K/min sur une thermobalance TA Q50.

Mesures magnétiques : Les mesures magnétiques ont été réalisées au CRPP grâce à un magnétomètre SQUID MPMS-XL Quantum Design entre 1.85 et 300 K. Les champs magnétiques *dc* appliqués varient entre -70000 et +70000 Oe. Les mesures sont effectuées sur des échantillons polycristallins (10-15 mg) scellés dans un sac en polyéthylène ($\sim 2 \times 0.5 \times 0.02 \text{ cm}$), lui-même enroulé et placé dans un sac en polypropylène scellé ($\sim 2 \times 0.8 \times 0.02 \text{ cm}$). Les données ont été corrigées de la contribution du porte échantillon et du diamagnétisme intrinsèque au composé.

Capacité thermique : Les mesures de capacités thermiques sont effectuées sur des pastilles préparées à partir d'échantillons polycristallins, maintenues en place grâce à de la graisse Apiezon N (environ 0.7 mg) qui permet également un bon contact thermique. Les expériences sont menées entre 300 K et 2 K grâce à un Quantum Design Physical Property

Measurement System (PPMS-9) en l'absence de champ magnétique *dc*. Une mesure effectuée sur 0.7 mg de graisse est utilisée comme blanc et soustraite de la capacité thermique totale mesurée.

IV.8.c Figures supplémentaires

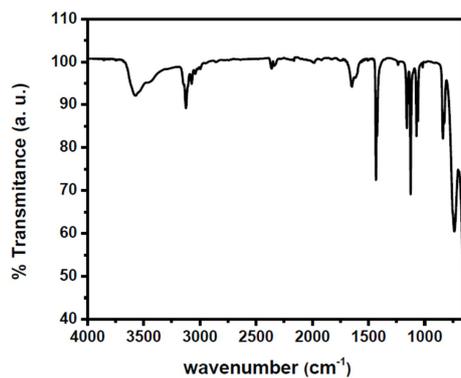


Figure IV. S- 2 : Spectre infrarouge de SIFSIX-3-Cu. (Shekhah *et al.*, [2] reproduit avec la permission de Nature Publishing Group).

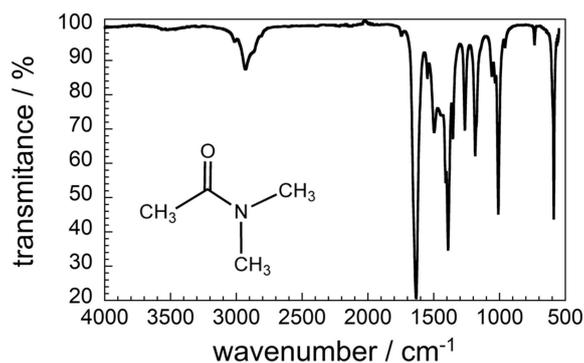


Figure IV. S- 3 : Spectre infrarouge à température ambiante du diméthylacétamide (DMA)

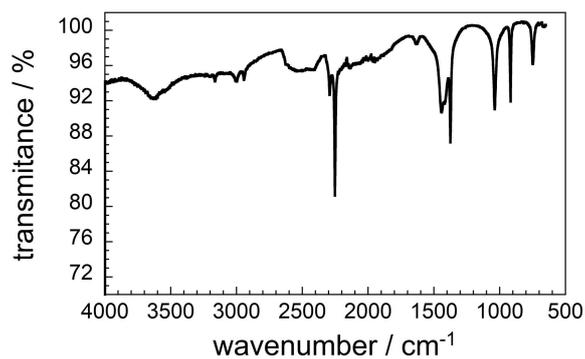


Figure IV. S- 4 : Spectre infrarouge à température ambiante de l'acétonitrile

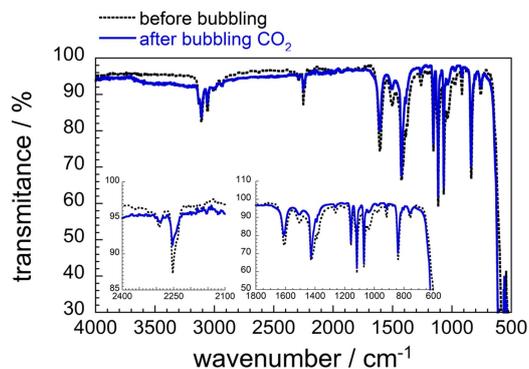


Figure IV. S- 5 : Spectres infrarouge du composé TIFSIX-3-Cu avant et après une tentative d'activation par bullage de CO_2 .

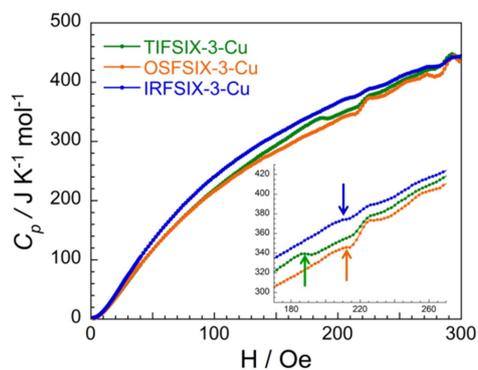


Figure IV. S- 6 : Mesure de capacité thermique des trois composés 3D. Les flèches indiquent les pics semblant correspondre à des transitions. Les autres anomalies sont similaires dans les trois composés et proviennent probablement de la graisse utilisée pour fixer l'échantillon durant la mesure.

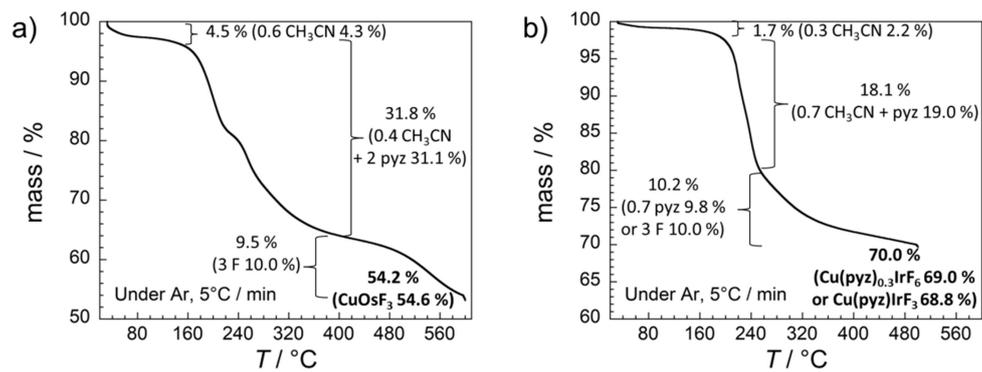


Figure IV. S- 7 : ATG réalisées sous flux d'argon avec une rampe de 5°C par minute a) OSFSIX-3-Cu b) IRFSIX-3-Cu.

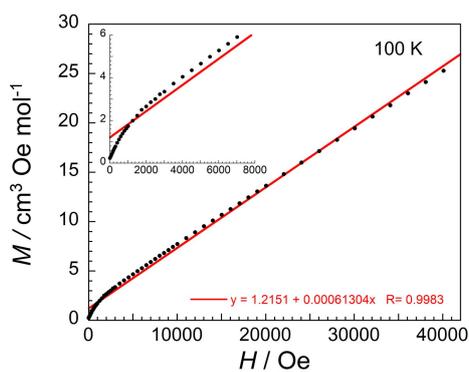


Figure IV. S- 8 : Courbe d'aimantation à 100 K de TIFSIX-3-Cu réduit.

IV.9 Références

- ¹ K. Uemura, A. Maeda, T. K. Maji, P. Kanoo, H. Kita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2329
- ² O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4228
- ³ S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, H. T. Schaefer, A. Kumar, M. Lusi, T. Pham, K. A. Forrest, B. Space, W. Xu, G. J. Halder, J. Liu, M. J. Zaworotko, P. K. Thallapally, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15530
- ⁴ S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, C. M. Simon, E. Braun, T. Pham, K. A. Forrest, W. Xu, D. Banerjee, B. Space, M. J. Zaworotko, P. K. Thallapally, *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 2373
- ⁵ A. Kumar, C. Hua, D. G. Madden, D. O’Nolan, K-J. Chen, L-A. J. Keane, J. J. Perry IV, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5946
- ⁶ A. Kumar (thèse), Université de Limerick, **2018**
- ⁷ J. Liu, P. A. Goddard, J. Singleton, J. Brambleby, F. Foronda, J. S. Möller, Y. Kohama, S. Ghannadzadeh, A. Ardavan, S. J. Blundell, T. Lancaster, F. Xiao, R. C. Williams, F. L. Pratt, P. J. Baker, K. Wierschem, S. H. Lapidus, K. H. Stone, P. W. Stephens, J. Bendix, T. J. Woods, K. E. Carreiro, H. E. Tran, C. J. Villa, J. L. Manson, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3515
- ⁸ F. M. Woodward, P. J. Gibson, G. B. Jameson, C. P. Landee, M. M. Turnbull, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4256
- ⁹ J. A. R. Navarro, E. Barea, A. Rodriguez-Diéguez, J. M. Salas, C. O. Ania, J. B. Parra, N. Masc-Ciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3978
- ¹⁰ K. S. Pedersen, J. Bendix, A. Tressaud, E. Durand, H. Weihe, Z. Salman, T. J. Morsing, D. N. Woodruff, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. Mathonière, S. Piligkos, S. I. Klokishner, S. Ostrovsky, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12195
- ¹¹ R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1291
- ¹² E. Weise, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, 283, 377
- ¹³ M. A. Hepworth, P. L. Robinson, G. J. Westland, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4269
- ¹⁴ N. Barlett, P. R. Rao, *Résumés du 2^e Symposium Européen sur la chimie du Fluor*, Göttingen, **1968**, 1, 4
- ¹⁵ N. Barlett, A. Tressaud, *C. R. Acad. Sci.*, **1974**, 278, 1501
- ¹⁶ V. Bulicanu, K. S. Pedersen, E. A. Hillard, *CSD Communication*, **2018**
- ¹⁷ T. Otiento, A. M. Gibson, S. Parkin, *J. Chem. Crystallogr.*, **2002**, 32, 81
- ¹⁸ F. M. Woodward, P. J. Gibson, G. B. Jameson, C. P. Landee, M. M. Turnbull, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4256
- ¹⁹ S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinski, M. J. Nowak, R. Fausto, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 786, 193
- ²⁰ T. Liu, Y-H. Chen, Y-J. Zhang, Z-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9148
- ²¹ M. Kubus, A. Lanza, R. Scatena, L. H. R. Dos Santos, B. Wehinger, N. Casati, C. Fiolka, L. Keller, P. Macchi, C. Rüegg, K. W. Krämer, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 4934
- ²² K. S. Pedersen, D. N. Woodruff, S. Kumar Singh, A. Tressaud, E. Durand, M. Atanasov, P. Perlepe, K. Ollefs, F. Wilhelm, C. Mathonière, F. Neese, A. Rogalev, J. Bendix, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 11244
- ²³ I-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, *J. Mater. Sci.*, **1988**, 23, 757

²⁴ G. M. Sheldrick, SADABS Version 2.03, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, USA, **2000**

²⁵ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3

Conclusion et Perspectives

Le magnétisme moléculaire est une branche de la chimie de coordination qui offre de nombreuses possibilités dans le domaine des matériaux fonctionnels. En effet, contrairement aux aimants usuels purement inorganiques, les composés de coordination magnétiques possèdent de nombreux avantages. Leur nature hybride organique/inorganique permet d'associer les propriétés physiques des métaux ou cations métalliques comme le magnétisme, à des aptitudes liées à la partie organique du matériau telles que la flexibilité ou la faible densité qui permettent plus de possibilités au niveau de la mise en forme. Mais l'intérêt majeur de la chimie de coordination est la quantité incroyable de matériaux accessibles puisque tous les métaux du tableau périodique peuvent être utilisés dans leurs différents degrés d'oxydation et que la quantité de ligands organiques disponibles est quasi inépuisable. Néanmoins les aimants issus de la chimie de coordination, bien que largement représentés dans la littérature, possèdent très souvent des températures critiques (T_c) basses, qui limitent les potentielles applications de ces systèmes. Une approche pour remédier à ce problème est l'utilisation de ligands organiques redox actifs, qui sous leur forme radicalaire paramagnétique vont pouvoir interagir avec les spins des cations métalliques et favoriser l'obtention d'ordre magnétique à haute température.

Dans cette thèse, des polymères de coordination 2D et 3D à base de métaux 3d et du ligand organique pyrazine connu pour ses propriétés redox ont été étudiés. Par réduction post-synthétique de certains de ces systèmes, des phases magnétiquement ordonnées à hautes températures (> 77 K) ont pu être obtenues. De nouveaux composés de coordination 3D poreux ont également été synthétisés et des tentatives de réduction sur l'un d'entre eux ont permis l'obtention de premiers résultats intéressants.

Le **Chapitre I** est une introduction bibliographique du sujet de cette thèse. Après avoir présenté les notions de magnétisme utiles à la lecture de ce manuscrit, une synthèse des composés de coordination magnétiquement ordonnés à haute température a été proposée. Ces derniers sont regroupés en plusieurs catégories : les analogues du Bleu de Prusse, dont les ligands cyanures permettent de fortes interactions magnétiques entre les centres métalliques paramagnétiques, d'autres composés à base de cyanure mais dont la sphère de coordination est étendue à sept ou huit cyanures, et enfin les aimants de coordination à base de ligands organiques radicalaires. Parmi tous ces matériaux le composé $V^{II}(TCNE)_x \cdot yCH_2Cl_2$ ($x \approx 2$; $y \approx 0.5$) à base du ligand redox actif tétracyanoéthylène, souvent noté $V(TCNE)$, est certainement un des exemples les plus marquants avec une T_c record d'environ 400 K.¹ Le radical présent sur le ligand est généré spontanément pendant la synthèse, par transfert

d'électron entre le cation métallique et le ligand organique. Lorsque ce phénomène de transfert d'électron n'a pas lieu, certaines équipes ont eu l'idée de réduire de façon post-synthétique des composés de coordination contenant des ligands redox actifs pour créer ces radicaux. Cette stratégie, par voie chimique ou électrochimique, a permis l'augmentation de la T_c de plusieurs polymères de coordination magnétiques. Cette méthode a également été utilisée dans l'équipe M₃ du CRPP lors des thèses de Xiaozhou Ma² et de Panagiota Perlepe,³ puis lors de cette thèse. Ces composés magnétiques peuvent aussi avoir d'autres propriétés grâce à la possibilité des composés de coordination d'être multifonctionnels. Ainsi, des réseaux de coordination 3D magnétiques et poreux ont été présentés dans ce premier chapitre. En particulier, l'aptitude de tels matériaux à avoir des propriétés magnétiques variables en fonction de l'occupation des pores de la structure a été mise en avant. Une telle possibilité permet en effet d'envisager l'utilisation de ces réseaux de coordination pour détecter certaines molécules cibles par mesure des propriétés magnétiques de ceux-ci. Une famille de réseaux de coordination 3D nommés SIFSIXs a également été présentée dans ce chapitre. Cette famille de MOFs (*Metal Organic Frameworks*) est connue dans la littérature pour ses propriétés d'adsorption sélectives vis-à-vis du CO₂.

Dans le **Chapitre II**, la réduction post-synthétique du polymère de coordination Co^{II}(pyz)₂Cl₂ a été étudiée. Celui-ci est constitué de cations Co²⁺ disposés selon une grille carrée dans le plan *ab* et reliés entre eux par le ligand pontant pyrazine. Pour compléter la sphère de coordination du métal, deux ligands chlorure sont disposés de part et d'autre du cation le long de l'axe cristallographique *c*. Ce composé, synthétisé pour la première fois en 1962, contient de la pyrazine sous sa forme neutre et est simplement paramagnétique.⁴ Par réduction de ce polymère de coordination à l'aide de 2.1 équivalents d'acénaphthène de lithium (LiAc), la forme radicalaire de la pyrazine a sans doute été générée, menant à l'obtention d'un ordre ferrimagnétique à 200 K. Ce composé, bien qu'amorphe et très sensible à l'air a pu être caractérisé par des techniques telles que la spectroscopie Raman, l'analyse ICP, ou encore la spectroscopie d'absorption des rayons X, et plus particulièrement le XANES. Les informations issues de ces caractérisations ont permis d'obtenir une formule chimique possible Li_{0.8}[Co^{II}(pyz)_{2-x}(pyz^{•-})_x]Cl_{2.8-x}·nTHF. Ces analyses suggèrent aussi un changement de coordination autour du cobalt qui semble être passé d'une géométrie octaédrique à un environnement distordu proche d'un tétraèdre. Ce composé réduit semble peu stable dans la durée comme l'a montré l'évolution de ses propriétés magnétiques au fil du temps. Cette instabilité pourrait être due à la présence de THF à l'intérieur de la maille, qui

s'évaporerait au fil du temps et/ou sous l'action de la chaleur. Le départ du THF induirait alors des modifications structurales suffisantes pour modifier les propriétés magnétiques du solide. Différentes stœchiométries du réducteur LiAc ont ensuite été testées pour compléter ces premiers résultats. Cette série de réductions, effectuée en six jours de réaction plutôt que trois précédemment, semble indiquer qu'un temps de réaction plus long permet de réduire davantage le composé à stœchiométrie équivalente. Trois phases magnétiques principales peuvent être obtenues en fonction de la quantité de réducteur utilisée. Pour 1.5 LiAc par mole de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, la phase dont la T_c est environ 200 K est stabilisée. Lors de l'utilisation de 2.0 LiAc, une phase avec une T_c de 180 K est stabilisée. Lorsque des quantités supérieures sont utilisées (2.5 LiAc et 3.0 LiAc), la T_c descend à environ 110 K. Ces différentes températures pourraient définir des phases dans lesquelles les taux de réduction de la pyrazine sont différents. La phase obtenue pour les plus fortes stœchiométries correspondrait à deux ligands pyrazine réduits, tandis que les autres correspondraient à des quantités de ligand réduit plus faible (1 et 1.5 par exemple). Néanmoins pour tous ces composés, les données magnétiques montrent la présence d'une phase secondaire coexistant avec les phases magnétiquement ordonnées. Celle-ci est probablement superparamagnétique et pourrait être constituée de nanoparticules de cobalt, dues à la réduction non désirée d'une partie des cations métalliques. Afin de minimiser les risques d'obtenir ces nanoparticules, des réducteurs moins puissants ont été utilisés. Dans un premier temps, le naphthaléniure de lithium n'a pas permis la disparition de cette phase non désirée. C'est finalement grâce à l'utilisation de l'acénaphthyléniure de lithium (LiAcy) que ce résultat a été obtenu. En effet, avec ce réducteur les données magnétiques ne suggèrent plus la présence de cette phase secondaire dans les échantillons. En revanche, les phases obtenues avec le réducteur LiAcy présentent des ordres magnétiques dont les températures critiques varient par rapport aux phases obtenues lors de la réduction par LiAc. Les composés réduits semblent donc différents en fonction du réducteur utilisé. Les données magnétiques couplées aux informations obtenues par analyses ICP et mesures XANES, semblent indiquer que malgré le pouvoir plus faible de ce réducteur, la forme radicalaire de la pyrazine est bien générée. Comme dans le cas de la réduction par LiAc, ce nouveau réducteur mène à un environnement proche d'un tétraèdre autour du cobalt, suggérant une décoordination des chlorures. Les analyses ICP montrent également une insertion progressive de lithium en fonction de la quantité de réducteur utilisée, qui permet conjointement avec la perte d'une partie des chlorures, de compenser la charge induite par la création des radicaux sur le ligand pyrazine. Toutes ces analyses montrent que malgré des

propriétés magnétiques différentes, la composition et la structure des composés réduits par LiAc semblent assez proches de ce qui a été observé dans le cas de la réduction par LiAc. Une hypothèse possible pour expliquer ces propriétés magnétiques différentes concerne les éléments présents entre les plans Co/pyrazine. Il a déjà été suggéré que des molécules de THF qui seraient présentes entre les couches du matériau 2D pourraient influencer suffisamment la structure du composé pour permettre une variation de la T_c . De même, les autres éléments présents entre les plans Co/pyrazine, à savoir le lithium et le chlore, pourraient être disposés différemment en fonction du réducteur utilisé et/ou dans des proportions variables. Les légères modifications structurales provoquées par ces changements pourraient alors provoquer une modification des propriétés magnétiques.

Le **Chapitre III** est l'équivalent du précédent mais il concerne le polymère de coordination $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$. Comme son analogue au cobalt, celui-ci est connu depuis plusieurs décennies. Sa structure est composée de plans Fe^{2+} /pyrazine identiques à ceux du composé au cobalt, où les chlorures occupent également les positions axiales de la sphère de coordination du cation métallique. Ce réseau de coordination est aussi simplement paramagnétique.⁵ La réduction de celui-ci par 2.1 équivalents de LiAc par mole de composé mène, comme dans le cas de l'analogue au cobalt, à l'obtention d'un composé magnétique amorphe, extrêmement sensible à l'air, donc la T_c d'environ 270 K excède largement la température de l'azote liquide. La réalisation de certaines analyses telles que la spectroscopie Raman, l'ICP ou le XANES, montre que ce matériau est bien composé de Fe^{II} et de pyrazine radicalaire. Comme dans le cas du cobalt, il semblerait que les chlorures soient décoordonnés de l'ion métallique pour obtenir un environnement tétraédrique distordu autour du cation métallique. De plus, ici aussi, du lithium est inséré dans la structure lors de la réduction du composé. Néanmoins les propriétés magnétiques de ce composé sont difficilement reproductibles. En effet, une nouvelle réduction réalisée dans les mêmes conditions a mené à un composé réduit dont les données magnétiques suggèrent un mélange de deux phases magnétiquement ordonnées, l'une autour de 150 K et l'autre au-delà de 300 K. Pour expliquer cela, la présence de THF dans la structure en quantité variable est envisagée. En effet, comme dans le cas du cobalt, des expériences ont montré qu'en chauffant ou en laissant le composé plusieurs mois avant de mesurer ses propriétés, celles-ci sont différentes, suggérant que l'évaporation partielle ou totale du solvant peut modifier la T_c du composé réduit. Néanmoins les propriétés magnétiques observées dans le premier composé réduit n'ont pas pu être reproduites parfaitement. Comme dans le cas du cobalt, différentes stœchiométries de

réducteur ont ensuite été utilisées. Certains des solides obtenus semblent contenir des phases ferrimagnétiques à haute températures. Néanmoins, ces phases magnétiques ne sont pas les seules présentes dans les solides réduits. En effet, une transition à basse température (< 20 K) est également observée dans ces produits issus de la réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, et pourrait être liée à la présence de nanoparticules de fer.

Le réducteur LiAcy, moins puissant que LiAc, a ensuite été utilisé pour réduire le polymère de coordination à base de fer. Cependant cette stratégie n'a pas permis d'améliorer les propriétés obtenues avec le réducteur LiAc. En effet, lors de l'utilisation de LiAcy, des transitions magnétiques sont observées à basse température, tandis que d'autres transitions à température élevée semblent provenir de phases minoritaires, voire négligeables. Les transitions magnétiques observées à basse température pourraient provenir de phases ferro- ou ferrimagnétiques à faible température critique, ou bien de nanoparticules de fer, dont la présence semblait déjà indiquée lors des réductions par LiAc.

Dans le **Chapitre IV** ce sont cette fois-ci des matériaux 3D qui ont été étudiés. Ces polymères de coordination sont nommés SIFSIXs. Ils sont constitués des mêmes plans métal/pyrazine que $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ mais les couches successives sont liées ici par des unités $[\text{AF}_6]^{2-}$ (A : Ti, Os, Ir) afin de construire cette structure 3D poreuse. Leur ressemblance avec les polymères de coordination 2D évoqués précédemment ainsi que les études réalisées précédemment dans l'équipe M_3 sur les unités $[\text{AF}_6]^{2-}$ magnétiques (A : Ir, Os, Re) font de ces matériaux des candidats parfaits pour continuer ce travail. Dans la littérature, les SIFSIXs reportés sont à base de $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ou $[\text{TiF}_6]^{2-}$ dans lequel le cation A^{4+} (Si ou Ti) est diamagnétique. Dans un premier temps, le composé TIFSIX-3-Cu à base de titane a été synthétisé à l'aide d'un nouveau protocole à partir de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{PPh}_4)_2\text{TiF}_6$. Puis, l'utilisation de l'osmium sous forme de $(\text{PPh}_4)_2\text{OsF}_6$ a permis l'obtention de OSFSIX-3-Cu. Enfin, l'iridium, un métal 5d paramagnétique, a été utilisé pour obtenir le nouvel analogue IRFSIX-3-Cu. Ces trois nouveaux matériaux cristallisent dans le même groupe d'espace que tous les autres analogues reportés dans la littérature. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées et ont révélé un ordre antiferromagnétique dans le cas de TIFSIX-3-Cu et OSFSIX-3-Cu à des températures critiques respectives $T_N \approx 10$ K et $T_N \approx 4$ K, alors que IRFSIX-3-Cu reste paramagnétique à basse température. Dans le but de pouvoir utiliser la porosité de ces composés, pour de la capture sélective de CO_2 par exemple, des essais d'activation ont été réalisés sur l'un d'entre eux. Néanmoins, les tentatives pour retirer le solvant acétonitrile des pores de TIFSIX-3-Cu sont restées vaines. La taille des

pores, voulue très petite pour permettre une bonne sélectivité pour le CO₂, semble être trop réduite pour permettre une extraction aisée du solvant. D'après la littérature, les composés à base de cuivre ont les pores les plus petits. Ainsi, travailler sur des composés à base d'autres métaux 3d comme le cobalt ou le fer pourrait résoudre ce problème. Enfin, puisque ces composés 3D ont des plans similaires à ceux des matériaux étudiés dans les chapitres précédents, la réduction post-synthétique de ceux-ci a pu être envisagée pour tenter d'augmenter leur température critique. De même, le fait de partir d'un composé 3D, souvent plus robuste que les composés de dimensionnalité inférieure, pourrait permettre d'obtenir un composé réduit cristallin, contrairement à ce qui est observé lors de la réduction des matériaux 2D. La réduction de TIFSIX-3-Cu a donc été effectuée à l'aide de 2.1 équivalents de LiAc. Les analyses réalisées sur le composé obtenu montre que sa structure semble préservée au moins en ce qui concerne les plans Cu/pyrazine, néanmoins les données magnétiques ne semblent pas en accord avec la réduction du ligand pyrazine. En effet, celles-ci montrent un comportement magnétique proche d'une loi de Curie ainsi qu'une très forte diminution du produit χT par rapport au composé non réduit. Ce premier essai de réduction post-synthétique, n'a donc pas permis d'obtenir les propriétés désirées (haute température critique liée à la réduction de la pyrazine), néanmoins, l'utilisation d'autres réducteurs et/ou de stoechiométries différentes pourrait permettre d'atteindre cet objectif.

En conclusion, ce travail démontre que la réduction post-synthétique de polymères de coordination contenant des ligands organiques redox actifs est une voie prometteuse pour l'obtention d'une nouvelle génération d'aimants fonctionnant à une température proche ou au-delà de la température ambiante. Contrairement aux matériaux inorganiques, ceux-ci sont plus légers et plus modulables, ce qui permet davantage de possibilités en termes de mise en forme. Néanmoins certains points restent à améliorer telle que la reproductibilité des propriétés magnétiques de ces matériaux. Pour cela, la clé réside dans la compréhension des relations structure/propriété de ces composés, limitée par la nature amorphe de ceux-ci. Dans le but d'augmenter les possibilités d'obtenir un matériau réduit cristallin, un travail sur des matériaux 3D plus robustes doit être envisagé. Les premiers essais réalisés sur le TIFSIX-3-Cu ne semblent pas valider l'hypothèse d'une réduction réussie de la pyrazine, néanmoins de nombreuses autres possibilités existent pour tenter d'y parvenir.

De nombreuses perspectives découlent de ces trois années de thèse. Certaines d'entre elles vont être présentées dans la suite.

Utilisation de réducteurs moins puissants

Lors des premiers essais de réduction avec LiAc, les composés $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et $\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})\text{Cl}_2$ (M : Cu, Zn) avaient montré des résultats peu encourageants tels que la disparition des polymères de coordination au profit de particules métalliques. Il a été montré lors de cette thèse que l'utilisation de réducteurs trop puissants peut mener à la réduction non désiré du métal. Cependant, cela peut parfois être évité en utilisant un réducteur moins fort, comme l'a montré la réduction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ par LiAcy. Dans le cas du zinc cela est moins intéressant car le cation Zn^{2+} est diamagnétique mais la réduction des matériaux à base de nickel et de cuivre par un réducteur adapté pourrait permettre d'obtenir de nouveaux aimants à haute température critique. De nouveaux essais de réduction doivent donc être menés avec le réducteur LiAcy dans un premier temps. D'autres polymères de coordination magnétiques à haute température critique pourraient ainsi être synthétisés.

Synthèse de nouveaux analogues SIFSIXs

Trois nouveaux matériaux ont été synthétisés et reportés dans cette thèse, néanmoins cette réussite est accompagnée de certaines limites. En effet, l'activation de ces matériaux n'a pas été obtenue et le composé à base d'iridium, pour lequel un couplage magnétique était attendu entre les deux cations métallique Cu^{2+} et Ir^{4+} , est finalement paramagnétique.

Afin de lever ces limites, l'utilisation d'un autre métal 3d que le cuivre pourrait être envisagée. En effet, lorsque l'on s'intéresse à la série des SIFSIX-3-M reportés dans la littérature, on remarque que l'analogue au cuivre est à la fois celui présentant la plus petite section de pores, ainsi que la distance la plus longue entre deux plans successifs (Figure 1). Ainsi, un matériau au cuivre est certainement plus difficile à activer qu'un autre, à cause des pores très étroits, et la distance importante entre les cations métalliques le long de l'axe cristallographique c limite les interactions magnétiques entre le cation 3d et la brique $[\text{AF}_6]^{2-}$.

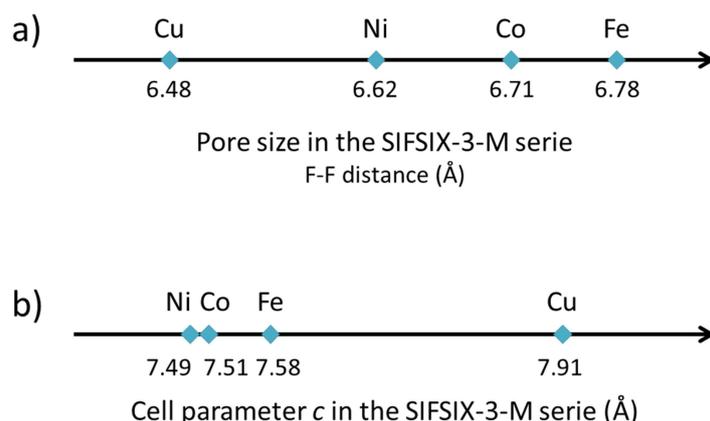


Figure 1 : a) Taille des pores dans la série SIFSIX-3-M exprimée par la distance F-F prise dans la diagonale de la section carrée des pores. b) Paramètre de maille c dans la série SIFSIX-3-M représentant la distance deux Cu^{2+} de deux plans Cu/pyrazine successifs.

Des essais de synthèse ont donc été réalisés pour tenter d'obtenir les matériaux TIFSIX-3-Ni et TIFSIX-3-Co. Pour cela le même protocole que celui utilisé pour synthétiser TIFSIX-3-Cu a été utilisé. Différents composés $2D M^{\text{II}}(\text{pyz})_2X_2$ (M : Ni, Co ; X : Br, ClO_4 , CH_3SO_3 , $\text{ReO}_4 \dots$) ont été utilisés comme précurseurs, cependant la courte liaison entre le métal et le ligand axial empêche parfois le départ de celui-ci et sa substitution par $(\text{TiF}_6)^{2-}$. Certains résultats encourageants ont néanmoins été obtenus, par exemple une diffusion liquide-liquide entre $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ et $(\text{PPh}_4)_2\text{TiF}_6$ a permis l'obtention d'un solide dont le spectre infrarouge est très proche de celui de TIFSIX-3-Cu (Figure 2).

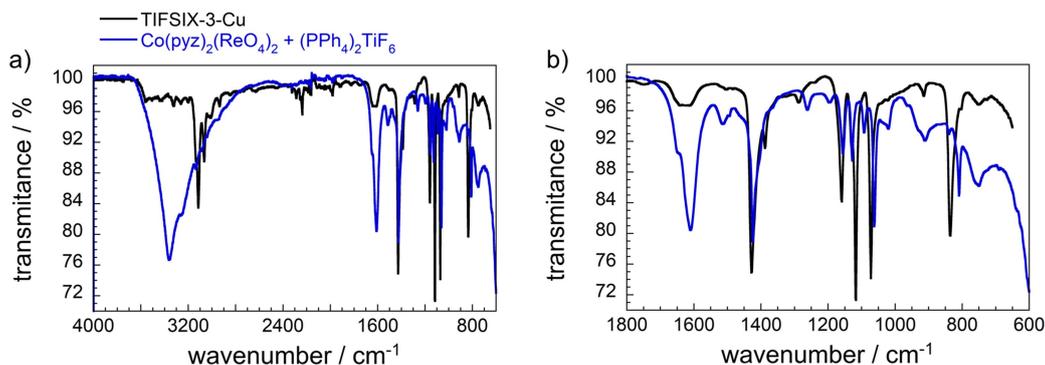


Figure 2 : Spectre infrarouge à température ambiante du produit obtenu par réaction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ et $(\text{PPh}_4)_2\text{TiF}_6$, comparé à celui de TIFSIX-3-Cu.

Cependant la cristallinité de ce composé est très mauvaise. Trois pics de diffraction ressortent du bruit de fond et semblent être à des positions similaires à celles de TIFSIX-3-Cu, mais la faible quantité de ces pics laisse une incertitude sur la nature du composé synthétisé (Figure 3).

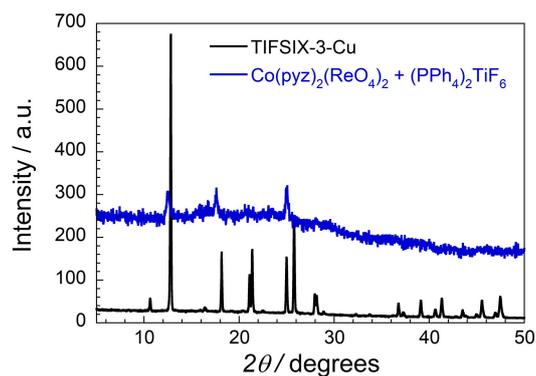


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu par réaction de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2(\text{ReO}_4)_2$ et $(\text{PPh}_4)_2\text{TiF}_6$, comparé à celui de TIFSIX-3-Cu.

Un autre axe pour la synthèse d'un nouvel analogue magnétiquement intéressant serait l'utilisation de l'unité $[\text{ReF}_6]^{2-}$.⁶ En effet, celle-ci possède un spin 3/2 qui permettrait en cas de couplage avec le cation 3d d'obtenir un matériau magnétiquement ordonné.

Réduction des TIFSIXs synthétisés

Lors de la réduction des polymères de coordination 2D, nous avons vu que les solides obtenus sont amorphes, qu'ils présentent parfois des problèmes de stabilité, et de reproductibilité. L'utilisation de structure 3D comme précurseur pour la réduction post-synthétique pourrait permettre de résoudre certains de ces problèmes. Comme évoqué à la fin du chapitre IV, une première réduction de TIFSIX-3-Cu a été réalisée par 2.1 équivalents de LiAc. Les propriétés magnétiques sont différentes de celles du matériau d'origine, montrant qu'une réaction a bien eu lieu, néanmoins celles-ci ne semblent pas indiquer la réduction du ligand pyrazine. De plus des traces de cuivre métallique semblent présentes dans le composé. D'autres réductions doivent être effectuées sur ce solide, ainsi que sur les deux autres analogues synthétisés, dans le but de trouver les bons paramètres (réducteur, stœchiométrie...) pour réduire le ligand pyrazine dans ces matériaux.

La réduction d'un analogue au cobalt pourrait également être très intéressante. En effet, le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ayant été largement étudié durant cette thèse, la réduction d'un composé 3D contenant les mêmes plans Co/pyrazine permettrait une observation directe de l'influence de la dimensionnalité du système sur les propriétés magnétiques des composés réduits obtenus. La synthèse d'un analogue TIFSIX-3-Co en utilisant le protocole développé pendant cette thèse n'ayant pour l'instant pas aboutie, la réduction pourrait se faire sur le SIFSIX-3-Co ou le TIFSIX-3-Co synthétisés selon les protocoles décrits dans la littérature.

Conclusion et Perspectives

Certaines de ces perspectives sont déjà en cours d'étude par d'autres membres de l'équipe qui vont continuer ces travaux. En particulier, Dandan Lou qui a commencé sa thèse en Septembre 2019, et Itziar Oyarzabal, post-doc dans l'équipe M₃ depuis Mars 2017, travaillent sur la poursuite des études de réduction, à la fois sur différents composés 2D ainsi que sur le TIFSIX-3-Cu synthétisé pendant cette thèse.

Références

- ¹ J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415
- ² X. Ma (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ³ P. Perlepe (thèse), Université de Bordeaux, **2019**
- ⁴ A. B. P. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1235
- ⁵ J. S. Haynes, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3740
- ⁶ K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Sørensen, A-L. Barra, T. Weyhermüller, S. Piligkos, C. Aa. Thuesen, M. G. Vinum, H. Mutka, H. Weihe, R. Clérac, J. Bendix, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 1351

Liste des abréviations

- °C : degré Celsius
- 0D : unité moléculaire isolée
- 1D : monodimensionnel
- 2D : bidimensionnel
- 3D : tridimensionnel
- Ac : acénaphène
- ac* : courant alternatif
- Acy : acénaphtylène
- ATG : analyse thermogravimétrique
- bdpt : 3-(5-bromo-2-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole
- BDTA-TCNQ : bis-1,2,5-thiadizolotétracyanoquinodiméthane
- BET : Brunauer, Emmett et Teller
- bipy : 4,4'-bipyridine
- bpbd : 2,3-bis(4'-pyridyl)-2,3-butanediol
- BS : bas spin
- Bu : buthyl
- C* : constante de Curie
- CoCp₂ : cobaltocène
- C_p* : capacité thermique
- CRPP : Centre de Recherche Paul Pascal
- dc* : courant direct
- DCNPFS : dicyanoperfluorostylbène
- DEF : N,N'-diéthylformamide
- dhbq : 2,5-diaminobenzoquinone
- DMA : Diméthylacétamide
- DMF : N,N'-diméthylformamide
- dpp : 1,3-di(4-pyridil)propane
- eq : équivalents
- ESH : Électrode Standard Hydrogène
- ESRF : European Synchrotron Radiation Facility
- Et : éthyl
- ETCEC : éthyl tricyanoéthylencarboxylate

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
Fc : ferrocène
 g : facteur de Landé
 H : champ magnétique
 H_{coer} : champ coercitif
HS : haut spin
ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif
IR : infrarouge
IRM : Imagerie par Résonance Magnétique
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
 J : constante de couplage magnétique
K : degré Kelvin
 k_B : constante de Boltzmann
 L : moment cinétique orbital
 M : aimantation
 Mm : masse molaire
 M_3 : Matériaux Moléculaires et Magnétisme
Me : méthyl
MeTCEC : méthyl tricyanoéthylencarboxylate
m-F-PhCO₂ : méta-fluorobenzoate
MOF : Metal Organic Framework
 M_{rem} : aimantation rémanente
 M_{sat} : aimantation à saturation
 N_A : constante d'Avogadro
Naph : naphthalène
NNdmenH : N,N-diméthyléthylènediamine
obbz : N,N'-bis(2-carboxyphényl)oxamido
Oe : oersted
o-F-PhCO₂ : ortho-fluorobenzoate
OTf : trifluorométhanesulfonate
pbaOH : 2-hydroxy-1,3-propylènebis(oxamato)
p-F-PhCO₂ : para-fluorobenzoate
Ph : phenyl

PTCE : phényltricynoéthylène
pydz : pyridazine
pym : pyrimidine
pyr : pyridine
pyz : Pyrazine
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
 S : spin
SCM : Single Chain Magnet
SMM : Single Molecule Magnet
solv : solvant
T : température
tacn : triazacyclononane
 T_B : température de blocage
 T_c : température critique
TCNB : tétracyanobenzène
TCNE : tétracyanoéthylène
TCNP : tétracyanopyrazine
TCNQ : tétracyanoquinodiméthane
tea : triéthanolamine
thb : 1,2,4,5-tétraoxidobenzène
THF : tétrahydrofurane
 T_N : température de Néel
tphz : tétrapyrindophénazine
tpy : terpyridine
tzc : tétrazolate-5-carboxylate
XANES : X-ray Absorption Spectroscopy Near Edge Structure
 z : nombre de voisins
 θ : température de Weiss
 λ : longueur d'onde
 λ_{di} : susceptibilité diamagnétique d'une liaison chimique
 μ_B : magnéton de Bohr
 ρ : masse volumique
 χ : susceptibilité magnétique
 χ' : composante *in-phase* de la susceptibilité magnétique

χ'' : composante *out-of-phase* de la susceptibilité magnétique

χ_{di} : susceptibilité diamagnétique d'un atome

χ_{dia} : susceptibilité diamagnétique

χ_{m} : susceptibilité massique

χ_{n} : susceptibilité molaire

χ_{para} : susceptibilité diamagnétique

χ_{v} : susceptibilité volumique

Titre : Polymères de coordination à base de pyrazine : Vers l'obtention de phases magnétiquement ordonnées à haute température.

Résumé : Cette thèse est consacrée à la synthèse de polymères de coordination bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) magnétiques à base du ligand organique pyrazine et de cations de métaux 3d. De tels matériaux sont généralement paramagnétiques, ou bien magnétiquement ordonnés à des températures très inférieures à celle de l'azote liquide. Dans cette thèse, les propriétés redox du ligand pyrazine ont été utilisées afin de permettre l'obtention d'ordre magnétique au-delà de cette température (77 K). Le chapitre I présente les notions de magnétisme utiles à la lecture de cette thèse. Une étude bibliographique est ensuite proposée décrivant les polymères de coordination magnétiques à haute température critique, l'obtention de radicaux par réduction post-synthétique, les propriétés des matériaux multifonctionnels magnétiques et poreux, et les polymères de coordination 3D à base de pyrazine connus sous le nom de SIFSIX-3-M. Les chapitres II et III sont consacrés à la réduction post-synthétique des composés 2D $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, qui a mené à la formation de pyrazine radicalaire, et à l'obtention de phases ferri-magnétiques à haute température. Le chapitre IV évoque la synthèse de nouveaux réseaux 3D, dont certains sont antiferromagnétiques à basse température. La stratégie de réduction post-synthétique a été testée sur l'un d'eux pour tenter d'augmenter la température critique à laquelle le composé est magnétiquement ordonné.

Mots clés : Polymère de coordination, magnétisme moléculaire, pyrazine, ordre magnétique à haute température, réduction post-synthétique

Title: Pyrazine based coordination polymers: Toward high temperature magnetically ordered materials.

Abstract: This thesis is devoted to the synthesis of two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) pyrazine-based magnetic coordination polymers with 3d metal cations. Such compounds are often paramagnetic or magnetically ordered at low temperature (below 77 K, the temperature of liquid nitrogen). In order to achieve magnetic ordering at high temperature (> 77 K), the redox-active bridging ligand pyrazine has been used. In the first chapter, fundamentals of magnetism useful for the reading of the thesis are introduced. After that, a bibliographic study about magnetic coordination polymers with high critical temperature, creation of organic radicals by post-synthetic reductions, properties of multifunctional porous magnetic materials, and 3D coordination polymers known as SIFSIXs is proposed. Chapters II and III are devoted to post-synthetic reduction of the 2D compounds $\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ and $\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$, leading to radical pyrazine and high temperature magnetic ordering. In chapter IV, three new 3D networks are described, among two showing antiferromagnetic phases at low temperature. Post-synthetic reduction has been tried on one of those to try to increase the critical temperature in which the compound is magnetically ordered.

Keywords: Coordination polymers, molecular magnetism, pyrazine, high temperature magnetic ordering, post-synthetic reduction

Centre de Recherche Paul Pascal, UMR 5031 CNRS-Université de Bordeaux, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR 5026 CNRS-Université de Bordeaux, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac