



**HAL**  
open science

# Modulation des propriétés électroniques et de l'anisotropie magnétique de complexes mono et polynucléaires : influence des ligands pontants et périphériques.

Guillaume Rogez

► **To cite this version:**

Guillaume Rogez. Modulation des propriétés électroniques et de l'anisotropie magnétique de complexes mono et polynucléaires : influence des ligands pontants et périphériques.. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT: . tel-00108419

**HAL Id: tel-00108419**

**<https://theses.hal.science/tel-00108419>**

Submitted on 20 Oct 2006

**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.



N° d'ordre :



Université Paris XI  
UFR scientifique d'Orsay

Thèse  
présentée  
pour obtenir

Le grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**  
de l'**UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

par

**Guillaume ROGEZ**

**Sujet : Modulation des propriétés électroniques et de  
l'anisotropie magnétique de complexes mono et polynucléaires :  
influence des ligands pontants et périphériques.**

Soutenue le 21 octobre 2002 devant la commission d'examen

Pr. Didier Astruc  
Dr. Marc Drillon  
Pr. Dante Gatteschi  
Pr. Jean-Jacques Girerd  
Pr. Miguel Julve  
Pr. Talal Mallah

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Président  
Examineur  
Directeur de thèse



*A la mémoire de mes grands-pères :*  
*Francis Rondou*  
*Gaston Rogez*



## Merci !

En premier lieu je tiens à remercier Jean-Jacques Girerd, Directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique pour m'y avoir accueilli. Merci d'avoir supporté la musique, parfois un peu forte... Merci également d'avoir été toujours disponible pour des discussions scientifiques chaleureuses ainsi que pour les divers conseils littéraires ou cinématographiques pour se remettre des fatigues de la science. Enfin merci d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Tous mes remerciements à mon formidable « chef », Talal Mallah : merci pour ces quatre années, pour les cafés du matin et le célèbre « J'ai réfléchi... ». Merci d'avoir dirigé ce travail avec une continuelle disponibilité, entre les conseils de paillasse et les discussions théoriques animées, je me suis régalaé : tout simplement merci ! Désolé de ne pas avoir tenu la distance au squash (par contre je te rappelle que nous avons une revanche à prendre au badminton!).

Je tiens enfin à remercier le Pr. Didier Astruc et le Dr. Marc Drillon d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Muchas gracias a Pr. Miguel Julve et grazie mille al Pr. Dante Gatteschi de faire partie de ce jury.

Je voudrais également remercier toutes les personnes extérieures au laboratoire qui ont participé aux travaux décrits dans cette thèse :

Les structures cristallographiques ont été résolues par le Dr. Simon Parsons de l'Université d'Edimbourg et par le Dr. Louis Ricard de l'Ecole Polytechnique, merci de vous être battus avec les macles et autres mosaïcités récalcitrantes. Merci également au Dr. Michèle Césario de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif sur Yvette et au Dr. Yves Dromzée du Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires de l'Université Paris VI pour leur aide.

Les spectres Mössbauer présentés aux chapitres II et III ont été réalisés au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de l'Université de Versailles Saint-Quentin par le Pr. François Varret, le Dr. Antoine Goujon, le Dr. Nieves Menéndez et le Dr. Sunita Salunkhe.

Les mesures à très basses températures ont été réalisées au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures à Grenoble par le Dr. Carley Paulsen et le Dr. Vincent Villar (malgré un étiquetage parfois...confus, désolé Vincent !).

La deuxième partie de cette thèse doit beaucoup au travail du Dr. Anne-Laure Barra du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble qui m'a permis de réaliser l'ensemble des spectres RPE présentés dans cette thèse. Merci également d'avoir répondu à mes mails angoissés à cause de quelques spectres rétifs et de m'avoir si souvent offert le café à Grenoble.

Merci au Dr. Louis Jansen de m'avoir aidé à consommer quelques dizaines de MégaWatts lors des mesures de torque et de m'avoir très gentiment expliqué les joies des manipes de nuits !

Pour finir, merci au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses pour avoir financé mes divers séjours à Grenoble. Merci également aux différentes personnes avec qui j'ai partagé les pauses cafés, je pense en particulier au Dr. Carole Toia et au Dr. Alia Hassan.

Je tiens enfin à remercier le Pr. Dante Gatteschi et son équipe pour m'avoir accueilli pendant quinze jours à Florence (on ne peut pas dire que ce fut pénible !). Merci en particulier au Dr. Andrea Caneschi pour l'organisation de tous les détails matériels et au Dr. Claudio Sangregorio pour une journée autour du VSM et pour essayer désespérément de réparer le torque. Le Dr. Lorenzo Sorace m'a considérablement et très amicalement aidé pendant cette période (et bien au delà) à me dépatouiller avec le programme de simulation et le programme AOM, je l'en remercie chaleureusement. Promis la prochaine fois, on parlera en italien !

Avant de passer à la suite, je tiens à remercier le Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche pour le financement de cette thèse et l'Union Européenne pour m'avoir permis de participer à de nombreux congrès, grâce au programme « Molecular Magnets » de la European Science Foundation et au réseau TMR « MolNanoMag ».

Une grande partie du travail présenté dans cette thèse a été réalisé grâce à l'aide des « petits stagiaires », merci à : Delphine Vierezet pour s'être joliment battue avec les couleurs des complexes de Nickel; James Vallance, qui, sans jamais se départir de son flegme « so british », a réussi à mettre au point au moins quinze méthodes différentes d'obtention des dimères de Nickel radical; Papa Sarr, le pro du polissage d'électrodes et du surf sur les vagues réversibles; les « Chevelux » Fabien Lachaud et Mathieu Lardeux pour la cuisson micro-onde du triaza, les  $\text{PF}_6$  qui n'en sont pas et six mois bien sympas; Benoît Fleury, pour « Les Nouvelles Aventures du  $\text{Mn}_{12}$  », tu nous le serviras bientôt sur un plateau ! et enfin Jean-Noël Rebillly, secrétaire général permanent du « Mouvement Résolument Anti Cyclam » pour sa contribution au traitement de certains spectres RPE particulièrement gratinés. A tous merci et bon vent !

Merci aux « anciens » pas si vieux que ça pour m'avoir mis sur les rails, et pour leur amitié : Arnaud « Marvellous » Marvilliers (j'espère ne pas avoir trop cabossé le « Faucon » !), Sandrine Poussereau, Jalila Simaan, Sophie « Sophia Benir » Benard, Alain « La Clotte » Pinchart (parce qu'il le vaut bien !), Xavier « Xo » Ottenwaelder, Sébastien « Bastoune » Floquet, Christian « Kiki FeelBlues » Philouze, Thibaud Coradin et Pierre Mialane (je termine ça et je m'occupe de la prochaine grav'party !).

Il en est trois qui méritent des remerciements « loa tout d'ssuite » parce que « les gens comme ça... ils sont comme ça » : la belle Marion, le grand « The », et Jean-No. Merci de votre amitié et de votre aide (!) pendant cette fin de rédaction (très fatigante !!!) : c'est quand vous voulez pour les galettes saucisses sauce bolognaise !

Dans le désordre le plus absolu, un grand merci à tous les membres du laboratoire : Guillaume B. (alias 'ptit Guillaume), Jean-Paul pour les ATG, les vidanges de pompes et les réparations diverses et variées, Joëlle pour les spectres RMN, Céline pour les commandes de produits et les remboursements divers, Martine pour sa gentillesse et sa disponibilité, Joan mon « Bernardo » préféré, Marie-France (aah, les brioches vendéennes...), Michel Gasgnier et son humour décapant (mais à très petites doses !), Marie-Laure, René, le camarade Yu (on retourne courir quand tu veux), Elodie pour son aide en électrochimie, Yves pour sa moustache et sa mauvaise foi si sympathique (et bien-sûr aussi pour son aide en magnétisme et ses conseils œnologiques) et les occupants de la pièce 015, Fred, Anne, Laure et Eric pour avoir supporté mes nombreuses intrusions, mais c'était parce que l'ambiance était sympathique !

Très grand merci à Geneviève pour son aide scientifique (les joies des hamiltoniens de spin !) ou non (et je te dois beaucoup...), et en plus il y a les petits plats...ou un petit Vouvray 95...Merci également à Doli-Maurice-Colocolo pour les nombreuses discussions et épanchements divers...

Spécial merci à Eric, qui est beaucoup plus que « Monsieur Squid » et « Mister PC » (mais merci pour ça aussi !), pour avoir pardonné mes transferts ratés, pour m'avoir laissé les clés du Squid et permis d'étaler ma pagaille (le mot est faible) dans ta pièce et surtout pour Hendaye et les chipirons, les commentaires de rugby, les envies rando et évasions diverses...et puis Danse Danse Danse, trois mots sans importance !

Merci à l'équipage du « Faucon » : Maria tout d'abord, pour avoir supporté mes accès de mauvaise humeur et puis pour son charmant petit accent (et je ne me moque pas !!!), le surfeur fou Nico « Shark » Louvain, et puis encore et toujours l'ami Jean-No, pour la musique, les aventures du cyclam, et un dimanche après-midi que je n'oublierai pas.

Merci aux équipages des autres vaisseaux : la grande équipe : Marion naturellement, le grand « The » évidemment (je pense que la réponse définitive est 42) et Agnès bien sûr. Merci également à Laurent, Christelle, Papa, Greg et je n'oublie pas non plus super Cynthia, j'espère que nos chemins se recroiseront.

*Merci à mes compagnons de thèse : Nat pour avoir supporté mon rock à sept temps et demi, SebB, merci de m'avoir laissé prendre la corde autour du bassin, et Véro, ma chère complice de bureau.*

*Merci enfin aux nombreuses personnes qui m'ont aidé pour l'enseignement : Talal, Jean-Jacques et Anne encore une fois, et aussi François Volatron, Odile Gallais, Haude Le Guyader, Colette Dumont et par dessus tout Betty et Josiane à qui j'en ai fait voir de toutes les couleurs.*

*Et, car il y a une vie en dehors du labo (si si !): un immense merci à l'équipe mobile de soutien chic choc et charme : Maud, Julie et Anne-Sophie, je vais tacher de bouger un peu plus à mon tour ! Un très grand merci également à Sweet Rachou, grande spécialiste des distorsions temporelles autour de cafés-relativistes, qui-bien-que-toujours-ultra-speed-a-toujours-été-là-et-merci-merci-merci. Merci enfin aux « Touristes d'Azaktoth », Isa, Pépé, Chepou, Gourou et les autres pour les bons moments passés sur les terrains divers...et à la sortie de ces mêmes terrains (aïe aïe aïe...).*

*Enfin je voudrais ici remercier ma famille ; mes parents pour leur soutien sans faille, parfois inquiet mais toujours compréhensif, tout au long de ces années, et ma 'tite sœur adorée, Mathilde (Bologne, ça va faire loin pour les pauses café, mais on s'arrangera !).*



## Résumé

Au cours de ce travail de thèse, nous avons montré le rôle du ligand organique pour moduler les propriétés électroniques de complexes de métaux de transition mono- et polynucléaires.

La première partie de ce travail étudie tout d'abord l'influence des effets électroniques (donneurs et accepteurs) des ligands chélatants sur les propriétés électrochimiques de complexes mononucléaires de Fe(III). Nous avons également montré qu'il est possible de moduler les propriétés optiques de complexes polynucléaires à valence mixte  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_x$  ( $x = 4$  et  $6$ ). Enfin, un modèle a été proposé pour expliquer l'origine de l'interaction ferromagnétique au sein d'un des premiers composés de la chimie de coordination, le bleu de Prusse dont les complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_x$  sont des modèles.

La deuxième partie concerne l'étude de l'anisotropie magnétique au sein de complexes mononucléaires de Ni(II). Ce travail montre qu'il est possible d'influencer l'amplitude et la nature (axiale, planaire ou rhombique) de l'anisotropie magnétique grâce au choix des ligands chélatants.

Enfin, une modulation de l'énergie des états de spin de systèmes binucléaires en jouant sur les ligands pontants et périphériques permet de mettre en évidence le croisement de deux niveaux  $M_S$  issus de deux états  $S$  différents sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Ainsi il est possible d'accéder aux propriétés d'anisotropie dans les états excités de complexes polynucléaires possédant un état fondamental de spin  $S = 0$ .

Mots-clefs : Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), radical imino-nitroxyde, molécule bleu de Prusse, anisotropie magnétique, interaction d'échange, bande d'intervallence, électrochimie, RPE à Haut champ et à Hautes Fréquences, magnétomètre à SQUID, magnétomètre à couple de force (Torque).

## Summary

The work described here shows the role played by the organic ligand in the modulation of the electronic properties of mono- and polynuclear transition metal complexes.

The first part reports first the study of the influence of the electronic effects (donor and acceptor) of the chelating ligand on the electrochemical behaviour of a family of Fe(III) mononuclear complexes. We also showed that it is possible to tune the optical properties of polynuclear mixed-valence complexes of the form  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_x$  ( $x = 4$  and  $6$ ). Finally, we proposed a model that explains the origin of the ferromagnetic interaction in Prussian blue, one of the first coordination compound, for which complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_x$  are models.

The second part deals with the study of magnetic anisotropy in Ni(II) mononuclear compounds. We show that it is possible to tune the amplitude and the nature of the magnetic anisotropy (axial, planar or rhombic) thanks to the judicious choice of the chelating ligands.

Finally, playing with the bridging and peripheral chelating ligands in binuclear Ni(II) complexes allows to tune the energy of the spin states of these complexes and then to show off a field induced spin crossover phenomenon. Hence, it is possible to determine the magnetic anisotropy of the excited spin states of polynuclear complexes possessing a ground state  $S = 0$ .

Key-words: Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), imino-nitroxide radical, Prussian blue-like molecule, magnetic anisotropy, exchange interaction, intervalence band, electrochemistry, High-Field High Frequency EPR, SQUID magnetometer, cantilever torque magnetometer.

# Sommaire

<b><u>Introduction générale :</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>1<sup>ère</sup> partie</u></b>	
<b><u>Chapitre I : Introduction : du bleu de Prusse aux molécules bleu de Prusse</u></b>	<b><u>3</u></b>
<b><u>I. Le bleu de Prusse : caractéristiques et propriétés :</u></b>	<b><u>3</u></b>
1. Préparation et structure :	3
2. Propriétés :	4
3. Travaux récents :	5
<b><u>II. Dérivés tridimensionnels :</u></b>	<b><u>5</u></b>
1. Des aimants à base moléculaire à haute température critique :	5
2. De nouvelles propriétés :	6
3. De nouveaux éléments :	7
<b><u>III. Introduction de ligands organiques, contrôle de la dimensionnalité, vers de nouvelles propriétés :</u></b>	<b><u>7</u></b>
1. Un « contrôle » de la dimensionnalité parfois tout relatif :	8
2. Ligands tétradentes :	10
3. Nouvelles « briques » :	11
<b><u>IV. Molécules polymétalliques à pont cyanure :</u></b>	<b><u>11</u></b>
Références du chapitre II	15
<b><u>Chapitre II : Synthèse et étude des complexes mononucléaires de Fe(III), complexes comme métaux</u></b>	<b><u>20</u></b>
<b><u>I. Synthèse des ligands :</u></b>	<b><u>20</u></b>
1. N,N'-bis-(2-méthylphénol)-N-(2-méthylpyridine)-1,2-diaminoéthane (bisphenpy) :	20
2. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-méthylamine (salmeten) :	21

3. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-amine (salten) :	22
4. N,N'-bis-(2-méthylpyridine)-N'salicylidene-1,2-diaminoéthane (bispyphen) :	22
<b><u>II. Synthèse des complexes mononucléaires :</u></b>	<b><u>23</u></b>
1. Méthode générale de synthèse :	23
2. [Fe(bisphenpy)Cl] :	24
3. [Fe(salmeten)Cl] :	25
4. [Fe(salten)Cl] :	27
5. [Fe(bispyphen)Cl][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] :	28
<b><u>III. Spectroscopie UV-Vis. :</u></b>	<b><u>32</u></b>
<b><u>IV. Propriétés magnétiques :</u></b>	<b><u>33</u></b>
1. [Fe(bisphenpy)Cl] :	33
2. [Fe(salmeten)Cl] :	33
3. [Fe(bispyphen)Cl][B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] :	34
<b><u>V. Etude en voltamétrie cyclique :</u></b>	<b><u>35</u></b>
1. Conditions générales de manipulation :	35
2. Avec le ligand bisphenpy :	35
a. Des équilibres en solution :	35
b. Ajout d'eau :	37
3. Avec le ligand salmeten :	38
a. Les équilibres en solution :	38
b. Ajout d'eau :	40
4. Avec le ligand salten :	41
5. Avec le ligand bispyphen :	42
6. Comparaison et rationalisation :	44
a. Comparaison	44
b. Rationalisation	46
<b><u>VI. Conclusions :</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b>Références du chapitre II</b>	<b>49</b>

<b><u>Chapitre III : Synthèse et étude de complexes polynucléaires modèles du bleu de Prusse</u></b>	<b><u>50</u></b>
<b><u>I. Synthèse des composés polynucléaires :</u></b>	<b><u>50</u></b>
<b>1. A partir du complexe [Fe(bisphenpy)Cl] :</b>	<b>50</b>
a. Synthèse d'un complexe pentanucléaire à cœur [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> :	50
<i>i. Synthèse :</i>	50
<i>ii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe [Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>] :</i>	51
b. Synthèse d'un complexe tétranucléaire à cœur [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> :	52
<b>2. A partir du complexe [Fe(salmeten)Cl] :</b>	<b>52</b>
a. Synthèse d'un complexe heptanucléaire à cœur [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> :	52
<i>i. Synthèse :</i>	52
<i>ii. Structure cristallographique du composé [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :</i>	53
<i>iii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :</i>	56
b. Synthèse d'un complexe tétranucléaire à cœur [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> :	58
c. Synthèse du complexe heptanucléaire [Fe(CN(Ga(salmeten))) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> :	58
<i>i. Synthèse :</i>	58
<i>ii. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre :</i>	59
<i>iii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe [Fe(CN(Ga(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :</i>	59
<b>3. A partir du complexe [Fe(bispyphen)Cl]<sup>+</sup> :</b>	<b>59</b>
<b><u>II. Propriétés optiques :</u></b>	<b><u>61</u></b>
<b>1. Complexe [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :</b>	<b>61</b>
<b>2. Complexe [Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>] :</b>	<b>64</b>
<b>3. Complexe [Fe(CN(Fe(bispyphen)))<sub>6</sub>][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>8</sub> :</b>	<b>65</b>
<b>4. Comparaison et conclusion :</b>	<b>65</b>
<b><u>III. Propriétés magnétiques :</u></b>	<b><u>68</u></b>
<b>1. Propriétés magnétiques des complexes Co<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup><sub>3</sub> :</b>	<b>68</b>
<b>2. Propriétés magnétiques des complexes Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>x</sub> :</b>	<b>70</b>
<b>3. Interactions intermoléculaires, propriétés magnétiques à très basses températures :</b>	<b>74</b>
<b>4. Proposition de mécanisme pour expliquer les propriétés magnétiques :</b>	<b>76</b>

**IV. Conclusion, perspectives :** **80**Références du chapitre III **82****2<sup>ème</sup> partie****Chapitre IV : Des molécules-aimants à l'anisotropie magnétique d'ion isolé** **84****I. L'archétype des molécules-aimants : le « Mn<sub>12</sub> » :** **87****1. Présentation de la molécule** **87**

a. Synthèse : 87

b. Structure : 88

c. De nombreux dérivés : 90

**2. Propriétés magnétiques :** **91**

a. Un état fondamental de spin élevé : 91

b. Une anisotropie magnétique très forte : 93

c. Un comportement superparamagnétique : 94

**II. D'autres molécules-aimants :** **95****1. Molécules-aimants à base de manganèse :** **96**a. Dérivés réduits du Mn<sub>12</sub> : 96

b. Introduction de cations paramagnétiques : 96

c. Utilisation de β-dicétone : complexes tétranucléaires Mn(III/IV) : 97

d. Utilisation de bis-alcoolate : un composé décanucléaire à valence mixte Mn(II/III) : 97

e. Utilisation d'alkoxy-pyridine : complexes à valence mixte Mn(II/III) : 98

**2. Molécules-aimants à base de vanadium :** **99****3. Molécules-aimants à base de fer :** **100**

a. Un complexe octanucléaire de Fe(III) : 100

b. Utilisation d'hydroxypyridonate et de carboxylate : un complexe décanucléaire de Fe(III) : 100

c. Utilisation de β-dicétone : un complexe tétranucléaire de Fe(III) : 101

d. Un complexe tétranucléaire de Fe(II) : 102

**4. Molécules-aimants à base de nickel :** **103****5. Synthèses par étapes : complexes hétérométalliques :** **104**

a. Présentation de la méthode étape par étape : 104

b. Quelques molécules obtenues :	105
c. Peu de molécules-aimants (pour l'instant !) :	107
<b><u>III. Interprétation « théorique » du comportement de molécule-aimant :</u></b>	<b><u>108</u></b>
<b>1. Relaxation lente de l'aimantation et barrière d'anisotropie :</b>	<b>108</b>
a. Relaxation lente de l'aimantation, caractérisation :	108
b. Interprétation théorique :	109
<b>2. Retournement de l'aimantation par effet tunnel :</b>	<b>111</b>
<b>3. Conclusion, paramètres fondamentaux :</b>	<b>113</b>
<b><u>IV. Comment obtenir un état fondamental de spin élevé et possédant une forte anisotropie magnétique ? :</u></b>	<b><u>115</u></b>
<b>1. Interaction magnétique :</b>	<b>115</b>
<b>2. « Contrôle » du spin de l'état fondamental :</b>	<b>116</b>
a. Modèle de O. Kahn :	117
b. Modèle de R. Hoffmann :	118
<b>3. « Contrôle » de l'anisotropie magnétique :</b>	<b>118</b>
a. Diminuer la symétrie de la molécule finale :	119
b. « Augmenter » la contribution de l'anisotropie d'ion isolé :	121
<b>Références du chapitre IV</b>	<b>122</b>
<b><u>Chapitre V : Origine de l'anisotropie magnétique, cas de complexes mononucléaires de Nickel (II)</u></b>	<b><u>127</u></b>
<b><u>I. Bases de la théorie du champ cristallin :</u></b>	<b><u>128</u></b>
1. Hamiltonien hydrogénoïde :	128
2. Première perturbation : la répulsion interélectronique :	129
3. Action d'un champ électrostatique créé par les ligands :	130
<b><u>II. Remarque : champ cristallin contre champ de ligand :</u></b>	<b><u>133</u></b>
<b><u>III. Couplage spin-orbite :</u></b>	<b><u>134</u></b>
1. Considérations générales :	134
2. Utilisation des propriétés de symétrie :	135
3. Application au cas du Ni(II) en symétrie octaédrique :	135
a. Couplage spin-orbite au premier ordre :	137

b. Couplage spin-orbite au deuxième ordre :	138
<b><u>IV. L'hamiltonien de spin :</u></b>	<b><u>140</u></b>
1. Perturbation au premier ordre de l'état fondamental :	141
2. Perturbation au second ordre de l'état fondamental par les états excités issus du même terme Russel-Saunders de l'ion libre :	142
3. Perturbation au second ordre de l'état fondamental par des états excités de multiplicité de spin différentes :	142
4. Conclusion, l'hamiltonien de spin :	143
<b><u>V. Distorsion de l'octaèdre plus couplage spin-orbite : examen de quelques cas conduisant à une levée de dégénérescence en champ nul :</u></b>	<b><u>145</u></b>
1. Détermination des fonctions de base associées aux termes $^3A_{2g}$ , $^3T_{2g}$ et $^1T_{2g}$ en symétrie octaédrique :	146
2. Symétrie axiale, cas d'une distorsion tétragonale :	147
3. Symétrie axiale, cas d'une distorsion trigonale :	152
4. Introduction de la rhombicité, cas d'une distorsion selon une symétrie $C_{2v}$ :	158
5. Distorsion selon une symétrie $C_{2v}$ , cas d'un axe $C_2''$ :	161
<b><u>VI. Utilisation du Modèle du Recouvrement Angulaire :</u></b>	<b><u>166</u></b>
1. Présentation du Modèle du Recouvrement Angulaire (Angular Overlap Model) :	166
2. Calcul des paramètres de l'Hamiltonien de spin à l'aide d'un programme fondé sur le Modèle du Recouvrement Angulaire :	169
Références du chapitre V	171
<b><u>Chapitre VI : Etude expérimentale de l'anisotropie de complexes mononucléaires de Ni(II)</u></b>	<b><u>173</u></b>
<b><u>I. Outils pour l'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique :</u></b>	<b><u>173</u></b>
1. Mesures d'aimantation	173
a. Quelques rappels sur l'aimantation :	173
b. Considérations expérimentales :	174
c. Calcul de l'aimantation et simulation des données expérimentales :	175
d. Symétrie axiale, influence du signe de $D$ :	175

e. Rhombicité, influence du rapport $E/ D $ :	178
<b>2. R.P.E. à Haut Champ et à Hautes Fréquences :</b>	<b>179</b>
a. Avantages de la RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :	180
b. Conditions expérimentales :	180
c. Programme de simulation :	182
d. Le cas d'un triplet de spin :	182
e. Détermination du signe de $D$ :	185
f. Evolution du spectre en fonction du rapport $E/ D $ :	188
<b><u>II. Résultats expérimentaux pour des distorsions « simples » :</u></b>	<b><u>189</u></b>
<b>1. Compression tétragonale :</b>	<b>189</b>
a. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ :	189
b. Structure cristallographique :	190
c. Mesures d'aimantation :	192
d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :	193
e. Utilisation du programme de calcul « AOM » :	198
f. Conclusion :	198
<b>2. Elongation tétragonale :</b>	<b>199</b>
a. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ :	199
b. Structure cristallographique :	200
c. Mesures d'aimantation :	202
d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :	203
e. Utilisation du programme de calcul « AOM » :	205
f. Conclusion :	207
<b>3. Elongation trigonale :</b>	<b>208</b>
a. Synthèse du ligand 1,4,7-triazacyclononane (tacn) :	208
b. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ :	209
c. Structure cristallographique :	209
d. Mesures d'aimantation :	211
e. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :	213
f. Utilisation du programme de calcul « AOM » :	214
g. Conclusion :	215
<b><u>III. Cas de distorsions « plus complexes » :</u></b>	<b><u>215</u></b>
<b>1. Avec le ligand N-méthyl N,N-bis{3-[(2-pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipa) :</b>	<b>216</b>
a. Synthèse du ligand :	216
b. Complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :	216

i. Synthèse du complexe $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ :	216
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ :	217
iii. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ :	218
iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ :	219
c. Complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	220
i. Synthèse du complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	220
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	221
iii. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	222
iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	223
d. Conclusions, utilisation du programme « AOM » :	225
i. Pour le complexe $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ :	226
ii. Pour le complexe $[Ni(pydipa)(NCS)][PF_6]$ :	226
iii. Perspectives :	227
<b>2. Avec le ligand N,N-bis{3-[(2-pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipacH) :</b>	<b>228</b>
a. Synthèse du ligand :	228
b. Complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	228
i. Synthèse du complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	228
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	229
iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	230
iv. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	231
v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(pydipacH)(NO_3)][NO_3]$ :	231
vi. Conclusion :	233
c. Complexe $[Ni(pydipacH)(NCS)][PF_6]$ :	234
i. Synthèse du complexe $[Ni(pydipacH)(NCS)][PF_6]$ :	234
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(pydipacH)(NCS)][PF_6]$ :	234

iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe $[Ni(py\text{dipac}H)(NCS)][PF_6]$ :	235
iv. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(py\text{dipac}H)(NCS)][PF_6]$ :	236
v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(py\text{dipac}H)(NCS)][PF_6]$ :	237
v. Conclusion :	239
d. Conclusion sur le ligand pydipacH :	239
<b>3. Avec le ligand N-méthyl N,N-bis{3-[(2-imidazolyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (imdipa) :</b>	<b>240</b>
a. Synthèse du ligand :	240
b. Complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	240
i. Synthèse du complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	240
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	241
iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	243
iv. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	243
v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ :	244
vi. Conclusion :	245
c. Complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	246
i. Synthèse du complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	246
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	246
iii. Mesures d'aimantation pour le complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	248
iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	249
v. Utilisation du programme de calcul « AOM » pour le complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][PF_6]$ :	250
d. Complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][NCS]$ :	251
i. Synthèse du complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][NCS]$ :	251
ii. Structure cristallographique du complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][NCS]$ :	252
iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe $[Ni(imdipa)(NCS)][NCS]$ :	253

iv. Mesures d'aimantation pour le complexe [ <i>Ni(imdipa)(NCS)</i> ][ <i>NCS</i> ] :	254
v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe [ <i>Ni(imdipa)(NCS)</i> ][ <i>NCS</i> ] :	255
vi. Retour sur l'utilisation du programme « AOM » pour le complexe [ <i>Ni(imdipa)(NCS)</i> ][ <i>NCS</i> ] :	256
e. Conclusion sur le ligand Imdipa :	257
<b>4. Conclusion générale et perspectives :</b>	<b>258</b>
<b><u>IV. Vers des complexes très anisotropes avec <math>D &lt; 0</math> :</u></b>	<b><u>260</u></b>
<b>1. Complexe [<i>Ni(HIM2-py)</i><sub>2</sub>(<i>NO</i><sub>3</sub>)] [<i>NO</i><sub>3</sub>] (<i>HIM2-py</i> = 2-(2-pyridyl)-     4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-hydroxy) :</b>	<b>260</b>
a. Synthèse du ligand :	260
b. Synthèse du complexe [ <i>Ni(HIM2-py)</i> <sub>2</sub> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> )] [ <i>NO</i> <sub>3</sub> ] :	261
c. Structure cristallographique du complexe [ <i>Ni(HIM2-py)</i> <sub>2</sub> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> )] [ <i>NO</i> <sub>3</sub> ] :	261
d. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe [ <i>Ni(HIM2-py)</i> <sub>2</sub> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> )] [ <i>NO</i> <sub>3</sub> ] :	263
e. Mesures d'aimantation pour le complexe [ <i>Ni(HIM2-py)</i> <sub>2</sub> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> )] [ <i>NO</i> <sub>3</sub> ] :	263
f. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe [ <i>Ni(HIM2-py)</i> <sub>2</sub> ( <i>NO</i> <sub>3</sub> )] [ <i>NO</i> <sub>3</sub> ] :	264
g. Conclusion et perspectives :	267
<b>2. Complexe [<i>Ni(bipy)</i><sub>2</sub>(<i>ox</i>)] :</b>	<b>269</b>
a. Synthèse et structure cristallographique du complexe [ <i>Ni(bipy)</i> <sub>2</sub> ( <i>ox</i> )] :	269
b. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe [ <i>Ni(bipy)</i> <sub>2</sub> ( <i>ox</i> )] :	270
c. Mesures d'aimantation pour le complexe [ <i>Ni(bipy)</i> <sub>2</sub> ( <i>ox</i> )] :	271
d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe [ <i>Ni(bipy)</i> <sub>2</sub> ( <i>ox</i> )] :	272
e. Conclusion :	273
<b>Références du chapitre VI</b>	<b>275</b>

## 3<sup>ème</sup> partie

### Chapitre VII : Synthèses et études de complexes polynucléaires incorporant un ligand radical 278

#### I. Complexes $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{\text{q}\pm}$ : 280

1. Synthèse du ligand IM2-py (IM2-py = 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-H-imidazolyl-1-oxy) : 280
2. Complexes mononucléaires de Ni(II), synthèses et structures : 281
3. Propriétés magnétiques : 282

#### II. Tentatives de synthèses de complexes polynucléaires hétérométalliques : 285

1. Objectifs : 285
2. Mais hélas... : 287
  - a. Essais avec le complexe  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  : 287
  - b. Essais avec le complexe  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  : 287
3. Perspectives : 288

#### III. Complexes binucléaires de Ni(II) : 290

1. Complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$  : 290
  - a. Synthèse et structure cristallographique : 290
  - b. Propriétés magnétiques : 292
2. Complexe  $[\text{Cu}(\text{HIM2-py})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{HIM2-py})]^{2+}$  : 293
3. Complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  : 294
  - a. Synthèse et structure cristallographique : 294
  - b. Propriétés magnétiques : 296
  - c. Mesures de couple de force à très haut champ et à très basses températures : 301
    - i. Principe général des mesures : 301
    - ii. Cas d'une « transition de spin » induite par le champ : 304
    - iii. Conditions expérimentales : 305
    - iv. Résultats : 308
4. Complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  : 310

a. Synthèse et structure cristallographique :	310
b. Propriétés magnétiques :	312
<b><u>III. Conclusions et perspectives :</u></b>	<b><u>317</u></b>
Références du chapitre VII	318
<b><u>Conclusion générale :</u></b>	<b><u>320</u></b>
<b><u>Annexes</u></b>	
<b><u>Annexe 1 : Partie expérimentale</u></b>	<b><u>322</u></b>
<b><u>Annexe 2 : Données cristallographiques</u></b>	<b><u>343</u></b>
<b><u>Annexe 3 : Quelques relations utiles...</u></b>	<b><u>402</u></b>
<b><u>Annexe 4 : Configurations à considérer pour l'étude du système modèle Fe(III)(HS)-Fe(II)(BS)-Fe(III)(HS)</u></b>	<b><u>405</u></b>
<b><u>Annexe 5 : « Diagrammes Indépendants de la Fréquence » pour un triplet de spin</u></b>	<b><u>406</u></b>
<b><u>Annexe 6 : Publications</u></b>	<b><u>409</u></b>

*Introduction  
générale*



# Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la problématique générale de l'exploration des possibilités de contrôle par le chimiste de synthèse des propriétés optiques et magnétiques de complexes polynucléaires.

Parmi les propriétés dont la maîtrise est intéressante, on trouve les propriétés électroniques de complexes à valence mixte, qui peuvent par exemple servir à l'étude des réactions de transfert d'électron<sup>1</sup> ou jouer un rôle majeur en électronique moléculaire.<sup>2</sup> Le plus vieux composé à valence mixte, et peut-être le plus connu, est sans aucun doute le bleu de Prusse ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ). Nous rappellerons dans le chapitre I la structure et les propriétés de ce composé et de ses très nombreux « analogues » de dimensions et propriétés variées qui ont été préparés.

En 1980, N. Lewis écrivait « The problem with complexes (*sic*) like Prussian blue is that discrete molecular units cannot be isolated. (...) [That] limits the amount of useful chemical information which may be obtained for such a system. »<sup>3</sup> Nous avons alors suivi une stratégie de synthèse étape par étape connue, pour préparer une famille de complexes polynucléaires qui, tant par leur structure que par leurs propriétés électroniques, peuvent être considérés comme des modèles du bleu de Prusse. L'intérêt est qu'il est ici possible de moduler les propriétés électroniques de ces molécules *via* le ligand organique mis en jeu. Nous montrerons ainsi dans le chapitre II comment, en suivant des principes simples, on peut contrôler (et prévoir) le potentiel de réduction de complexes mononucléaires de Fe(III). Nous décrirons ensuite au chapitre III l'utilisation de ces complexes pour la préparation de complexes polynucléaires à valence mixte modèles du bleu de Prusse pour lesquels les propriétés optiques sont donc modulées *via* le ligand organique.

Depuis la découverte en 1993 des propriétés magnétiques très particulières d'un composé de formule  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (appelé couramment «  $\text{Mn}_{12}$  »)<sup>4</sup> de nombreuses recherches sur les composés polynucléaires se sont orientées vers la modulation des propriétés magnétiques, afin notamment d'obtenir d'autres molécules possédant le même comportement de « molécule-aimant » que le  $\text{Mn}_{12}$ .

Nous présenterons plus en détail ces « molécules-aimants » et leurs propriétés dans le chapitre IV. Deux paramètres principaux régissent ce comportement magnétique : le spin de l'état fondamental et son anisotropie magnétique.

Si la conception de systèmes moléculaires possédant un état fondamental de spin donné (et de spin élevé en particulier) est maintenant bien maîtrisée et comprise à l'aide de modèles relativement simples, il n'en est pas de même de celle de complexes polynucléaires

d'anisotropie magnétique contrôlée. L'un des points nécessaires au contrôle de cette anisotropie dans des complexes polynucléaires est la maîtrise de celle-ci dans les divers constituants c'est-à-dire des composés mononucléaires. L'étude de la levée de dégénérescence en champ nul de systèmes mononucléaires nécessite tout d'abord de comprendre son origine fondamentale, que nous exposerons dans le chapitre V. Le chapitre VI présente les études réalisées sur différents complexes mononucléaires de Ni(II). Nous soulignerons en particulier l'influence du ligand organique : le ligand régit la structure du complexe et par là sa distorsion, qui, associée au couplage spin-orbite au deuxième ordre entre l'état fondamental et les états excités, est responsable de la levée de dégénérescence en champ nul du complexe. Nous chercherons à montrer à travers ces exemples que le chimiste peut parvenir à prévoir l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires (pour peu du moins qu'il dispose de suffisamment d'exemples) et qu'il est possible de moduler cette anisotropie grâce au ligand organique, voire de contrôler les synthèses en vue d'obtenir un complexe possédant des paramètres de levée de dégénérescence en champ nul donnés.

Enfin, puisque l'anisotropie n'est pas tout et que pour présenter un comportement de molécule-aimant il faut que la molécule synthétisée possède un état fondamental de spin élevé, nous avons cherché à utiliser un ligand radical. La troisième partie (chapitre VII) présente les différents essais que nous avons réalisés en ce sens. Nous étudierons cette fois plus précisément l'influence du ligand pontant, ou comment nous pouvons contrôler les écarts énergétiques entre les différents états de spin d'un système polynucléaire.

---

<sup>1</sup> A. H. Taube, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 329 ; b. D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, VCH Publishers, **1995**

<sup>2</sup> M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 34, 121

<sup>3</sup> N. A. Lewis, *J. Chem. Ed.*, **1980**, 57, 478

<sup>4</sup> R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141

# *1<sup>ère</sup> partie*



*Chapitre I :*  
*Introduction :*  
*du bleu de Prusse aux*  
*molécules bleu de Prusse*



# **Chapitre I : Introduction : du bleu de Prusse aux molécules bleu de Prusse**

En 1704, Diesbach, un teinturier berlinois travaillant sur des pigments ferreux obtenus à partir de sang de bœuf, prépara par hasard un pigment bleu qui allait devenir le premier pigment artificiel « moderne » sous le nom initial de bleu de fer. Après sa découverte, Diesbach en développa la synthèse « industrielle » avec l'aide de son élève, le français de Pierre.<sup>1</sup> Dans le même temps, les premières publications scientifiques à son sujet apparurent.<sup>2</sup> Ce pigment bleu devint rapidement célèbre au point de supplanter l'indigo (naturel à l'époque, et donc très cher) jusqu'aux travaux de Baeyer à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Les artistes notamment utilisèrent très tôt ce nouveau pigment (et continuent d'ailleurs à le faire).<sup>3</sup> Il acquit par ailleurs de nombreux noms selon les lieux et les méthodes de production : bleu de Hambourg, bleu de Paris, bleu de bronze, bleu céleste, cyanine, bleu de Haarlem, bleu oriental ou bleu de potasse. Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, son utilisation comme principal colorant des uniformes de l'armée prussienne lui amena son nom définitif de bleu de Prusse.

Considéré comme le plus ancien composé de la chimie de coordination, le bleu de Prusse a mobilisé de nombreux scientifiques cherchant à comprendre sa composition, sa structure, sa couleur ou encore ses propriétés magnétiques.

Nous rappelons dans cette brève introduction les principales caractéristiques et propriétés du bleu de Prusse. Puis nous exposerons quelques unes des avancées majeures de différents groupes dans la synthèse et l'étude de dérivés (plus ou moins lointains) du bleu de Prusse, depuis des composés tridimensionnels jusqu'aux molécules.

## **I. Le bleu de Prusse : caractéristiques et propriétés :**

### **1. Préparation et structure :**

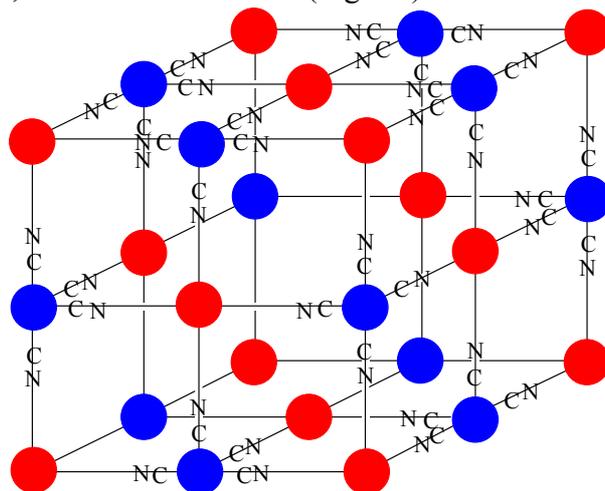
Le bleu de Prusse est synthétisé très facilement en mélangeant dans l'eau du chlorure de Fe(III) avec de l'hexacyanoferrate (II) de potassium. La composition exacte du précipité bleu qui se forme immédiatement est restée longtemps imprécise : on sait maintenant qu'elle correspond à une formulation  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup> Cette formulation est également appelée « forme insoluble », par opposition à une « forme soluble » qui correspondrait à  $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$  et qui n'est en fait que la même forme avec des impuretés de potassium qui peut être obtenue selon les conditions de préparation.\*

---

\* Cette distinction soluble/insoluble ne fait pas référence à une véritable notion de solubilité mais à la plus ou moins grande facilité qu'il y a à former une suspension du composé.

Dans les années 1960, des études de spectroscopie Mössbauer ont montré que le bleu de Prusse est formé de ferrocyanure et de Fe(III), c'est-à-dire que le carbone du ligand cyanure est lié au Fe(II) tandis que l'azote est lié au Fe(III).<sup>5</sup> Différentes mesures physiques ont également permis de montrer que le bleu de Turnbull (formé à partir de ferricyanure de potassium et d'un sel de Fe(II)) que l'on croyait être un produit différent était en fait identique au bleu de Prusse.<sup>6, 5b, 7, 8</sup>

A cause de la difficulté à obtenir des cristaux, la structure du bleu de Prusse n'a été résolue que tardivement, dans les années 1970 (Fig. I.1).<sup>4, 9</sup>



**Figure I.1 :** Vue de la maille élémentaire du bleu de Prusse. Les molécules d'eau et certains ligands cyanure ont été omis. Les cercles rouges représentent les ions Fe(III) tandis que les bleus représentent les ions Fe(II).

Selon les conditions de cristallisation, les positions vacantes du sous réseau des ions Fe(II) (à cause du rapport Fe(III)/Fe(II) = 4/3) sont plus ou moins ordonnées, conduisant à une structure cubique à faces centrées ou cubique simple. L'examen des longueurs de liaison confirme que l'atome de carbone des ligands cyanure est lié au Fe(II) tandis que l'atome d'azote est lié au Fe(III). La distance Fe(III)-Fe(III) en *trans* d'un ion ferrocyanure est de 1,02 nm.

D'autres études, par diffraction de neutrons, ont permis d'affiner encore cette détermination structurale en précisant la position des molécules d'eau.<sup>10</sup>

## **2. Propriétés :**

La propriété la plus marquante du bleu de Prusse est sa couleur. Cette couleur est due à une bande d'intervalle Fe(II)→Fe(III) située à une énergie de 14100 cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon = 9800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>11</sup> La présence de cette bande d'intervalle prouve la délocalisation électronique partielle dans ce composé à valence mixte. Les sites Fe(II) et Fe(III) étant

distinguable par diffraction des rayons X ou par spectroscopie Mössbauer, le bleu de Prusse est un composé à valence mixte de classe II selon la classification de M. B. Robin et P. Day.<sup>12</sup>

Une autre propriété, moins connue, du bleu de Prusse est qu'il présente un ordre ferromagnétique en dessous d'une température de Curie  $T_C = 5,6 \text{ K}$ .<sup>7, 10a</sup> B. Mayoh et P. Day ont proposé un modèle qui explique cette interaction ferromagnétique entre les ions Fe(III) (HS) à travers un ion Fe(II) (BS) diamagnétique comme une conséquence directe de la délocalisation partielle des électrons des ions Fe(II) vers les ions Fe(III).<sup>13, 14</sup> Nous reviendrons plus en détail sur ces propriétés et sur ce modèle à la fin du chapitre III.

### **3. Travaux récents :**

Bien que synthétisé pour la première fois il y a trois siècles, le bleu de Prusse continue à être le sujet de nombreuses recherches concernant principalement de nouvelles méthodes de synthèse ou sa mise en forme. Par exemple, il est possible de déposer électrochimiquement le bleu de Prusse sur une électrode, et de former ainsi des films.<sup>15</sup> Ces études sur le bleu de Prusse permettent de mettre au point sur un composé connu des techniques qui pourront être utilisées par la suite sur des matériaux analogues : par exemple la synthèse couche-à-couche sur surface<sup>16</sup> ou encore la synthèse de nanoparticules en micelles inverses.<sup>17</sup>

## **II. Dérivés tridimensionnels :**

L'application des outils et méthodes de la chimie moléculaire à la synthèse de nouveaux matériaux a conduit de nombreux groupes à synthétiser des dérivés tridimensionnels du bleu de Prusse aux propriétés variées. Nous nous contenterons ici de donner un aperçu rapide des recherches et résultats dans ce domaine, qui ont fait l'objet de très nombreuses publications au cours des années 1990, de plusieurs thèses<sup>18</sup> et de revues récentes.<sup>19</sup>

### **1. Des aimants à base moléculaire à haute température critique :**

L'application de la théorie du champ moléculaire établie par L. Néel<sup>20</sup> et des modèles orbitaux permettant de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre deux centres métalliques (que nous présenterons plus en détail au chapitre IV)<sup>21</sup> a conduit les groupes de M. Verdaguer *et coll.* et de G. S. Girolami *et coll.* à synthétiser de manière *rationnelle* des aimants à base moléculaire analogues de bleu de Prusse à très haute température critique.<sup>22</sup> Ces analogues de bleu de Prusse sont obtenus par réaction entre un hexacyanométallate ( $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$  ou  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  pour les composés à plus haute température critique) et un ion

métallique (Ni(II), Cr(II), V(II), V(IV)...) et possèdent des températures critiques allant jusqu'à 365 K.<sup>23</sup>

Des applications de ces aimants moléculaires analogues de bleu de Prusse à haute température critique comme interrupteurs magnétiques, sondes de température ou plus simplement comme dispositifs pédagogiques démonstratifs sont actuellement en cours de développement.<sup>19a, 24</sup>

## **2. De nouvelles propriétés :**

Certaines recherches se sont orientées vers l'étude des possibilités de contrôle des propriétés magnétiques de ces analogues de bleu de Prusse par un stimulus extérieur.

K. Hashimoto *et coll.* ont synthétisé par voie électrochimique un analogue de bleu de Prusse à valence mixte Cr(II)-Cr(III) déjà obtenu par voie classique,<sup>23b</sup> et montré qu'il était ainsi possible, d'une part de contrôler la synthèse donc le rapport Cr(II)/Cr(III) par voie électrochimique et donc de contrôler la température critique du composé obtenu, et d'autre part qu'il était possible de modifier de manière réversible la température critique des composés obtenus par oxydo-réduction.<sup>25</sup>

Une autre avancée marquante a été réalisée lors de la découverte du phénomène de magnétisme photo-induit dans un analogue Co-Fe de formule  $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 6,9 H_2O$ .<sup>26</sup> Ce composé présente un ordre ferrimagnétique en dessous d'une température critique de 16 K. Après irradiation du composé par une lumière rouge ( $\lambda = 660$  nm) à 5 K, la température critique est de 19 K et l'aimantation dans la phase ferrimagnétique a augmenté considérablement. Les propriétés initiales sont entièrement rétablies par chauffage à 150 K (ou partiellement par irradiation dans le bleu à 450 nm). Ce phénomène de photomagnétisme est dû à l'existence d'un certain nombre de paires diamagnétiques  $Co^{III}(BS)-NC-Fe^{II}(BS)$  créées au cours de la synthèse. Sous l'action du rayonnement lumineux à 660 nm, ces paires diamagnétiques sont transformées en paires magnétiques  $Co^{II}(HS)-NC-Fe^{III}(BS)$ , ce qui conduit à une augmentation de l'aimantation et de la température critique. Le nombre de paires diamagnétiques et la flexibilité du réseau inorganique régissent l'efficacité du phénomène. Ces paramètres peuvent être contrôlés lors de la synthèse par l'insertion de cations alcalins ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ) et l'ajustement du nombre de lacunes en ferricyanure, conduisant ainsi à des composés qui présentent un effet encore plus spectaculaire, avec le passage d'un état quasi diamagnétique ou faiblement paramagnétique à un état ferrimagnétique sous irradiation lumineuse.<sup>27, 28</sup>

Ces matériaux ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'enregistrement photomagnétique sur des mémoires réinscriptibles (à basse température).

### **3. De nouveaux éléments :**

Afin d'obtenir de nouvelles structures, et par là de nouvelles propriétés, différents groupes ont choisi d'abandonner les précurseurs hexacyanométallates au profit de précurseurs formés à partir d'éléments 4d ou 5d heptacyano ou octacyanométallates.

Ainsi, en utilisant le précurseur  $\text{Na}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  et du perchlorate de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , K. Hashimoto *et coll.* ont pu obtenir un composé tridimensionnel, de structure complexe, qui présente un ordre ferrimagnétique en dessous d'une température critique  $T_C = 54 \text{ K}$ .<sup>29</sup> En partant d'octacyano-niobate (IV),  $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ , S. Descurtins *et coll.* ont réussi à isoler une famille de composés tridimensionnels isostructuraux avec des ions  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  et  $\text{Co}(\text{II})$  présentant des températures critiques élevées (50 K, 41 K et 13 K respectivement).<sup>30</sup> Bien que complexe, l'étude des relations entre structure et propriétés peut être riche d'enseignements.

L'aspect peut-être le plus prometteur dans ces recherches est l'utilisation d'heptacyanométallates afin de diminuer la symétrie des structures obtenues et donc d'augmenter l'anisotropie magnétique et la température critique de ces aimants moléculaires dérivés (de plus en plus lointains) du bleu de Prusse. O. Kahn *et coll.* ont ainsi pu obtenir deux composés en utilisant le précurseur  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$  et un sel de  $\text{Mn}(\text{II})$  : selon la quantité d'ion potassium, ils ont obtenu un composé tridimensionnel de formule  $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (obtenu sous deux phases cristallographiques) qui s'ordonne de manière ferromagnétique sous une température de Curie  $T_C = 51 \text{ K}$ ,<sup>31</sup> et un composé bidimensionnel de formule  $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui s'ordonne de manière ferromagnétique sous une température de Curie  $T_C = 39 \text{ K}$ .<sup>31a, 32</sup> Ces composés présentent effectivement une anisotropie magnétique importante, conséquence de leur structure non cubique.

### **III. Introduction de ligands organiques, contrôle de la dimensionnalité, vers de nouvelles propriétés :**

Bien que le dernier exemple montre qu'il est parfois possible de contrôler la dimensionnalité d'un composé par l'ajustement des conditions expérimentales, en général le moyen le plus courant (et le plus pratique) pour ce faire est d'utiliser un ou plusieurs ligands organiques. Ce sujet a fait l'objet de la thèse d'Arnaud Marvilliers<sup>33, 34</sup> et d'une revue récente qui détaille l'ensemble des structures accessibles,<sup>35</sup> aussi nous nous contenterons ici de nous faire l'écho de quelques aspects marquants. De très nombreuses structures différentes sont décrites dans la littérature. Quelques grandes lignes directrices peuvent être dégagées :

(i) lorsque le composé qui se forme est neutre, la stœchiométrie est déterminée par l'électroneutralité (le raisonnement est évidemment plus complexe lorsque les structures obtenues sont chargées),

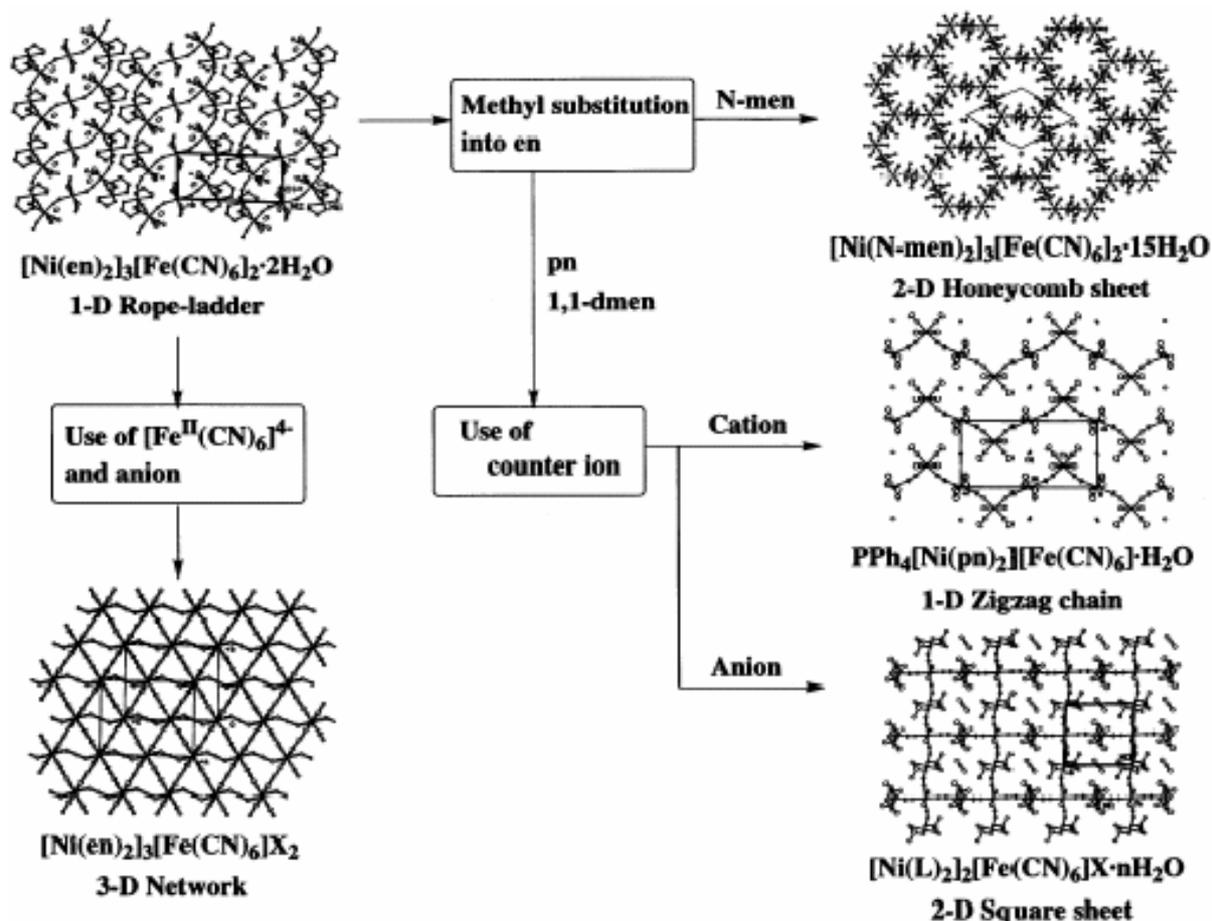
(ii) en règle générale, les atomes d'azote des ligands cyanure vont compléter entièrement la sphère de coordination du complexe associé à l'hexacyanométallate. Ainsi, si on utilise par exemple un ligand macrocyclique, la connectivité et la géométrie de ce complexe sont parfaitement déterminées (là encore, les choses sont plus complexes si on utilise d'autres ligands, de type éthylènediamine, qui ne permettent pas *a priori* de connaître la position relative des sites de coordination libres),

(iii) enfin, la coordination autour de l'hexacyanométallate est en général déterminée par l'encombrement stérique.

## **1. Un « contrôle » de la dimensionnalité parfois tout relatif :**

L'idée d'utiliser un ligand organique lors de la synthèse de systèmes polymétalliques étendus à pont cyanure remonte à 1980 lorsque G. O. Morpugo *et coll.* ont décrit la préparation d'un composé monodimensionnel de formule  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dien})]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui se présente comme une chaîne où deux Fe(II) sont pontés par deux Cu(II) *via* les ligands cyanure (dien = N,N-bis-(2-amino-éthyl)-amine).<sup>36</sup> Un composé analogue est obtenu avec du ferricyanure (un complexe binucléaire anionique  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^-$  permet d'assurer l'électroneutralité).<sup>37</sup> Ce composé a été re-synthétisé par D.-Z. Liao *et coll.* qui ont montré l'existence d'interactions ferromagnétiques dans les chaînes (entre le Fe(III) et le Cu(II)) et antiferromagnétiques entre les chaînes.<sup>38</sup> Avec l'hexacyanochromate (III), W. X. Tang *et coll.* ont obtenu une chaîne monocationique de structure identique  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dien})]_2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^+\}_n$  avec le complexe binucléaire anionique  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{NC})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^-$  pour assurer l'électroneutralité.<sup>39</sup> L'utilisation d'un ligand bidenté (l'éthylènediamine) au lieu de tridenté conduit à l'obtention d'un composé tridimensionnel cette fois, qui présente un ordre ferromagnétique en dessous d'une température de Curie  $T_C = 57 \text{ K}$ .<sup>40</sup>

L'exemple le plus démonstratif quant aux nombres de structures différentes accessibles est celui des systèmes formés de ferricyanure (ou de ferrocyanure) et de Ni(II) avec un ligand organique « simple » (bidenté ou tridenté). Selon que l'amine est substituée ou non, ou selon que l'on utilise ou non un cation ou un anion auxiliaire (et selon la taille de cet ion), on peut obtenir des structures allant de chaînes en zigzag,<sup>41</sup> à tridimensionnelles<sup>42</sup> en passant par des structures bidimensionnelles en carrés<sup>43</sup> ou en nids d'abeilles et des structures monodimensionnelles en échelle (Fig. I.2).<sup>44</sup>

Figure I.2 : Quelques structures obtenues.<sup>35</sup>

Bien que le contrôle véritable de la dimensionnalité apparaisse ici très limité, l'introduction d'un ligand organique permet du moins de multiplier le nombre de structures étendues obtenues, bien au delà de la structure cubique des analogues de bleu de Prusse « classiques ». De plus, en dépit de ce manque de contrôle apparent et de la simplicité des ligands utilisés, les composés obtenus possèdent parfois des propriétés magnétiques peu habituelles qui permettent d'enrichir les connaissances sur les relations entre structure et propriétés magnétiques dans les composés polymétalliques étendus à pont cyanure. Ainsi le composé bidimensionnel  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtenu par E. Coronado *et coll.*, s'ordonne de manière ferromagnétique avec une température de Curie  $T_C = 14 \text{ K}$  avec un champ coercitif très important (2300 Oe à 2 K) et surtout présente un signal en susceptibilité alternative qui présente deux maxima, ce qui peut être relié à l'anisotropie magnétique importante dans les plans.<sup>45</sup> Enfin il faut signaler que le ligand utilisé dans ce composé (*trans*-1,2-diaminocyclohexane) est un ligand chiral, mais ici utilisé sous forme du mélange racémique des deux diastéréoisomères. Son utilisation sous forme optiquement pure conduit donc à des structures chirales<sup>46</sup> dont les éventuelles propriétés magnéto-chirales<sup>47</sup> sont en cours d'investigation. Un autre aimant moléculaire chiral de formule  $\text{K}_{0,4}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{S-pn})][\text{S-pnH}]_{0,6}$  ( $\text{pn} = 1,2\text{-diaminopropane}$ ) a également été synthétisé

récemment : il s'ordonne de manière ferrimagnétique avec une température critique assez élevée (53 K), mais pour l'instant, aucun effet magnéto-chiral n'a été observé.<sup>48</sup>

## **2. Ligands tétradentes :**

L'utilisation de ligands tétradentes, en diminuant le nombre de sites de coordination accessibles sur le complexe associé à l'hexacyanométallate, limite le nombre de structures accessibles mais rend également les raisonnements plus faciles et les prédictions structurales possibles.<sup>33, 34</sup>

Ainsi l'utilisation de macrocycles tétra-azotés (cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane), TMC (1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) ou LR<sub>2</sub> (3,10-di-R-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotétradécane) (R = Me, Et, EtOH) permet de laisser libres deux sites de coordination en *trans* sur le Ni(II). Si on fait réagir de tels complexes avec un hexacyanométallate [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (M = Cr(III) ou Fe(III)), l'électroneutralité du composé final impose une stœchiométrie Ni/Cr : 3/2. Dans ce cas, la coordination autour du Ni(II) étant imposée par le macrocycle, deux types d'arrangement des trois ions Ni(II) autour de l'hexacyanométallate peuvent être *a priori* rencontrés : *fac* ou *mer*. L'arrangement *mer* conduirait à une structure bidimensionnelle plane de type « mur de briques » ou à une structure monodimensionnelle « en échelle ». L'arrangement *fac* conduit à une structure bidimensionnelle formée de plans ondulés en « nids d'abeilles ». L'encombrement stérique entre les ligands macrocycliques favorise en général la structure en nids d'abeilles.<sup>49</sup> Cependant, la réaction entre le complexe [Ni(LEt<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> et l'hexacyanoferrate (III) conduit à la formation du composé bidimensionnel étendu [Ni(LEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> de structure de type « mur de briques ».<sup>50</sup>

C. Floriani *et coll.* ont utilisé des ligands tétradentes dérivés du salen laissant deux positions libres en *trans*, conduisant à des composés étendus de formule générale A<sup>+</sup>[Ma(X-salen)]<sub>2</sub>[Mb(CN)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (Ma = Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup>; Mb = Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup>) pour lesquels il est possible de jouer sur l'encombrement stérique du ligand et sur les contre-ions utilisés pour obtenir des composés bidimensionnels<sup>51</sup> ou monodimensionnels.<sup>52</sup>

Des ligands analogues de type base de Schiff peuvent être préparés en utilisant le *trans*-1,2-diaminocyclohexane optiquement pur, ouvrant ainsi la voie à des structures chirales de dimensionnalités diverses.<sup>53</sup>

Signalons enfin que l'utilisation de ligands tétradentes laissant deux positions substituables en position *cis* peut conduire à des structures extrêmement variées.<sup>54</sup>

### **3. Nouvelles « briques » :**

La chimie des « analogues de bleu de Prusse mettant en jeu un ligand » permet également de s'éloigner des hexacyanométallates. Nous pouvons ainsi signaler l'utilisation de l'anion nitroprusside  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  qui est diamagnétique et photochrome (à une température inférieure à 160 K, une excitation lumineuse de longueur d'onde comprise entre 350 et 580 nm conduit à deux états métastables de très longue durée de vie, dont la nature n'est pas encore totalement élucidée). Des composés bidimensionnels de stœchiométries et structures variées ont été obtenus avec des complexes  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$  et  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{X-salen})]^+$ . Malheureusement, si les durées de vie des états métastables semblent affectées par la présence d'ions Mn(III), aucune influence de l'irradiation sur les propriétés magnétiques (qui sont celles d'ions Ni(II) ou Mn(III) pratiquement isolés) n'a pu être détectée.<sup>55</sup>

D'autres complexes  $[\text{M}(\text{CN})_x(\text{L})_y]$  ont été décrits récemment comme permettant d'accéder de manière rationnelle à de nouveaux composés. Citons par exemple le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]^{56}$  ou encore, exemple de l'utilisation d'un ion 4d, le complexe  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{CN})_2]^{57}$ .

L'ion 4d le plus utilisé dans ces études est sans conteste l'ion Mo(III, IV ou V). Ainsi, l'utilisation de  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$  et de  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})]$  (L étant un ligand macrocyclique) conduit à un composé bidimensionnel à valence mixte de formule  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}]_6[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]_2 \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$  qui présente un ordre ferromagnétique avec une température de Curie de 3 K.<sup>58</sup> Les composés obtenus en utilisant le complexe  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  et un complexe de Cu(II) ou de Mn(II) présentent quant à eux un phénomène très intéressant de magnétisme photo-induit dû à la conversion du Mo(IV) ( $S = 0$ ) en Mo(V) ( $S = 1/2$ ) soit à cause d'une photo-oxydation soit à cause d'un transfert d'électron photo-induit.<sup>18d, 59</sup>

Enfin des composés incorporant un complexe  $[\text{M}(\text{CN})_6]$  et un complexe d'ion lanthanide ont pu être obtenus. A cause de la coordinence élevée de ces derniers, les nouvelles structures envisageables sont très nombreuses, ce qui rend pour l'instant presque impossibles les corrélations entre structures et propriétés magnétiques. De plus, à cause de la contraction des orbitales f, les couplages magnétiques 3d-4f sont très faibles.<sup>60</sup>

### **IV. Molécules polymétalliques à pont cyanure :**

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes limités à la description de composés étendus, tri-, bi- ou monodimensionnels. Les molécules polymétalliques à pont cyanure sont l'objet d'un intérêt croissant depuis la découverte des propriétés magnétiques particulières du «  $\text{Mn}_{12}$  » que nous présenterons en détail au chapitre IV.<sup>61</sup>

Pour synthétiser de telles molécules à haut spin à pont cyanure, une idée est de bloquer cinq sites de coordination sur un complexe de métal de transition (Ni(II) ou Mn(II) par

exemple) (ou trois sites pour un complexe de Cu(II)) grâce à un ligand organique chélatant. Ce complexe joue alors le rôle de ligand vis-à-vis d'un hexacyanométallate, l'azote du ligand cyanure venant occuper la position substituable et ainsi ponter les deux ions métalliques (Fig. I.3). Cette approche étape par étape, dite rationnelle, a conduit à l'obtention de molécules possédant un état fondamental de spin élevé :  $S = 15/2$  pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{CN}(\text{Ni}(\text{tetren})))_6][\text{ClO}_4]_9$ ,<sup>62</sup> ou  $S = 27/2$  pour un complexe  $\text{CrMn}_6$ .<sup>63</sup>

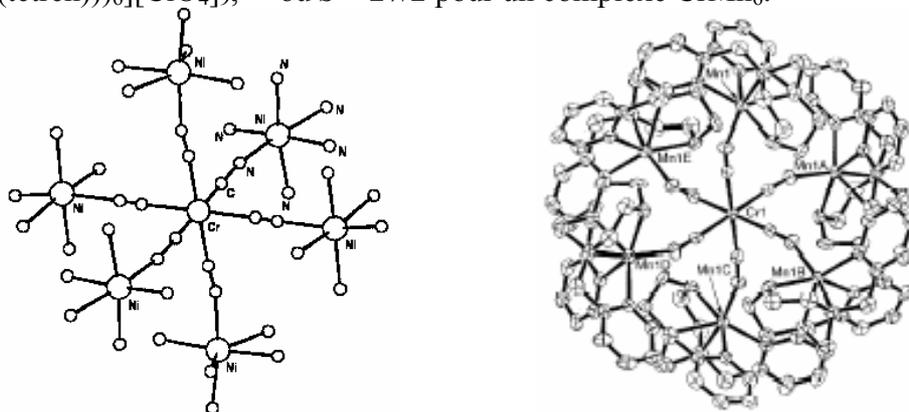


Figure I.3 : Structures des complexes  $[\text{Cr}(\text{CNNi}(\text{tetren}))_6]^{9+}$  et  $[\text{Cr}(\text{CN}(\text{Mn}(\text{dmptacn})))_6]^{9+}$ .

La synthèse de molécules à pont cyanure a également vu l'émergence récente de l'utilisation d'ions 4d ou 5d  $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  et  $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ . La forme et la nucléarité des molécules obtenues ne sont alors plus prédictibles.<sup>64</sup> Des molécules de spin très élevé ( $S = 51/2$  pour un complexe  $\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{Mo}^{\text{V}}_6$ ,<sup>64a</sup>  $S = 39/2$  pour le complexe isostructural  $\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$ <sup>64b</sup>) ont ainsi été préparées. Ils peuvent être décrits comme un cube centré formé d'ions  $\text{Mn}(\text{II})$  avec un ion  $\text{Mo}(\text{V})$  (ou  $\text{W}(\text{V})$ ) au centre de chaque face (Fig. I.4). Malheureusement l'anisotropie magnétique est trop faible pour que ces molécules présentent un comportement de molécules-aimants (cf. Chapitre IV).

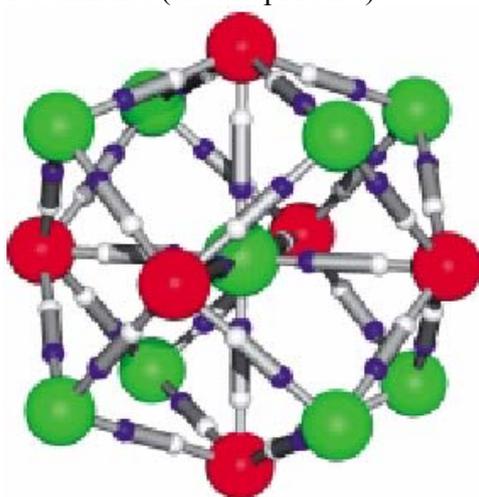


Figure I.4 : Vue du cœur  $[\text{Mn}^{\text{II}}_9(\mu\text{-CN})_{30}\text{M}^{\text{V}}_6]$ ,  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ . Les sphères vertes représentent les ions  $\text{Mn}(\text{II})$ , les sphères rouges représentent les ions  $\text{M}(\text{V})$ .

J. R. Long *et coll.* ont alors montré que l'utilisation de complexes  $[M^{III}(R_3tacn)(CN)_3]$  ( $R = H$  ou  $Me$ ,  $M^{III} = Cr^{III}$ ,  $Co^{III}$  ou  $Mo^{III}$ ) au lieu des plus traditionnels hexacyanométallates permet d'obtenir des structures nouvelles telles des cubes moléculaires homométalliques simples ou bimétalliques à faces centrées (Fig. I.5).<sup>65</sup> Parmi ces composés, le complexe  $[(Me_3tacn)_6MnMo_6(CN)_{18}]^{2+}$  présente un comportement de molécule-aimant (Fig. I.6).<sup>66</sup>

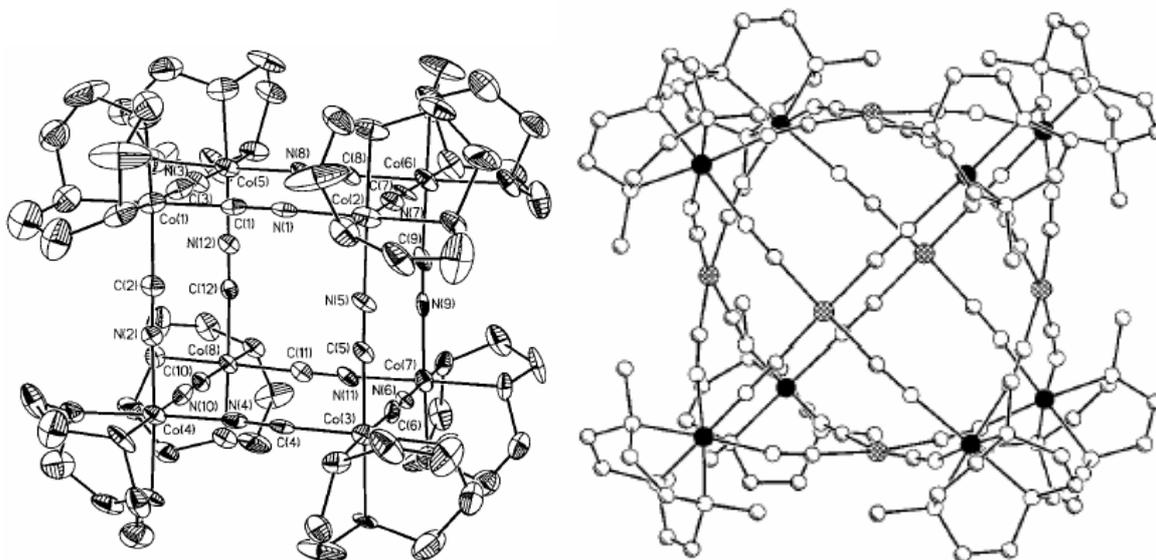


Figure I.5 : Structure des cubes  $[Co_8(CN)_{12}(tacn)_8]^{12+}$  et  $[(Me_3-tacn)_8Cr_8Ni_6(CN)_{24}]^{12+}$  (les cercles noirs représentent les ions  $Cr(III)$ , les gris représentent les ions  $Ni(II)$ ).

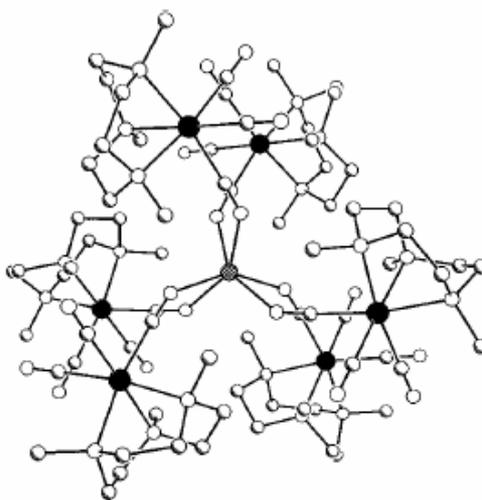


Figure I.6 : Structure de la molécule-aimant  $[(Me_3tacn)_6Mn^{II}Mo_6^{III}(CN)_{18}]^{2+}$  (les cercles noirs représentent les ions  $Mo(III)$ , le cercle gris représente l'ion  $Mn(II)$ ).

Enfin, en plus de déterminer la connectivité des complexes mis en jeu et par là la géométrie de la molécule finale, le ligand organique peut apporter sa propre contribution aux propriétés magnétiques. C'est le cas avec les radicaux imino-nitroxyde qui sont des ligands bidentes qui portent un spin  $S = 1/2$ . Ainsi le complexe pentanucléaire  $[Ni(bpm)_2]_3[Fe(CN)_6]_2$  possède un état fondamental de spin  $S = 4$  résultant de l'interaction ferromagnétique entre les

ions Ni(II) et les ions Fe(III) (BS) (bpm = bis-(1-pyrazoly)-méthane),<sup>67</sup> tandis que les complexes isostructuraux  $[\text{Ni}(\text{IM-2py})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  et  $[\text{Ni}(\text{IM-2py})_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  incorporant un ligand bidentate radical imino-nitroxyde couplé de manière ferromagnétique aux ions Ni(II) possèdent un état fondamental de spin  $S = 7$  et  $S = 9$  (Fig. I.7).<sup>68</sup>

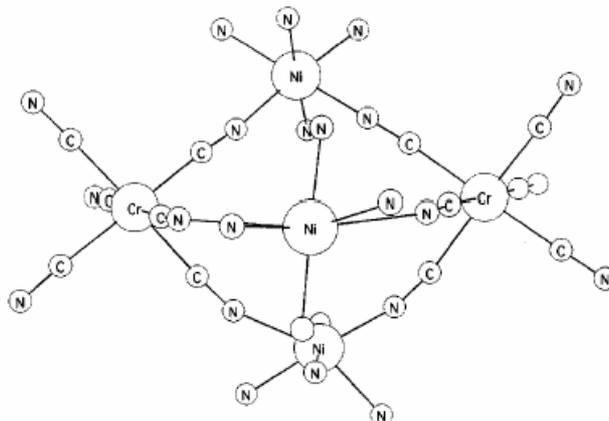


Figure I.7 : Vue du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM-2py})_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ .

Des complexes heptanucléaires à cœur ferrocyanure ont récemment été synthétisés :  $\text{FeNi}_6$ ,  $\text{FeMn}_6$  ou  $\text{FeCu}_6$ .<sup>69</sup> Dans ces composés, aucune interaction magnétique intramoléculaire notable entre les centres paramagnétiques à travers le centre Fe(II) (BS) diamagnétique n'a pu être clairement montrée.

On peut de la même façon envisager de construire des complexes polynucléaires à valence mixte constitués d'un cœur ferrocyanure et d'ions Fe(III) périphériques, c'est à dire de véritables « molécules bleu de Prusse ». Le ligand organique possède alors une double fonction. La première est de nature structurale : le ligand organique autour du Fe(III) en bloquant cinq sites de coordination sert à empêcher la formation d'un composé étendu. Mais le ligand organique peut également constituer un moyen de moduler les propriétés électroniques de ces complexes modèle de bleu de Prusse. Ceci est le sujet de cette première partie. Nous verrons tout d'abord dans le chapitre II comment une conception rationnelle du ligand permet de moduler les propriétés électrochimiques des complexes de Fe(III) utilisés. Puis nous montrerons dans le chapitre III qu'il est ainsi possible de modifier de manière rationnelle les propriétés optiques, liées à la délocalisation électronique, de ces molécules bleu de Prusse.

- 
- <sup>1</sup> B. Bensaude-Vincent, *Concoord-Gecom 2002*, **13-17 Mai 2002**, Paris, France
- <sup>2</sup> a. Anonyme, *Misc. Berolinensia Incrementum Scientarum (Berlin)*, **1710**, 1, 377 ; b. J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1724**, 33, 15 ; c. C. Brown, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1724**, 33, 17
- <sup>3</sup> a. S. Eikenlenberg, *Notes on Paint and Painting*, **1722** ; b. Dossie, *The Handmaid to the Artists*, **1764**
- <sup>4</sup> H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704
- <sup>5</sup> a. L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 6, 98 ; b. J. F. Duncan, P. W. R. Wigley, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1120
- <sup>6</sup> a. L. M. Epstein, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 2731 ; b. E. Kluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1963**, 2, 277 ; c. K. Chandra, D. Raj, S. P. Puri, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 1466
- <sup>7</sup> A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3597
- <sup>8</sup> A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, **1976**
- <sup>9</sup> H. J. Buser, A. Ludi, W. Petter, D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1299
- <sup>10</sup> a. H. J. Buser, A. Ludi, P. Fischer, T. Studach, B. W. Dale, *Z. Phys. Chem.*, **1974**, 92, 354 ; b. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälgl, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 956
- <sup>11</sup> M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 337
- <sup>12</sup> M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247
- <sup>13</sup> P. Day, F. Herren, A. Ludi, H.-U. Güdel, F. Hulliger, D. Givord, *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, 148
- <sup>14</sup> a. B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 846 ; b. B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1483
- <sup>15</sup> J. J. García-Jareño, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicenze, *J. Chem. Ed.*, **1998**, 75, 881
- <sup>16</sup> R. C. Millward, C. E. Madden, I. Sutherland, R. J. Mortimer, S. Fletcher, F. Marten, *Chem. Commun.*, **2001**, 1994
- <sup>17</sup> a. S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1793 ; b. L. Catala, *travail en cours*
- <sup>18</sup> a. V. Gadet, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*, **1992** ; b. S. Ferlay, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*, **1996** ; c. V. Escax, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*, **2002** ; d. G. Rombaut, *Thèse de l'Université de Bordeaux I, Bordeaux*, **2001**.
- <sup>19</sup> a. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F.

Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 1023 ; b. J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4392 ; c. V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, *Russian Chemical Reviews*, **1999**, 68, 345 ; d. H. Weihe, H.-U. Güdel, *Comments Inorg. Chem.*, **2000**, 22, 75

<sup>20</sup> L. Néel, *Ann. Phys. Paris*, **1948**, 3, 137

<sup>21</sup> a. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, **1993** ; b. J.-J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 82, 534 ; c. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884

<sup>22</sup> O. Kahn, *Nature*, **1995**, 378, 667

<sup>23</sup> a. V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213 ; b. T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554 ; c. W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397 ; d. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701 ; e. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 229 ; f. S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593

<sup>24</sup> N. Galvez, R. Garde, R. Ouahès, F. Tournilhac, M. Verdaguer, *Mid-Term Conference on the European Science Foundation Programme on Molecular Magnets, Davos, Suisse, 10-15 Mars 2001*

<sup>25</sup> O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 271, 49

<sup>26</sup> O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704

<sup>27</sup> a. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405 ; b. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648 ; c. C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653

<sup>28</sup> a. V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12536 ; b. G. Champion, V. Escax, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, F. Villain, F. Baudalet, E. Dartyge, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12544

<sup>29</sup> Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdaguer, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5095

<sup>30</sup> P. Franz, L. Keller, M. Pilkington, J. Ensling, S. Descurtins, *Mid-Term Conference on the European Science Foundation Programme on Molecular Magnets, Davos, Suisse, 10-15 Mars 2001*

<sup>31</sup> a. O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **1999**, 945 ; b. J. Larionova, J. Sanchiz, S. Gohlen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Commun.*, **1998**, 953 ; c. J. Larionova, R. Clérac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13088

<sup>32</sup> a. J. Larionova, O. Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3349 ; b. J. Larionova, R. Clérac, B. Donnadiou, C. Guérin, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2712

- <sup>33</sup> A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay*, **1999**
- <sup>34</sup> T. Mallah, A. Marvilliers, E. Rivière, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1999**, 357, 3139
- <sup>35</sup> M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 313
- <sup>36</sup> G. O. Morpugo, V. Mosini, P. Porta, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1272
- <sup>37</sup> G. O. Morpugo, V. Mosini, P. Porta, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 111
- <sup>38</sup> H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1503
- <sup>39</sup> D. G. Fu, J. Chen, X. S. Tan, L. J. Jiang, S. W. Zhang, P. J. Zheng, W. X. Tang, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 220
- <sup>40</sup> H.-Z. Kou, S. Gao, J. Zhang, G.-H. Wen, G. Su, R. K. Zheng, X. X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11809
- <sup>41</sup> M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Ōkawa, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3349
- <sup>42</sup> a. M. Salah El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1947 ; b. N. Fukita, M. Ohba, H. Ōkawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 842 ; c. S.-W. Zhang, D.-G. Fu, W.-Y. Sun, Z. Hu, K.-B. Yu, W.-X. Tang, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1142
- <sup>43</sup> a. M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1011 ; b. M. Ohba, H. Ōkawa, T. Ito, A. Ohto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1545
- <sup>44</sup> a. M. Ohba, N. Maruono, H. Ōkawa, T. Enoki, J.-M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11566 ; b. M. Ohba, N. Fukita, H. Ōkawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1733
- <sup>45</sup> F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascaró, C. J. Gómez-García, F. Romero, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1603
- <sup>46</sup> a. F. M. Romero, A. Nuez, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *E.S.F Advanced Workshop on Synthetic Approaches to Molecular Magnets*, **6-10 Avril 2002**, Dourdan, France ; b. E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4615
- <sup>47</sup> G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, **1997**, 390, 493
- <sup>48</sup> K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Ōkawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4242
- <sup>49</sup> a. S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, **1996**, 2481 ; b. E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.*, **1999**, 987 ; c. H.-Z. Kou, S. Gao, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, B.-Q. Ma, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2477 ; d. H.-Z. Kou, W.-M. Bu, S. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2996 ; e. A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.-P. Audière, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg.*

*Chem.*, **2001**, 1287 ; f. H.-Z. Kou, S. Gao, O. Bai, Z.-M. Wang, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6287 ; g. E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J. M. Moreno, C. Pérez, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4876

<sup>50</sup> H.-Z. Kou, S. Gao, B.-Q. Ma, D.-Z. Liao, *Chem. Commun.*, **2000**, 1309

<sup>51</sup> a. H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Ōkawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1446 ; b. N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5964 ; c. H. Miasaka, N. Matsumoto, H. Ōkawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 981 ; d. N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2717

<sup>52</sup> N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6004

<sup>53</sup> M. Moragues-Cánovas, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay*, travail en cours

<sup>54</sup> A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **1999**, 2217

<sup>55</sup> M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, T. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 87

<sup>56</sup> R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, R. Llusar, S. Uriel, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2065

<sup>57</sup> W.-F. Yeung, W.-L. Man, W.-T. Wong, T.-C. Lau, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3031

<sup>58</sup> A. Kaur Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2606

<sup>59</sup> a. G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3609 ; b. G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1151

<sup>60</sup> a. A. Figuerola, C. Diaz, M. S. El Fallah, J. Ribas, M. Maestro, J. Mahía, *Chem. Commun.*, **2001**, 1204 ; b. B.-Q. Ma, S. Gao, G. Su, G.-X. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 434 ; c. H.-Z. Kou, S. Gao, X. Jin, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6295 ; d. S. Tanase, M. Andruh, A. Müller, M. Schmidtman, C. Mathonière, G. Rombaut, *Chem. Commun.*, **2001**, 1084

<sup>61</sup> a. A. Marvilliers, T. Mallah, E. Rivière, S. Parsons, C. Munoz, K. E. Vostrikova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, *335*, 483 ; b. H. Vahrenkamp, A. Geiß, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3643 ; c. A. Sculler, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*, **1999**

<sup>62</sup> T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 61

<sup>63</sup> a. A. Sculler, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozhkin, J.-L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 1 ; b. R. J. Parker, L. Spiccia, K. J. Berry, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.*, **2001**, 333

- <sup>64</sup> a. J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H.-U. Güdel, S. Descurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1605 ; b. Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2952 ; c. R. Podjany, C. Desplanches, B. Sieklucka, R. Sessoli, V. Villar, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, Y. Dromzée, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1323 ; d. B. Siekluka, J. Szklarzewicz, T. J. Kemp, W. Errington, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5156
- <sup>65</sup> a. J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun.*, **1998**, 1231 ; b. P. A. Berseth, J. J. Sokol, M. P. Shores, J. L. Heinrich, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9655 ; c. M. P. Shores, J. J. Sokol, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2279 ; d. J. J. Sokol, M. P. Shores, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 236
- <sup>66</sup> J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7656
- <sup>67</sup> K. Van Langenberg, S. R. Batten, K. J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5006
- <sup>68</sup> a. K. E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 718 ; b. A. Marvilliers, Y. Pei, J. Cano-Boquera, K. E. Vostrikova, C. Paulsen, E. Rivière, J.-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **1999**, 1951 ; c. A. Marvilliers, C. Hortholary, G. Rogez, J.-P. Audière, E. Rivière, J. Cano-Boquera, C. Paulsen, V. Villar, T. Mallah, *J. Solid State Chem.*, **2001**, *159*, 302-307
- <sup>69</sup> a. R. J. Parker, L. Spiccia, S. R. Batten, J. D. Cashion, G. D. Fallon, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4696 ; b. R. J. Parker, L. Spiccia, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. C. R. Hockless, A. D. Rae, A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2489



Chapitre II :  
*Synthèse et étude des  
complexes mononucléaires  
de Fe(III), complexes  
comme métaux*



# **Chapitre II : Synthèse et étude des complexes mononucléaires de Fe(III), complexes comme métaux**

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse des complexes mononucléaires de Fe(III) dont nous allons nous servir comme complexes comme métaux dans le chapitre suivant pour la préparation des complexes polynucléaires modèles de bleu de Prusse.

L'un des intérêts de la synthèse étape par étape des complexes polynucléaires est la possibilité de caractériser les différents constituants séparément, ce qui permet ainsi de contrôler de manière plus efficace les différents facteurs responsables de leurs propriétés (optiques, magnétiques...). Nous caractérisons ici les complexes mononucléaires de Fe(III) et nous montrons qu'il est possible, par une conception rationnelle du ligand organique, de contrôler le potentiel de réduction du Fe(III) en Fe(II) dans ces complexes.

## **I. Synthèse des ligands :**

Les ligands que nous avons choisi d'utiliser doivent répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, il doit s'agir de ligands pentadentes afin de ne laisser qu'une seule position substituable sur l'atome de fer. Cette position sera par la suite substituée par l'atome d'azote du ferrocyanure lors de la synthèse des complexes polynucléaires. Ces ligands doivent en outre être capables de stabiliser un complexe de Fe(III) à haut spin. Le ligand doit donc induire un champ de ligand suffisamment faible pour générer un complexe à haut spin tout en étant suffisamment donneur pour stabiliser le degré d'oxydation III pour le fer. Nous nous sommes donc tournés vers des ligands à base d'amines aliphatiques, de pyridines, d'imines et de phénols. La présence d'au moins un groupe phénol,  $\pi$ -donneur, stabilise le Fe(III) et la présence de groupes azotés conduit à des complexes à champ faible.

### **1. N,N'-bis-(2-méthylphénol)-N-(2-méthyl-pyridine)-1,2-diaminoéthane (bisphenpy) :**

Ce ligand est obtenu en quatre étapes. Il avait déjà été synthétisé au laboratoire par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse.<sup>1</sup> Il s'agit en fait de fonctionnaliser le H<sub>2</sub>salen par une fonction 2-méthyl-pyridine (H<sub>2</sub>salen est le N,N'-bis-salicylidene-1,2-diaminoéthane) (Sch. II.1). On réduit donc le H<sub>2</sub>salen, puis on forme un aminal par réaction avec la 2-carboxaldéhyde-pyridine et enfin on réduit cet aminal pour obtenir le ligand bisphenpy avec un rendement global de 34% sur quatre étapes (l'étape « délicate » étant la dernière).

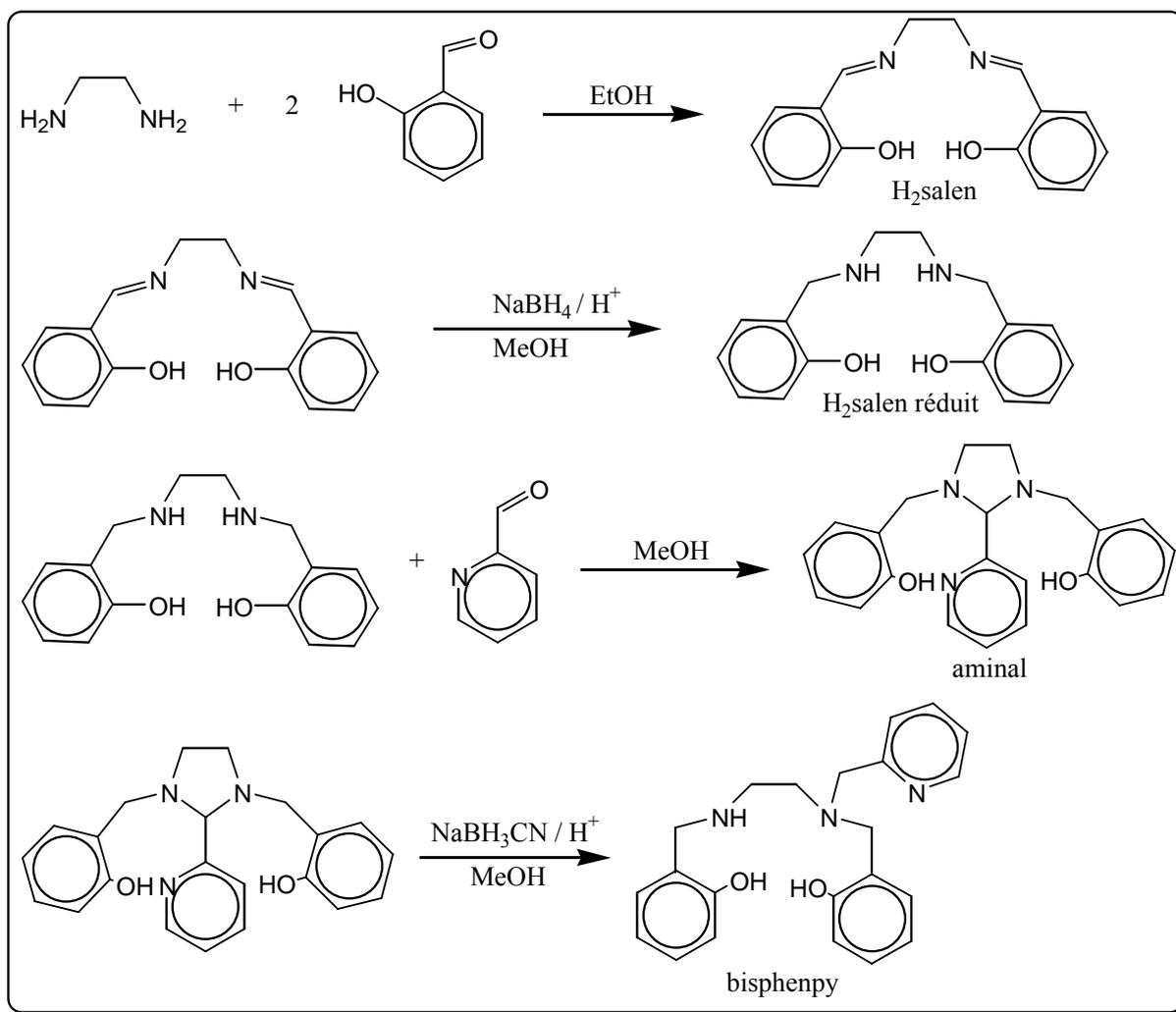


Schéma II.1 : Synthèse du ligand bisphenpy.

## 2. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-méthylamine (salmeten) :

Ce ligand est obtenu très simplement en condensant la salicyladéhyde sur la bis(3-aminopropyl)-méthylamine avec un rendement quantitatif (Sch. II.2).

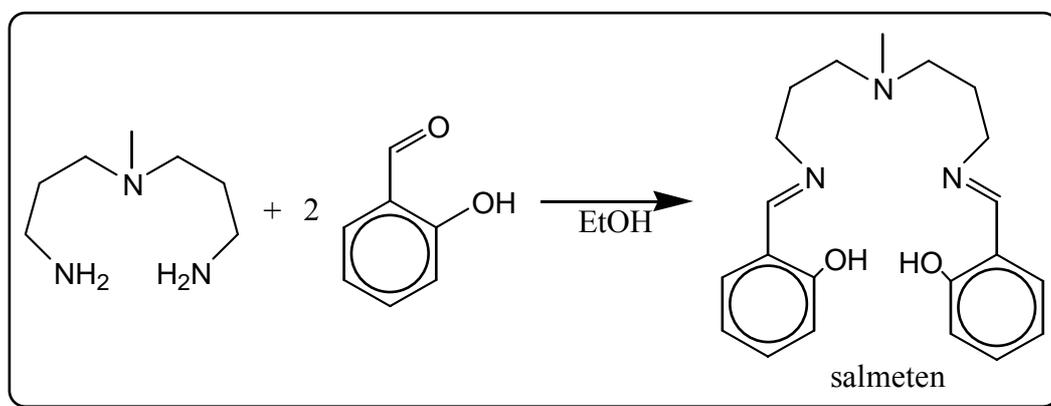


Schéma II.2 : Synthèse du ligand salmeten.

### **3. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-amine (salten) :**

Nous avons obtenu de la même façon avec un rendement de 93% le ligand très similaire salten, où l'amine tertiaire du Salmeten est remplacée par une amine secondaire (Sch. II.3).

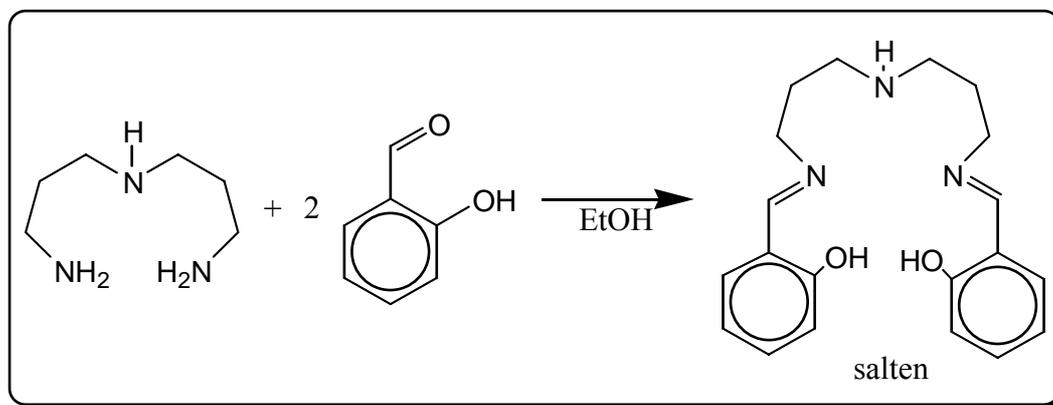


Schéma II.3 : Synthèse du ligand salten.

### **4. N,N-bis-(2-méthylpyridine)-N'-salicylidene-1,2-diaminoéthane (bispyphen) :**

La synthèse de ce ligand a été mise au point au laboratoire par Olivier Horner.<sup>2</sup> Les quelques modifications que nous avons introduites apparaissent en annexe (Annexe 1). La N,N-bis-(2-méthyl-pyridine)-amine (DmPA) est obtenue par hydrogénation sous pression de H<sub>2</sub> (10 bars) d'un mélange de 2-aminométhyl-pyridine et de 2-carboxaldéhyde-pyridine. Puis on réalise une réaction de substitution nucléophile sur l'atome de brome du 2-bromo-éthyl-phthalimide par l'azote de l'amine secondaire de la DmPA. On déprotège ensuite l'amine primaire par hydrazinolyse. Enfin on condense la salicylaldéhyde sur l'amine primaire ainsi obtenue. Le ligand bispyphen est ainsi obtenu avec un rendement global de 11% sur quatre étapes (Sch. II.4).

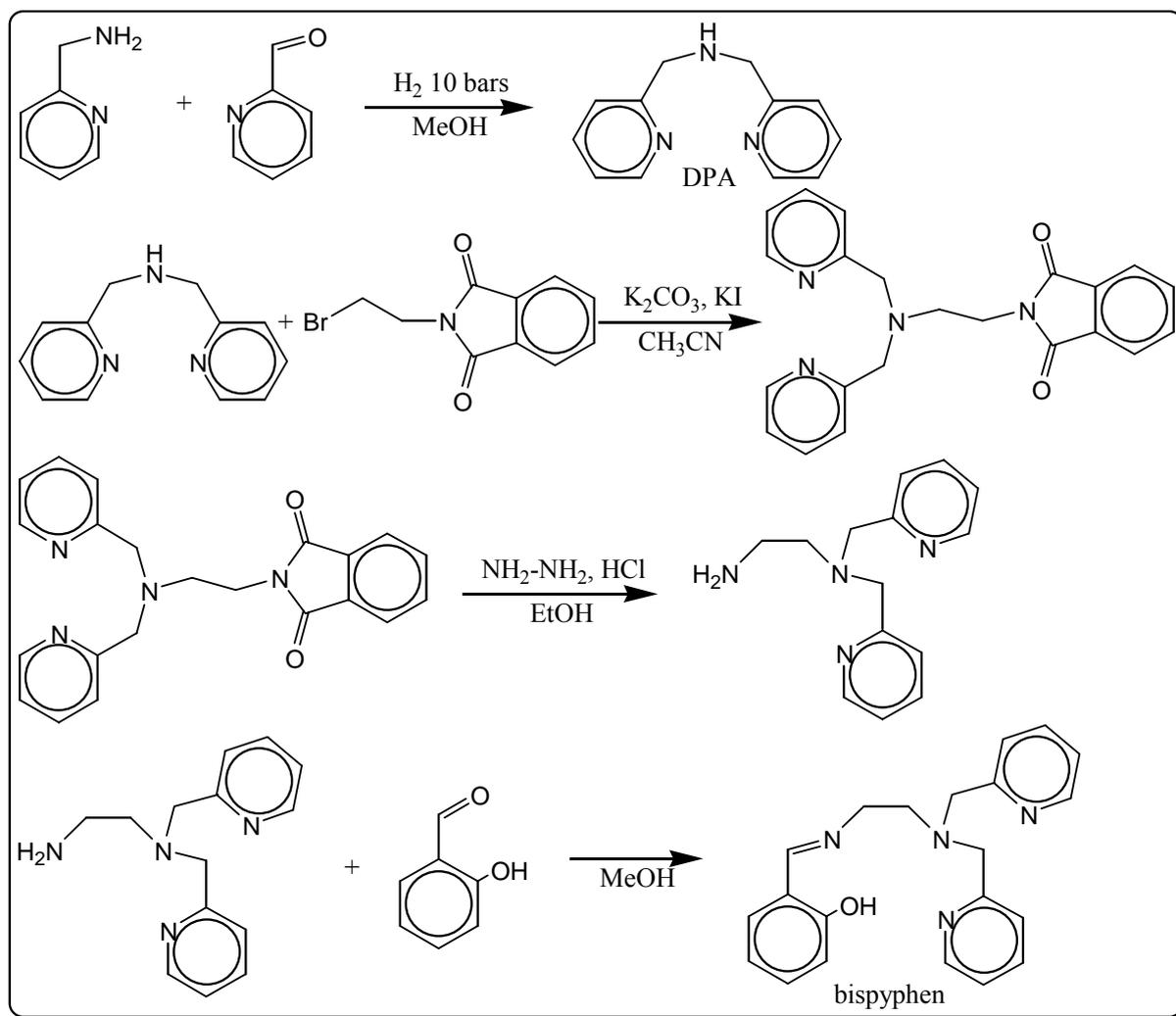


Schéma II.4 : Synthèse du ligand bispyphen.

## II. Synthèse des complexes mononucléaires:

### 1. Méthode générale de synthèse :

La synthèse des complexes mononucléaires a été effectuée de manière classique par réaction entre le ligand organique (le plus souvent en solution dans le méthanol) et du «  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  » (le sel commercial est anhydre) en présence de la base organique triéthylamine.

Nous avons utilisé les réactifs en quantités stœchiométriques, l'utilisation d'un léger excès de ligand n'apportant pas d'amélioration significative du rendement ou de la pureté du produit. L'utilisation de la triéthylamine mérite quelques commentaires. En effet il est possible d'isoler les complexes sans utiliser de base, mais les rendements obtenus dans ce cas sont de 10 à 20% inférieurs. Néanmoins, pour éviter la formation d'hydroxyde de fer (III), la triéthylamine doit être ajoutée en solution diluée et en dernier.

Les complexes [Fe(bisphenpy)Cl], [Fe(salmeten)Cl] et [Fe(salten)Cl] sont neutres, par contre le complexe [Fe(bispyphen)Cl]<sup>+</sup> est chargé, il est possible de l'obtenir avec différents contre-ions tels que chlorure, hexafluorophosphate ou tétraphénylborate. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec l'anion [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

Tous ces complexes ont été purifiés par recristallisation dans l'acétonitrile.

Les synthèses et les caractérisations par analyse élémentaire des différents complexes mononucléaires obtenus sont données en annexe (Annexe 1). Les résultats des analyses élémentaires sont également rappelés dans les paragraphes suivants.

Tous ces complexes ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous présentons dans les paragraphes suivants ces structures cristallographiques ainsi que quelques remarques sur chacun de ces complexes.

## **2. [Fe(bisphenpy)Cl] :**

Ce composé avait été obtenu par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse. Nous reportons ici ses résultats.

Le complexe est obtenu sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 65% après recristallisation dans l'acétonitrile. L'analyse élémentaire conduit à la formulation suivante : [Fe(bisphenpy)Cl]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Tab. II.1).

	C	H	N	Cl	Fe
% expérimental	57,31	5,73	8,47	7,30	10,60
% calculé	57,70	5,80	8,42	7,10	11,20

Tableau II.1 : Analyse élémentaire pour le composé [Fe(bisphenpy)Cl]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

La résolution de la structure cristallographique a été réalisée sur des monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'acétonitrile (Tab. II.2 et Fig. II.1).

Formule brute	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClFe
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	451,73
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (pm)	1388,9(2)
b (pm)	765,12(11)
c (pm)	1890,8(3)
β (°)	97,809(3)
V (nm <sup>3</sup> )	1,9907(5)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,507
Facteur R conventionnel	5,99%

Tableau II.2 : Données cristallographiques pour le complexe [Fe(bisphenpy)Cl].

On peut remarquer que l'éthanol de solvation, observé par analyse élémentaire, n'est pas présent dans les cristaux du composé (obtenu par recristallisation dans l'acétonitrile).

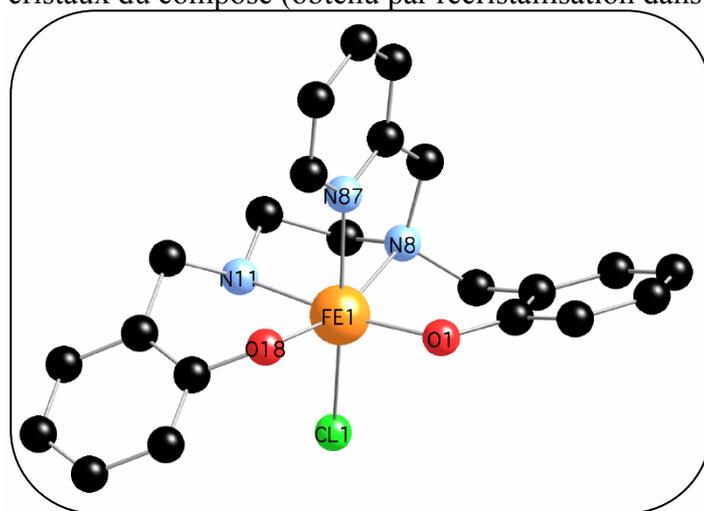


Figure II.1 : Structure du complexe [Fe(bisphenpy)Cl].

Ce complexe est iso-structural avec le complexe de Mn(III) formé avec le même ligand, mais n'est pas soumis à une distorsion axiale liée à l'effet Jahn-Teller.

### **3. [Fe(salmeten)Cl] :**

Le complexe est obtenu sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 60% après recristallisation dans l'acétonitrile. L'analyse élémentaire conduit à la formulation suivante : [Fe(salmeten)Cl] (Tab. II.3).

	C	H	N	Cl	Fe
% expérimental	56,79	5,68	9,41	8,01	12,60
% calculé	56,96	5,65	9,49	8,06	12,51

Tableau II.3 : Analyse élémentaire pour le composé [Fe(salmeten)Cl].

La structure cristallographique a été obtenue sur des monocristaux obtenus par diffusion aérienne d'éther dans une solution du composé dans l'acétonitrile (Tab. II.4 et Fig. II.2).

Formule brute	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClFe
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	442,74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	786,4(5)
b (pm)	2204,4(5)
c (pm)	1156,0(5)
β (°)	98,140(5)
V (nm <sup>3</sup> )	1,9838(16)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,482
Facteur R conventionnel	4,35%

Tableau II.4 : Données cristallographiques pour le complexe [Fe(salmeten)Cl].

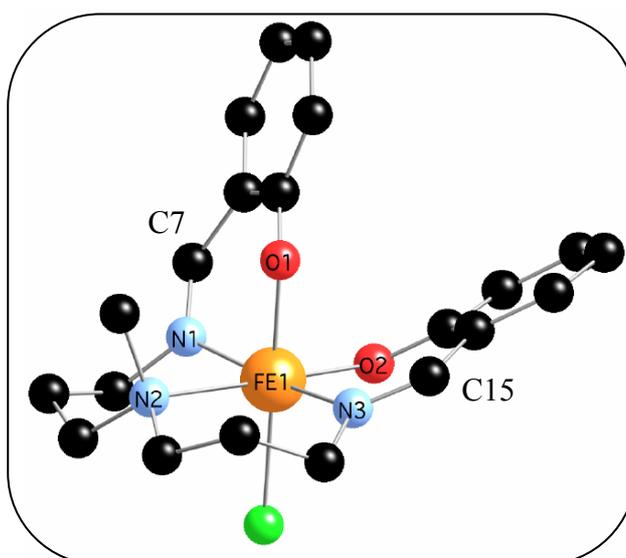


Figure II.2 : Structure du complexe [Fe(salmeten)Cl].

La présence des deux fonctions imines est prouvée par le fait que les liaisons C<sub>7</sub>-N<sub>1</sub> et C<sub>15</sub>-N<sub>3</sub> sont courtes (respectivement 128,5 et 128,8 pm, contre environ 149 pm pour une

liaison C-N<sub>amine</sub>), que l'environnement de ces liaisons est rigoureusement plan, et en I.R. par la présence d'une bande à 1619 cm<sup>-1</sup> associée à la vibration  $\nu_{C=N}$ .

Ce complexe est iso-structural avec un complexe de V(III) formé avec le même ligand.<sup>3</sup> Il est à noter par contre que l'enroulement du ligand autour du Fe(III) est totalement différent de celui qu'il adopte autour du Mn(III) (Fig. II.3).<sup>1</sup>

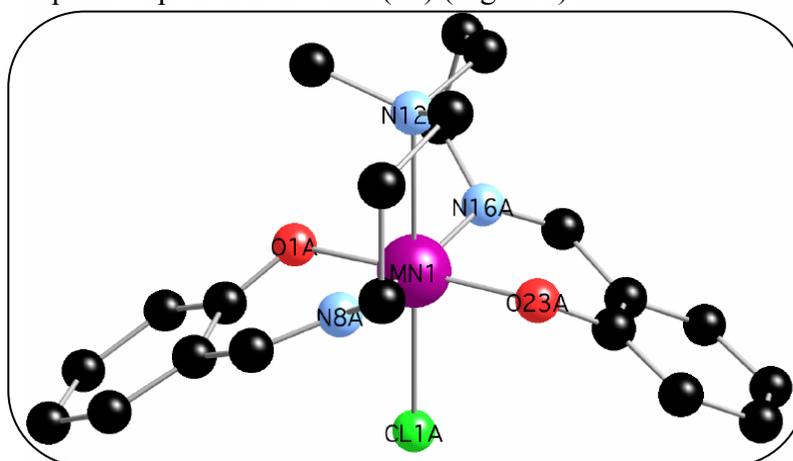


Figure II.3 : Structure du complexe [Mn(salmeten)Cl].

Dans le cas du Fe(III), le chlore est en *trans* d'un phénol et l'amine tertiaire est en *trans* de l'autre phénol alors que dans le cas du Mn(III), les deux phénols sont en *trans* et l'amine tertiaire est en *trans* du chlore.

Une telle différence peut s'expliquer par la nécessité pour le complexe de Mn(III) d'adopter une géométrie plus distordue du fait de l'effet Jahn-Teller, ce qui n'est pas le cas pour les complexes de V(III) ou de Fe(III).

En effet, dans le cas du Mn(III), on remarque une forte élongation axiale, dans l'axe formé par les ligands amine tertiaire et chlorure, alors que dans le cas du Fe(III), il n'y a pas d'axe de distorsion privilégié, le système étant dans une géométrie grossièrement octaédrique (Tab. II.5).

Complexe	Phénol	Phénol	Chlore	Imine	Imine	Amine
[Mn(Salmeten)Cl]	Mn-O <sub>1A</sub> : 189,5	Mn-O <sub>23A</sub> : 189,6	Mn-Cl <sub>1</sub> : 254,7	Mn-N <sub>8A</sub> : 200,3	Mn-N <sub>16A</sub> : 199,9	Mn-N <sub>12A</sub> : 242,0
[Fe(Salmeten)Cl]	Fe-O <sub>1</sub> : 196,3	Fe-O <sub>2</sub> : 193,7	Fe-Cl <sub>1</sub> : 235,7	Fe-N <sub>3</sub> : 210,0	Fe-N <sub>7</sub> : 209,9	Fe-N <sub>2</sub> : 231,3

Tableau II.5 : Comparaison des distances métal-ligand pour les complexes [Mn(salmeten)Cl] et [Fe(salmeten)Cl] (en pm).

#### 4. [Fe(salten)Cl] :

Le complexe [Fe(salten)Cl] a été synthétisé et étudié par N. Matsumoto *et coll.* en 1985.<sup>4</sup> Nous avons repris cette synthèse selon la procédure décrite.

La structure décrite dans la littérature est celle du complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(4\text{-Me-py})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (Fig. II.4).

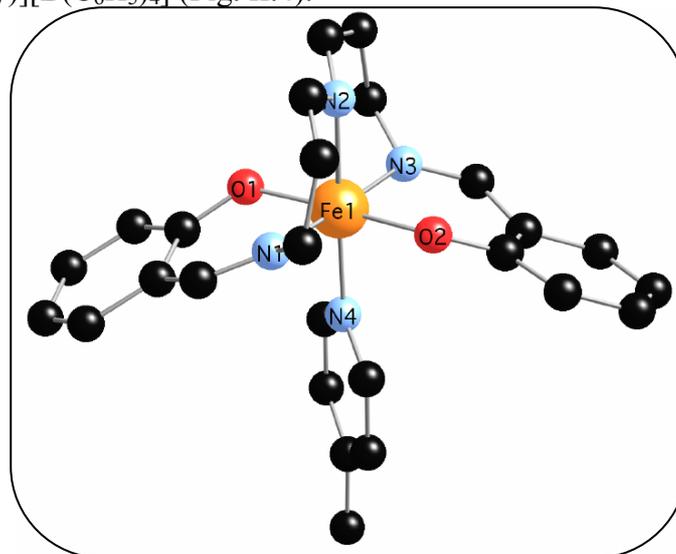


Figure II.4 : Structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(4\text{-Me-py})]^+$ .

On remarque que l'enroulement du ligand est identique à celui du  $[\text{Mn}(\text{III})(\text{salmeten})\text{Cl}]$ , et donc très différent de celui qu'il adopte dans le  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$ . De plus, la distance  $\text{Fe-N}_{\text{amine}}$  est ici beaucoup plus courte (203,6 pm).

La différence de longueur de liaison  $\text{Fe-N}_{\text{amine}}$  entre le  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  et le  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{salten})(4\text{-Me-py})]^+$  peut s'expliquer par « l'effet *trans* », plus fort pour le chlore que pour la 4-méthylpyridine,<sup>5</sup> ou encore par l'enroulement différent du ligand.

L'arrangement du ligand est différent soit à cause du remplacement de l'amine tertiaire par une amine secondaire, soit à cause du changement de chlore à 4-méthylpyridine. Nous ne sommes pas encore parvenus à obtenir la structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}]$  qui fournirait la réponse. (Nous n'avons obtenu ce complexe pour l'instant que sous forme de poudre que nous nous efforçons de cristalliser.)

Nous retrouverons le même problème avec les complexes de Ni(II) du chapitre VI, pour lesquels il semble que la nature du « sixième » ligand détermine le mode d'enroulement du ligand pentadente.

### 5. $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ :

Le ligand bispyphen, contrairement aux précédents, ne possède qu'une seule fonction phénol. Le complexe obtenu,  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ , est donc chargé une fois positivement, contrairement aux autres qui sont neutres. Nous avons cherché à isoler le complexe avec différents contre-ions, tels que chlorure ou hexafluorophosphate, mais les rendements obtenus ainsi que la pureté du produit se sont révélés insuffisants. L'addition d'un excès d'une solution méthanolique concentrée de tétraphénylborate de sodium à une solution

méthanolique du composé  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]\text{Cl}$  permet d'isoler le composé  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , recristallisé ensuite dans l'acétonitrile. Le composé est obtenu pur avec un rendement de 73%. L'analyse élémentaire conduit à la formulation suivante :  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (Tab. II.6).

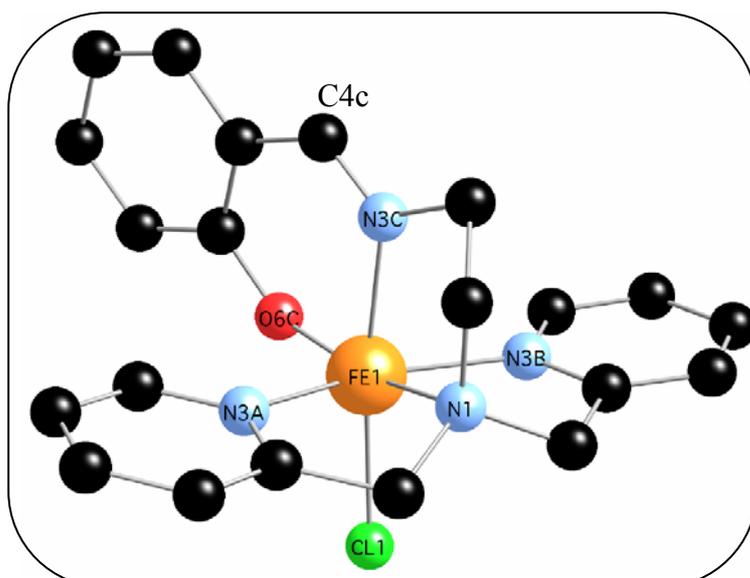
	C	H	N	Cl	B	Fe
% expérimental	71,05	5,52	7,29	4,70	1,46	7,18
% calculé	71,50	5,47	7,42	4,63	1,46	7,41

Tableau II.6 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ .

La résolution de la structure cristallographique a été réalisée sur des monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'acétonitrile (Tab. II.7 et Fig. II.5).

Formule brute	$\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{OCIBFe}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	755,93
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{C}2/c$
a (pm)	2814,9(7)
b (pm)	1062,2(3)
c (pm)	2667,7(6)
$\beta$ ( $^\circ$ )	106,912(4)
V ( $\text{nm}^3$ )	7,631(3)
Z	8
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,316
Facteur R conventionnel	3,85%

Tableau II.7 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ .

Figure II.5 : Structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ .

Comme pour les complexes précédents, la présence de la fonction imine est mise en évidence par la liaison courte  $\text{C}_{4\text{C}}-\text{N}_{3\text{C}}$  (128,4 pm) et en I.R. par la présence d'une bande à  $1628\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  de la fonction imine (à ne pas confondre avec la bande à  $1604\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  des pyridines).

Les longueurs de liaison Fe-Ligand sont résumées dans le tableau suivant (Tab. II.8).

Fe-N <sub>1</sub>	Fe-N <sub>3A</sub>	Fe-N <sub>3B</sub>	Fe-N <sub>3C</sub>	Fe-O <sub>6C</sub>	Fe-Cl <sub>1</sub>
223,1 pm	213,8 pm	213,0 pm	211,6 pm	187,6 pm	228,7 pm

Tableau II.8 : Longueurs de liaison Fe-Ligand pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ .

L'une des difficultés rencontrées lors de la synthèse de ce composé (et lors de son utilisation) est la formation très facile du composé binucléaire à pont  $\mu$ -oxo linéaire. Ainsi en solution et à l'air le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$  réagit avec l'eau (même à l'état de trace) pour former un composé dimérique de couleur orange, à pont  $\mu$ -oxo linéaire. La structure par diffraction des rayons X de ce complexe binucléaire a pu être déterminée dans le cas où le contre-ion est  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  (Tab. II.9 et Fig. II.6).

Formule brute	$C_{90}H_{82}N_8O_3B_2Fe_2$
Masse molaire ( $g\ mol^{-1}$ )	1456,96
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (pm)	1199,95(9)
b (pm)	1323,40(11)
c (pm)	1414,02(10)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	65,033(4)
$\beta$ ( $^\circ$ )	66,912(4)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	75,302(4)
V ( $nm^3$ )	1,8621(2)
Z	1
Densité calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	1,299
Facteur R conventionnel	3,73%

Tableau II.9 : Données cristallographiques pour le complexe  $[Fe(bispyphen)OFe(bispyphen)][B(C_6H_5)_4]_2$ .

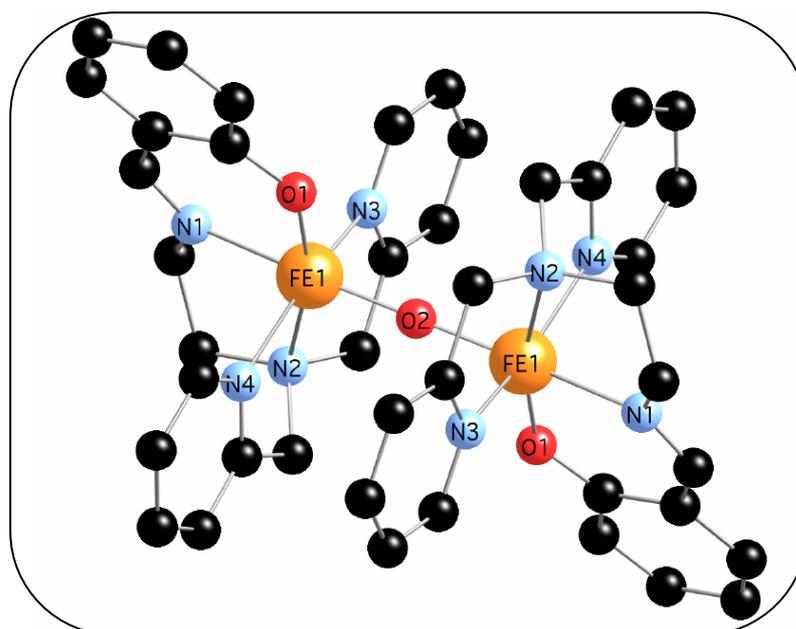


Figure II.6 : Structure du complexe  $[Fe(bispyphen)OFe(bispyphen)]^{2+}$ .

Cette structure est identique à celle obtenue par Sandrine Poussereau au cours de sa thèse,<sup>6</sup> mais avec le ligand où les fonctions imine ont été réduites. Notamment, les distances Fe-Fe (357,0 pm) et Fe-( $\mu$ -O) (178,5 pm) et l'angle Fe-( $\mu$ -O)-Fe (180,0 $^\circ$ ) sont rigoureusement identiques dans les deux structures.

La présence de ce dimère est favorisée en milieu basique, par contre il est détruit en milieu légèrement acide. Qualitativement, cette apparition/disparition du complexe

binucléaire est associée à un changement de couleur très net, orange pour le complexe binucléaire, violet sombre pour le mononucléaire. Quantitativement, ce changement de couleur est associé à un déplacement de la bande de transfert de charge phénolate $\rightarrow$ Fe(III) : pour le binucléaire elle a lieu à environ  $21300\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4800\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (par complexe dinucléaire)) contre  $18700\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1500\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) pour le mononucléaire.

### III. Spectroscopie UV-Vis. :

Les spectres UV-Vis. des quatre complexes mononucléaires ont été réalisés dans l'acétonitrile (fraîchement distillé) (Fig. II.7).

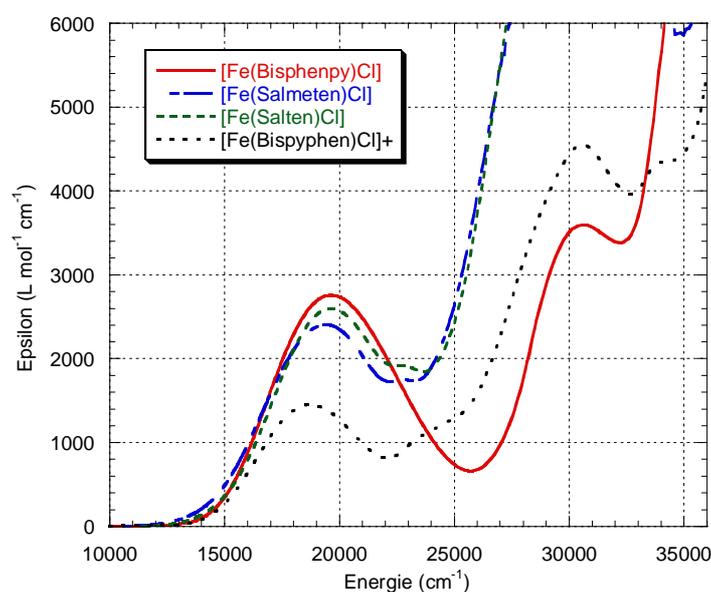


Figure II.7 : Spectres UV-Vis. des complexes mononucléaires dans l'acétonitrile ( $c \approx 3 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ).

Tous les complexes présentent une transition autour de  $19000\text{ cm}^{-1}$  attribuée à un transfert de charge phénolate  $\rightarrow$  Fe(III). Cette transition est environ 1,7 fois plus intense pour les complexes [Fe(bisphenpy)Cl], [Fe(salmeten)Cl] et [Fe(salten)Cl] que pour le complexe [Fe(bispyphen)Cl] $^{+}$  qui ne comporte qu'une seule fonction phénol au lieu de deux pour les autres complexes. Les données relatives à cette transition (énergie et coefficient d'extinction molaire) pour chacun de ces complexes sont résumées dans le tableau II.10.

	[Fe(bisphenpy)Cl]	[Fe(salmeten)Cl]	[Fe(salten)Cl]	[Fe(bispyphen)Cl] $^{+}$
Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	19600	19400	19600	18700
$\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )	2750	2410	2600	1480

Tableau II.10 : Données sur les transitions phénolate  $\rightarrow$  Fe(III).

La bande centrée vers  $30600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux transitions  $\pi^* \leftarrow \pi$  des groupements aromatiques des ligands. Notons enfin vers  $23000\text{ cm}^{-1}$ , la présence d'une bande associée à la transition  $\pi^* \leftarrow \pi$  des groupements imines (plus ou moins masquée par les bandes précédemment décrites). Cette bande est donc logiquement absente dans le spectre du complexe [Fe(bisphenpy)Cl].

## **IV. Propriétés magnétiques :**

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de chacun des complexes mononucléaires. Une telle étude n'apporte que très peu de surprises, mais est nécessaire pour déterminer l'état de spin du complexe.

En effet, il a été montré que le complexe [Fe(salten)L][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] présentait une transition de spin autour de  $T_{TS} = 300\text{ K}$ , pour L = pyridine, 3-méthylpyridine, 3,4-diméthylpyridine et 2-méthylimidazole. Par contre, le complexe [Fe(salten)CN] est bas spin,  $S = 1/2$ , sur toute la gamme de température de 300 K à 2 K, alors que le complexe [Fe(salten)Cl] est haut spin,  $S = 5/2$  sur tout le domaine de température.<sup>4</sup>

### **1. [Fe(bisphenpy)Cl] :**<sup>1</sup>

Arnaud Marvilliers a montré au cours de sa thèse que ce complexe était haut spin,  $S = 5/2$ , sur tout le domaine de température entre 300 K et 2 K. Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures et surtout des mesures de RPE à haut champ et à hautes fréquences ont permis de déterminer les paramètres de l'Hamiltonien de spin :

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

L'ajustement des différentes données expérimentales fournit :

$$D = 0,365\text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,33$$

$$g_x = g_y = 1,95$$

$$g_z = 2,15.$$

Ces données méritent d'être affinées ; notamment, une telle anisotropie du facteur g est surprenante pour un complexe mononucléaire de Fe(III) (HS).

### **2. [Fe(salmeten)Cl] :**

Nous n'avons pas réalisé d'étude complète sur ce composé. Nous avons réalisé des mesures en spectroscopie de R.P.E. (bande X soit une fréquence incidente de 9,5 GHz) à

température ambiante et à 77 K, pour un échantillon en poudre et en solution dans l'acétonitrile. Les spectres présentent un unique signal correspondant à un facteur  $g_{\text{eff}} = 4,3$ , ce qui est caractéristique d'un système de spin  $S = 5/2$  en symétrie rhombique ( $E/|D| = 1/3$ ). Pour déterminer complètement les paramètres de l'Hamiltonien de spin, il faudra effectuer des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures ou mieux, des mesures de R.P.E. à plus hautes fréquences incidentes.

### 3. [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] :

Comme pour le complexe précédent, les spectres RPE en bande X présentent un signal unique à  $g_{\text{eff}} = 4,3$ . Le complexe [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] est donc un complexe de Fe(III) (HS) rhombique ( $E/|D| = 1/3$ ).

Les résultats expérimentaux des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. II.8).

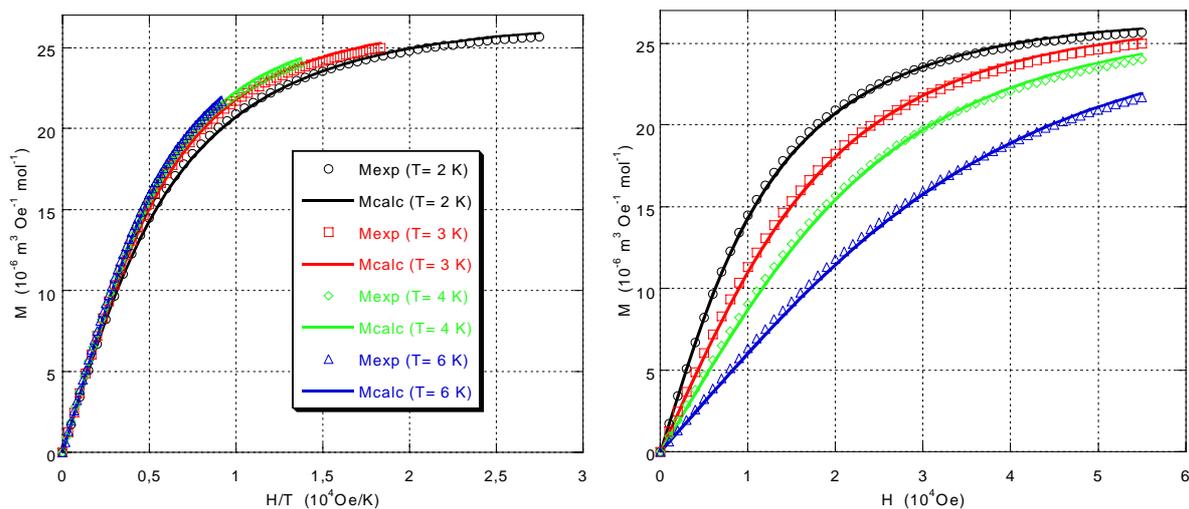


Figure II.8 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

Le principe de ces mesures et du programme d'ajustement est présenté au chapitre VI. L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit aux valeurs suivantes des paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 0,63 \text{ cm}^{-1}$$

$E/|D| = 0,33$  (cette valeur a été fixée lors de l'ajustement pour tenir compte des résultats de RPE)

$$g_{\text{iso}} = 1,93$$

Le facteur d'accord est bon ( $R = 1,3 \times 10^{-4}$ ), même si le facteur  $g$  obtenu semble faible. Des mesures de RPE à plus grandes fréquences permettront d'affiner ces résultats.

## **V. Etude en voltamétrie cyclique :**

Nous avons cherché à caractériser chacun des complexes décrits précédemment en voltamétrie cyclique afin de déterminer le potentiel de réduction du Fe(III) en Fe(II). Nous présentons les résultats obtenus pour chacun des complexes mononucléaires, puis nous comparerons ces résultats et interpréterons les différences constatées.

### **1. Conditions générales de manipulation :**

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes, l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux (3 mm de diamètre) que l'on polit avant chaque cyclovoltamogramme, la contre-électrode est constituée par un fil d'or et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Le sel de fond est le perchlorate de tétraéthylammonium, utilisé à la concentration de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. \* Le solvant utilisé est l'acétonitrile, fraîchement distillé et dégazé. Le « blanc » (solution du sel de fond dans le solvant, sans l'espèce à étudier) est séché par passage sur une petite colonne d'alumine activée. Toutes les manipulations s'effectuent sous argon, à une température fixe de 20°C.

Le composé est étudié à une concentration de 1 mmol L<sup>-1</sup>.

Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS) ( $E_{ECS}^0 - E_{ENH}^0 = + 0,246 \text{ V}$ ).

### **2. Avec le ligand bisphenpy :**

#### **a. Des équilibres en solution :**

Le premier cyclovoltamogramme effectué avec une vitesse de balayage de 100 mV s<sup>-1</sup> présente un profil complexe, les phénomènes électrochimiques ainsi mis en évidence ne sont absolument pas réversibles (Fig. II.9).

---

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en petite quantité et avec précautions.

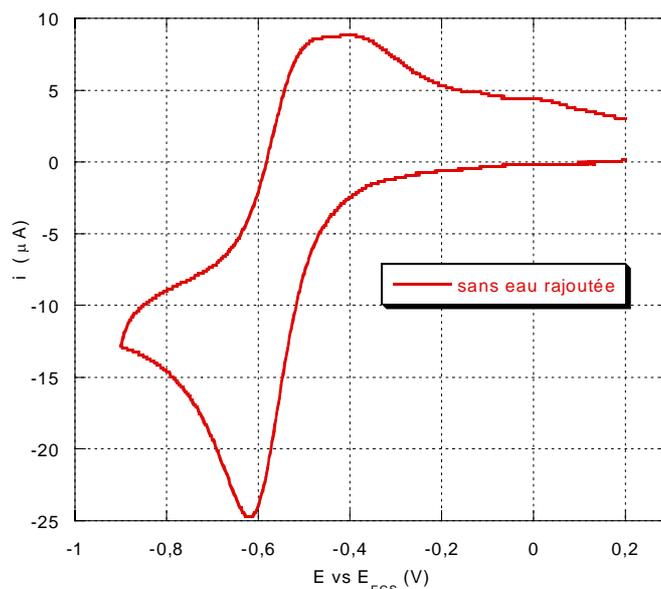


Figure II.9 : Cyclovoltamogramme en réduction pour le complexe [Fe(bisphenpy)Cl] ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Une vague est observée en réduction à un potentiel de  $-0,61 \text{ V}$ . En retour, nous observons une vague très large formée en fait par deux vagues d'intensité à peu près égale à  $-0,49 \text{ V}$  et  $-0,38 \text{ V}$ . On peut considérer que les vagues de réduction et d'oxydation centrées à  $-0,61 \text{ V}$  et  $-0,49$  constituent un système réversible. Mais la très grande largeur de la vague de retour ainsi que le fait que son intensité soit environ deux fois plus faible que celle de la vague de réduction, montrent que l'espèce qui a été réduite ne subsiste pas en solution, mais est en équilibre avec une autre espèce (au moins). Pour expliquer le comportement observé, nous pouvons proposer les hypothèses suivantes (Sch. II.5).

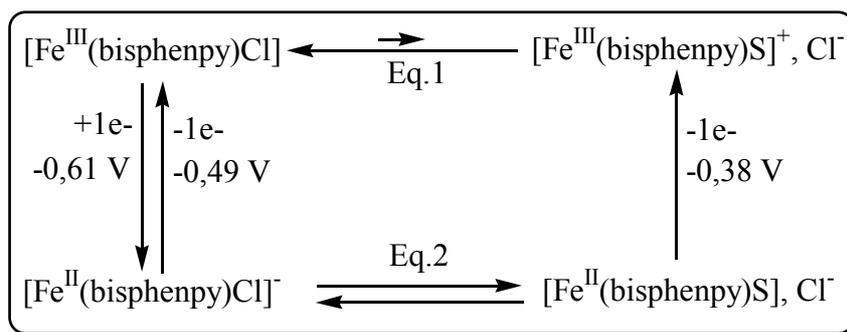


Schéma II.5 : Proposition de schéma réactionnel de réduction du [Fe(bisphenpy)Cl] dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{S} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\emptyset$ ).

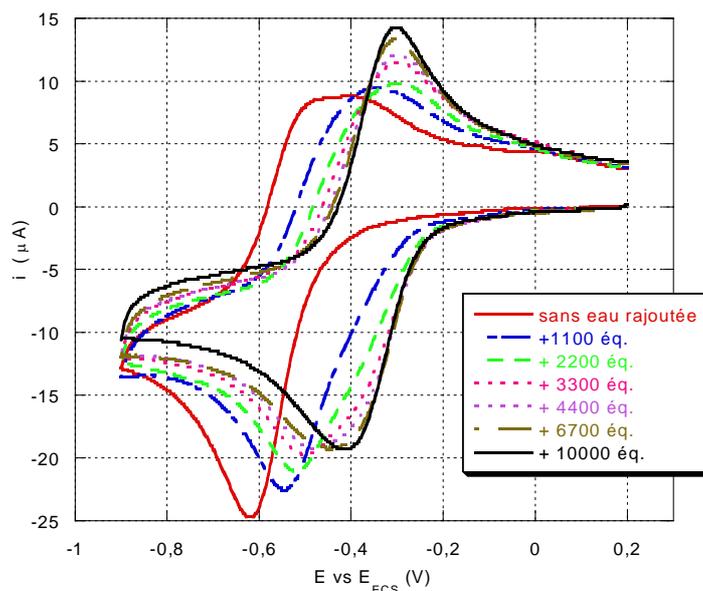
Le complexe [Fe(bisphenpy)Cl], neutre, est en équilibre en solution avec une espèce  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{S}]^+$  (S pouvant être une molécule de solvant ou d'eau ou encore une position de coordination vide). L'équilibre est néanmoins très déplacé dans le sens de la formation de l'espèce neutre (on ne voit pas en effet de vague liée à la réduction de l'espèce chargée).

L'espèce neutre  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  est réduite à un potentiel de  $-0,61 \text{ V}$  en une espèce  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]^-$ . Cette espèce peut redonner par oxydation l'espèce neutre  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  à un potentiel de  $-0,49 \text{ V}$ . Mais elle est également en équilibre avec une espèce neutre  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bisphenpy})\text{S}]$ . Cette dernière espèce est oxydée à son tour à un potentiel plus élevé,  $-0,38 \text{ V}$ , en  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bisphenpy})\text{S}]^+$ .

Nous observerons sensiblement le même type de phénomène pour tous les autres complexes mononucléaires étudiés ici. Ces équilibres ont également été observés dans des solvants non coordinants, tels que le dichlorométhane.<sup>7</sup>

### **b. Ajout d'eau :**

A cause de ces équilibres en solution, il nous était impossible d'assigner convenablement un potentiel de réduction pour le couple Fe(III)/Fe(II) dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$ . Aussi nous avons choisi de déplacer l'équilibre 1 décrit précédemment dans le sens de la formation de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Pour cela nous avons ajouté des quantités croissantes d'eau à la solution d'électrochimie. Au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente, le voltamogramme passe progressivement de celui du  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  à celui d'une seule espèce dont le comportement est réversible (Fig. II.10). Les modifications subies par le cyclovoltamogramme traduisent ici un équilibre relativement lent entre les espèces  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$  ainsi qu'entre les espèces réduites  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ . A partir de 10000 équivalents ajoutés, le voltamogramme n'est plus modifié. De cette étude, on peut déduire que l'eau a progressivement remplacé le chlorure, l'espèce présente en solution étant donc  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ . On peut donc associer à cette espèce un potentiel de réduction Fe(III)→Fe(II) égal au potentiel de demi-vague de la vague réversible finalement observée :  $E^0_{\text{bisphenpy}/\text{Eau}}(\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})) = -0,354 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox.}}| = 108 \text{ mV}$ ).



**Figure II.10 :** Cyclovoltammogrammes en réduction pour le complexe [Fe(bisphenpy)Cl], avec ajouts successifs d'eau ( $100 \mu\text{L} = 1110$  équivalents) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Les cyclovoltammogrammes sont corrigés de la dilution induite par l'ajout d'eau.

### **3. Avec le ligand salmeten :**

#### **a. Les équilibres en solution :**

Les études avec le complexe [Fe(salmeten)Cl] ont montré que les mêmes phénomènes d'équilibre existaient. Cette fois, nous avons pu mieux mettre en évidence les phénomènes d'échange de ligand eau et chlorure. En effet les premières mesures ont montré que les cyclovoltammogrammes obtenus en dissolvant le complexe [Fe(salmeten)Cl] dans l'acétonitrile étaient relativement différents selon que l'on séchait le solvant sur alumine activée ou pas (Fig. II.11).

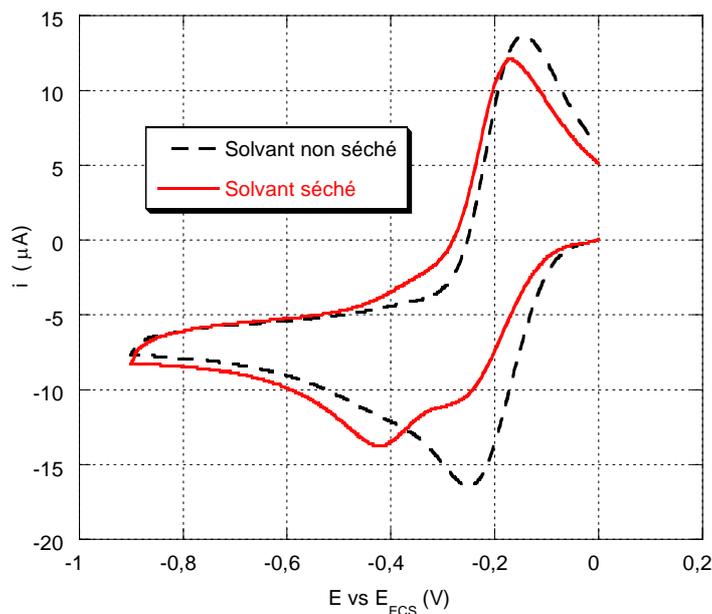


Figure II.11 : Influence du séchage du solvant sur le cyclovoltammogramme du complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4] 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Pour expliquer ce fait, il faut reprendre un schéma analogue au schéma II.5 (Sch. II.6).

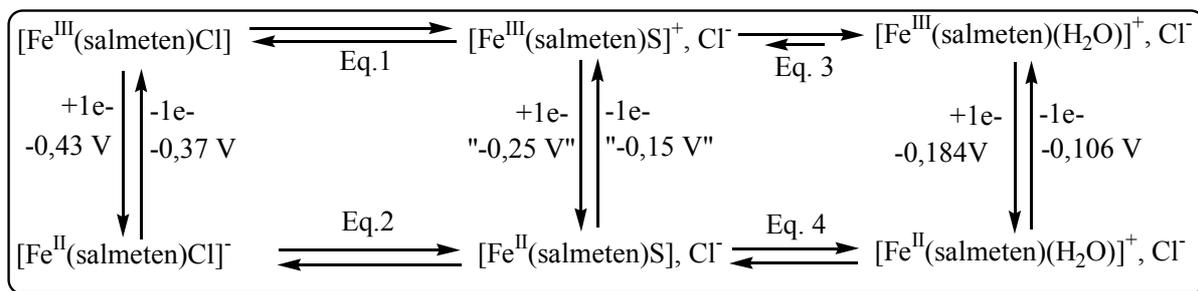


Schéma II.6 : Proposition de schéma réactionnel de réduction du  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{S} = \text{CH}_3\text{CN}$  ou  $\emptyset$ , voir texte).

Considérons tout d'abord les phénomènes qui ont lieu avant que l'on ajoute de l'eau. L'équilibre 1 est beaucoup moins déplacé en faveur de l'espèce neutre  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  que précédemment. En effet le cyclovoltammogramme réalisé avec un solvant parfaitement sec montre nettement la présence de deux vagues associées à la réduction de deux espèces en équilibre, l'espèce neutre est logiquement réduite à un potentiel plus bas que l'espèce chargée positivement. Ces deux espèces sont présentes en l'absence d'eau dans le milieu (toutes les précautions ont été prises pour qu'il y en ait le moins possible). L'espèce chargée positivement est donc une espèce où le solvant (acétonitrile) est coordonné ou bien une espèce pentacoordinée. L'examen des paramètres électrochimiques de A. B. P. Lever (présentés plus en détail plus bas) permet d'exclure l'hypothèse de l'acétonitrile coordonné, car  $E_L(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,34 \text{ V}$ , contre  $E_L(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \text{ V}$  et  $E_L(\text{Cl}) = -0,24 \text{ V}$  (l'espèce coordonnée par

l'acétonitrile serait donc beaucoup plus facilement réductible). Les vagues associées à la réduction de chacune de ces deux espèces sont toutes les deux accompagnées de leur vague de retour, ce qui nous permet d'associer à chacune de ces deux espèces un potentiel de demi-vague :  $E_{\text{salmetenCl}}^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) \approx -0,400 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox.}}| = 60 \text{ mV}$ ) pour l'espèce  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  et  $E_{\text{salmetenS}}^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) \approx -0,200 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox.}}| = 100 \text{ mV}$ ) pour l'espèce  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salmeten})\text{Ø}]^+$ . L'étude de ces vagues de retour montre enfin que l'équilibre 2 est déplacé dans le sens de la formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{salmeten})\text{Ø}]^+$ , l'intensité de la vague de retour associée à la réduction de cette espèce étant beaucoup plus importante. Il est à noter que cet équilibre 2 est très rapide, car l'emploi de vitesses de balayage beaucoup plus grandes (jusqu'à  $2 \text{ V s}^{-1}$ ) ne modifie pas le cyclovoltamogramme.

### **b. Ajout d'eau :**

Comme pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$ , nous avons choisi de déplacer l'équilibre 1 décrit précédemment par ajout de quantités croissantes d'eau à la solution d'électrochimie. Ici cependant l'espèce intermédiaire pentacoordinée ou coordinée par une molécule de solvant est clairement mise en évidence par le cyclovoltamogramme obtenu sans rajouter d'eau. Nous devons donc compléter le schéma donné pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$  (Sch. II.5) en rajoutant deux nouveaux équilibres, entre l'espèce  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Ø}]^+$  et l'espèce  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  d'une part, et entre les formes réduites de ces mêmes espèces d'autre part (Sch. II.6).

On obtient très vite une seule vague réversible d'intensité constante, qui se déplace vers les hauts potentiels au fur et à mesure que l'on rajoute de l'eau, jusqu'à finalement rester stationnaire (Fig. II.12). Tant que l'équilibre 3 n'est pas totalement déplacé vers la droite par ajout d'eau, les deux espèces  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Ø}]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  coexistent donc, mais l'équilibre entre les deux est très rapide, de sorte que l'on observe un comportement « moyen ». L'ajout d'eau déplace progressivement l'équilibre 3 vers la droite, et par voie de conséquence déplace également l'équilibre 1 vers la droite.

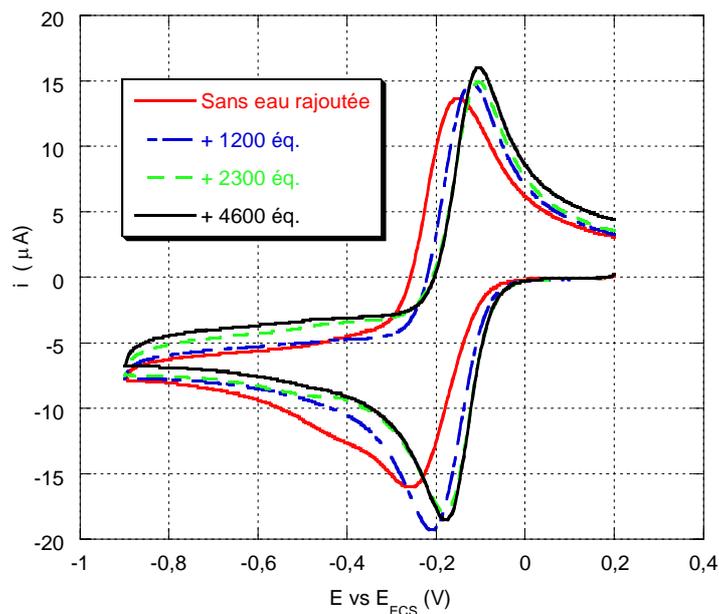


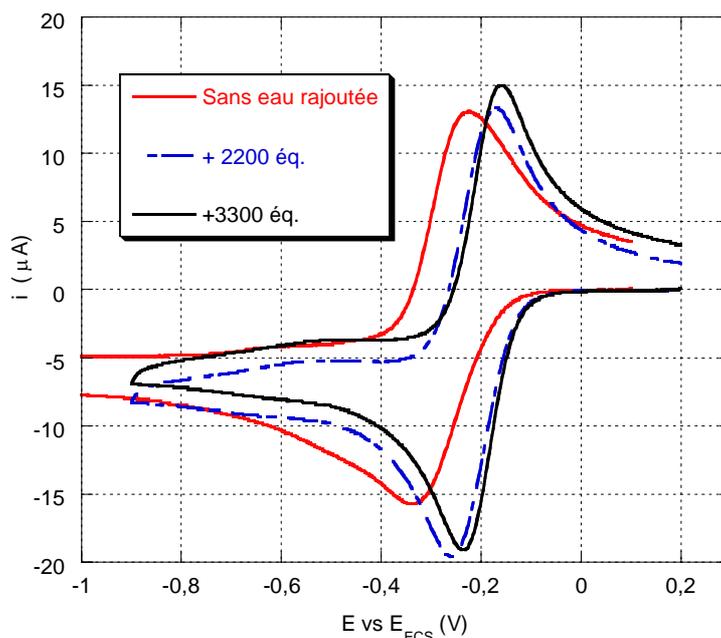
Figure II.12 : Cyclovoltamogrammes en réduction pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$ , avec ajouts successifs d'eau ( $100 \mu\text{L} = 1110$  équivalents) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4] 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Les cyclovoltamogrammes sont corrigés de la dilution induite par l'ajout d'eau.

Finalement, on peut donc associer à l'espèce  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  un potentiel de réduction  $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$  égal au potentiel de demi-vague de la vague réversible finalement observée :  $E_{\text{salmeten}/\text{Eau}}^0(\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})) = -0,145 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox}}| = 78 \text{ mV}$ ).

#### **4. Avec le ligand salten :**

Avec le ligand salten, on obtient des résultats tout à fait analogues à ceux obtenus avec le ligand salmeten (Fig. II.13).

De la même façon que précédemment, après ajout d'eau, on peut associer à l'espèce  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  un potentiel de réduction  $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$  égal au potentiel de demi-vague de la vague réversible finalement observée :  $E_{\text{salten}/\text{Eau}}^0(\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})) = -0,200 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox}}| = 76 \text{ mV}$ ).



**Figure II.13 :** Cyclovoltammogrammes en réduction pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}]$ , avec ajouts successifs d'eau ( $100 \mu\text{L} = 1110$  équivalents) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Les cyclovoltammogrammes sont corrigés de la dilution induite par l'ajout d'eau.

### **5. Avec le ligand bispyphen :**

Là encore, les résultats sont analogues à ceux obtenus avec les complexes formés avec les ligands précédents. Ici cependant, nous sommes parvenus à obtenir une vague réversible pour l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ . L'ajout d'un excès de chlorure de tétraéthylammonium ne modifie pas le cyclovoltammogramme (qui devient seulement un peu plus réversible), signe que l'attribution de cette vague à la réduction de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$  est correcte et que l'équilibre est bien totalement déplacé dans le sens de la formation de l'espèce où le chlorure est lié (Fig. II.14).

On a donc pour l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$  un potentiel de réduction  $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$  égal au potentiel de demi-vague de la vague réversible observée :  $E_{\text{bispyphen/Cl}}^0(\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})) = -0,136 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox.}}| = 77 \text{ mV}$ ).

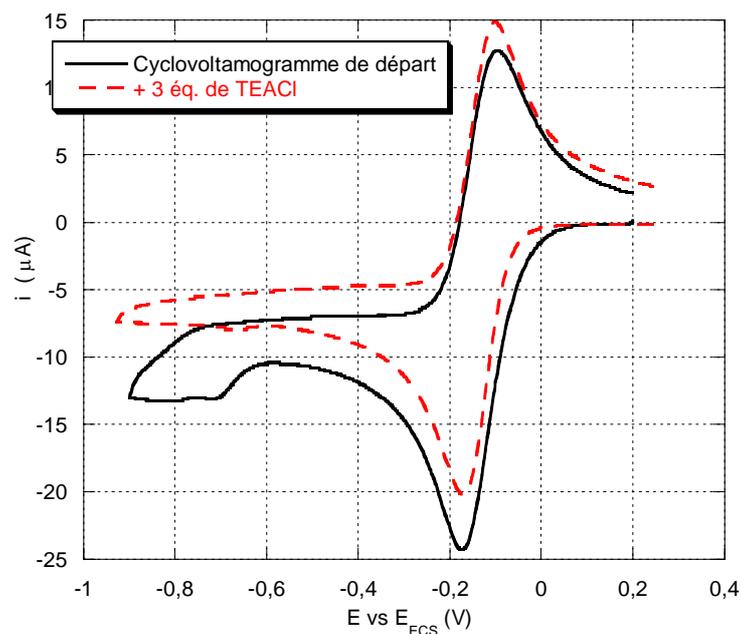


Figure II.14 : Cyclovoltammogrammes en réduction pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ , avec ajouts de chlorure de tétraéthylammonium ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

De la même façon que précédemment, nous avons cherché à obtenir le potentiel de réduction de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en ajoutant des quantités successives d'eau à la solution d'électrochimie (Fig. II.15).

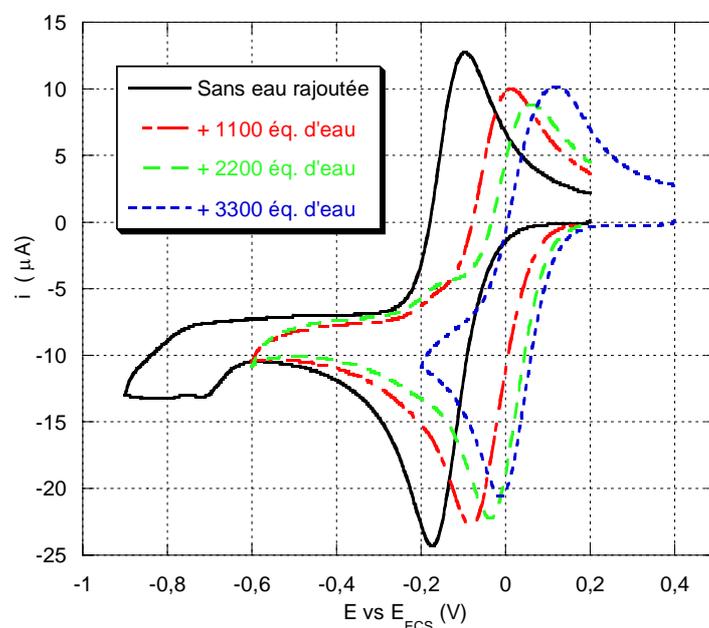


Figure II.15 : Cyclovoltammogrammes en réduction pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ , avec ajouts successifs d'eau ( $100 \mu\text{L} = 1110 \text{ équivalents}$ ) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Les cyclovoltammogrammes sont corrigés de la dilution induite par l'ajout d'eau.

On finit par obtenir une vague quasi-réversible, dont la position ne varie plus quand on rajoute de l'eau. On peut donc attribuer à l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ainsi formée un potentiel de réduction  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  égal au potentiel de demi-vague de la vague réversible observée :  $E^0_{\text{bispyphen}/\text{Eau}}(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = +0,053 \text{ V}$  (la différence des potentiels de pic est  $|E_{\text{Réd.}} - E_{\text{Ox.}}| = 104 \text{ mV}$ ).

Néanmoins, ainsi que l'on peut observer sur les cyclovoltamogrammes de la figure II.15, la vague de retour (réoxydation de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ) est beaucoup moins intense que la vague de réduction. Cela dû à l'existence d'un équilibre chimique sensible ici en présence d'un excès d'eau : celui de la formation du complexe binucléaire à pont  $\mu$ -oxo linéaire déjà rencontré plus haut. Ce complexe est réduit de manière irréversible à un potentiel d'environ  $-0,68 \text{ V}$ . Pour essayer de garder le maximum de réversibilité sur la vague de réduction de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , il est nécessaire de ne pas balayer jusqu'à des potentiels trop bas ou de travailler à plus basse température ou bien encore d'utiliser des vitesses de balayage plus grandes. Néanmoins les essais que nous avons menés n'ont pas conduit à des vagues parfaitement réversibles (Fig. II.16).

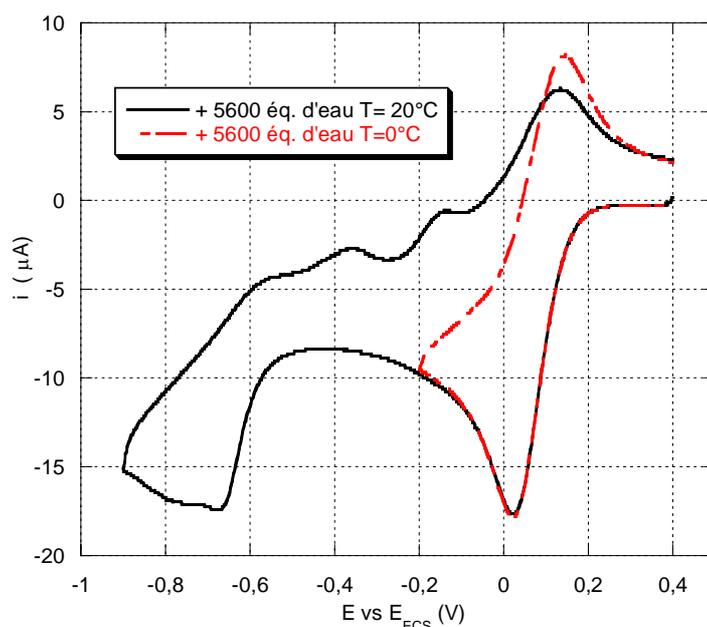


Figure II.16 : Cyclovoltamogrammes en réduction pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]$ , après ajout de 5600 équivalents d'eau à  $T = 0^\circ\text{C}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4] 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

## **6. Comparaison et rationalisation :**

### **a. Comparaison :**

Pour comparer l'influence des différents ligands organiques sur le potentiel d'oxydo-réduction du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  dans chacun des complexes décrits précédemment, il faut

considérer les espèces où la sixième position est occupée par le même ligand. Ici nous pouvons donc comparer les résultats obtenus pour les espèces où la sixième position est occupée par une molécule d'eau (Fig. II.17).

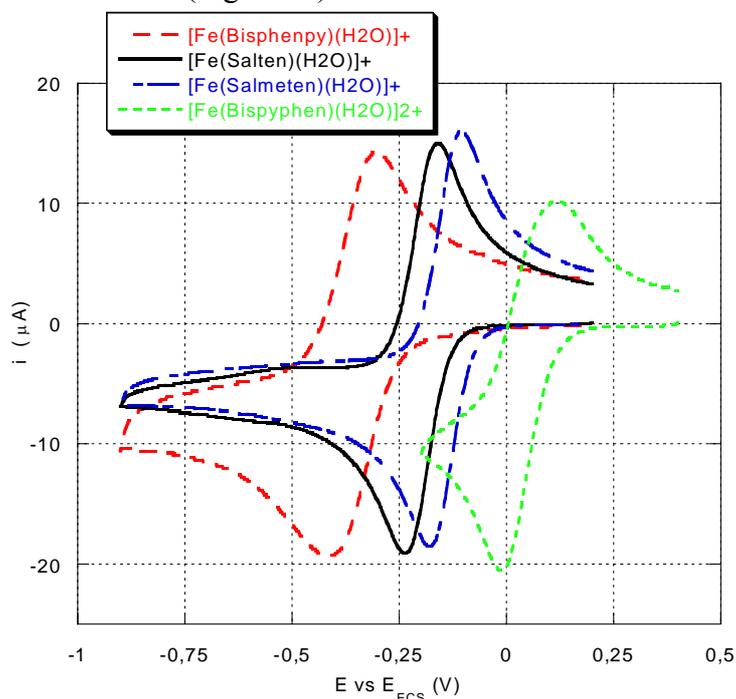


Figure II.17 : Cyclovoltammogrammes en réduction pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{N}(\text{Et})_4][\text{ClO}_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Il vient donc :

$$E_{\text{bisphenpy/eau}}^0 (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = -354 \text{ mV}$$

$$E_{\text{salten/eau}}^0 (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = -200 \text{ mV}$$

$$E_{\text{salmeten/eau}}^0 (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = -145 \text{ mV}$$

$$E_{\text{bispyphen/eau}}^0 (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = +53 \text{ mV}$$

Pour les espèces où la sixième position est occupée par un ligand chlorure, nous avons vu qu'il était beaucoup plus difficile, voire impossible d'observer une vague réversible associée à la réduction de ces espèces. Néanmoins, tout en étant conscient des approximations réalisées du fait de cette absence de réversibilité, il est possible de comparer également les espèces  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}]$  et  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]^+$ .

Il vient donc :

$$E^0_{\text{bisphenpy/Cl}} (\text{Fe(III)/Fe(II)}) \approx -550 \text{ mV}$$

$$E^0_{\text{salten/Cl}} (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = \text{non mesurable}$$

$$E^0_{\text{salmeten/Cl}} (\text{Fe(III)/Fe(II)}) \approx -400 \text{ mV}$$

$$E^0_{\text{bispyphen/Cl}} (\text{Fe(III)/Fe(II)}) = -136 \text{ mV}$$

### **b. Rationalisation :**

Ces différences peuvent être rationalisées, du moins de manière qualitative, en comparant les ligands d'un peu plus près. Ce raisonnement consiste à étudier l'influence des ligands sur le potentiel d'oxydo-réduction de complexes en les considérant de manière indépendante et en additionnant leurs effets. Il a été essentiellement développé par A. B. P. Lever, qui a établi ainsi des tables de « paramètres électrochimiques » qui permettent de quantifier l'effet de tel ou tel ligand sur le potentiel d'oxydo-réduction d'un complexe de n'importe quel métal de transition.<sup>8</sup>

Le modèle de A. B. P. Lever utilise une série de paramètres  $E_L(L)$  déterminés expérimentalement pour une série de complexes de ruthénium, de telle sorte que pour un complexe de formule générale  $[\text{Ru}(\text{UVWXYZ})]^q$ , on a :

$E^0 (\text{Ru(III)/Ru(II)}) = E_L(\text{U}) + E_L(\text{V}) + E_L(\text{W}) + E_L(\text{X}) + E_L(\text{Y}) + E_L(\text{Z})$  (par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Pour un autre métal on a alors :

$$E^0 (\text{M}^{n+1} / \text{M}^{n+}) = S_M \sum E_L(L) + I_M$$

où les paramètres  $S_M$  et  $I_M$ , déterminés également à partir de mesures expérimentales, sont tabulés. Pour le couple Fe(III)/Fe(II) (HS) on a  $S_M = 0,89(0,04)$  et  $I_M = -0,25(0,04)$  V par rapport à l'ENH. (Les nombres entre parenthèses indiquent les déviations standards par rapport à la régression linéaire.) A cause de contributions différentes dues à la solvation, on pourrait s'attendre à ce que des espèces  $[\text{ML}_6]^n$  et  $[\text{ML}_6]^m$  (avec  $n \neq m$ ) aient des paramètres  $S_M$  et  $I_M$  différents pour le même couple Ox/Réd, ce qui compliquerait grandement le raisonnement. Heureusement, dans les solvants organiques, la charge totale du complexe n'est en général pas un facteur conséquent (il en va différemment dans l'eau où la contribution de la solvation est nettement plus importante).<sup>8b</sup>

Les paramètres  $E_L$  varient entre -0,59 V pour  $\text{OH}^-$ , 0 V pour les amines aliphatiques, 0,04 pour l'eau, 0,25 V pour la pyridine, et 0,99 V pour le carbonyle. En général,  $E_L$  diminue quand la basicité du ligand (au sens de Lewis) augmente. Inversement,  $E_L$  augmente quand l'acidité du ligand (toujours au sens de Lewis) augmente. Il est enfin possible de corrélérer les paramètres  $E_L$  de ligands substitués avec les paramètres de Hammett. Cela a ainsi été récemment utilisé pour « contrôler » le potentiel d'oxydo-réduction de complexes de porphyrines ou de phtalocyanines,<sup>9</sup> ou celui de complexes de Mn(III), possibles modèles de Super Oxyde Dismutase ou de Catalase.<sup>10</sup>

Les ligands pour lesquels les  $E_L$  sont tabulés, bien que nombreux, sont en général des ligands beaucoup plus courants que ceux que nous avons utilisés. Il nous sera donc difficile, voire impossible, de reproduire de manière quantitative les différences de potentiel d'oxydo-réduction en utilisant simplement ces paramètres électrochimiques. Néanmoins, il a été montré par A. B. P. Lever et W. J. Pietro qu'il était possible de corrélérer les paramètres  $E_L$  au caractère  $\sigma$  et  $\pi$ -donneur et éventuellement  $\pi$ -accepteur des ligands.<sup>11</sup> Des calculs semi-empiriques permettent de déterminer quantitativement  $E_L$ , mais ceux-ci deviennent plus délicats s'il faut considérer le caractère  $\pi$ -accepteur des ligands. Nous suivrons donc qualitativement le même type de raisonnement.

Nous pouvons retrouver tout d'abord les différences mesurées entre les complexes où une molécule d'eau est liée et ceux où un chlorure est coordonné. On trouve  $E_L(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \text{ V}$  et  $E_L(\text{Cl}) = -0,24 \text{ V}$ , ce qui, compte tenu du paramètre  $S_M = 0,89$  pour le couple Fe(III)/Fe(II) (HS), amène  $E^0(\text{espèce où H}_2\text{O est lié}) - E^0(\text{espèce où Cl est lié}) \approx 0,25 \text{ V}$ , parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux (expérimentalement, la différence de potentiel moyenne est de  $0,21 \text{ V}$ ).

Considérons maintenant uniquement les espèces aqua,  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Tout d'abord, le ligand phénolate étant un ligand fortement  $\pi$ -donneur,<sup>12</sup> il va stabiliser le Fe(III). On peut ainsi justifier la difficulté à réduire le Fe(III) dans les complexes  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ , pour lesquels le ligand comporte deux fonctions phénolates, par rapport au complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  où il n'y a qu'une seule fonction phénolate.

De plus, les fonctions imine et pyridine (que nous considérons comme équivalents dans le cadre de cette approche qualitative) possèdent un caractère  $\pi$ -accepteur alors que les amines sont des ligands uniquement  $\sigma$ -donneurs. Donc l'état réduit Fe(II) doit être plus facilement accessible quand le nombre de fonctions pyridine ou imine augmente. C'est ce qui est expérimentalement observé, les complexes  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  (comportant deux fonctions imine et une fonction amine) sont plus facilement réductibles que le complexe  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$  (qui comporte une seule fonction pyridine et deux fonctions amine). Cela permet de justifier également le potentiel plus élevé du complexe  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  où le ligand, non seulement ne possède qu'une seule fonction phénol, mais de plus possède deux fonctions pyridine et une fonction imine.

Enfin, nous pouvons comparer les complexes  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  qui ne diffèrent à première vue que par la nature de la fonction amine : amine tertiaire pour le ligand salmeten et amine secondaire pour le ligand salten. La basicité (selon Lewis) d'une amine secondaire étant plus grande que celle d'une amine tertiaire,<sup>13</sup> cela pourrait simplement justifier le fait que le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  soit plus difficile à réduire que le complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Cependant, l'examen des paramètres

électrochimiques montre que pour des ligands « simples » la substitution de l'amine n'a presque pas d'influence sur les paramètres  $E_L$  (on a ainsi  $E_L(\text{NH}_3) = 0,07 \text{ V}$  et  $E_L(\text{iPrNH}_2) = 0,05 \text{ V}$ ). Ici, il faut également prendre en compte les effets liés à la structure du ligand, tels que les distances métal-ligand, qui peuvent dépendre des diverses tensions de cycles qui apparaissent dans les ligands polydents. De tels effets ne peuvent pas être pris en compte par le modèle empirique de A. B. P. Lever. Pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ , l'examen des structures cristallographiques permet de comprendre cette différence de potentiel d'oxydo-réduction.\* En effet, alors que toutes les autres distances métal-ligand dans les deux complexes sont sensiblement égales (à moins de 8 pm près), les distances Fe-amine sont très différentes : 231,3 pm pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  contre 203,6 pm pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(4\text{-Me-Py})]^+$ . On conçoit ainsi que plus le ligand  $\sigma$ -donneur est proche du métal, plus son effet est important. Donc l'amine dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  est plus proche du Fe(III), qu'elle stabilise donc plus, ce qui justifie le potentiel de réduction plus bas pour  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{H}_2\text{O})]^+$  que pour  $[\text{Fe}(\text{salmeten})(\text{H}_2\text{O})]^+$ .

## **VI. Conclusions :**

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse d'une famille de complexes mononucléaires de Fe(III), haut spin, possédant un ligand pentadente et une position substituable. Par un choix judicieux du ligand, il est possible de modifier le potentiel d'oxydo-réduction du couple Fe(III)/Fe(II), sur une plage relativement importante de -354 mV à +53 mV (par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Les différences de potentiels étant comprises et rationalisées, il est maintenant possible d'étendre la famille de complexes disponibles, tout en contrôlant leurs potentiels d'oxydo-réduction, par exemple en remplaçant les groupements phénol des ligands par des phénols substitués par des groupes électro-attracteurs (-NO<sub>2</sub>...) ou électro-donneurs (-OH, -OR...).

Une rationalisation plus quantitative des différences de potentiels mesurés pourra également être menée, soit en utilisant des modèles semi-empiriques, soit en conduisant des calculs théoriques, de type Huckel-étendu ou utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.\*

---

\* Ce raisonnement suppose que la structure du complexe n'est pas trop modifiée entre le cristal et la solution.

\* Les premières tentatives de calculs (Huckel étendu et DFT) ont été menées en collaboration avec le Pr. F. Volatron du Laboratoire de Chimie Théorique à Orsay. Elles n'ont pas donné de résultats satisfaisants pour l'instant, à cause de la complexité des molécules à modéliser et de la durée des calculs afférents.

- <sup>1</sup> A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999**
- <sup>2</sup> O. Horner, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1998**
- <sup>3</sup> M. Mazzanti, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2308
- <sup>4</sup> a. N. Matsumoto, S. Ohta, C. Yoshimura, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa, Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2575 ; b. S. Ohta, C. Yoshimura, N. Matsumoto, H. Okawa, A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 155 ; c. A. Ohyoshi, J. Honbo, N. Matsumoto, S. Ohta, S. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 1611
- <sup>5</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> Edition, Harper Collins College Publishers, New-York, **1993**
- <sup>6</sup> S. Poussereau, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999**
- <sup>7</sup> A. Pinchart, *Thèse de l'Université Paris-Sud et de l'Université Libre de Bruxelles*, **2000**
- <sup>8</sup> a. A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1271 ; b. A. B. P. Lever, E. S. Dodsworth, *Electrochemistry, Charge Transfert Spectroscopy, and Electronic Structure in Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume II Applications and Case Studies*, eds. E. I. Solomon, A. B. P. Lever, Wiley Interscience, **1999**
- <sup>9</sup> C. Alexiou, A. B. P. Lever, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 45
- <sup>10</sup> E. A. Lewis, J. R. Lindsay Smith, P. H. Walton, S. J. Archibald, S. P. Foxon, G. M. P. Giblin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1159
- <sup>11</sup> S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6990
- <sup>12</sup> M. I. Davis, A. M. Orville, F. Neese, J. M. Zaleski, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 602
- <sup>13</sup> J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley Interscience, **1985**

*Chapitre III :*  
*Synthèse et étude de  
complexes polynucléaires  
modèles du bleu de Prusse*



## Chapitre III : Synthèse et étude de complexes polynucléaires modèles du bleu de Prusse

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse et les propriétés de complexes polynucléaires formés par réaction entre les complexes mononucléaires de Fe(III) présentés au chapitre précédent et des cœurs hexacyanoferrate (II) ou hexacyanocobaltate (III) diamagnétiques.

Nous présenterons tout d'abord la synthèse et les caractéristiques structurales des complexes polynucléaires obtenus et nous étudierons ensuite leurs propriétés optiques et magnétiques. Le but de ce chapitre est d'une part d'examiner la nature et l'origine de l'interaction d'échange entre deux ions Fe(III) (HS) à travers le pont hexacyanométallate diamagnétique et d'autre part d'étudier l'influence de la nature des ligands chélatant les ions Fe(III) périphériques sur les propriétés de délocalisation au sein des complexes à valence mixte modèles du bleu de Prusse.

### I. Synthèse des composés polynucléaires :

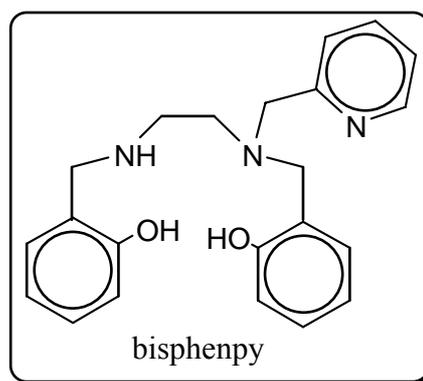
#### 1. A partir du complexe [Fe(bisphenpy)Cl] :

##### a. Synthèse d'un complexe pentanucléaire à cœur [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> :

###### i. Synthèse :

Au cours de sa thèse, Arnaud Marvilliers a préparé un complexe pentanucléaire de formule  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$  en faisant réagir dans l'eau un équivalent de ferrocyanure de potassium  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sur quatre équivalents du complexe  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}]$ .<sup>1</sup> L'analyse élémentaire du composé obtenu correspond à une formulation  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . La présence des molécules d'eau a été confirmée par analyse thermogravimétrique (ATG) qui montre une perte de masse correspondant à six molécules d'eau par chauffage entre 20°C et 130°C. Ce composé n'est soluble que dans le méthanol.

Afin d'obtenir des monocristaux pour réaliser une caractérisation structurale, nous avons repris cette synthèse en utilisant d'autres solvants, et éventuellement d'autres contre-ions, mais tous nos essais se sont révélés infructueux. L'utilisation d'autres rapports entre le complexe de Fe(III) et le ferrocyanure n'a pas non plus conduit à d'autres composés



polynucléaires. L'échec à obtenir des cristaux peut provenir notamment de la coexistence de deux isomères, *trans* et *cis* (Sch. III.1).

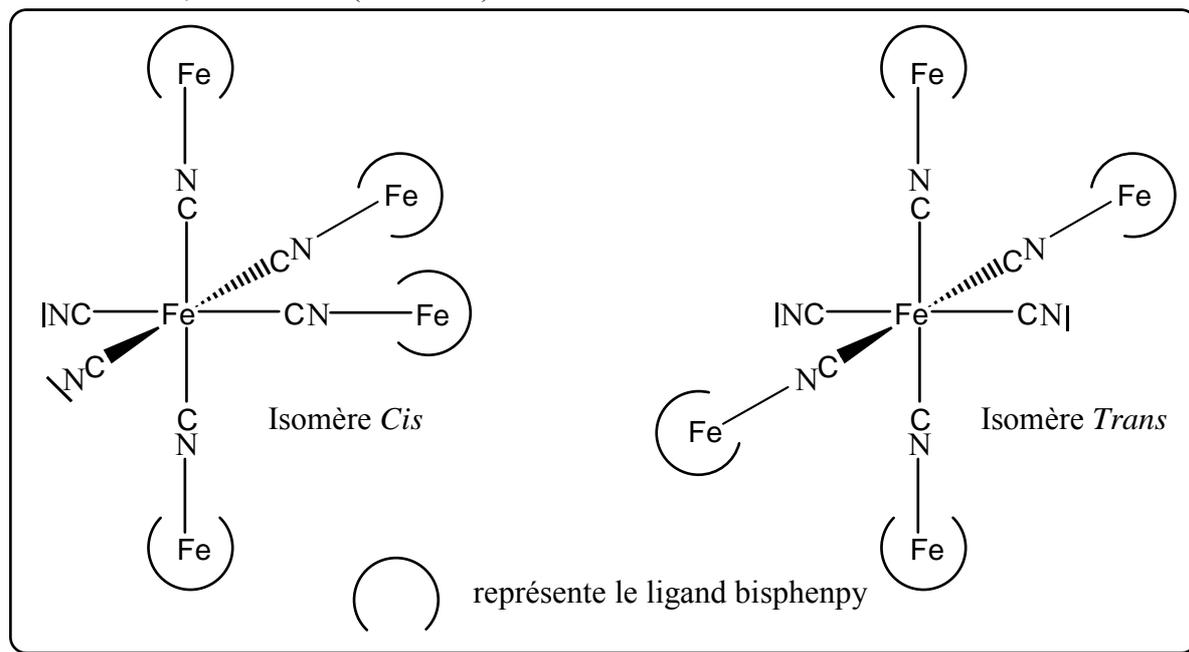


Schéma III.1 : Les deux isomères possibles du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ .

*ii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe*

$[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$  :

Le spectre Mössbauer du composé  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , réalisé à  $T = 77 \text{ K}$ , est présenté Figure III.1 avec le résultat de l'ajustement des données expérimentales.

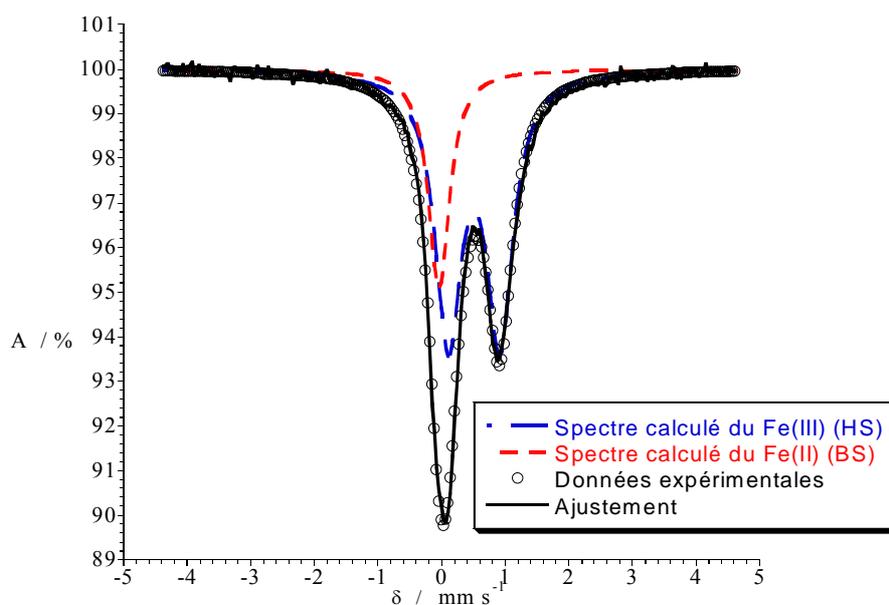


Figure III.1 : Spectre Mössbauer expérimental et théorique du composé  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  à  $T = 77 \text{ K}$ .

L'ajustement du spectre a été réalisé en attribuant à l'ion Fe(II) bas spin central un déplacement isomérique de  $\delta = -0,044 \text{ mm s}^{-1}$ , sans éclatement quadrupolaire du fait de la très grande symétrie de son environnement. Ces valeurs sont tout à fait semblables à celles que l'on trouve pour le ferrocyanure ou pour le Fe(II) du bleu de Prusse ( $\delta = 0,003 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>2</sup> D'autre part, on attribue au Fe(III) périphérique haut spin un doublet de déplacement isomérique  $\delta = 0,508 \text{ mm s}^{-1}$ , avec un éclatement quadrupolaire  $\Delta Q = 0,811 \text{ mm s}^{-1}$ . Le complexe mononucléaire [Fe(bisphenpy)Cl] présente quant à lui un signal de déplacement isomérique  $\delta = 0,519 \text{ mm s}^{-1}$ , avec un éclatement quadrupolaire  $\Delta Q = 1,364 \text{ mm s}^{-1}$ . La différence observée est expliquée par la substitution de l'atome de chlore par l'azote du ferrocyanure.<sup>1</sup>

L'étude de l'intensité relative des signaux en fonction de la température (entre 77 et 330 K) conduit à un rapport Fe(III) (HS) / Fe(II) (BS) = 3,5, valeur très proche de celle supposée à partir des données de l'analyse élémentaire.

### **b. Synthèse d'un complexe tétranucléaire à cœur [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> :**

L'utilisation, dans les mêmes conditions, d'hexacyano-cobaltate (III) de potassium K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] a permis de synthétiser le composé tétranucléaire [Co(CN)<sub>3</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>3</sub>].5 H<sub>2</sub>O. Là non plus il n'a pas été possible d'obtenir de monocristaux.

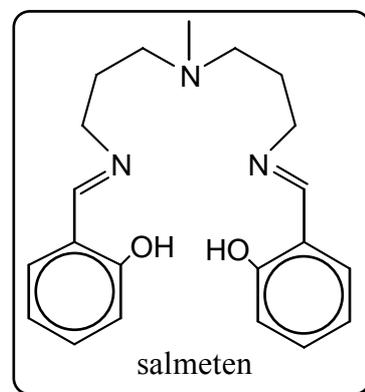
Nous avons poursuivi ces travaux initiés par Arnaud Marvilliers en utilisant deux autres complexes mononucléaires de Fe(III) présentés au chapitre précédent qui diffèrent par la nature du ligand chélatant.

## **2. A partir du complexe [Fe(salmeten)Cl] :**

### **a. Synthèse d'un complexe heptanucléaire à cœur [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> :**

#### *i. Synthèse :*

L'ajout d'une solution de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], dissout dans un mélange méthanol/eau (4/1), sur une solution méthanolique contenant six équivalents du complexe mononucléaire [Fe(salmeten)Cl] conduit à la formation d'un précipité bleu-violet avec un rendement de 83%. Ce composé est soluble dans le dichlorométhane et le chloroforme, et très légèrement soluble dans le méthanol. Les résultats de l'analyse élémentaire conduisent à une formulation [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (Tab. III.1). L'analyse



thermogravimétrie confirme une perte de masse correspondant à six molécules d'eau entre 20°C et 150°C.

	C	H	N	Cl	Fe
% expérimental	55,89	5,79	11,93	2,50	13,65
% calculé	55,92	5,76	11,86	2,50	13,79

Tableau III.1 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

La présence de deux contre-ions chlorure suggère que les degrés d'oxydation des différents ions fer n'ont pas été modifiés et que l'on a un ion Fe(II) central et six ions Fe(III) périphériques. Le spectre Infra-Rouge montre toutes les bandes attendues pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})]^+$  et une bande additionnelle intense à  $2079 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique  $\nu_{\text{CN}}$  d'un ligand cyanure lié par le carbone à un métal au degré d'oxydation II.<sup>3</sup>

Il est à noter que toutes les tentatives conduites pour essayer de reproduire cette synthèse avec un ion Fe(III) au centre (en partant donc de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) se sont soldées par une réduction spontanée de cet ion Fe(III) et la formation du même composé heptanucléaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ .

#### ii. Structure cristallographique du composé

##### $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ :

Des monocristaux convenables pour des études structurales ont pu être obtenus par diffusion lente (environ deux mois) des deux réactifs dans un tube en H (Tab. III.2, Fig. III.2, Fig. III.3). Le complexe cristallise avec 17,25 molécules de méthanol par complexe heptanucléaire, soit 34,5 molécules de méthanol par maille.

Formule brute	$\text{C}_{149,25}\text{H}_{219}\text{Cl}_2\text{Fe}_7\text{N}_{24}\text{O}_{29,25}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	3279,33
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (pm)	2140(2)
b (pm)	1776,1(18)
c (pm)	2205(2)
$\beta$ (°)	103,06(2)
V ( $\text{nm}^3$ )	8,164(14)
Z	2
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,334
Facteur R conventionnel	5,52%

Tableau III.2 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2 \cdot 17,25 \text{ MeOH}$ .

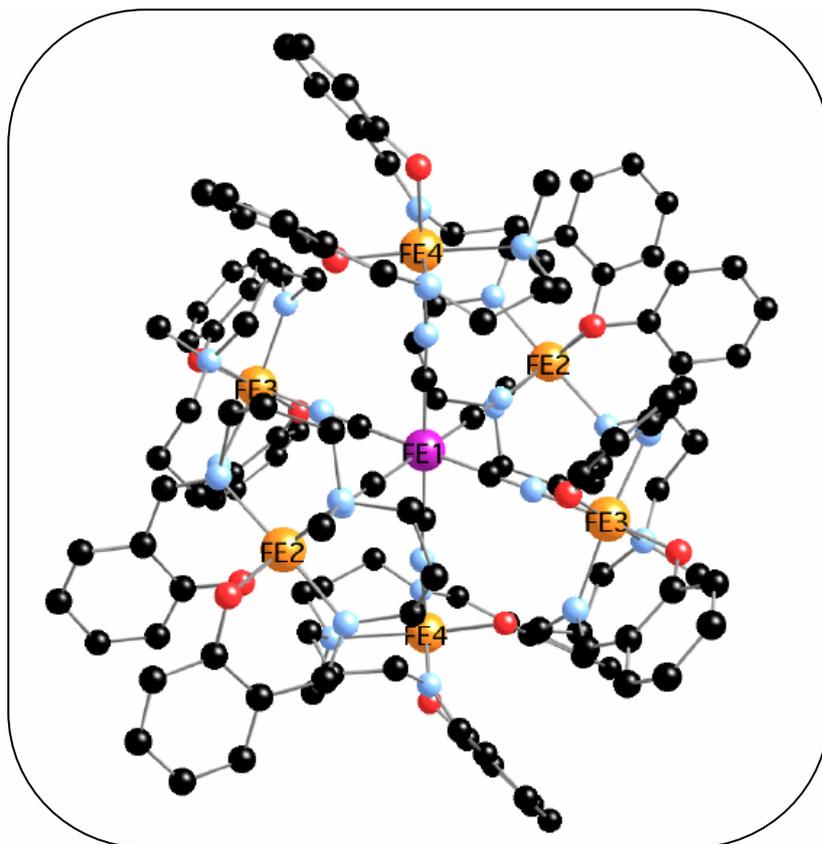


Figure III.2 : Structure du complexe [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.

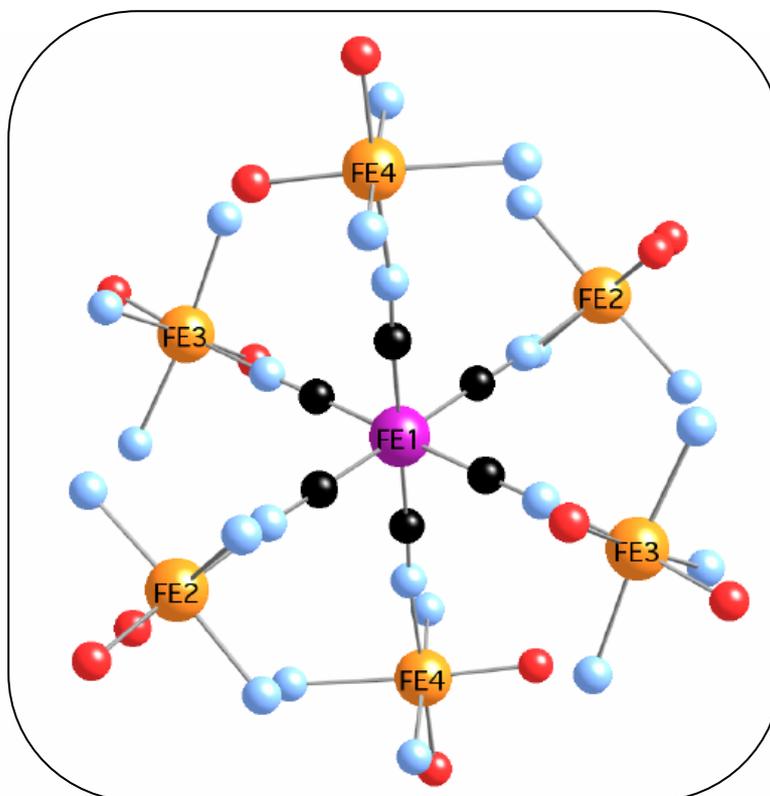


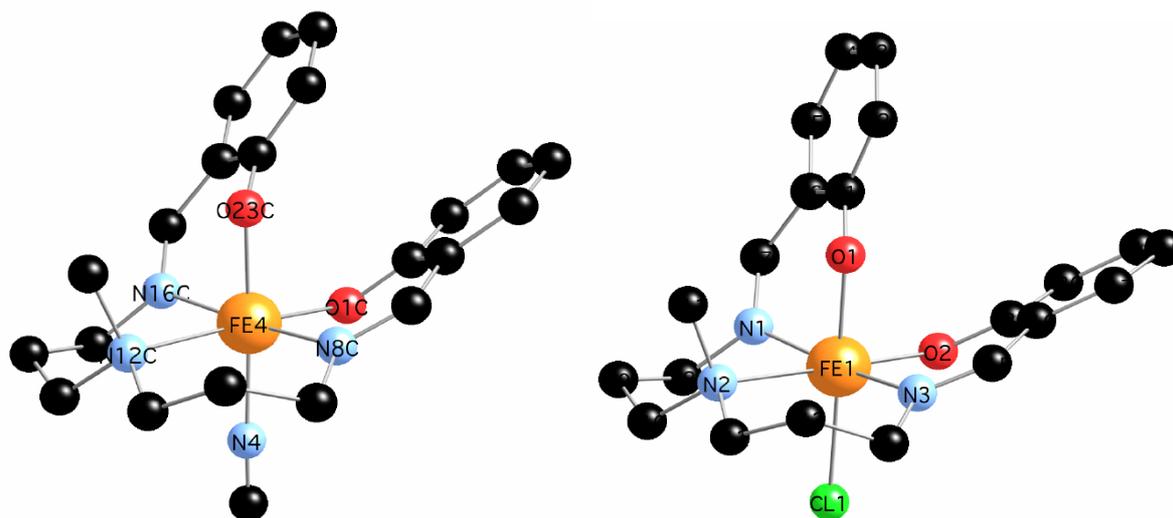
Figure III.3 : Structure du complexe [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> sans les atomes de carbone des ligands périphériques.

L'ion Fe(1) central du complexe heptanucléaire est situé sur un centre d'inversion. Le complexe heptanucléaire est donc non-chiral bien que le complexe mononucléaire [Fe(salmeten)Cl] soit chiral (mais présent ici sous forme d'un mélange racémique).

L'attribution des degrés d'oxydation est confirmée sans ambiguïté par l'étude de la structure cristallographique.

Les distances Fe(1)-C sont comprises entre 188,1(4) et 189,2(4) pm. Les angles Fe(1)-C-N s'écartent très peu de la linéarité, compris entre 178,4(3) et 179,3(3)°. Enfin, les distances C-N des ligands pontant cyanures sont comprises entre 115,4(4) et 114,7(4) pm. L'ensemble de ces données est caractéristique d'une entité ferrocyanure (donc d'un ion Fe(II)).<sup>4, 5</sup>

L'environnement des ions Fe périphériques est sensiblement le même pour les trois ions cristallographiquement indépendants dans le complexe heptanucléaire. Cet environnement est identique à celui rencontré dans le complexe mononucléaire [Fe(salmeten)Cl] tant du point de vue de l'enroulement du ligand pentadente que du point de vue des longueurs de liaisons (Tab. III.3 et Fig. III.4).



**Figure III.4 :** Environnement d'un ion Fe(III) dans le complexe heptanucléaire [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (à gauche) et rappel de la structure du complexe mononucléaire [Fe(salmeten)Cl] (à droite).

Complexe	Amine N12C ou N2	Imine N8C et N16C ou N1 et N3	Phenol apical O23C ou O1	Phénol O1C ou O2	L apical N4C ou Cl1
[...CN(Fe(salmeten))]	228,1-230,9	209,2-211,3	192,9-195,9	191,8-192,8	202,7-204,8
[Fe(salmeten)Cl]	231,3	210,0	196,3	193,7	235,7

**Tableau III.3 :** Comparaison des distances Fe<sup>III</sup>-ligand entre les complexes mononucléaire [Fe(salmeten)Cl] et heptanucléaire [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (en pm).

La distance la plus courte entre le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et son environnement est celle avec l'atome d'azote du pont cyanure (entre 202,7(4) et 204,9(4) pm). Cette distance  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC}$  est du même ordre de grandeur que la distance  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC}$  dans le bleu de Prusse (entre 201 et 204 pm).<sup>6</sup>

La distance moyenne entre deux ions  $\text{Fe}(\text{III})$  en *trans* du ferrocyanure central est de 1020 pm, similaire à celle que l'on trouve dans le bleu de Prusse (1017 pm).

D'un point de vue structural, cette molécule heptanucléaire discrète peut donc être considérée comme un modèle du bleu de Prusse. Nous verrons plus loin quelles sont les autres ressemblances (et différences).

Enfin, l'examen des distances intermoléculaires au sein du cristal montre que chaque molécule heptanucléaire est entourée de huit autres molécules et que les distances entre les ions  $\text{Fe}(\text{III})$  périphériques de deux molécules différentes sont de deux types : 740 et 1190 pm, c'est-à-dire plus courtes ou du même ordre de grandeur que les distances  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  intramoléculaires (Fig. III.5). Les complexes heptanucléaires ne sont donc pas parfaitement isolés... Nous en verrons les conséquences plus loin.

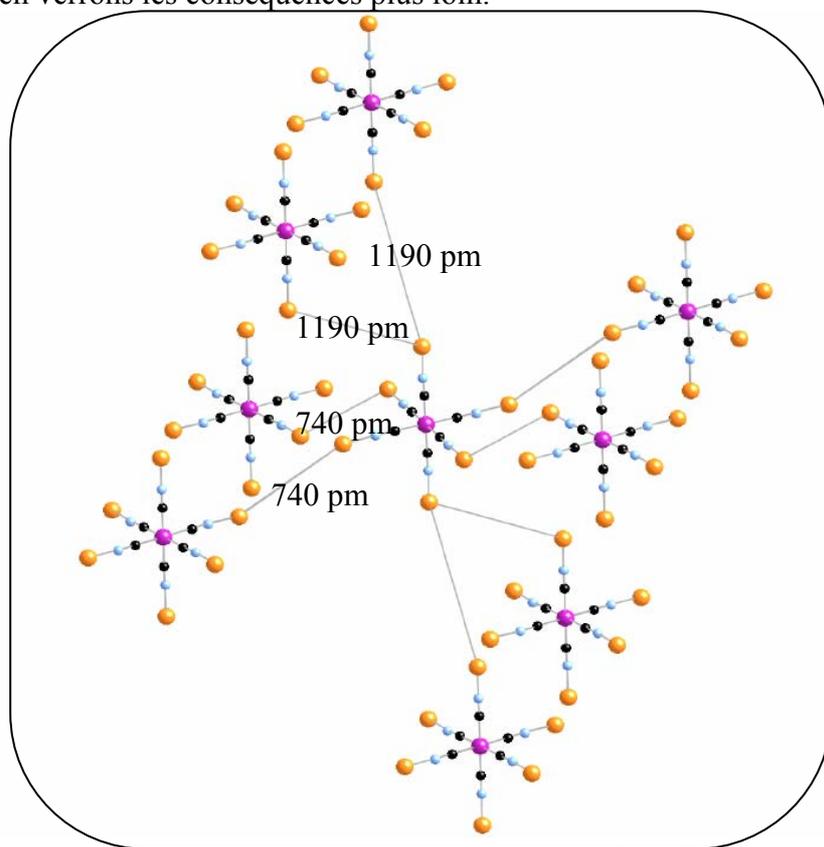


Figure III.5 : Vues des distances  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$

### *iii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe*

#### *[Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>:*

Le spectre Mössbauer du composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  présente deux signaux de déplacement isomérique  $\delta = -0,159 \text{ mm s}^{-1}$  et  $\delta = 0,797 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. III.6).

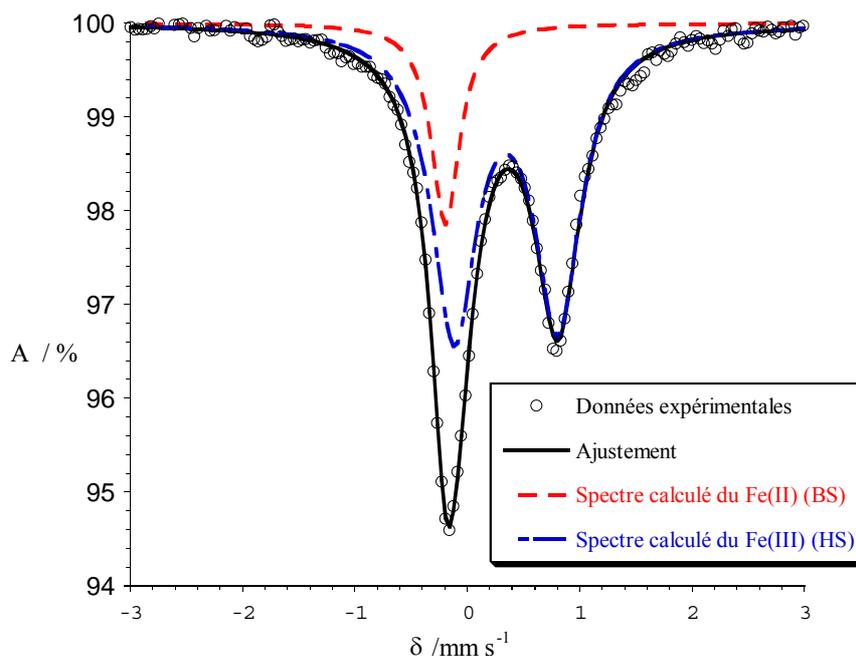


Figure III.6 : Spectre Mössbauer expérimental et théorique du composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  à  $T = 77 \text{ K}$ .

Ce spectre expérimental a pu être attribué à un signal dû au Fe(II) (BS) de déplacement isomérique  $\delta = -0,195 \text{ mm s}^{-1}$  ne présentant pas d'éclatement quadrupolaire et à un signal dû au Fe(III) (HS) de déplacement isomérique  $\delta = 0,337 \text{ mm s}^{-1}$  et présentant un éclatement quadrupolaire  $\Delta Q = 0,923 \text{ mm s}^{-1}$ .

L'analyse de l'intensité relative des signaux en fonction de la température (entre 77 et 330 K) conduit à un rapport Fe(III) (HS) / Fe(II) (BS) = 5,5 au lieu de 6. Cette légère différence peut s'expliquer par la difficulté qu'il y a à extraire la raie du Fe(II) qui se confond avec un des pics du doublet du Fe(III).

Le signal dû au Fe(III) est légèrement différent (pour les valeurs de  $\delta$  et  $\Delta Q$ ) du signal du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  dont le spectre Mössbauer présente un signal de déplacement isomérique  $\delta = 0,347 \text{ mm s}^{-1}$  avec un éclatement quadrupolaire  $\Delta Q = 1,435 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. III.7). Surtout, le signal du Fe(III) (HS) dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  est dissymétrique, ce qui est le signe d'une relaxation magnétique lente du spin électronique conduisant à des raies lorentziennes inégalement élargies. Par contre dans le complexe heptanucléaire, la relaxation magnétique est rapide. Le même phénomène avait été remarqué pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ .

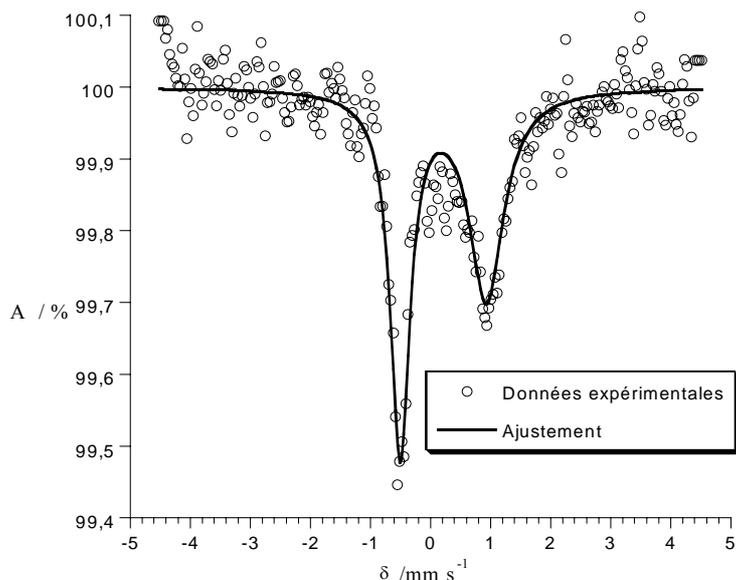


Figure III.7 : Spectre Mössbauer expérimental et théorique du composé  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  à  $T = 300 \text{ K}$ .

### **b. Synthèse d'un complexe tétranucléaire à cœur $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ :**

De la même façon que précédemment nous avons synthétisé un complexe polynucléaire à partir du complexe  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  et d'hexacyano-cobaltate (III) de potassium. Le composé que nous avons isolé ( $r = 73\%$ ) correspond au complexe tétranucléaire, neutre, de formule  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (Tab. III.4).

	C	H	N	Co	Fe
% expérimental	53,65	5,59	13,26	3,69	10,80
% calculé	53,62	5,68	13,60	3,82	10,87

Tableau III.4 : Analyse élémentaire pour  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ .

Aucun essai de cristallisation (évaporation lente, diffusion aérienne d'éther, diffusion lente des réactifs dans un tube en H ou en gel...) n'a abouti.

Nous avons essayé d'enregistrer le spectre Mössbauer de ce composé, mais il est apparu que le spectre ne poussait pas, même à 77 K. Une explication possible est l'étalement du spectre à cause d'une relaxation magnétique du spin électronique trop lente.

### **c. Synthèse du complexe heptanucléaire $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Ga}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ :**

#### *i. Synthèse :*

Nous avons enfin synthétisé un analogue du complexe heptanucléaire  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  où tous les ions Fe(III) (HS) sont remplacés par des ions Ga(III). Le but est, nous le verrons plus bas lors de l'examen des propriétés magnétiques, d'obtenir un analogue diamagnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ . La synthèse est presque identique car les comportements chimiques du Fe(III) et du Ga(III) sont similaires (à cause

notamment de leurs rayons ioniques presque identiques : 76 pm pour le Ga(III) contre 78,5 pm pour le Fe(III) (HS)).<sup>7</sup>

Le Ga(III) étant par contre très sensible à l'eau (tant qu'il n'est pas « protégé » par un ligand organique), nous avons conduit la synthèse du complexe mononucléaire sous atmosphère inerte, en utilisant des solvants soigneusement distillés et séchés. A cette différence près, le complexe [Ga(salmeten)Cl] est synthétisé de manière identique au complexe [Fe(salmeten)Cl]. Le [Ga(salmeten)Cl] n'est pas isolé, et on rajoute simplement à la solution 1/6 d'équivalent de  $K_4[Fe(CN)_6]$ . On obtient un précipité jaune avec un rendement de 64% dont l'analyse élémentaire correspond à la formulation  $[Fe(CN(Ga(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 8 H_2O$  (Tab. III.5).

	C	H	N	Cl	Ga	Fe
% expérimental	53,11	5,55	11,23	2,47	13,80	1,85
% calculé	53,67	5,63	11,39	2,40	14,17	1,90

Tableau III.5 : Analyse élémentaire pour le composé  $[Fe(CN(Ga(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 8 H_2O$ .

*ii. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre :*

Nous ne sommes pas parvenus à obtenir la structure du composé  $[Fe(CN(Ga(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 8 H_2O$ , mais le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue montre d'une part que la cristallinité est bonne et d'autre part que la structure cristalline est pratiquement identique à celle du composé  $[Fe(CN(Fe(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 6 H_2O$  (Fig. III.8).

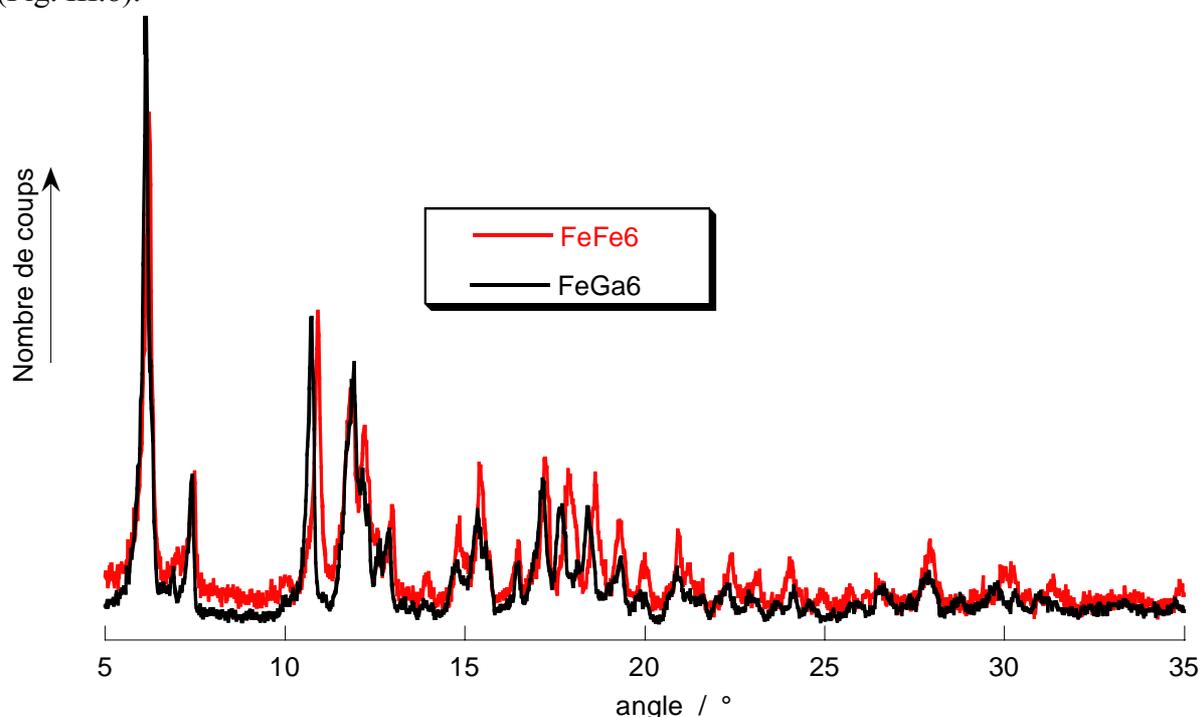


Figure III.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés  $[Fe(CN(Ga(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 8 H_2O$  et  $[Fe(CN(Fe(salmeten))))_6]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ .

*iii. Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe* $[Fe(CN(Ga(salmeten)))_6]Cl_2$ :

Le spectre Mössbauer du composé  $[Fe(CN(Ga(salmeten)))_6]Cl_2$  correspond bien à celui attendu (Fig. III.9) : on n'observe qu'un seul pic, dû au ferrocyanure central, de déplacement isomérique  $\delta = -0,063 \text{ mm s}^{-1}$  ne présentant pas d'éclatement quadrupolaire.

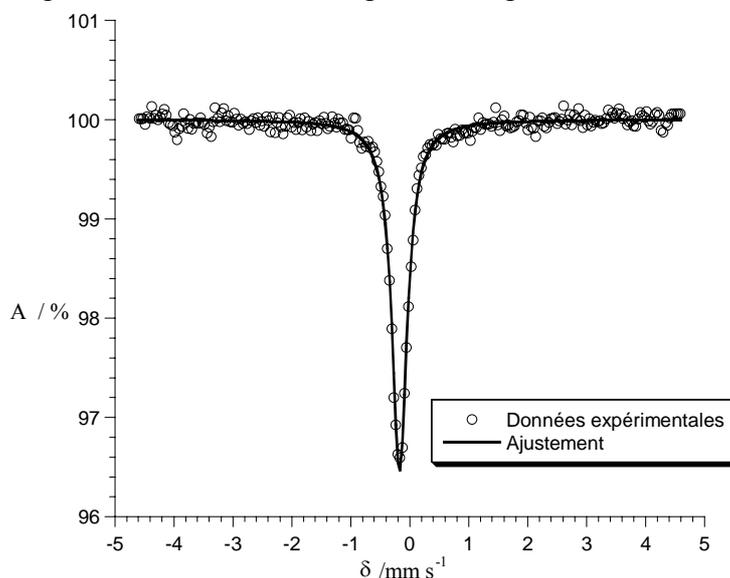
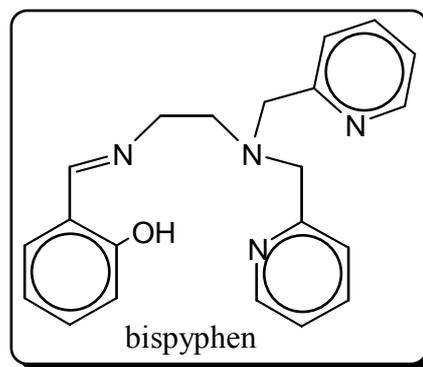


Figure III.9 : Spectre Mössbauer expérimental et théorique du composé  $[Fe(CN(Ga(salmeten)))_6]Cl_2$  à  $T = 77 \text{ K}$ .

**3. A partir du complexe  $[Fe(\text{bispyphen})Cl]^{\pm}$  :**

On fait réagir le complexe  $[Fe(\text{bispyphen})Cl][B(C_6H_5)_4]$  avec 1/6 d'équivalent de  $K_4[Fe(CN)_6]$  dans l'acétonitrile (et un peu d'eau pour dissoudre le ferrocyanure de potassium). La solution devient d'un bleu intense immédiatement et l'ajout d'un excès de  $NaB(C_6H_5)_4$  permet de précipiter à froid un composé bleu dont l'analyse élémentaire montre qu'il s'agit d'un complexe heptanucléaire de formule  $[Fe(CN(Fe(\text{bispyphen})))_6][B(C_6H_5)_4]_8$  (Tab. III.6).



	C	H	N	B	Fe
% expérimental	74,77	5,45	8,33	1,90	8,01
% calculé	75,18	5,57	8,12	1,70	7,57

Tableau III.6 : Analyse élémentaire pour  $[Fe(CN(Fe(\text{bispyphen})))_6][B(C_6H_5)_4]_8$ .

Cette synthèse est beaucoup plus délicate que celles des autres complexes polynucléaires décrits précédemment. En effet, nous avons été confrontés (notamment lors

des essais de cristallisation) à la formation du complexe binucléaire orange à pont mono-oxo linéaire  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{OFe}(\text{bispyphen})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$  décrit au chapitre précédent. Pour éviter la formation de ce complexe binucléaire, nous avons essayé d'opérer en milieu légèrement acide. Mais dans ce cas (pour un  $\text{pH} < 5$ ) c'est le bleu de Prusse (d'un bleu plus clair) qui se forme ! Les rendements obtenus pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  sont donc très faibles (inférieurs à 10%), aussi, nous n'avons pas disposé pour l'instant de suffisamment de produit pour enregistrer le spectre Mössbauer.

A ce jour, nous ne sommes pas parvenus à isoler un complexe polynucléaire pur et bien caractérisé en utilisant  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Nos différentes tentatives de synthèse de complexes polynucléaires à centre hexacyanométallate avec le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}]$  ont toutes échoué. R. Boča *et coll.* ont publié la synthèse et les propriétés d'un composé heptanucléaire de formule  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salten})))_6]\text{Cl}_2$  mais leurs conclusions et le modèle proposé pour justifier les propriétés magnétiques ne nous semblent pas entièrement satisfaisants.<sup>8</sup>

Nous disposons donc de trois complexes polynucléaires à valence mixte formés d'un centre ferrocyanure et d'ions Fe(III) périphériques entourés d'un ligand pentadente :  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$ . Si on considère l'arrangement des ions Fe(III) autour du Fe(II) central, ces complexes discrets possèdent la même structure que le bleu de Prusse. Les spectres Mössbauer montrent que pour ces trois complexes à valence mixte, la délocalisation électronique n'est pas totale. Il s'agit donc de complexes à valence mixte de classe I (si il n'y a pas du tout de délocalisation électronique) ou de classe II (s'il y a une délocalisation électronique limitée) selon la classification de Robin et Day.<sup>9</sup>

L'un des aspects marquants de ces complexes est leur couleur : violet pour  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ , bleu intense pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et bleu-gris pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$ , à l'état solide comme en solution, à la différence des complexes mononucléaires de Fe(III) correspondants qui sont tous violets. Nous avons donc étudié leurs propriétés électroniques par spectroscopie UV-Vis..

## **II. Propriétés optiques :**

### **1. Complexe $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ :**

Nous avons enregistré le spectre UV-Vis. du composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  dans le dichlorométhane ( $c \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) et comparé ce spectre à celui du complexe

mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  enregistré dans le même solvant ( $c \approx 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) (Fig. III.10).

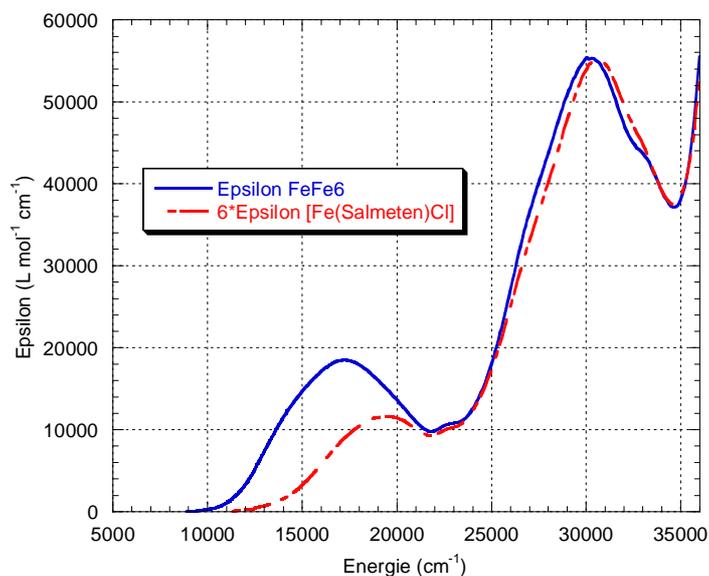


Figure III.10 : Spectres UV-Vis. des complexes  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  (multiplié par 6) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Le coefficient d'absorption molaire de la bande de transfert de charge phénolate $\rightarrow$ Fe(III) du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  située à  $19350 \text{ cm}^{-1}$  est très sensible au solvant :  $\epsilon = 2400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (cf. Chapitre II) contre  $1950 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $4200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{MeOH}$ . Il est donc très important de comparer les spectres du complexe polynucléaire et du complexe mononucléaire correspondant dans le même solvant.

La figure III.10 montre une nette différence entre le spectre de  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et celui de  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  dans la région entre  $10000$  et  $22000 \text{ cm}^{-1}$ . On observe l'apparition d'une bande supplémentaire qui est centrée vers  $15000 \text{ cm}^{-1}$ . Deux hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de cette nouvelle bande :

- (i) un transfert de charge à basse énergie du Fe(III) vers le pont NC,
- (ii) un transfert de charge Fe(II) vers Fe(III) dû au caractère valence mixte du

complexe.

Pour examiner l'origine de cette bande, nous avons alors enregistré dans les mêmes conditions le spectre du complexe tétranucléaire à cœur cobalticyanure  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3]$  (Fig. III.11).

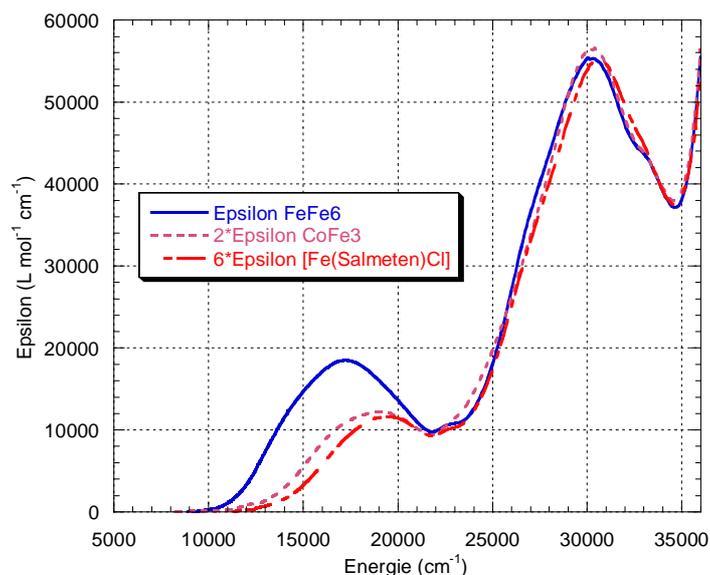


Figure III.11 : Spectres UV-Vis. des complexes  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3]$  (multiplié par 2) et  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  (multiplié par 6) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

On remarque que la bande du complexe  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3]$  située vers  $19000\text{ cm}^{-1}$  correspond tout à fait à la bande de transfert de charge phénolate $\rightarrow$ Fe(III) des complexes périphériques. Cette bande est certes légèrement élargie par rapport au complexe mononucléaire mais ses position, forme et intensité ne sont pas bouleversées.

Il apparaît donc que la nouvelle bande apparue dans le spectre du complexe heptanucléaire à cœur ferrocyanure est due précisément à la nature Fe(II) de ce cœur métallique. Il s'agit donc d'une bande d'intervalence, dont nous pouvons extraire les caractéristiques en déconvoluant le spectre UV-Vis (Fig. III.12).

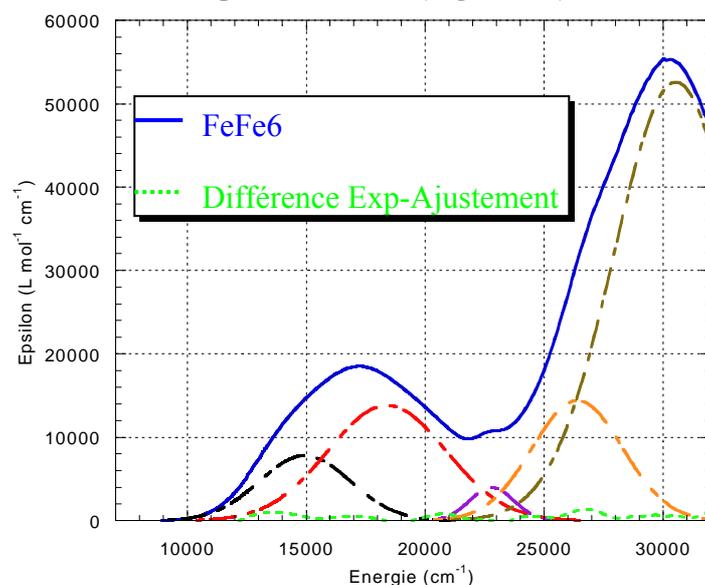


Figure III.12 : Déconvolution du spectre UV-Vis de  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  (les bandes sont des gaussiennes).

La bande d'intervallence apparaît donc à une énergie de  $14950 \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient d'extinction molaire de  $7800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

La bande qui apparaît à  $18700 \text{ cm}^{-1}$  correspond bien par sa position et son intensité ( $12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) à la bande de transfert de charge phénolate $\rightarrow$ Fe(III) des complexes périphériques.

## 2. Complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$ :

La même étude peut être réalisée pour le complexe pentanucléaire  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$  (Fig. III.13). Pour des raisons de solubilité des complexes, les spectres ont été réalisés dans le méthanol.

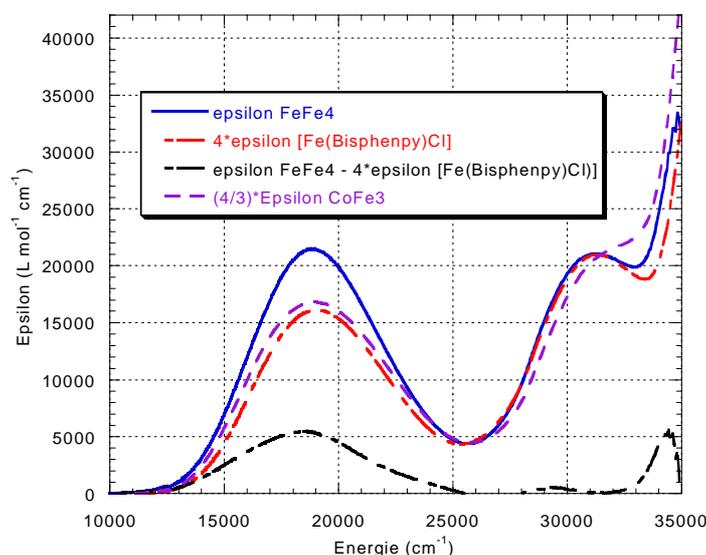


Figure III.13 : Spectres UV-Vis. des complexes  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_3]$  (multiplié par  $4/3$ ) et  $[\text{Fe}(\text{bispheny})\text{Cl}]$  (multiplié par 4) dans MeOH.

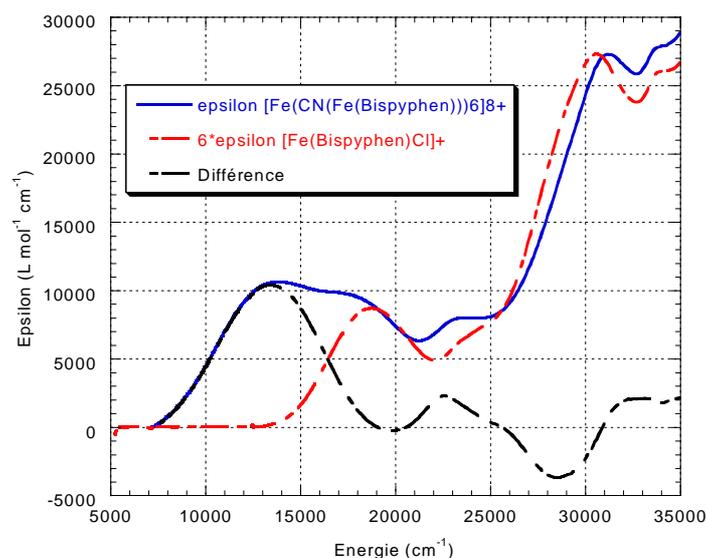
Là encore, on remarque que le coefficient d'absorption molaire lié à la bande de transfert de charge phénolate $\rightarrow$ Fe(III) pour le complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{bispheny})\text{Cl}]$  est beaucoup plus important dans un solvant protique ( $4040 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans le méthanol) que dans un solvant aprotique ( $2750 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans l'acétonitrile).

Le spectre du complexe tétranucléaire à centre cobalticyanure  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_3]$  est semblable au spectre du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{bispheny})\text{Cl}]$ . Ceci permet, de la même façon que précédemment, d'attribuer la différence entre la bande d'énergie  $18900 \text{ cm}^{-1}$  du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$  et celle à  $19400 \text{ cm}^{-1}$  du complexe  $[\text{Fe}(\text{bispheny})\text{Cl}]$  à la présence d'une bande d'intervallence qui s'obtient en faisant la différence entre les deux spectres. La bande

d'intervallence ainsi déterminée apparaît donc à une énergie de  $18500 \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient d'extinction molaire de  $5500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### **3. Complexe $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$ :**

La même étude est effectuée enfin avec le dernier complexe polynucléaire  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  (pour lequel nous ne sommes pas encore parvenus à synthétiser l'analogue à centre Co(III)). Les spectres ont été réalisés dans l'acétonitrile (Fig. III.14).



**Figure III.14 :** Spectres UV-Vis. des complexes  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  et  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}]$  (multiplié par 6) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

La bande d'intervallence apparaît ici très nettement, centrée à une énergie de  $13400 \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 10400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### **4. Comparaison et conclusion :**

L'observation d'une bande d'intervallence pour les différents complexes polynucléaires à valence mixte Fe(II)-Fe(III) alors que la structure cristallographique et la spectroscopie Mössbauer permettent de distinguer les deux degrés d'oxydation différents présents, confère à ces composés le caractère de complexe à valence mixte de classe II selon la classification de M. B. Robin et P. Day. Tant d'après leurs structures cristallographiques que d'après la délocalisation électronique, les composés  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  peuvent être considérés comme des « molécules bleu de Prusse ». Même si d'autres composés à valence mixte Fe(II)/Fe(III) de classe II à pont cyanure ont été décrits,<sup>10, 11, 12</sup> ceux que nous présentons sont ceux qui se rapprochent le plus de la structure du bleu de Prusse.

Le problème rencontré lors de la comparaison des trois complexes étudiés est que les spectres UV-Vis. n'ont pas pu être mesurés dans le même solvant à causes des solubilités différentes des complexes eux-mêmes et des contre-ions éventuellement présents ( $\text{Cl}^-$  ou  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ). En revanche, dans les trois cas, les spectres du complexe polynucléaire et du complexe mononucléaire correspondant ont été mesurés dans le même solvant. Nous avons donc étudié l'influence du solvant sur le spectre du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$ . Dans le dichlorométhane, la bande d'intervallence apparaît à une énergie de  $14950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 7800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) alors que dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{MeOH}$  (80/20 environ, concentration maximum en méthanol que l'on peut utiliser sans que le complexe précipite) cette bande possède une énergie de  $14890 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 7900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Avec cette quantité de méthanol, il est difficile cependant d'extraire avec précision les données relatives à la bande d'intervallence à cause de la forte augmentation du coefficient d'absorption associé au transfert de charge phénolate  $\rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ . La bande d'intervallence ne semble donc pas subir de solvatochromisme important (même si cette conclusion est rapide vue la faible latitude dont on dispose pour faire varier le solvant), alors que l'on attendrait une certaine influence du solvant sur la position et l'intensité de la bande d'intervallence pour un composé de classe II.<sup>13, 14</sup> Cette différence de comportement peut s'expliquer par la symétrie sphérique des composés étudiés et par le fait que l'électron peut être délocalisé sur plusieurs (4 ou 6) sites accepteurs : le moment dipolaire n'est donc probablement pas modifié de manière importante entre l'état fondamental et l'état excité. Les études spectroscopiques en phase solide n'ont pour l'instant pas permis d'extraire la bande d'intervallence avec suffisamment de précision.

Le tableau suivant présente la comparaison des données relatives aux bandes d'intervallence et à la localisation électronique (selon le modèle de Hush<sup>15</sup>) pour les trois complexes étudiés, le bleu de Prusse et trois complexes à valence mixte  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  à pont cyanure décrits dans la littérature (Tab. III.7).

Composé	Solvant	$\nu_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_{1/2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$H_{\text{ab}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ (%)
<b>[Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>]</b>	<b>MeOH</b>	<b>18500</b>	<b>5500</b>	<b>3050</b>	<b>1130</b>	<b>99,63</b>
<b>[Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]<sup>2+</sup></b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>14950</b>	<b>7800</b>	<b>2300</b>	<b>850</b>	<b>99,67</b>
Bleu de Prusse (réf. <sup>16</sup> )	suspension dans l'eau	14100	9800	5100	1380	99,04
<b>[Fe(CN(Fe(bispyphen)))<sub>6</sub>]<sup>8+</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	<b>13400</b>	<b>10400</b>	<b>3000</b>	<b>1070</b>	<b>99,36</b>
[Cp(dppe)Fe <sup>II</sup> -CN-Fe <sup>III</sup> Pc-NC- Fe <sup>II</sup> (dppe)Cp] <sup>+</sup> (réf. <sup>11b</sup> )	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7730	5370	3190	1040	98,19
[Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>5</sub> (CN(Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>5</sub> )] <sup>6-</sup> (réf. <sup>10</sup> )	H <sub>2</sub> O	7700	3180	5100	1430	96,57
[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> ( $\mu$ -CN) <sub>4</sub> (bpy) <sub>8</sub> ] <sup>6+</sup> (réf. <sup>12</sup> )	CH <sub>3</sub> CN	7230	8600	725	870	98,53

Tableau III.7 : Analyse des bandes d'intervalle selon le modèle de Hush.

Les paramètres qui apparaissent dans ce tableau sont :

$\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : énergie de la bande d'intervalle,

$\epsilon_{\max}$  ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) : coefficient d'absorption molaire,

$\Delta_{1/2}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : demi-largeur à mi-hauteur,

$H_{\text{ab}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : couplage électronique défini par  $H_{\text{ab}} = \frac{0,0206}{R} \sqrt{\frac{\epsilon_{\max} \nu_{\max} \Delta_{1/2}}{n}}$  avec

$R = 5,1$  (distance Fe(II)-Fe(III) en Å), et  $n$  nombre de sites accepteurs,

$\tau$  (%) : taux de localisation électronique défini par  $\tau = 1 - 4,24 \times 10^{-4} \frac{\epsilon_{\max} \Delta_{1/2}}{n \nu_{\max} R^2}$ .

Pour le complexe [Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>],  $\Delta_{1/2}$  est surestimé à cause du grand recouvrement entre la bande d'intervalle et la bande de transfert de charge phénolate→Fe(III), et par conséquent  $H_{\text{ab}}$  est également surestimé et  $\tau$  est sous-estimé.

Les taux de localisation déterminés pour les complexes que nous avons étudiés sont légèrement plus grands que ceux trouvés pour d'autres complexes à valence mixte Fe(II)/Fe(III) à pont cyanure, mais similaires à celui du bleu de Prusse. Les coefficients de couplage électronique sont tout à fait en accord avec ceux des autres complexes de la littérature, légèrement plus petits que ceux reportés par B. W. Pfenning *et coll.* pour des complexes tétranucléaires hétéro-métalliques à pont cyanure.<sup>17</sup>

Enfin, nous montrons ici qu'il est possible de moduler la position de la bande d'intervalle de « molécules bleu de Prusse » de manière rationnelle en contrôlant le potentiel de réduction du Fe(III) périphérique par l'intermédiaire du ligand organique : plus

l'ion Fe(III) périphérique est facilement réductible, plus l'énergie de la bande d'intervallence est faible (Fig. III.15).<sup>18</sup>

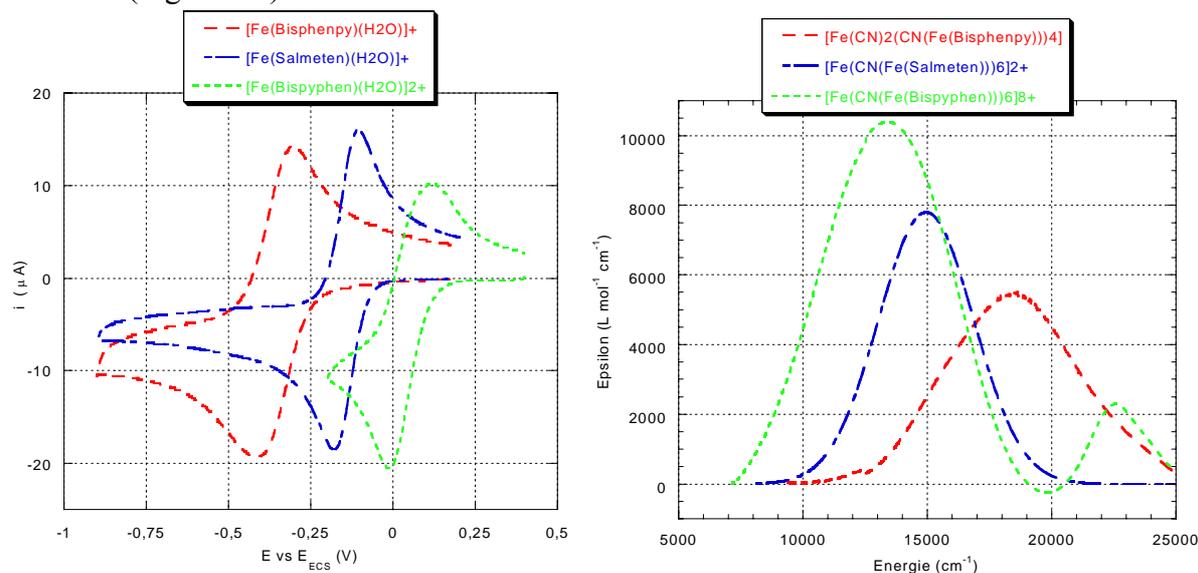


Figure III.15 : Résumé de l'influence du potentiel de réduction de l'ion Fe(III) périphérique sur la position de la bande d'intervallence du complexe polynucléaire associé.

Ce résultat montre indirectement que effectivement, la bande supplémentaire que l'on observe dans les complexes polynucléaires  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_x$  est bien une bande d'intervallence puisque son énergie est directement liée au potentiel de réduction du complexe de Fe(III).

### III. Propriétés magnétiques :

Les complexes polynucléaires à valence mixte Fe(II)/Fe(III) que nous avons synthétisés peuvent être considérés comme des « molécules bleu de Prusse » tant du point de vue structural que par leurs propriétés optiques. L'examen de leurs propriétés magnétiques est décrit dans ce paragraphe. Nous présentons tout d'abord les propriétés magnétiques des deux composés  $\text{Co(III)Fe(III)}_3$ , puis celles des complexes polynucléaires Fe(II)/Fe(III). La comparaison des deux types de complexes nous permet alors de proposer un modèle pour expliquer les propriétés magnétiques des complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_x$  et par là celles du bleu de Prusse.

#### 1. Propriétés magnétiques des complexes $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_3$ :

L'étude des propriétés magnétiques des deux composés  $\text{CoFe}_3$  :  $[\text{Co(CN)}_3(\text{CN(Fe(bispheny))})]_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co(CN)}_3(\text{CN(Fe(salmeten))})]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  montre qu'ils ont un comportement très semblable : le produit  $\chi_M T$  est constant entre 300 et 50 K et

puis diminue entre 50 et 2 K ( $\chi_M$  étant la susceptibilité molaire de l'échantillon) (Fig. III.16). Les mesures ont été effectuées sous un champ statique de 5000 Oe.

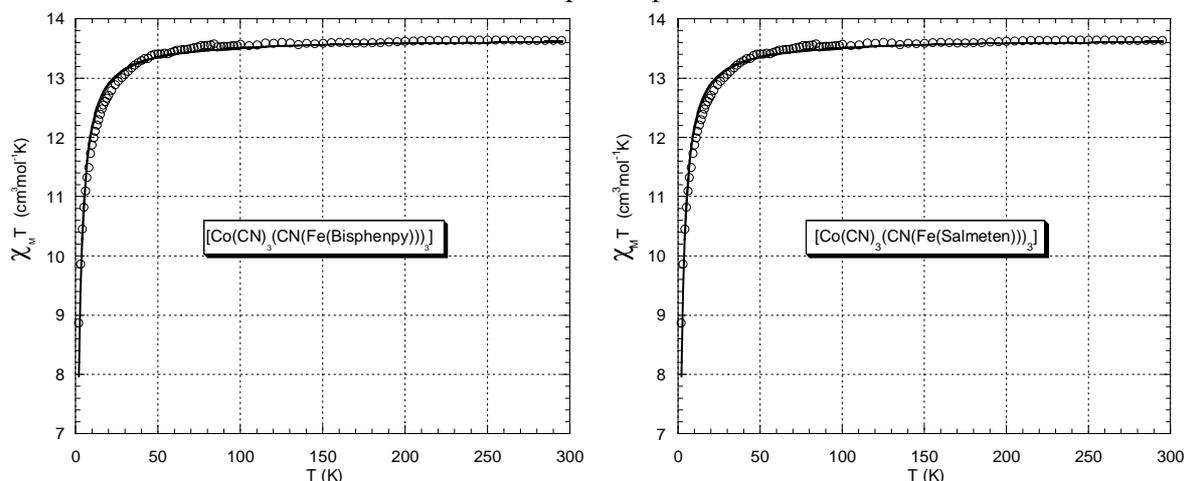


Figure III.16 :  $\chi_M T = f(T)$  pour  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_3]$  (à gauche) et pour  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_3]$  (à droite) sous un champ  $H = 5000$  Oe. Les cercles représentent les données expérimentales, les traits pleins l'ajustement d'une loi théorique.

Les valeurs du produit  $\chi_M T$  à température ambiante ( $13,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  pour  $[\text{Co}(\text{Fe}(\text{bispheny}))_3]$  et  $13,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  pour  $[\text{Co}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_3]$ ) correspondent bien à celle qui est attendue pour trois ions  $\text{Fe}(\text{III})$  (HS) non couplés ( $13,125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ).

La décroissance du produit  $\chi_M T$  quand la température diminue peut être le signe d'une interaction antiferromagnétique très faible entre les ions  $\text{Fe}(\text{III})$  (HS) à travers le pont  $\text{Co}(\text{III})$  (BS) diamagnétique. La topologie de cette interaction est représentée dans la figure suivante (Fig. III.17).

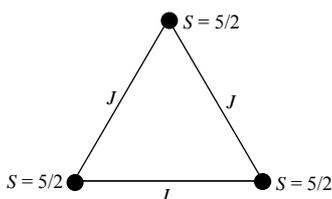


Figure III.17 : Topologie de l'interaction magnétique intramoléculaire dans les complexes  $\text{CoFe}_3$ .

L'ajustement des paramètres d'une loi théorique établie à partir de l'Hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = -J (\mathbf{S}_{\text{Fe1}} \mathbf{S}_{\text{Fe2}} + \mathbf{S}_{\text{Fe1}} \mathbf{S}_{\text{Fe3}} + \mathbf{S}_{\text{Fe2}} \mathbf{S}_{\text{Fe3}}) + g \mu_B B (\mathbf{S}_{\text{Fe1}} + \mathbf{S}_{\text{Fe2}} + \mathbf{S}_{\text{Fe3}})$$

donne  $J = -0,14 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 1,97$  ( $R = 5 \times 10^{-4}$ ) pour le composé  $[\text{Co}(\text{Fe}(\text{bispheny}))_3]$  et  $J = -0,15 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 1,99$  ( $R = 1,2 \times 10^{-4}$ ) pour le composé  $[\text{Co}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_3]$ . L'interaction antiferromagnétique intramoléculaire entre les ions  $\text{Fe}(\text{III})$  (HS) serait donc identique dans les deux composés (et très faible !).

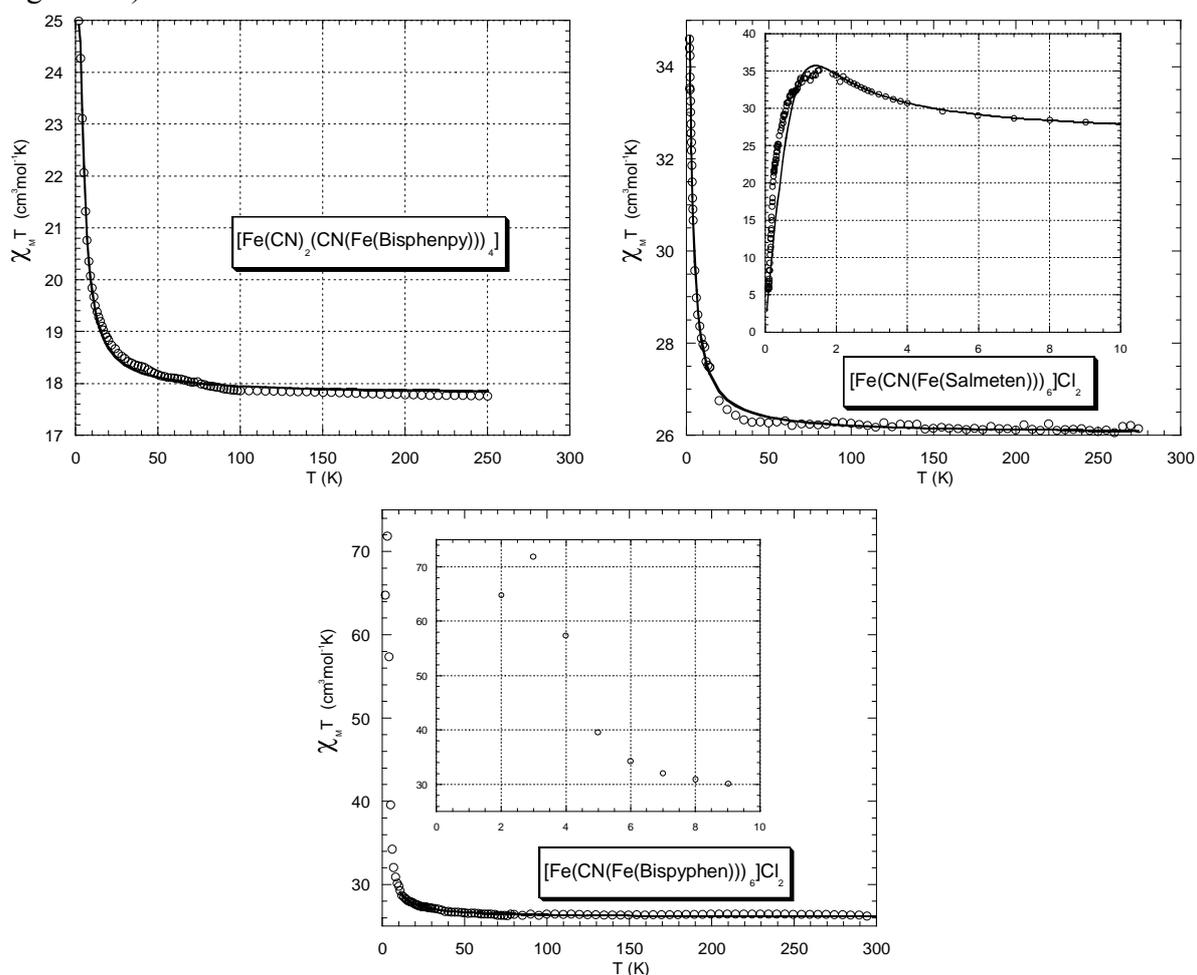
Néanmoins, les données magnétiques peuvent être interprétées comme étant dues à celles de trois ions  $\text{Fe}(\text{III})$  (HS) non couplés. Dans ce cas, la chute du produit  $\chi_M T$  à basse

température serait due à la levée de dégénérescence en champ nul au sein de chaque ion Fe(III) (le paramètre axial de levée de dégénérescence pour les complexes mononucléaires de Fe(III) est de l'ordre de 0,5 à 1  $\text{cm}^{-1}$ ). Une autre cause possible de la chute du produit  $\chi_M T$  peut également être la présence d'interactions antiferromagnétiques intermoléculaires.

Le résultat important ici est que l'interaction entre les ions Fe(III) (HS) à travers le pont diamagnétique  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  n'est pas ferromagnétique. Cet argument sera utilisé au paragraphe 4 pour l'interprétation des propriétés magnétiques des complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_x$ .

## 2. Propriétés magnétiques des complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_x$ :

Les mesures d'aimantation en fonction de la température pour les complexes polynucléaires à cœur ferrocyanure ont été effectuées sous un champ de 10000 Oe entre 300 et 30 K et sous 500 Oe en dessous de 30 K afin d'éviter les phénomènes de saturation (Fig. III.18).



**Figure III.18 :**  $\chi_M T = f(T)$  pour  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$  (en haut à gauche),  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  (en haut à droite) et  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  (en bas au centre) sous un champ  $H = 10000$  Oe (pour  $30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) et sous un champ

$H = 500$  Oe (pour  $2 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ ). Les cercles représentent les données expérimentales, les traits pleins l'ajustement d'une loi théorique.

La valeur du produit  $\chi_M T$  à température ambiante pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{bisphenpy}))_4]$  ( $17,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) correspond bien à celle qui est attendue pour quatre ions  $\text{Fe(III)} (\text{HS})$  non couplés ( $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $g = 2$ ). De même, les valeurs du produit  $\chi_M T$  à température ambiante pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{bipyphen}))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  ( $26,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  et  $26,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  respectivement) correspondent bien à celle qui est attendue pour six ions  $\text{Fe(III)} (\text{HS})$  non couplés ( $27,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $g = 2$ ).

La différence importante par rapport au cas des complexes à cœur  $\text{Co(III)}$  est que pour les trois composés, l'interaction est de nature ferromagnétique comme le montre l'augmentation du produit  $\chi_M T$  quand la température diminue. Cette interaction ferromagnétique, bien que très faible, existe bien comme dans le bleu de Prusse. (Le bleu de Prusse s'ordonne de manière ferromagnétique en dessous d'une température de Curie de  $5,6 \text{ K}$ , ce qui correspond dans l'approximation du champ moléculaire à une constante de couplage entre les ions  $\text{Fe(III)}$   $J \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>\*19, 20</sup>) On fait donc l'hypothèse que ce comportement est dû à une interaction ferromagnétique intramoléculaire entre les ions  $\text{Fe(III)} (\text{HS})$  à travers le pont  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  diamagnétique.

A basse température, le produit  $\chi_M T$  pour les trois complexes polynucléaires n'atteint pas la valeur attendue si on ne considère que l'interaction ferromagnétique intramoléculaire ( $55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  dans le cas d'un spin  $S = 10$  pour le complexe tétranucléaire et  $120 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  dans le cas d'un spin  $S = 15$  pour les complexes heptanucléaires). Trois hypothèses peuvent expliquer ce fait :

- (i) l'interaction ferromagnétique est trop faible pour que l'état de spin maximum soit le seul peuplé à  $2 \text{ K}$ ,
- (ii) l'état fondamental n'est pas l'état de spin maximum (il existe donc des interactions intramoléculaires antiferromagnétiques),
- (iii) il existe des interactions intermoléculaires antiferromagnétiques.

Nous rejetons ici l'hypothèse de deux interactions intramoléculaires de signes différents sur la base du modèle que proposons dans le paragraphe 4. L'existence d'interactions intermoléculaires est suggérée par la décroissance de  $\chi_M T$  à partir de  $4 \text{ K}$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  (dans le cas des deux autres composés cette décroissance n'est pas visible avant  $2 \text{ K}$ , pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$

---

\* Cette constante est estimée à partir de la formule suivante  $T_C \approx z |J| S(S+1) / 3k$  (avec  $z = 27/2$ , nombre de plus proches voisins, et  $S = 5/2$ , spin du  $\text{Fe(III)} (\text{HS})$ )

cette décroissance a été mesurée à très basses températures (Fig. III.18)). L'étude plus complète des propriétés magnétiques à très basses températures du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  est présentée au paragraphe 3.

En supposant donc la topologie d'interaction décrite par la figure III.19 et l'existence d'une interaction intermoléculaire antiferromagnétique, nous pouvons déterminer les constantes  $J$  pour les trois complexes polynucléaires  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  par ajustement des paramètres d'une loi théorique établie à partir de l'Hamiltonien de spin suivant :<sup>21</sup>

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i < k}^N \mathbf{S}_{\text{Fe}_i} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}_k} + g \mu_B B_z \sum_{i=1}^N S_{z\text{Fe}_i} - zj \langle S_z \rangle \mathbf{S}_z$$

$$(N \text{ étant le nombre d'ions Fe(III) et } \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_{\text{Fe}_i} )$$

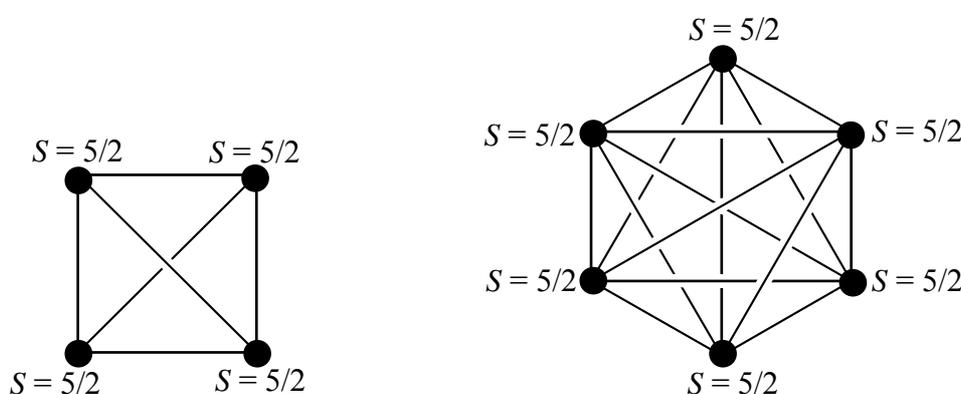


Figure III.19 : Topologie de l'interaction magnétique intramoléculaire dans les complexes  $\text{FeFe}_4$  (à gauche) et  $\text{FeFe}_6$  (à droite), chaque trait est associé au paramètre d'interaction d'échange  $J$ .

Cet Hamiltonien est valable dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire, c'est-à-dire si  $|J| \gg z|j|$ .

Pour les complexes précédents l'ajustement des paramètres de la loi théorique amène :

pour  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$  :

$$J = 0,21 \text{ cm}^{-1}, g = 2,01, zj = -0,03 \text{ cm}^{-1} (R = 1,2 \times 10^{-3})$$

pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  :

$$J = 0,055 \text{ cm}^{-1}, g = 1,99, zj = -0,018 \text{ cm}^{-1} (R = 8,9 \times 10^{-4})$$

pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  :

$$J = 0,056 \text{ cm}^{-1}, g = 1,99, zj = -0,0013 \text{ cm}^{-1} (R = 1,3 \times 10^{-4})$$

(pour ce dernier ajustement, nous n'avons pas tenu compte des températures inférieures à 10 K)

L'approximation du champ moléculaire n'est donc vérifiée que pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  mais pour lequel le programme de minimisation ne parvient pas à reproduire les données expérimentales à basse température ( $T < 10 \text{ K}$ ) (ces

mesures seront refaites et affinées). Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bisphenpy})))_4]$ , l'approximation du champ moléculaire est raisonnable, bien que pas parfaite. Par contre elle n'est absolument pas vérifiée pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  pour lequel  $|J|$  et  $|z|$  sont du même ordre de grandeur.

Ces résultats ne sont donc pas exploitables quantitativement. Néanmoins ils confirment d'une part que l'interaction intramoléculaire entre les Fe(III) (HS) à travers le pont Fe(II) (BS) diamagnétique est ferromagnétique et très faible (comme dans le cas du bleu de Prusse), d'autre part que les interactions intermoléculaires sont importantes.

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons (Inelastic Neutrons Scattering) ont été effectuées sur le composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  afin de tenter de déterminer l'écart entre les états de spin et par là de déterminer précisément la constante d'échange (et de confirmer éventuellement le spin  $S = 15$  de l'état fondamental). Ces mesures n'ont pas donné de résultats exploitables à cause de la largeur du pic de diffusion élastique des très nombreux atomes d'hydrogène (et ce bien que le composé ait été synthétisé pour cette étude avec des solvants deutérés pour limiter la quantité d'atomes d'hydrogène).\*

Les courbes  $M = f(H)$  enregistrées à 2 K montrent qu'à haut champ, les valeurs de l'aimantation correspondent bien au nombre de magnétons de Bohr attendus pour chaque complexe :  $19,7 \mathcal{N}\mu_B$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{bisphenpy}))_4]$  (contre  $20 \mathcal{N}\mu_B$  attendus avec  $g = 2$ ),  $29,2 \mathcal{N}\mu_B$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_6]\text{Cl}_2$  et  $29,6 \mathcal{N}\mu_B$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{bipyphen}))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  (contre  $30 \mathcal{N}\mu_B$  attendus avec  $g = 2$ ) (Fig. III.20).

---

\* Cette étude a été réalisée par le Dr. G. Chaboussant et le Pr. H. U. Güdel de l'Université de Berne.

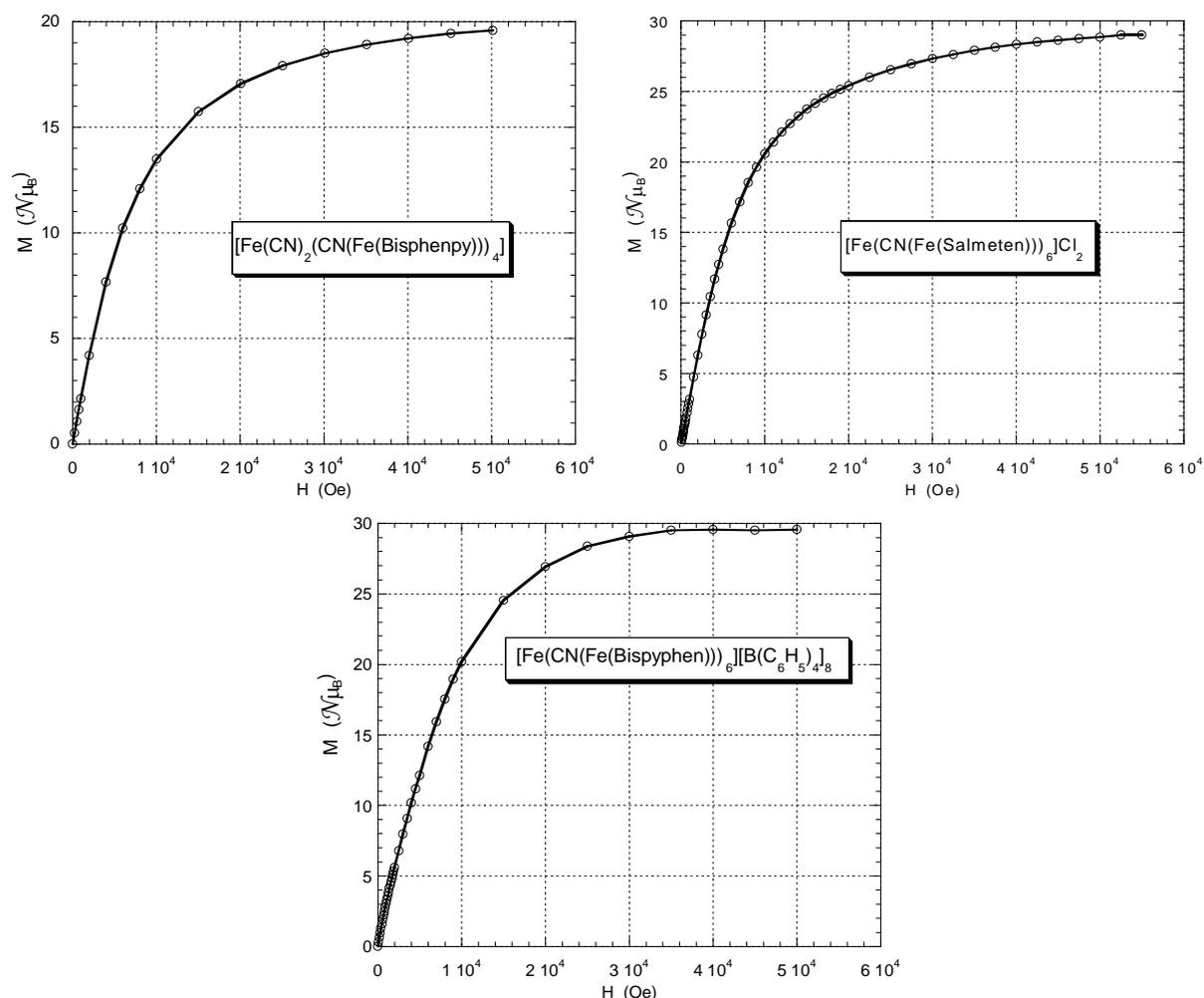


Figure III.20 :  $M = f(H)$  pour  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispheny})))_4]$  (en haut à gauche),  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  (en haut à droite) et  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen})))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  (en bas au centre).  $T = 2 \text{ K}$ . Les traits pleins servent de guide de lecture.

La comparaison des courbes des deux composés  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_6]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{Fe}(\text{bipyphen}))_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8$  montre bien que pour le deuxième composé la saturation est atteinte plus rapidement ce qui confirme que les interactions intermoléculaires sont moins importantes comme le suggéraient les mesures de  $\chi_{\text{MT}} = f(T)$ .

### **3. Interactions intermoléculaires, propriétés magnétiques à très basses températures :**

Les propriétés magnétiques des complexes précédents suggèrent l'existence d'interactions intermoléculaires antiferromagnétiques importantes. Cela n'est en fait pas surprenant si l'on remarque que pour le composé dont la structure cristallographique a pu être résolue certaines distances intermoléculaires Fe(III)-Fe(III) sont plus courtes que les distances

intramoléculaires Fe(III)-Fe(III) en *trans* (Fig. III.5). Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques de ce composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  à très basses températures.

Des mesures de susceptibilité alternative sous champ statique nul ont été réalisées entre 0,1 et 1,5 K avec un champ magnétique oscillant à des fréquences de 0,12, 1,24 et 12,37 Hz. On n'observe pas de signal en quadrature de phase ( $\chi''$ ). De plus le signal en phase avec le champ oscillant ( $\chi'$ ) ne dépend pas de la fréquence. Ceci associé à la forme caractéristique des courbes  $\chi' = f(T)$  et  $1/\chi' = f(T)$  indique l'existence d'un ordre antiferromagnétique (dû donc à des interactions antiferromagnétiques entre les molécules) avec une température de Néel  $T_N = 220$  mK (Fig. III.21).

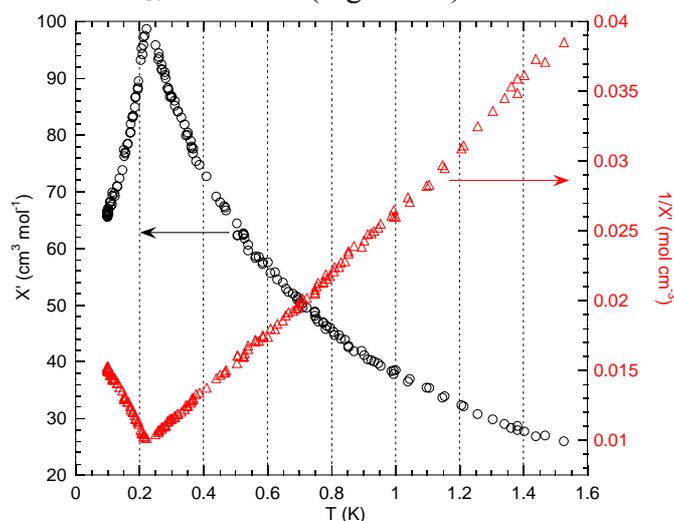


Figure III.21 : Courbes  $\chi' = f(T)$  (cercles) et  $1/\chi' = f(T)$  (triangles) pour le composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  à 1,24 Hz et sous champ statique nul.

L'étude de l'aimantation en fonction du champ et à très basses températures permet de caractériser plus finement cet ordre antiferromagnétique. La courbe  $M = f(H)$  à 90 mK (c'est-à-dire en dessous de la température de Néel) possède une forme sigmoïde caractéristique d'un comportement métamagnétique.<sup>22</sup> Le champ critique à 90 mK est de 300 Oe (il correspond à la transition entre la phase antiferromagnétique et la phase ferromagnétique induite par le champ). A 230 mK (c'est-à-dire au-dessus de la température d'ordre), la courbe  $M = f(H)$  ne présente plus de point d'inflexion, comme attendu pour un composé métamagnétique (Fig. III.22).

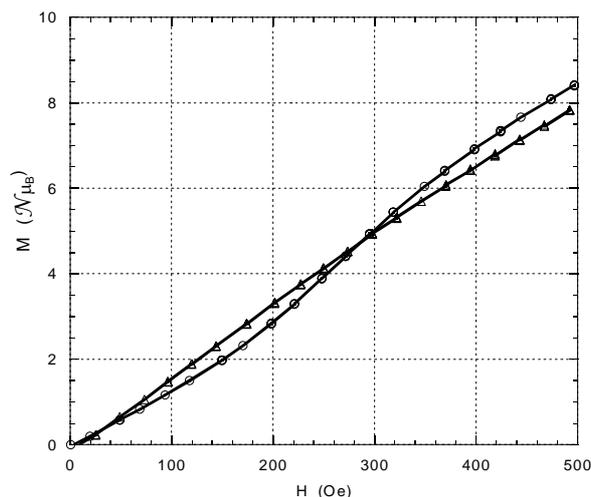


Figure III.22 :  $M = f(H)$  à 90 mK (cercles) et à 230 mK (triangles) pour le composé  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten})))_6]\text{Cl}_2$  entre 0 et 500 Oe. Les traits pleins servent de guide de lecture.

On peut approcher la valeur du champ critique de ce composé métamagnétique par la valeur  $H_C$  à 90 mK soit 300 Oe (en toute rigueur, le champ critique d'un composé métamagnétique est obtenue par l'extrapolation à  $T = 0$  K de la courbe  $H_C = f(T)$ ). On obtient ainsi une valeur approchée de la constante de couplage intermoléculaire  $j$  dans l'approximation du champ moléculaire :

$$g \mu_B H_C = z |j| S$$

où  $z$  est le nombre de plus proches voisins (8 ici, cf. Fig. III.5) et  $S$  est le spin des molécules en interaction. Ici si on considère  $S = 15$  on obtient  $|j| = 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur ainsi déterminée est une valeur qui peut être très sous-estimée, car d'une part le champ critique du composé est légèrement sous-estimé (on a pris la valeur à 90 mK), d'autre part l'application de cette formule suppose que l'interaction intermoléculaire est beaucoup plus faible que l'interaction intramoléculaire et donc qu'elle n'est sensible qu'à partir d'une température où l'état de spin  $S = 15$  est le seul peuplé. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable vues les très faibles distances intermoléculaires.

#### **4. Proposition de mécanisme pour expliquer les propriétés magnétiques :**

Il apparaît donc que l'interaction intramoléculaire entre les ions Fe(III) (HS) à travers l'ion métallique diamagnétique central dépend de la nature de cet ion central : ferromagnétique pour un ion Fe(II) (BS) et antiferromagnétique (ou quasi nulle) pour un ion Co(III) (BS) alors que pourtant ces ions ont la même configuration électronique.

Nous pouvons alors rapprocher cette différence de comportement de l'existence d'une bande d'intervalle Fe(II)→Fe(III) à basse énergie (environ  $15000 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les composés à cœur Fe(II) qui est absente dans les composés à cœur Co(III) (vue la grande différence entre

le potentiel de réduction du Fe(III) périphérique et le potentiel d'oxydation du Co(III) central, la bande Co(III)→Fe(III) doit apparaître à très haute énergie). Le rôle primordial de la délocalisation électronique dans l'interaction ferromagnétique au sein du bleu de Prusse avait déjà été démontré par B. Mayoh et P. Day,<sup>23</sup> mais à notre connaissance jamais vérifié expérimentalement.

Nous faisons donc l'hypothèse que l'origine de l'interaction ferromagnétique dans les complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_x$  est essentiellement due à la présence d'un état excité proche de l'état fondamental obtenu par le transfert d'un électron de l'ion Fe(II) (BS) central vers les ions Fe(III) (HS) périphériques à travers les orbitales  $t_{2g}$ . Dans les complexes où l'ion central est le Co(III), l'état excité est beaucoup plus haut en énergie et ne se couple donc pratiquement pas avec l'état fondamental.

Il est possible de formaliser le modèle proposé en considérant un système trinucéaire formé d'un ion Fe(II) (BS) central et de deux ions Fe(III) (HS) périphériques (Sch. III.2).

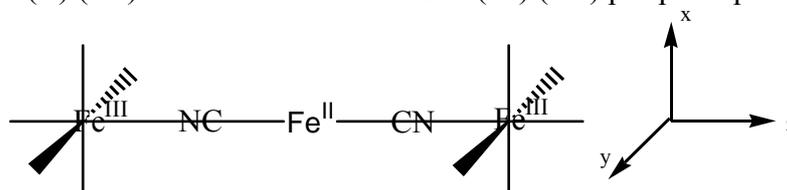


Schéma III.2 : Système trinucéaire modèle Fe(III) (HS)-Fe(II) (BS)-Fe(III) (HS).

L'axe des liaisons CN est pris comme axe z. Un modèle comprenant 8 orbitales et 10 électrons est nécessaire pour rendre compte de l'ensemble des interactions. Le micro-état  $m_s = +3$  associé à l'état  $S = 3$  de la configuration fondamentale est représenté par le schéma suivant (Sch. III.3).

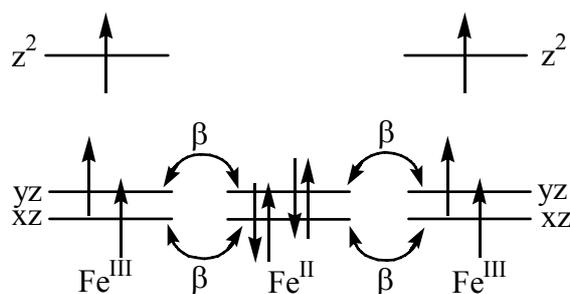


Schéma III.3 : Configuration fondamentale : micro-état  $m_s = +3$  ( $S = 3$ )

Ce modèle tient compte de toutes les interactions orbitales possibles sachant que les interactions faisant intervenir les orbitales  $xy$  et  $x^2-y^2$  sont négligeables. On admet que l'intégrale de transfert entre les orbitales  $xz$  est la même que celle entre les orbitales  $yz$ , elle est notée  $\beta$ . Il n'existe pas de transfert possible entre le Fe(II) central et les orbitales  $z^2$  des Fe(III) périphériques puisque ces orbitales sont orthogonales. Enfin, les orbitales du Fe(II) central sont prises comme étant les orbitales moléculaires non liantes du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (Sch. III.4).

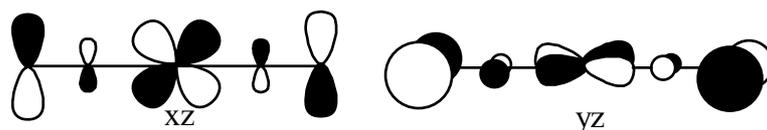


Schéma III.4 : Orbitales modèles du Fe(II) central.

La première configuration excitée correspond donc à l'état de transfert de charge Fe(III) (HS)-Fe(III) (BS)-Fe(II) (HS) dont un micro-état est représenté dans le schéma III.5 :

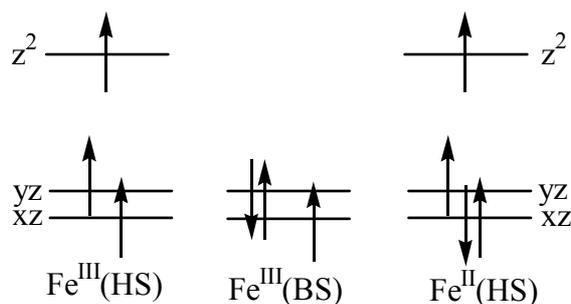


Schéma III.5.

Chaque micro-état de cette configuration est quatre fois dégénéré puisqu'on a quatre possibilités de transférer un électron des deux orbitales du Fe(II) vers les quatre orbitales des Fe(III).

Si on néglige l'interaction entre les ions périphériques au sein de la configuration fondamentale, les états de spin 0, 1, 2 et 3 sont dégénérés. Au sein de la première configuration excitée, l'interaction entre l'ion central et celui où un électron a été transféré (à droite sur le schéma) conduit aux spins « intermédiaires » 1/2 et 3/2 qui se couplent avec le spin 3/2 (à gauche) pour donner les états de spin suivants : 1(1/2), 2(1/2) et 0(3/2), 1(3/2), 2(3/2), 3(3/2).

Si l'état de plus haut spin (3) au sein de la configuration excitée est l'état de plus basse énergie, alors le couplage avec la configuration fondamentale conduira à la stabilisation de l'état  $S = 3$  (ferromagnétique). Par contre, si au sein de la configuration excitée l'état  $S = 0$  est l'état de plus basse énergie, le couplage entre les deux configurations conduira à la stabilisation de l'état  $S = 0$ .

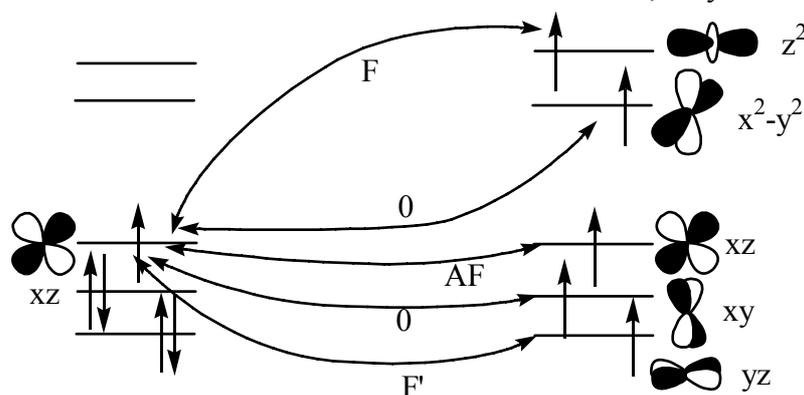
On voit donc que la nature de l'interaction ferro- ou antiferromagnétique au sein de la configuration excitée déterminera la nature de l'état fondamental du complexe.

Examinons alors de plus près les interactions orbitales au sein de la configuration excitée Fe(III) (HS)-Fe(III) (BS)-Fe(II) (HS).

L'électron célibataire sur l'atome central Fe(III) (BS) est décrit par une orbitale de symétrie  $xz$  (ou  $yz$ ). Cette orbitale est orthogonale aux deux orbitales qui portent les deux électrons célibataires sur le Fe(II) (HS) de symétrie  $yz$  (ou  $xz$ ) et  $z^2$ . Ainsi le fait de transférer un électron d'une orbitale du Fe(II) central vers une orbitale d'un Fe(III) périphérique,

forcément de même symétrie, aboutit à la situation où l'électron célibataire qui apparaît sur l'atome central après transfert est décrit par une orbitale forcément orthogonale à celles qui portent les électrons célibataires de l'atome où un électron a été transféré. L'interaction entre le Fe(III) (BS) et le Fe(II) (HS) est donc ferromagnétique, stabilisant l'état de spin intermédiaire 3/2 par rapport à l'état 1/2.

Examinons maintenant l'interaction entre le Fe(III) (BS) et le Fe(III) (HS) (Sch. III.6). On voit qu'il y a trois interactions orbitales à considérer :  $xz$ - $xz$ ,  $xz$ - $yz$  et  $xz$ - $z^2$ .



**Schéma III.6 :** Etude orbitale qualitative de l'interaction magnétique entre un Fe(III) (BS) et un Fe(III) (HS) liés par un pont cyanure (non représenté ici).

La première est antiferromagnétique à cause du recouvrement entre les deux orbitales concernées. Elle apporte une contribution  $J_{AF}$ . Les deux autres interactions orbitales apportent une contribution ferromagnétique  $J_{F'}$  et  $J_F$  à cause de l'orthogonalité des orbitales. Le problème se résume donc à connaître l'amplitude relative des contributions  $J_{AF}$  et  $J_{F'} + J_F$ .

Si l'interaction Fe(III) (BS)-Fe(III) (HS) est ferromagnétique, elle le sera aussi au sein des complexes bleu de Prusse. Deux systèmes comprenant des ions  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  qui pontent des ions Fe(III) (HS) sont décrits dans la littérature, l'étude des propriétés magnétiques montre que l'interaction est de nature ferromagnétique.<sup>1, 24</sup> Ces résultats apportent la preuve que le modèle que l'on propose est raisonnable.

Il est en principe possible d'effectuer un calcul complet de l'énergie de toutes les configurations issues de la configuration fondamentale (présentées en annexe 4) en considérant toutes les intégrales mono et bi-électroniques pertinentes, puis de diagonaliser les matrices décrivant l'interaction entre ces configurations grâce à l'intégrale de transfert dans la base de chaque état de spin. Ce calcul nécessite en dernier lieu d'estimer les diverses intégrales pour juger de la nature de l'état de spin fondamental

Ce modèle trouve sa validité en ce qu'il permet d'expliquer le comportement magnétique différent des complexes polynucléaires à cœur Co(III). Certes, on ne connaît pas la nature de l'interaction au sein de l'état excité (où un électron a été transféré) : il s'agirait dans ce cas d'étudier l'interaction magnétique entre un Co(IV) (BS) et un Fe(III) (HS). Quand bien même cette interaction serait également ferromagnétique, on conçoit que cet état excité

étant extrêmement haut en énergie, il ne participe pratiquement pas à la stabilisation d'une configuration ferromagnétique au sein de l'état fondamental et que dans ce cas les propriétés magnétiques des complexes  $\text{CoFe}_3$  sont celles des ions  $\text{Fe(III)}$  isolés.

Le modèle que nous proposons pour expliquer la nature de l'interaction entre les ions  $\text{Fe(III)}$  (HS) à travers un pont  $\text{Fe(II)}$  (BS) ou  $\text{Co(III)}$  (BS) central repose donc d'une part sur la nature de l'interaction entre l'ion central et les ions périphériques au sein de la configuration excitée où un électron a été transféré et d'autre part sur l'énergie de cette configuration excitée. Une vérification expérimentale de ce modèle consisterait à montrer que l'interaction ferromagnétique au sein des systèmes  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  est d'autant plus importante que la bande d'intervalle est basse en énergie. Cela nécessite des mesures très précises, pour lesquelles on se serait affranchi des interactions intermoléculaires.

#### **IV. Conclusion, perspectives :**

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de synthétiser des analogues moléculaires du bleu de Prusse, c'est à dire des complexes polynucléaires à valence mixte  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  possédant la même structure locale que le bleu de Prusse et présentant une bande d'intervalle à basse énergie. Comme dans le bleu de Prusse, l'interaction entre les ions  $\text{Fe(III)}$  est de nature ferromagnétique.

Nous avons montré qu'il était possible de corréler la position de la bande d'intervalle dans ces complexes polynucléaires (et donc la délocalisation électronique) au potentiel de réduction des complexes mononucléaires de  $\text{Fe(III)}$ . Il est donc possible de modifier la position de celle-ci de manière rationnelle, par une conception judicieuse du ligand organique mis en jeu.

Enfin nous avons proposé un modèle, dérivé du mécanisme de super-échange, qui relie la nature ferro ou antiferromagnétique de l'interaction entre les ions  $\text{Fe(III)}$  à travers le cœur diamagnétique central ( $\text{Fe(II)}$  (BS) ou  $\text{Co(III)}$  (BS)) à la nature de l'interaction magnétique dans l'état de transfert de charge. Ce modèle, parfaitement applicable au bleu de Prusse, corréle l'amplitude de l'interaction magnétique à l'énergie de cet état de transfert de charge, c'est-à-dire à la position de la bande d'intervalle.

Qualitativement, ce modèle est vérifié par la différence entre les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires à cœur  $\text{Fe(II)}$  qui présentent une bande d'intervalle à basse énergie et pour lesquels le couplage entre les ions  $\text{Fe(III)}$  est ferromagnétique et celles des complexes polynucléaires à cœur  $\text{Co(III)}$  qui ne présentent pas de bande associée à un transfert de charge  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  et pour lesquels l'interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Fe(III)}$  n'est pas décelable (si tant est qu'elle soit ferromagnétique !).

La vérification quantitative de ce modèle est rendue difficile par la présence d'interactions intermoléculaires dont il faut donc se débarrasser en « diluant » les composés. Les essais réalisés jusqu'à présent (incorporation du composé dans des matrices mésoporeuses, dilution par voie sol-gel, dilution à l'état solide avec une espèce diamagnétique de même structure ( $\text{FeGa}_6$ )) n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Ces essais seront poursuivis notamment par des dispersions en matrice polymère et par la réalisation de mesures précises de susceptibilité en solution.

Les études électrochimiques sur les composés polynucléaires, infructueuses jusqu'à présent à cause des grands coefficients de diffusion de ces espèces et de phénomènes d'adsorption à l'électrode, seront poursuivies afin notamment d'étudier la stabilité d'une espèce à cœur  $\text{Fe(III)}$  générée par réduction électrochimique.

Enfin, il pourrait être « amusant » de synthétiser un bleu de Prusse moléculaire « à l'envers » que l'on pourrait aussi appeler « molécule bleu de Turnbull » : un cœur ferricyanure et six  $\text{Fe(II)}$  périphériques. Les premiers essais réalisés sont prometteurs...

- 
- <sup>1</sup> A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999**
- <sup>2</sup> a. L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 6, 98 ; b. J. F. Duncan, P. W. R. Wigley, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1120
- <sup>3</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Edition, Wiley-Interscience, New-York, **1986**
- <sup>4</sup> a. B. I. Swanson, S. I. Hamburg, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1685 ; b. M. Pierrot, R. Kern, R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 425
- <sup>5</sup> a. M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J.-M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11566 ; b. H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, A. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 981 ; c. N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2717
- <sup>6</sup> H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704
- <sup>7</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> Edition, Harper Collins College Publishers, New-York, **1993**
- <sup>8</sup> M. Gembický, R. Boča, F. Renz, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 662
- <sup>9</sup> M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247
- <sup>10</sup> R. Glauser, U. Hauser, F. Herren, A. Ludi, P. Roder, E. Schmidt, H. Siegenthaler, F. Wenck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8457
- <sup>11</sup> a. A. Geiss, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4029 ; b. A. Geiss, M. J. Kolm, C. Janiak, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4037
- <sup>12</sup> H. Oshio, H. Onodera, O. Tamada, H. Mizutani, T. Hikichi, T. Ito, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2523
- <sup>13</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, **1984**
- <sup>14</sup> C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, 30, 1
- <sup>15</sup> N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 391
- <sup>16</sup> M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 337
- <sup>17</sup> B. W. Pfenning, V. A. Fritchman, K. A. Hayman, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 255
- <sup>18</sup> G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2002**, 1460
- <sup>19</sup> H. Weihe, H. U. Güdel, *Comments Inorg. Chem.*, **2000**, 22, 75
- <sup>20</sup> S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 229
- <sup>21</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**
- <sup>22</sup> A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J.-P. Audière, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1287
- <sup>23</sup> a. B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 846 ; b. B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1483

<sup>24</sup> a. A. Marvilliers, T. Mallah, E. Rivière, S. Parsons, C. Munoz, K. E. Vostrikova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 335, 1195 ; b. N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2717

# *2<sup>ème</sup> partie*



*Chapitre IV :*  
*Des molécules-aimants à  
l'anisotropie magnétique  
d'ion isolé*



## Chapitre IV : Des molécules-aimants à l'anisotropie magnétique d'ion isolé

Physiciens et chimistes du solide ont longtemps été intéressés par les propriétés des petites particules (et le sont toujours !). En effet, obtenir des particules de taille nanométrique peut permettre d'accéder à de nouvelles propriétés physiques dans le domaine de la conductivité, de l'optique ou du magnétisme.<sup>1</sup>

Du point de vue fondamental, les propriétés des particules nanométriques sont à mi-chemin entre le comportement classique d'un matériau étendu et le comportement quantique des molécules. L'étude des propriétés magnétiques des particules est en fait une vieille préoccupation des physiciens du magnétisme.<sup>2</sup>

Une particule formée de plusieurs domaines magnétiques possède des parois entre les domaines (parois de Bloch) responsables du cycle d'hystérésis décrit par les courbes  $M = f(H)$ . Si on soumet l'une de ces particules à l'action d'un champ magnétique extérieur suffisamment grand, l'aimantation atteint sa valeur à saturation quand toutes les parois ont disparu. Si on supprime le champ, la particule reste aimantée car pour créer un nouveau domaine magnétique et que celui-ci se développe, il faut appliquer un champ magnétique opposé à l'aimantation rémanente et supérieur à un champ  $H_c$  dit champ coercitif (Fig. IV.1).

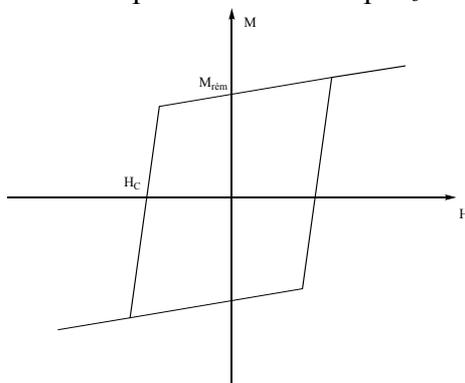


Figure IV.1 : Cycle d'hystérésis idéalisé d'une particule ferromagnétique (ou ferrimagnétique) formée de plusieurs domaines en champ nul.

La création d'un nouveau domaine magnétique s'accompagne d'un gain d'énergie car l'aimantation au niveau de la paroi de Bloch n'est pas anti-parallèle au champ  $H$  et parce que l'énergie magnétique propre de la molécule diminue de moitié grâce à la création du nouveau domaine. Pour une particule donnée (anisotropie et forme données) les énergies ainsi gagnées varient en première approximation comme  $HR$  (pour la partie due à l'aimantation de la paroi) et comme  $R$  (pour l'énergie magnétique propre) ( $R$  étant le rayon moyen de la particule).

Mais la création d'un nouveau domaine magnétique nécessite également de fournir une certaine énergie (variant comme R) pour créer une paroi de domaine.

Le champ qu'il faut appliquer à une particule poly-domaines aimantée à saturation (champ coercitif) pour renverser son aimantation correspond donc au champ pour lequel l'énergie gagnée dans la création d'un nouveau domaine est égale à l'énergie à fournir. Le champ coercitif varie donc en  $H_C = H_0 (1-R/R_0)$ , avec  $H_0 = 2K/M_S$  (K étant la densité d'énergie magnéto-cristalline ou d'énergie d'anisotropie et  $M_S$  étant l'aimantation volumique à saturation). On voit donc que le champ coercitif augmente quand la taille des grains diminue.<sup>\*2, 3</sup>

Quand la taille d'un objet ferromagnétique (ou ferrimagnétique) diminue, le nombre de domaines magnétiques qui le constituent diminue également pour minimiser l'énergie magnétique. En dessous d'une certaine taille, la décomposition en domaines n'entraîne plus de gain d'énergie, on dit que la particule est monodomaine. Cette taille limite dépend essentiellement de l'anisotropie magnétique du composé : les rayons limites de particules sphériques monodomaines de Co, de Fe et de Ni sont estimés respectivement à 30 nm, 17 nm et 38 nm.<sup>2, 3</sup>

Quand la taille d'une particule ferromagnétique (ou ferrimagnétique) diminue jusqu'à atteindre celle d'un monodomaine, elle adopte un comportement dit superparamagnétique.<sup>4</sup> Au dessus d'une température dite de blocage ( $T_b$ ) (inférieure à la température critique du matériau), la particule se comporte en présence d'un champ magnétique comme un paramagnétique « classique » mais avec une susceptibilité très élevée résultant du grand nombre de spins en interaction. Notamment, il y a disparition du cycle d'hystérésis bien que la température soit inférieure à la température critique.

En dessous de cette température de blocage, le comportement dynamique (en présence par exemple d'un champ magnétique oscillant) est par contre différent de celui d'un « simple » paramagnétique. La présence d'une anisotropie magnétique associée au moment magnétique relativement élevé conduit à un temps de relaxation de l'aimantation long devant le temps caractéristique de la technique de mesure. En dessous de cette température de blocage, l'application d'un champ magnétique conduit à la saturation de l'aimantation qui reste constante quand le champ magnétique est annulé (du moins pendant un temps mesurable). Ainsi un cycle d'hystérésis est observé dans la courbe donnant l'aimantation en fonction du champ. Il est important de souligner que cette hystérésis n'est pas due au déplacement des parois (il n'y a qu'un seul domaine). Le blocage de l'aimantation en dessous

---

\* Ces calculs ne sont évidemment valables que pour des particules, quand on peut considérer que R est petit devant  $R_0$ . Il faut également signaler que le modèle de L. Néel, plus élaboré, prévoit une dépendance du champ coercitif en  $(1/R)^{2/3}$ .

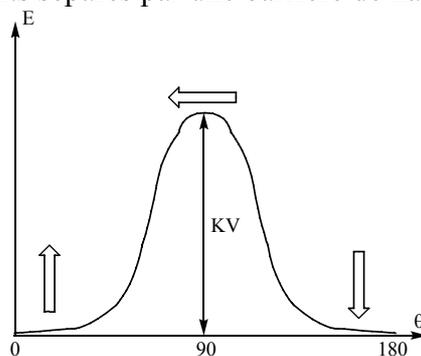
d'une certaine température résulte donc de la présence d'une énergie d'anisotropie plus importante que l'énergie thermique. Le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp(-KV/kT)$$

$K$  est la densité d'énergie d'anisotropie (ou magnéto-cristalline)

$V$  est le volume de la particule.

Il est possible de schématiser ce comportement (en champ nul) dans le cas d'une anisotropie axiale par deux puits séparés par une barrière de hauteur  $KV$  (Fig. IV.2).<sup>5</sup>



**Figure IV.2 :** Barrière d'énergie entre les deux orientations de l'aimantation (anisotropie axiale).

$\theta$  est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation. La barrière correspond à l'énergie que doit vaincre l'aimantation pour basculer. Si l'énergie thermique est supérieure à  $KV$ , la particule se comporte comme un simple paramagnétique. Quand la température diminue jusqu'à ce que  $kT$  soit du même ordre de grandeur que  $KV$ , il y a blocage de l'aimantation.

Afin de passer d'une orientation à l'autre, il existe un autre chemin possible qu'au dessus de la barrière : celui qui consiste à passer à travers par effet tunnel magnétique. Cet effet n'a jamais été mis en évidence sur des particules magnétiques. Deux raisons peuvent être invoquées. La première est liée à la taille des particules ou plus précisément à la valeur encore relativement élevée du moment magnétique qui se comporte toujours comme un objet macroscopique, masquant tout effet quantique. Néanmoins, des particules comportant seulement un petit nombre de spins ont pu être obtenues sans pour autant que l'on observe l'effet tunnel. La deuxième raison est donc liée à la nature des particules et à leur mode de préparation. Les méthodes de préparations les plus élaborées ne permettent pas d'obtenir des particules strictement identiques, et puisque le temps de relaxation est lié à la taille des particules, un échantillon poly-disperse présente un spectre de températures de blocage qui peut facilement masquer l'effet tunnel magnétique.

Ces particules peuvent enfin être utilisées pour le stockage de l'information à haute densité, mais là encore la poly-dispersité est un inconvénient majeur.

L'utilisation des méthodes de la chimie pour la synthèse de molécules présentant un comportement identique peut constituer une solution.

En 1993, un article de D. Gatteschi *et coll.* décrit le comportement superparamagnétique et notamment le phénomène de bistabilité moléculaire présenté par le composé  $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ , désigné par la suite par son nom courant «  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  ». <sup>6</sup> En 1996, l'effet tunnel magnétique a été pour la première fois mis en évidence grâce à cette molécule. <sup>7</sup> Cette molécule a ouvert la voie à un nouveau domaine du magnétisme moléculaire, à l'interface physique/chimie, portant sur la synthèse et l'étude de ces « molécules-aimants ». Il s'agit cette fois d'étudier des molécules, donc des objets rigoureusement mono-disperses.

Ces molécules-aimants suscitent un intérêt immense sur le plan pratique, car elles offrent la possibilité d'envisager de stocker de l'information sur une seule molécule, permettant ainsi d'atteindre des densités de stockage de l'ordre de  $100000 \text{ Gbits cm}^{-2}$ . Une telle densité de stockage associée au comportement magnétique dynamique de ces molécules permet également « d'envisager » un ordinateur quantique fonctionnant à des vitesses d'horloge inaccessibles à l'heure actuelle (de l'ordre de 10 GHz). <sup>8</sup>

Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques et les propriétés de ces molécules-aimants à travers celles du  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ . Puis nous passerons en revue les différentes molécules-aimants synthétisées à ce jour et les différentes « tactiques » de synthèse ayant conduit à leur obtention. Enfin, nous dégagerons les paramètres physiques de ces molécules responsables de leur comportement, ceci afin de présenter les possibilités éventuelles qui s'offrent au chimiste moléculaire pour synthétiser de nouvelles molécules présentant ces propriétés, et ceci à la plus haute température possible.

## **I. L'archétype des molécules-aimants : le « $\text{Mn}_{12}$ » :**

### **1. Présentation de la molécule :**

#### **a. Synthèse :**

En 1980, T. Lis a décrit pour la première fois la synthèse et la structure d'un composé comportant douze ions manganèse de formule  $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ . <sup>9,\*</sup> Le degré d'oxydation moyen des ions manganèse a été déterminé par titration en retour du diiode formé par réduction du complexe par KI en milieu acide. Le degré d'oxydation moyen est de 3,34 par ion manganèse.

Ce composé, dont la synthèse a été reprise par G. Christou, D. Hendrickson *et coll.*, est obtenu par une réaction de média-mutation entre l'acétate de Mn(II),  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , et le

---

\* Sauf dans les cas où cela est nécessaire à la discussion, et afin de simplifier les formules, nous ne mentionnerons pas ici dans les formules brutes les éventuelles molécules de solvant présentes dans la structure.

permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4$ , dans l'acide acétique à 60% et selon les proportions données par l'équation formelle suivante. Le rendement de la synthèse est d'environ 80%.<sup>10</sup>



Cette synthèse est devenue l'exemple typique du succès des méthodes « one-pot » pour l'obtention de complexes polynucléaires, avec comme avantage notable la simplicité, et comme principal inconvénient la difficulté de prévoir la structure du produit obtenu.

### **b. Structure :**

Dans le cas du  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ , des monocristaux sont obtenus très facilement par évaporation lente du milieu réactionnel. T. Lis en a ainsi décrit la structure dès 1980.

$\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  cristallise dans le groupe d'espace tétragonal  $I\bar{4}$  ( $a = 1,7319 \text{ nm}$ ,  $c = 1,2388 \text{ nm}$ ). Cette symétrie tétragonale se retrouve au niveau macroscopique dans la forme du cristal, ce qui facilitera les études physiques sur monocristal orienté.<sup>11</sup> Outre les molécules de  $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ , la structure comporte quatre molécules d'eau de solvation et une molécule d'acide acétique relativement désordonnées.

Le groupe de symétrie de la molécule est  $S_4$  et les ions manganèse sont dans un environnement octaédrique déformé. Le  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  se présente sous forme d'un disque légèrement relevé aux deux extrémités d'un diamètre d'environ 1,5 nm (Fig. IV.3).

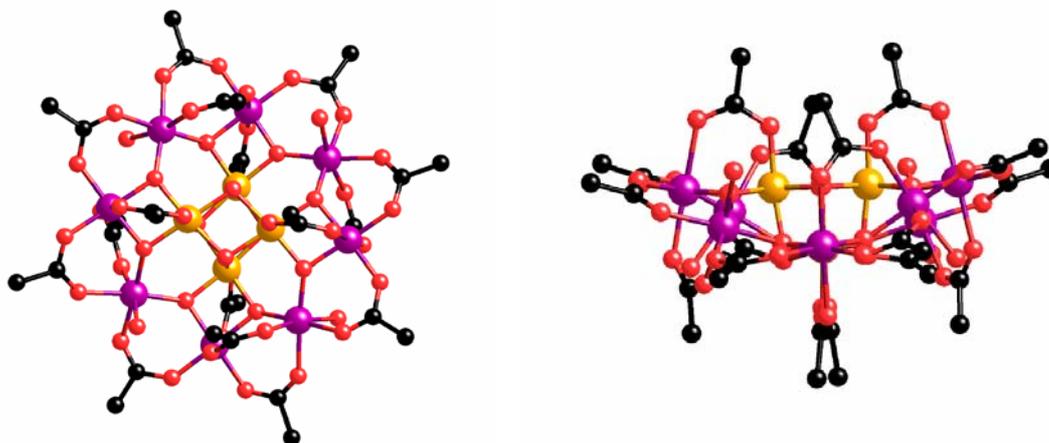


Figure IV.3 : Structure du  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  (à gauche une projection dans un plan perpendiculaire à l'axe  $S_4$ , à droite une projection dans un plan parallèle à l'axe  $S_4$ ).

On observe au centre du complexe un cube dont les sommets sont occupés par quatre ions manganèse et quatre atomes d'oxygène, formant ainsi une structure cubane « $\text{Mn}_4\text{O}_4$ ». Ce cube est entouré par huit ions manganèse formant un anneau. Ces huit ions manganèse périphériques sont liés entre eux par huit ligands acétate situés dans le plan de la molécule et, de part et d'autre du plan médian, par deux paires de ligands acétate diamétralement opposés.

Les ions manganèse de l'anneau sont liés à ceux de la structure cubane par huit ligands  $\mu_3$ -oxo et par quatre ligands acétate, de part et d'autre du plan de la molécule (Fig. IV.4).



Figure IV.4 : Vue simplifiée du cœur  $Mn_{12}$ .

La sphère de coordination des ions manganèse de l'anneau est complétée par quatre molécules d'eau. Nous retrouvons donc par l'examen de la structure qu'il n'y a que trois ions manganèse dont l'environnement est différent (ce que révélait déjà le fait que le groupe ponctuel de symétrie de la molécule soit  $S_4$ ) (Fig. IV.5).

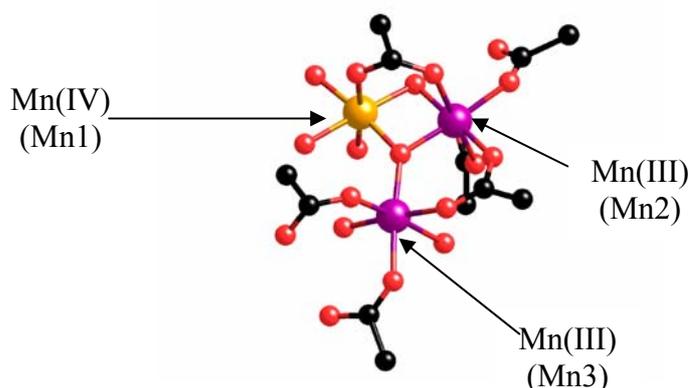


Figure IV.5 : environnement des trois ions manganèse cristallographiquement différents dans  $Mn_{12}$ -ac.

La détermination des degrés d'oxydation des ions manganèse nécessite un examen des longueurs de liaison Mn-ligand. Compte tenu du degré d'oxydation moyen de 3,34 par ion manganèse, huit d'entre eux doivent être au degré +III, les quatre autres au degré +IV. Les ions Mn(III) étant de configuration électronique  $d^4$  haut spin, on s'attend à ce qu'ils soient soumis à l'effet Jahn-Teller (contrairement aux ions Mn(IV),  $d^3$ ).<sup>12,\*</sup> T. Lis a donc effectué une étude sur les longueurs de liaison pour établir les degrés d'oxydation des différents ions

\* Le théorème de Jahn et Teller prévoit qu'une molécule non-linéaire dans un état orbitalement dégénéré subit une distorsion géométrique afin d'abaisser la symétrie, de lever la dégénérescence et finalement, d'abaisser l'énergie du système.

manganèse du  $Mn_{12}$ -ac. Ainsi pour  $Mn_2$ , il y a deux distances métal-oxygène longues (225 et 219 pm) et quatre courtes (comprises entre 188 et 194 pm). Il y a bien une élongation tétragonale de l'octaèdre, due à l'effet Jahn-Teller. L'ion  $Mn_3$  (celui dont une molécule d'eau complète la sphère de coordination) subit aussi une distorsion Jahn-Teller mais celle-ci est plutôt orthorhombique, dans la mesure où l'on trouve deux liaisons longues (218 et 213 pm), deux liaisons moyennes (198 et 201 pm) et deux liaisons courtes (189 et 190 pm). Par contre  $Mn_1$  ne subit pas de distorsion (toutes les liaisons métal-ligand sont comprises entre 185 et 192 pm). Les huit ions manganèse périphériques sont donc au degré +III, alors que les quatre ions manganèse de la structure cubane centrale sont au degré +IV.

Il est à noter enfin sur cette structure que les axes principaux de distorsion des ions  $Mn(III)$  sont ici tous globalement parallèles et alignés avec l'axe  $S_4$  de la molécule (d'autres isomères ont été mis en évidence pour lesquels certains axes locaux sont dirigés dans le plan de la molécule).

### **c. De nombreux dérivés :**

Depuis la synthèse de T. Lis en 1980, et plus encore depuis la découverte des propriétés magnétiques particulières du  $Mn_{12}$ -ac (sur lesquelles nous allons revenir dans le prochain paragraphe), de très nombreuses molécules dérivées du  $Mn_{12}$ -ac ont été synthétisées et étudiées.

Ainsi en 1988, G. Christou, D. Hendrickson *et coll.* synthétisent le composé  $[Mn_{12}(PhCOO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]$ , ci-après appelé  $Mn_{12}$ -benz afin de simplifier les notations.<sup>13</sup> La synthèse est identique, mais on peut également obtenir  $Mn_{12}$ -benz à partir de  $Mn_{12}$ -ac, par échange de ligand en traitant  $Mn_{12}$ -ac par un excès d'acide benzoïque. Les structures de  $Mn_{12}$ -benz et  $Mn_{12}$ -ac sont globalement similaires mais pas identiques. Le groupe de symétrie de  $Mn_{12}$ -ac est  $S_4$  alors que celui de  $Mn_{12}$ -benz est  $D_2$ . L'axe  $S_4$  de  $Mn_{12}$ -ac est donc remplacé par un axe  $C_2$  dans le cas de  $Mn_{12}$ -benz. Cette différence provient de la localisation des quatre molécules d'eau, qui, dans le cas de  $Mn_{12}$ -benz sont portées par seulement deux  $Mn(III)$  périphériques alors qu'elles se répartissaient sur quatre ions  $Mn(III)$  dans le cas de  $Mn_{12}$ -ac. Néanmoins, les axes de distorsion Jahn-Teller des  $Mn(III)$  sont toujours parallèles et parallèles à l'axe de la molécule ( $C_2$  ici). Nous verrons que les propriétés magnétiques sont tout à fait semblables.

De nombreux changements de ligands ont été effectués, le plus souvent en partant du  $Mn_{12}$ -ac, par substitution de ligands. Outre l'acétate et le benzoate, d'autres carboxylates ont été utilisés : propionate,<sup>14</sup> butylate,<sup>15</sup> chloro- et bromo-acétate,<sup>16</sup> dichloro-acétate,<sup>17</sup> *para*-méthyl-, *para*-tertiobutyl- et *para*-phényl-benzoate,<sup>18</sup> *para*-nitro-, *ortho*-nitro- et *ortho,para*-dinitro-benzoate, pentafluoro-benzoate, ou encore des ligands portant une fonction ammonium, chargés positivement, afin d'augmenter les fonctionnalités potentielles des dérivés de  $Mn_{12}$ .<sup>19</sup>

Les groupes de G. Christou et D. Hendrickson ont également étudié les possibilités de remplacer sélectivement des carboxylates et ainsi de préparer des  $Mn_{12}$ -« multi-ligands » : outre différentes associations de carboxylates organiques,<sup>20</sup> ils ont aussi préparé des  $Mn_{12}$ -« carboxylate-nitrate »<sup>21</sup> et  $Mn_{12}$ -« carboxylate-diphénylphosphinate ».<sup>22</sup>

Ces différents changements de ligands ont pour conséquence quelques changements structuraux mineurs, mais le cœur caractéristique de la molécule générique  $Mn_{12}$  est conservé. Les propriétés magnétiques des différentes molécules  $Mn_{12}$  ne sont pas sensiblement modifiées par ces changements de ligands. Même si l'un des intérêts de ces différents changements de ligands est d'étudier finement les relations entre structure et propriétés et par là de mieux comprendre les propriétés du  $Mn_{12}$ , l'objectif principal de ces études est de montrer justement que les propriétés magnétiques particulières du cœur  $Mn_{12}$  sont globalement conservées quel que soit le ligand. A terme, l'introduction de ligands fonctionnalisés permettra de mettre en forme ces molécules de  $Mn_{12}$ , comme cela commence à être fait en formant des films de Langmuir-Blodgett,<sup>23</sup> en les incorporant dans des matrices mésoporeuses<sup>24</sup> ou encore en les greffant sur des surfaces.

## **2. Propriétés magnétiques :**

Dès la première synthèse de  $Mn_{12}$ -ac, T. Lis avait prédit : « [...] such a complicated dodecameric unit should have interesting magnetic properties ». Effectivement, ces propriétés se sont révélées être si intéressantes qu'elles justifient de très nombreuses recherches.

### **a. Un état fondamental de spin élevé :**

En 1988, suite notamment aux travaux de O. Kahn *et coll.*,<sup>25</sup> de D. Gatteschi *et coll.*<sup>26</sup> ou de H. Iwamura *et coll.*,<sup>27,28</sup> l'intérêt pour les molécules possédant un état fondamental de spin élevé (molécules à haut spin) bat son plein et les recherches pour préparer et étudier ces molécules à haut spin sont nombreuses.

G. Christou, D. Hendrickson *et coll.* « redécouvrent » alors le  $Mn_{12}$ -ac de T. Lis, et en préparent l'analogue avec le ligand benzoate,  $Mn_{12}$ -benz. Mais surtout, ils étudient plus attentivement les propriétés magnétiques de ce complexe dodécanucléaire à valence-mixte de Mn(III/IV). Les mesures d'aimantation (effectuées sur poudre) en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué, montrent la présence d'interactions d'échange intramoléculaires ferromagnétiques, conduisant à un état fondamental de spin élevé, et d'une forte levée de dégénérescence en champ nul de cet état fondamental. L'ajustement à ces données des paramètres de la loi théorique fournie par l'Hamiltonien phénoménologique suivant :

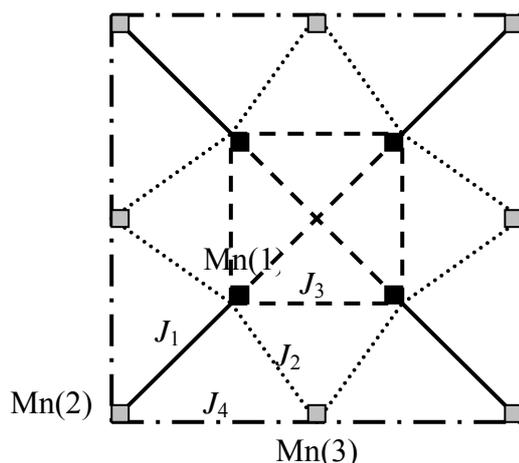
$$\mathcal{H} = g \mu_B \mathbf{S} B + D [\mathbf{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2)$$

conduit G. Christou, D. Hendrickson *et coll.* à proposer un état fondamental de spin  $S = 14$  pour  $\text{Mn}_{12}\text{-benz}$  (avec  $g = 1,914$ ,  $D = -0,16 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,206$ ).

Peu de temps après, D. Gatteschi *et coll.* ont effectué d'autres mesures magnétiques, cette fois sur le  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  (toujours sur une poudre). L'utilisation de différentes méthodes physiques (mesures d'aimantation en fonction de la température, d'aimantation en fonction du champ jusqu'à très haut champ (200 kG), de susceptibilité magnétique sous faible champ magnétique oscillant et sous champ magnétique statique nul et enfin de R.P.E. à haut champ et à hautes fréquences) conduit cette fois sans ambiguïté à la détermination du spin de l'état fondamental pour  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  :  $S = 10$  (avec  $g = 1,9$  et  $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0$ ). Cet état fondamental de spin  $S = 10$  peut être vu comme résultant de l'alignement de tous les moments magnétiques de spin des huit ions  $\text{Mn(III)}$  périphériques ( $S = 2$ ) de manière antiparallèle aux moments magnétiques de spin des quatre  $\text{Mn(IV)}$  ( $S = 3/2$ ) centraux.

Cette différence importante sur le spin de l'état fondamental pour ces deux molécules très semblables ( $S = 10$  pour l'état fondamental de  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  contre  $S = 14$  pour celui de  $\text{Mn}_{12}\text{-benz}$ ) a conduit G. Christou, D. Hendrickson, D. Gatteschi *et coll.* à reprendre les mesures effectuées sur  $\text{Mn}_{12}\text{-benz}$ . Ils ont ainsi montré que le spin de l'état fondamental de  $\text{Mn}_{12}\text{-benz}$  n'était pas  $S = 14$  mais  $S = 9$ . L'erreur commise lors des premières mesures a été de ne pas tenir compte des effets d'orientation de la poudre dans le champ magnétique (ces effets sont sensibles même sous faible champ (1000 G) à 10 K à cause de la très forte anisotropie magnétique de ces molécules).

Néanmoins, il subsiste une différence dans la valeur du spin de l'état fondamental entre  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  et  $\text{Mn}_{12}\text{-benz}$ , mais qui s'explique si on observe l'extrême complexité de la topologie des interactions d'échange entre les ions manganèse au sein du cœur  $\text{Mn}_{12}$  (Fig. IV.6).



**Figure IV.6 :** Topologie des interactions d'échange au sein du  $\text{Mn}_{12}$ . (Les carrés noirs représentent les ions  $\text{Mn(IV)}$ , les carrés gris représentent les ions  $\text{Mn(III)}$ .)

Une telle topologie, avec de nombreuses interactions en triangle, conduit à une compétition entre les interactions d'échange associées à deux ions voisins et donc ne permet pas de prédiction qualitative simple de la nature de l'état fondamental.

Les paramètres associés aux interactions d'échange ne peuvent pas être déterminées exactement (la taille de la matrice associée à l'Hamiltonien de spin décrivant cette topologie d'interaction est de  $10^8 \times 10^8$ ), néanmoins, G. Christou, D. Hendrickson, D. Gatteschi *et coll.* en ont déterminé un ordre de grandeur\* :  $J_1 \approx -300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 \approx J_3 \approx -120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4 \approx 0 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur du spin de l'état fondamental est très sensible aux valeurs relatives des constantes d'échange (principalement  $J_2$  et  $J_3$ ). Ainsi de très légères différences structurales induites par un changement de pont carboxylate peuvent entraîner de légères différences dans les valeurs des constantes d'échange, et donc une différence de valeur du spin de l'état fondamental. Néanmoins tous les complexes de type  $\text{Mn}_{12}$  présentés plus haut possèdent des états fondamentaux de spin proches :  $S = 10$  (par exemple pour  $\text{Mn}_{12}$ -ac ou pour  $\text{Mn}_{12}$ -nitrate-carboxylate) ou  $S = 9$  (par exemple pour  $\text{Mn}_{12}$ -benz ou  $\text{Mn}_{12}$ -propionate).

Il est à noter qu'une idée pour augmenter le spin de l'état fondamental était de remplacer quelques ions  $\text{Mn(III)}$  ( $S = 3/2$ ) pour des ions  $\text{Fe(III)}$  ( $S = 5/2$ ). Un composé de formule  $[\text{Mn}_8\text{Fe}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (en abrégé  $\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4$ ) a été synthétisé ; la structure globale du  $\text{Mn}_{12}$ -Ac est conservée, avec des ions  $\text{Fe(III)}$  à la place de l'ion  $\text{Mn(3)}$  et des trois positions équivalentes.<sup>29, 30</sup> Cependant, le changement dans les valeurs des constantes d'échange est important cette fois :  $J_1 \approx -300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 \approx -176 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 \approx -120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4 \approx -130 \text{ cm}^{-1}$ . Cet analogue bimétallique du  $\text{Mn}_{12}$ , le seul rapporté à ce jour, possède donc un état fondamental de spin  $S = 2$ .

### **b. Une anisotropie magnétique très forte :**

Nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, les premières mesures magnétiques sur le  $\text{Mn}_{12}$ -benz ont été faussées par l'orientation des cristallites dans le champ magnétique. Ceci est dû à la très forte anisotropie magnétique des molécules elles-mêmes. En effet l'axe d'anisotropie des molécules est parallèle à l'axe  $C_2$  (ou  $S_4$  pour le  $\text{Mn}_{12}$ -ac) et ces axes d'anisotropie sont tous orientés parallèlement à l'axe  $c$ .

L'axe d'anisotropie des molécules est un axe de facile aimantation : des mesures sur monocristal orienté ont montré que lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe  $c$  du cristal, un champ inférieur à 20 kG suffit pour que l'aimantation atteigne sa valeur à saturation. Par contre, même à 2 K, un champ de 100 kG est nécessaire pour aligner le moment magnétique des molécules perpendiculairement à l'axe  $c$  (Fig. IV.7).<sup>6</sup> Il s'agit donc d'anisotropie axiale ou de type Ising.

---

\* Comme dans tout ce manuscrit, les constantes d'échange sont données en considérant l'Hamiltonien d'interaction entre deux spins  $S_A$  et  $S_B$  suivant :  $\mathcal{H} = -J_{AB} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ .

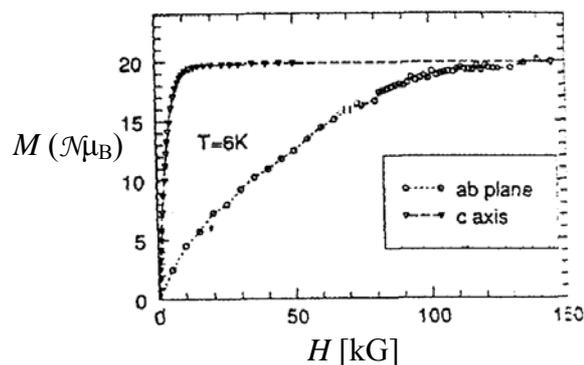


Figure IV.7 : Aimantation en fonction du champ magnétique à  $T = 6$  K mesurée sur monocristal orienté, avec le champ parallèle à l'axe  $c$  (triangles) et perpendiculaire à l'axe  $c$  (cercles).<sup>31</sup>

Cette anisotropie axiale importante est due notamment au fait que tous les axes d'anisotropie locale des ions  $Mn(III)$  (axes d'élongation Jahn-Teller) sont parallèles, et parallèles à l'axe de la molécule.

### **c. Un comportement superparamagnétique :**

Dès les premières études magnétiques sur les  $Mn_{12}$ -ac et  $Mn_{12}$ -benz, le comportement dynamique de l'aimantation dans un champ magnétique oscillant a soulevé de nombreuses questions. En effet, des mesures d'aimantation en champ magnétique oscillant effectuées sous champ magnétique statique nul (ou quasi nul : 0,5 G pour le champ magnétique terrestre !) ont montré la présence d'une susceptibilité imaginaire (ou en quadrature de phase) présentant un maximum à une température qui augmente quand la fréquence du champ oscillant appliqué augmente (5,7 K à 100 Hz et 6,8 K à 500 Hz). Un tel comportement était connu, mais pour des particules, dites superparamagnétiques, pas pour des molécules isolées magnétiquement les unes des autres.

L'apparition d'une susceptibilité imaginaire traduit une relaxation lente de l'aimantation. En dessous d'une certaine température (dépendant de la fréquence de variation de la contrainte extérieure), le moment magnétique de la molécule ne parvient plus à suivre les variations du champ magnétique appliqué : il y a donc blocage de l'aimantation.

En dessous de cette température, dite température de blocage  $T_b^*$ , il est ainsi possible de préparer le système en alignant les moments magnétiques des molécules dans la direction du champ extérieur, puis de couper le champ magnétique en conservant l'aimantation du système (aimantation rémanente). Le  $Mn_{12}$  présente donc un phénomène de bistabilité magnétique, ainsi que le montrent les courbes d'hystérésis (Fig. IV.8).

\* La température de blocage de l'aimantation est définie comme étant la température en dessous de laquelle le temps de relaxation de l'aimantation est grand comparé au temps caractéristique de la technique de mesure.

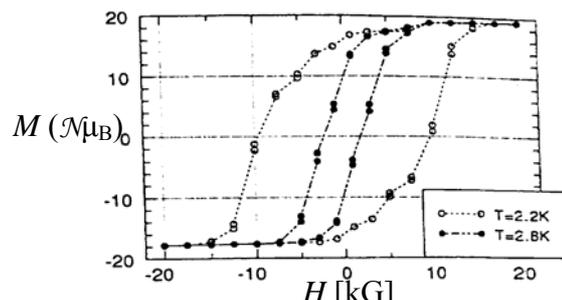


Figure IV.8 : Courbes d'hystérésis mesurées sur un monocristal orienté avec l'axe  $c$  parallèle au champ extérieur.

Cette bistabilité magnétique n'est pas due, comme dans un aimant classique, au déplacement des parois de domaine magnétique, mais a bien pour origine un phénomène purement moléculaire. L'absence d'apparition d'ordre magnétique tridimensionnel est prouvée par l'absence d'anomalie dans les mesures de chaleur spécifique.<sup>32</sup> De plus, des mesures en solution diluée gelée ont montré que les phénomènes de relaxation lente de l'aimantation et d'hystérésis persistaient. Le  $Mn_{12}$  est donc bien une « molécule-aimant ». A température suffisamment basse, il conserve l'aimantation acquise (à 2 K, deux mois après avoir atteint son aimantation saturante, un échantillon conserve encore environ 40% de l'aimantation initiale. A 1,5 K, le même résultat est atteint au bout d'environ 40 ans !). Ce comportement de mémoire moléculaire justifie l'intérêt porté à ces molécules depuis une dizaine d'années, on peut en effet ainsi envisager le stockage ultime de l'information, à l'échelle d'une molécule individuelle... Nous reviendrons plus bas sur les paramètres régissant ce comportement d'aimant et sur les mécanismes de relaxation de l'aimantation.

## II. D'autres molécules-aimants :

Cette possibilité de stocker de l'information sur une molécule individuelle, révélée par les propriétés du  $Mn_{12}$ -ac, a conduit à de très nombreuses recherches sur la synthèse de telles molécules-aimants. De plus, de telles molécules offrent la possibilité d'étudier des phénomènes physiques à la frontière des comportements classique et quantique.

Nous avons regroupé dans ce paragraphe les résultats obtenus par différentes équipes. Le nombre relativement faible de molécules-aimants obtenues à ce jour rend difficiles les efforts de classification, aussi nous avons choisi de les classer selon le métal qu'elles contiennent.

## **1. Molécules-aimants à base de manganèse :**

Comme nous l'avons décrit plus haut, de très nombreux dérivés du Mn<sub>12</sub>-ac ont été obtenus par des réactions d'échange de ligand et présentent les mêmes propriétés de molécule-aimant. Tout en conservant la structure globale du Mn<sub>12</sub>, des études ont également été conduites pour préparer et étudier des dérivés réduits du Mn<sub>12</sub>. De plus, l'introduction de nouveaux ligands (autres que carboxylates et oxo) a conduit à l'obtention de nouvelles structures, et à d'autres molécules-aimants.

### **a. Dérivés réduits du Mn<sub>12</sub> :**

Des études en cyclovoltamétrie ont très tôt montré la possibilité de réduire à un électron des molécules de type Mn<sub>12</sub>. La réduction chimique par un sel d'iode a conduit à l'isolement d'un de ces dérivés réduits : [N(nPr)<sub>4</sub>][Mn<sub>12</sub>(PhCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>].<sup>29</sup> La résolution de la structure cristallographique a montré que la structure Mn<sub>12</sub> était conservée et que l'un des ions Mn(III) périphériques avait été réduit en Mn(II). Il s'agit d'un composé à valence mixte localisée Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>7</sub>Mn<sup>II</sup>.\*

Au moment de cette première publication, la relaxation lente de l'aimantation pour le Mn<sub>12</sub>-ac n'avait pas encore été clairement mise en évidence, aussi ce n'est que deux ans après qu'il a été montré que ces Mn<sub>12</sub> réduits à un électron présentaient aussi le caractère de molécule-aimant. Ainsi G. Christou, D. Hendrickson *et coll.* ont montré que le composé [P(Ph)<sub>4</sub>][Mn<sub>12</sub>(EtCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] possédait un état fondamental de spin  $S = 19/2$  et tous les signes d'une relaxation lente de l'aimantation.<sup>14</sup> Il s'agissait de la première molécule à spin demi-entier présentant un tel phénomène.

Depuis, un dérivé réduit à deux électrons, [P(Ph)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCHCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>], a été obtenu, il possède un état fondamental de spin  $S = 10$  et, sous un champ magnétique oscillant, son aimantation présente un signal en quadrature de phase dont le maximum dépend de la fréquence, signe d'un comportement de molécule-aimant.

### **b. Introduction de cations paramagnétiques :**

L'obtention de dérivés du Mn<sub>12</sub> chargés négativement a permis de préparer des composés C<sup>+</sup>Mn<sub>12</sub><sup>-</sup>, où C<sup>+</sup> est un cation paramagnétique, radical nitronyl-nitroxyde<sup>33</sup> ou cation ferrocenium.<sup>34</sup> Il ne s'agit pas à proprement parler ici de nouvelles molécules-aimants, dans la mesure où le but était d'étudier les effets d'un autre centre paramagnétique sur les propriétés de ces dérivés réduits du Mn<sub>12</sub>. Il a ainsi été montré que ces effets sur les propriétés

---

\* Dans le cas de complexes polynucléaires à valence mixte du manganèse, la valence est localisée (composés de classe I dans la classification de Robin et Day) du fait la distorsion géométrique imposée par l'effet Jahn-Teller au Mn(III).

magnétiques étaient extrêmement petits. Les plus grands changements dans les phénomènes de relaxation de l'aimantation, observés par K. Awaga *et coll.* sont vraisemblablement dus à des modifications structurales induites par l'introduction des cations nitronyl-nitroxyde.

### **c. Utilisation de $\beta$ -dicétone : complexes tétranucléaires Mn(III/IV):**

Les recherches conduites pour synthétiser des complexes modèles du site de production de dioxygène du photosystème II des plantes (ou O.E.C. pour Oxygen Evolving Center) portent notamment sur la synthèse de systèmes tétranucléaires de manganèse à valence mixte Mn(III) / Mn(IV). Ainsi les groupes de G. Christou et D. Hendrickson, encore une fois impliqués dans ces recherches, ont réussi à synthétiser des complexes tétranucléaires de manganèse contenant le motif  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-X})]$  présentant une structure cubane distordue ( $\text{X} = \text{N}_3^-, \text{OCN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{ac}^-$ ) (Fig. IV.9). Ces complexes, de formule  $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{dbm})]$  ou  $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{py})]$ , possèdent un état fondamental de spin  $S = 9/2$  et montrent un phénomène de blocage de l'aimantation ( $T_b = 2,8 \text{ K}$  sous un champ oscillant à 1000 Hz) ( $\text{dbm}^-$  est l'anion dibenzoylméthane).<sup>35</sup>

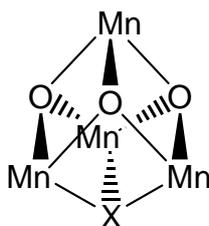


Figure IV.9 : Structure cubane distordue  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-X})]$ .

### **d. Utilisation de bis-alcoolate : un composé décanucléaire à valence mixte**

#### **Mn(II/III) :**

L'un des intérêts principaux du manganèse pour le chimiste est qu'il possède de nombreux degrés d'oxydation stables (II, III, IV, le degré VII n'offrant que très peu d'intérêt pour la synthèse et le magnétisme). Il était donc utile de profiter de ces nombreux degrés d'oxydation. Ainsi l'utilisation d'autres ligands a permis d'obtenir des composés à valence mixte Mn(II)/Mn(III). Par exemple, l'utilisation de polyalcools tel le 2,2'-biphénol, d'une base et d'un sel de Mn(II) a permis d'obtenir un composé décanucléaire à valence mixte Mn(II/III) de formule  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Mn}_{10}(\text{biphen})_4\text{O}_4\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) comportant six ions Mn(II) et quatre ions Mn(III).<sup>36</sup>

S'il a été montré très vite que le spin de ce composé était très élevé ( $S = 12$ ), ce n'est que très récemment que le comportement de molécule-aimant a été mis en évidence sur un composé analogue,  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}_{10}(\text{biphen})_4\text{O}_4\text{Br}_{12}]$ , le rôle du contre-ion Mn(II) dans les propriétés magnétiques n'est pas encore totalement élucidé.<sup>37</sup>

**e. Utilisation d'alkoxy-pyridine : complexes à valence mixte Mn(II/III) :**

Pour finir, l'utilisation de ligands de type alkoxy-pyridine a encore enrichi cette famille de molécules-aimant à base de manganèse. Cette fois l'utilisation de 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (H<sub>2</sub>pdm) ou de 2-hydroxyméthyl-pyridine (hmpH) permet également l'obtention de complexes polynucléaires à valence mixte II/III.

Ainsi, un complexe tétranucléaire [Mn<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(Hpdm)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>] a été synthétisé en faisant réagir H<sub>2</sub>pdm avec le cœur préformé [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>(Py)<sub>3</sub>][ClO<sub>4</sub>] : le composé obtenu est un tétranucléaire à valence mixte II/III d'état fondamental  $S = 8$  qui présente les caractéristiques d'une molécule-aimant.<sup>38</sup> En faisant réagir hmpH sur MnBr<sub>2</sub> cette fois, les mêmes auteurs ont obtenu un autre composé tétranucléaire Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub> de formule [Mn<sub>4</sub>(hmp)<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Br<sub>2</sub>] et de spin  $S = 9$ .<sup>39</sup>

Pour accéder à d'autres molécules, les auteurs ont également joué sur le degré d'oxydation du manganèse dans le sel de départ. Ainsi en faisant réagir hmpH sur un mélange de Mn(II) et de Mn(VII) (en proportion 3/2), ils ont obtenu le composé à valence mixte Mn(II)/Mn(III) suivant : [Mn<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(hmp)<sub>9</sub>]<sup>2+</sup> formé d'un hexagone de trois Mn(II) et trois Mn(III), avec un ion Mn(II) central (Fig. IV.10).<sup>40a</sup>

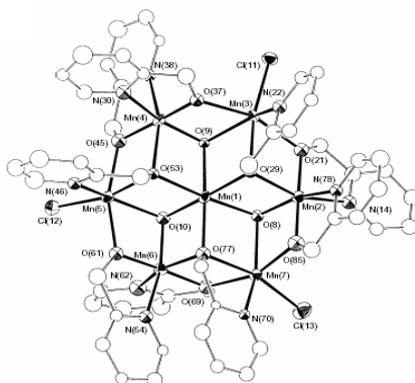


Figure IV.10 : Structure du composé [Mn<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(hmp)<sub>9</sub>]<sup>2+</sup>.

Les études magnétiques, réalisées sur un composé isostructural, ont permis de déterminer le spin de l'état fondamental ( $S = 11$ ), et de montrer le comportement de molécule-aimant.<sup>40b</sup>

Une autre molécule-aimant de nucléarité encore plus élevée a été obtenue en faisant réagir hmpH avec [N(nBu)<sub>4</sub>][Mn<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] : on obtient un composé dodécanucléaire Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>10</sub>, de formule [Mn<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>8</sub>(hmp)<sub>6</sub>] et de spin  $S = 7$ .<sup>41</sup>

Il est à souligner que si cette utilisation de nouveaux ligands permet l'accès à de nombreuses molécules, les structures obtenues sont très difficilement prévisibles, *a fortiori* les propriétés magnétiques : ainsi les composés [Mn<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>8</sub>(hmp)<sub>6</sub>] et [Mn<sub>4</sub>(6-Me-hmp)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>] sont diamagnétiques.

Néanmoins, cette voie de synthèse de molécules-aimants est actuellement celle qui connaît le plus de succès, avec notamment la synthèse très récente du composé  $[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$  dit «  $\text{Mn}_{18}$  » et formé de 16 ions  $\text{Mn(III)}$  et 2 ions  $\text{Mn(II)}$  à partir des cœurs préformés  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{Py})_3][\text{ClO}_4]$  et  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{Py})_3]\cdot\text{py}$  et du ligand 2-hydroxyéthyl-pyridine (hepH) (Fig. IV.11). Le composé obtenu  $\text{Mn}_{18}$  est à ce jour la molécule aimant possédant le spin ( $S = 13$ ) et la nucléarité la plus élevée et de plus, elle présente le phénomène de retournement quantique de l'aimantation.<sup>42</sup>

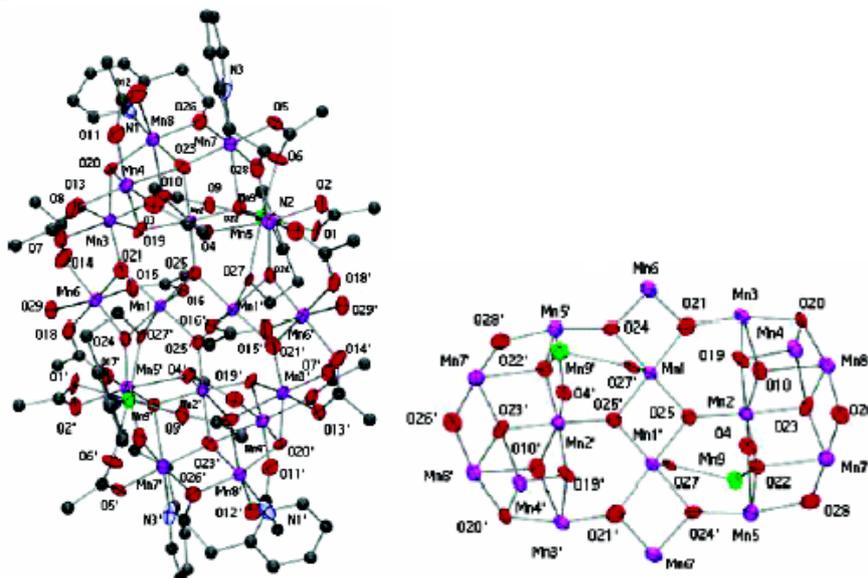


Figure IV. 11 : Structure du composé  $[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

## 2. Molécules-aimants à base de vanadium :

Dans le cadre d'une étude systématique des situations de frustration de spin, G. Christou, D. Hendrickson *et coll.* ont synthétisé une famille de complexes tétranucléaires du  $\text{V(III)}$  ( $S = 1$ ) présentant une structure de type papillon  $[\text{V}_4\text{O}_2]^{8+}$  (Fig. IV.12).<sup>43</sup>



Figure IV.12 : Cœur papillon  $[\text{V}_4\text{O}_2]^{8+}$ .

Ces composés, de formules  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2][\text{ClO}_4]$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{bpy})_2][\text{ClO}_4]$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_2][\text{ClO}_4]$  ou  $[\text{NEt}_4][\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{pic})_2]$ , possèdent tous un état fondamental de spin  $S = 3$  et sont à ce jour les molécules-aimants possédant le spin le plus petit.

### **3. Molécules-aimants à base de fer :**

On l'a vu dans le cas du  $Mn_{12}$  (et nous en donnerons une justification plus bas), un état fondamental de spin relativement élevé est l'une des conditions nécessaires à l'obtention d'une molécule aimant. Les chimistes se sont donc naturellement tournés vers des molécules à base d'ions possédant un spin élevé tels le Fe(III) ( $S = 5/2$ ) ou le Fe(II) ( $S = 2$ ).

#### **a. Un complexe octanucléaire de Fe(III) :**

Un complexe octanucléaire de Fe(III), synthétisé en 1984 par K. Wieghardt *et coll.*,<sup>44</sup> a ainsi été « redécouvert » suite au formidable intérêt pour les molécules-aimants suscité par le  $Mn_{12}$ .<sup>45</sup> Depuis, ce composé, dont le spin est  $S = 10$ , est devenu l'autre « grande vedette » des molécules-aimants, au point d'être désigné lui aussi par une formulation abrégée :  $Fe_8$ .

Ce composé octanucléaire a pour formule brute  $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$  (tacn est le ligand macrocyclique 1,4,7-triazacyclononane). Il résulte de l'hydrolyse du complexe  $Fe(tacn)Cl_3$  en présence de sel de brome. Il est formé par un cœur de huit ions Fe(III) pontés par des ligands  $\mu$ -oxo et  $\mu$ -hydroxo (Fig. IV.13).

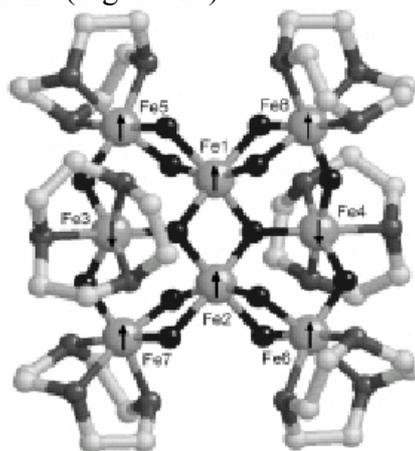


Figure IV.13 : Structure du composé  $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$ .

La structure obtenue était encore une fois difficile (voire impossible) à prévoir. La chimie du  $Fe_8$  est beaucoup moins riche que celle du  $Mn_{12}$ , les réactions d'échange de ligands étant impossibles ici. Mais ses propriétés magnétiques ont permis aux physiciens d'étudier très précisément un phénomène, déjà mis en évidence sur le  $Mn_{12}$ , celui de retournement quantique de l'aimantation, sur lequel nous reviendrons.<sup>46, 47</sup>

#### **b. Utilisation d'hydroxypyridonate et de carboxylate : un complexe décanucléaire de Fe(III) :**

On a vu que la chimie des complexes polynucléaires basée uniquement sur l'utilisation de ponts oxo ou hydroxo limite le nombre de structures obtenues. R. Winpenny *et coll.* ont alors utilisé la richesse de la chimie offerte par la famille des ligands hydroxypyridine,

capables d'agir comme ligands pontants et/ou chélatants. Une fois déprotonés, ils présentent jusqu'à six modes de coordination différents, ce qui en fait des ligands très flexibles.<sup>48</sup> Combinés à la chimie plus connue des carboxylates, les possibilités de nouvelles structures sont alors très nombreuses.

Ainsi, l'utilisation du sel de sodium de la 6-chloro-2-hydroxypyridine (Nachp) et de benzoate de sodium sur un dimère de Fe(III) préformé,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_2\text{OCl}_6]$ , fournit, après filtration d'une impureté dimérique et ajout d'acétone, un composé décanucléaire de Fe(III) de formule brute  $[\text{Fe}_{10}\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{chp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]$  (Fig. IV.14).<sup>49</sup>

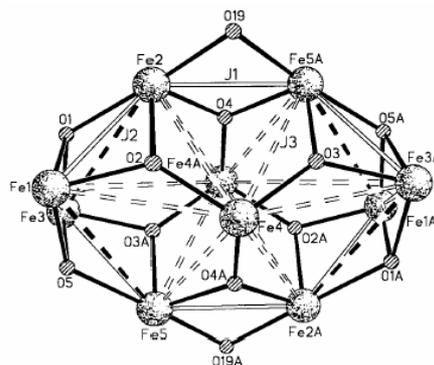


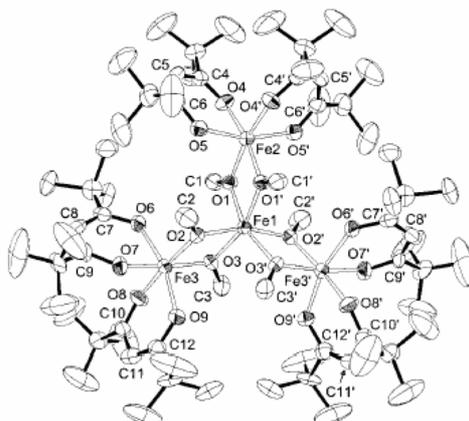
Figure IV.14 : Vue du cœur  $\text{Fe}_{10}$ .

Le spin de l'état fondamental de ce complexe décanucléaire est  $S = 11$ , et cette molécule présente un phénomène de blocage de l'aimantation.

### **c. Utilisation de $\beta$ -dicétone : un complexe tétranucléaire de Fe(III) :**

Des composés à plus faible nucléarité ont pu être obtenus, comme dans le cas du manganèse, en introduisant des ligands un peu plus complexes, mais là encore, sans vraiment contrôler la structure obtenue.

Ainsi l'utilisation de 2,2,6,6-tétraméthyl-heptan-3,5-dione (dipivaloyl-méthane, Hdpm), en présence de méthoxyde de sodium sur un sel de  $\text{FeCl}_3$  conduit à la formation d'une nouvelle molécule-aimant de spin  $S = 5$  de formule  $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$ . Cette molécule, plane, est formée par trois ions Fe(III) aux sommets d'un triangle et liés à un quatrième ion Fe(III) central par trois ponts bis- $\mu$ -méthoxy (Fig. IV.15).<sup>50</sup>



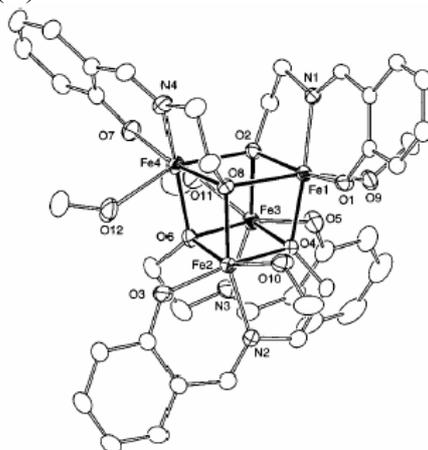
**Figure IV.15 :** Structure du composé  $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$ .

Il faut souligner ici que l'état de spin  $S = 5$  de cette molécule ainsi que la valeur du paramètre axial de levée de dégénérescence en champ nul ( $D = -0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) ont pu être «prédits» par D. Gatteschi *et coll.* avant la synthèse de la molécule (ou du moins parfaitement rationalisés *a posteriori*), ce qui permet de fonder des espoirs sur la synthèse raisonnée de molécules présentant des propriétés magnétiques prévues (mais il faut reconnaître qu'il s'agit ici du seul exemple d'une telle réussite).

#### **d. Un complexe tétranucléaire de Fe(II) :**

En fait, le composé précédent dérive de l'évolution en solution d'un complexe tétranucléaire de Fe(II) présentant une structure cubane.

H. Oshio *et coll.* sont parvenus à isoler un tel complexe en utilisant comme ligand le 2-salicylidene-amino-1-ethanol ( $\text{H}_2\text{sae}$ ) (Fig. IV.16). Le composé obtenu, de formule  $[\text{Fe}_4(\text{sae})_4(\text{MeOH})_4]$ , possède un état fondamental de spin  $S = 8$ . Il s'agit de la première molécule-aimant à base de Fe(II) caractérisée.<sup>51</sup>

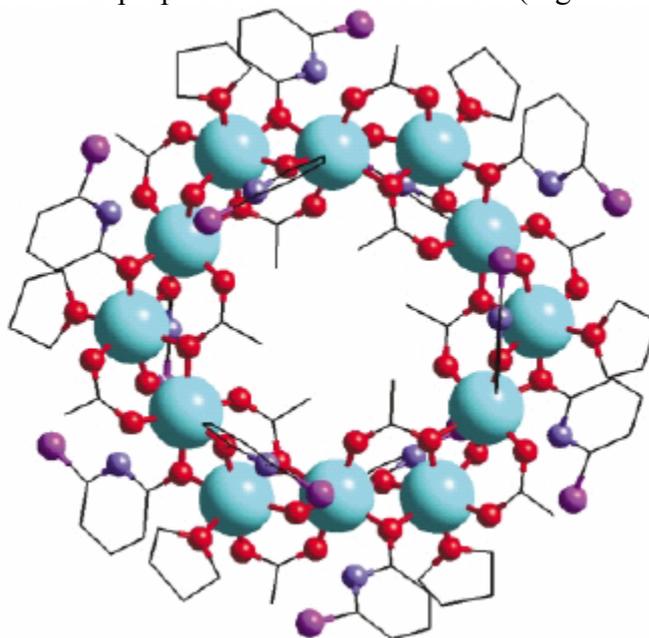


**Figure IV.16 :** Structure du composé  $[\text{Fe}_4(\text{sae})_4(\text{MeOH})_4]$ .

#### **4. Molécules-aimants à base de nickel :**

Comme souligné plus haut, l'une des tactiques employées pour obtenir de nouvelles molécules consiste à utiliser des ligands flexibles, en ce sens qu'ils présentent de très nombreux modes de coordination ouvrant la voie à de multiples structures. R. Winpenny *et coll.* ont ainsi synthétisé un très grand nombre de molécules polymétalliques à base de Cr(III), Cu(II), Co(II), Fe(III) ou Ni(II) formant des roues ou des cages. Le composé n'est pas obtenu suite à une conception « rationnelle », mais néanmoins dans des conditions expérimentales connues et maîtrisées, ce qui permet de contrôler dans une certaine mesure l'assemblage, tout en réservant quelques surprises.

Parmi les nombreuses molécules synthétisées par R. Winpenny *et coll.*, une roue comportant douze ions Ni(II) pontés par des ligands acétates et 6-chloro-2-hydroxypyridonate (chp) s'est avérée présenter les propriétés de molécule-aimant (Fig. IV.17).<sup>52</sup>



**Figure IV.17 :** Structure cristallographique du composé  $[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$ .

L'interaction ferromagnétique entre les ions Ni(II) conduit à un état fondamental de spin  $S = 12$ , ce qui faisait du  $\text{Ni}_{12}$  la molécule-aimant possédant le spin le plus élevé jusqu'à la découverte du  $\text{Mn}_{18}$ .

Très récemment, M. Murrie *et coll.* ont utilisé le ligand citrate ( $\text{H}_4\text{cit} = \text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ), et ont rapporté la synthèse d'un composé comportant 21 ions Ni(II), pontés par des ligands hydroxo et citrate  $[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$ . Malgré un spin assez faible ( $S = 3$ ), ce complexe présente un comportement de molécule-aimant ( $T_b = 0,45 \text{ K}$  à  $577 \text{ Hz}$ ).<sup>53</sup>

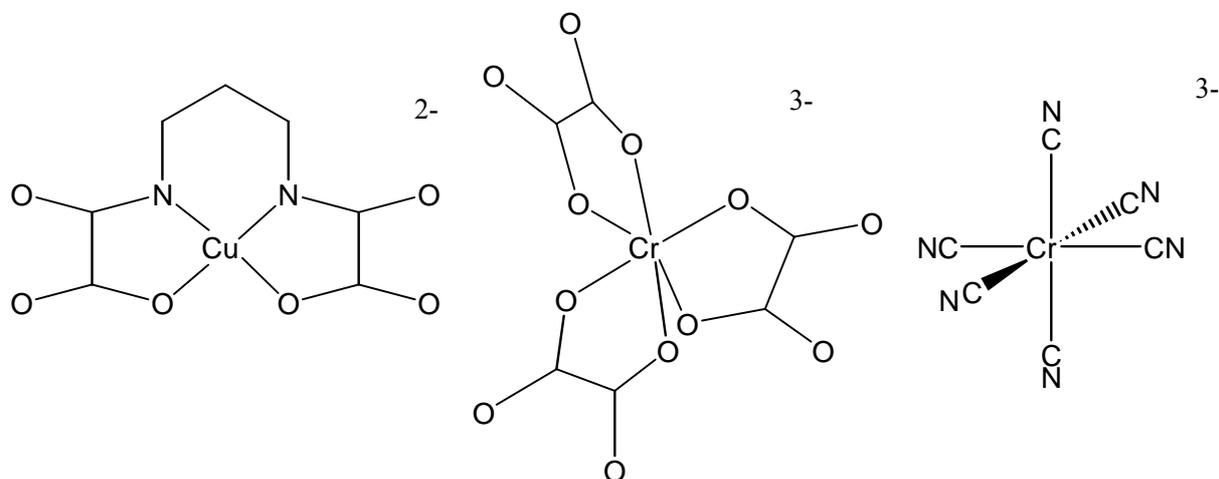
## **5. Synthèses par étapes : complexes hétérométalliques :**

Les différentes molécules présentées plus haut ont toutes été obtenues par des méthodes expérimentales certes connues et maîtrisées, mais qui ne permettent que rarement de prédire la structure finale de la molécule, encore moins ses propriétés magnétiques.

### **a. Présentation de la méthode étape par étape :**

Une approche alternative dans la synthèse de molécules polymétalliques est une approche étape par étape fondée sur le concept de complexe comme ligand et de complexe comme métal.<sup>54</sup>

Les trois grands types de cœur qui ont été principalement utilisés sont des complexes formés avec des ligands oxamates, oxalates et cyanures (Fig. IV.18).



**Figure IV.18 :** Exemples de complexes comme ligand :  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  et  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  (pba = 1,3-bis-oxamato-propylene).

Les complexes comme ligand doivent être stables et inertes, puisque les réactions ont lieu en solution.

Les complexes comme métal pouvant être utilisés doivent posséder un ou plusieurs ligands non substituables (le plus souvent on utilise des ligands chélatants) afin d'éviter la polymérisation qui conduirait à la formation d'un système étendu. Ainsi, si on désire utiliser comme complexe comme ligand le complexe  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  ou le complexe  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  pour former une molécule polynucléaire, le complexe comme métal utilisé devra posséder deux sites de coordination substituables et deux seulement. Avec un hexacyanométallate, le complexe comme métal devra n'avoir qu'une seule position substituable.

L'utilisation d'une telle stratégie étape par étape présente un double avantage. D'une part, elle permet de prévoir la structure de la molécule obtenue ; la connaissance de la connectivité du cœur permet de connaître la nucléarité obtenue, et la géométrie de la molécule (d'autres facteurs, moins prépondérants, entrent également en jeu, tels que la charge,

l'encombrement des ligands organiques, le solvant de réaction...). D'autre part, la connaissance de la structure et de la connectivité attendues permet de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre les porteurs de spin et par là, la valeur du spin de l'état fondamental. En effet, les ligands pontants utilisés (oxamates, oxalates, cyanures...) sont beaucoup moins flexibles que les ligands présentés jusqu'alors (oxo, carboxylates, alkoxydes...), et offrent donc une variété architecturale beaucoup moins grande. Mais cette non-flexibilité se transforme en avantage, en ce que l'on peut prévoir, avec des modèles simples,<sup>55</sup> la nature de l'interaction magnétique à travers ces ponts.

Enfin, cette méthode étape par étape est la seule qui permet d'obtenir facilement et de manière prévisible et rationnelle des molécules hétéro-bimétalliques, voire hétéro-trimétalliques<sup>56</sup> (même si quelques molécules hétéro-bimétalliques ont pu être obtenues également par des méthodes « one-pot »,<sup>29, 30, 57</sup> les propriétés des molécules obtenues ne sont absolument pas prévisibles).

### **b. Quelques molécules obtenues :**

De très nombreuses molécules ont été obtenues par cette méthode étape par étape. Nous ne donnerons pas ici de revue complète de l'ensemble des molécules ainsi synthétisées, nous soulignerons seulement celles qui nous paraissent éclairer les différents aspects de cette approche.

L'une des premières molécules ainsi préparée a été rapportée par O. Kahn, D. Gatteschi *et coll.* : en utilisant le complexe  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  comme ligand vis-à-vis du complexe  $[\text{Mn}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4)]^{2-}$ , la molécule trinuéclaire  $\text{CuMn}_2$  ( $\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4 = (\pm)\text{-5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tétra-azacyclotétradécane}$ ) a été obtenue.<sup>58</sup> L'interaction entre le métal central  $\text{Cu(II)}$  ( $S = 1/2$ ) et les deux  $\text{Mn(II)}$  périphériques ( $S = 5/2$ ) étant de nature antiferromagnétique ( $J = -36,6 \text{ cm}^{-1}$ ), le spin de l'état fondamental est  $S = 9/2$ , *comme prévu !*

De la même façon, en remplaçant le  $\text{Mn(II)}$  par le  $\text{Ni(II)}$ , le complexe  $\text{CuNi}_2$  a été obtenu.<sup>59</sup> Le spin  $S = 3/2$  résulte de l'interaction antiferromagnétique ( $J = -124,5 \text{ cm}^{-1}$ ) entre le  $\text{Cu(II)}$  ( $S = 1/2$ ) et les deux  $\text{Ni(II)}$  périphériques ( $S = 1$ ), là encore, comme prévu.

Pour augmenter la valeur du spin de l'état fondamental, il faut utiliser des connectivités plus élevées pour le complexe de cœur. Ainsi, en utilisant le tris-oxalate de chrome,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , les mêmes auteurs ont pu préparer une molécule tétranuéclaire  $\text{CrNi}_3$ . Le spin de l'état fondamental est  $S = 9/2$  résultant de l'interaction ferromagnétique (comme prévu par l'orthogonalité des orbitales magnétiques) entre le  $\text{Cr(III)}$  ( $S = 3/2$ ) central et les ions  $\text{Ni(II)}$  ( $S = 1$ ).<sup>60</sup> Un composé analogue, mais où le ligand pontant est le dithiooxalate au lieu de l'oxalate, a été synthétisé quelque temps après par H. Okawa *et coll.*<sup>61</sup> (Fig. IV.19).

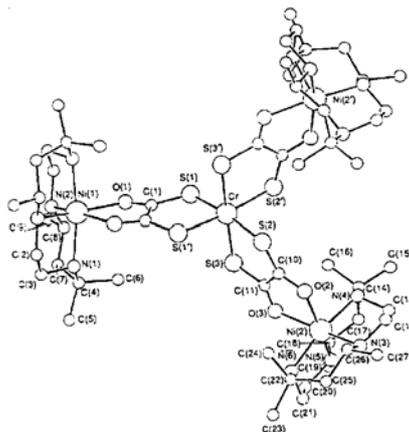


Figure IV.19 : Structure du complexe  $[\text{Cr}((\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)(\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4))_3)][\text{ClO}_4]_3$ .

Si on cherche encore à augmenter la nucléarité, on peut utiliser un complexe comme ligand de nucléarité 6, comme les hexacyanométallates. Ainsi, T. Mallah *et coll.* ont fait réagir  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  avec un excès (douze équivalents) du complexe  $[\text{Ni}(\text{tetren})(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$  (tetren = tétraéthylène pentamine), obtenant ainsi le complexe heptanucléaire  $[\text{Cr}(\text{CNNi}(\text{tetren}))_6][\text{ClO}_4]_9$  (en abrégé  $\text{CrNi}_6$ ) (Fig. IV.20).<sup>62</sup> L'interaction ferromagnétique ( $J = 15,6 \text{ cm}^{-1}$ ) entre le Cr(III) et les Ni(II) conduit à un état fondamental de spin  $S = 15/2$ .

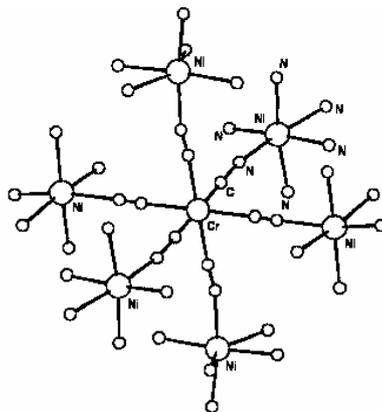


Figure IV.20 : Structure schématique du composé  $\text{CrNi}_6$ .

La même approche a permis de synthétiser d'autres molécules à spin élevé, à commencer par un composé  $\text{CrMn}_6$ ,  $[\text{Cr}(\text{CNMn}(\text{trispicMeen}))_6][\text{ClO}_4]_9$  (trispicMeen = N,N,N'-tris(2-méthylpyridyl)-N'-méthyl-éthane-1,2-diamine). Cette fois, l'interaction entre le Cr(III) et les ions Mn(II) est de nature antiferromagnétique ( $J = -8 \text{ cm}^{-1}$ ), conduisant ainsi, comme prévu, à un état fondamental de spin  $S = 27/2$ .<sup>63</sup> Un composé similaire (le ligand pentadente est le dmptacn, 1,4-bis(2-méthylpyridyl)-1,4,7-triazacyclononane) a été récemment préparé par L. Spiccia, K. Murray *et coll.*<sup>64</sup> mais la présence d'un complexe chromicyanure en tant que contre ion, conduit à des interactions 1-D entre les complexes  $[\text{CrMn}_6]^{9+}$  et  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

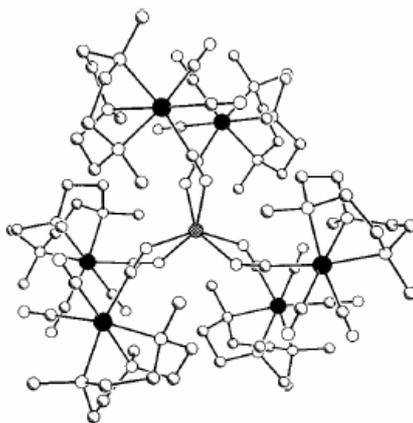
D'autres structures et d'autres nucléarités peuvent être obtenues en jouant sur la charge, sur la stœchiométrie ou sur l'encombrement stériques des ligands organiques.<sup>65</sup>

### **c. Peu de molécules-aimants (...pour l'instant !):**

Malgré le nombre très important de molécules à haut spin synthétisées selon cette approche étape par étape, rares sont celles qui présentent un comportement de molécule-aimant. La première caractérisée est le composé  $\text{CrNi}_6$ ,  $[\text{Cr}(\text{CNNi}(\text{tetren}))_6][\text{ClO}_4]_9$ , qui possède un signal en quadrature de phase lors des mesures de susceptibilité en champ alternatif. La position en température du maximum de ce signal dépend de la fréquence d'oscillation du champ, signe que l'origine de ce signal est bien un comportement superparamagnétique et non l'apparition d'un ordre magnétique tridimensionnel.<sup>66</sup> Dans le cas du  $\text{CrNi}_6$ , le comportement de molécule aimant apparaît à très basse température ( $T_b = 0,24$  K sous un champ oscillant à 1000 Hz contre 7 K pour le  $\text{Mn}_{12}$  à la même fréquence).

V. Marvaud *et coll.* ont récemment rapporté le comportement de molécule-aimant de complexes  $\text{CrNi}_3$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  (deux ligands différents permettent de différencier deux « types » d'ions Ni(II) dans cette dernière molécule).<sup>67</sup>

Très récemment, J. Long *et coll.* ont synthétisé et caractérisé une autre molécule aimant obtenue par une synthèse étape par étape.<sup>68</sup> Il s'agit d'un composé heptanucléaire  $[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$  formé d'un ion Mn(II) au centre d'un prisme à base triangulaire et de six ions Mo(III) aux sommets (Fig. IV.21).



**Figure IV.21 :** Structure du complexe  $[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$ .

Cette relative difficulté à obtenir des molécules-aimants par une méthode étape par étape, qui permet pourtant d'obtenir des molécules à spin élevé, et prévisibles, prouve à l'évidence que le spin de l'état fondamental n'est qu'un élément parmi d'autres pour obtenir une molécule-aimant.

Nous présenterons dans le paragraphe suivant les aspects plus physiques du phénomène de blocage de l'aimantation et nous soulignerons les différents éléments responsables.

### **III. Interprétation « théorique » du comportement de molécule-aimant :**

#### **1. Relaxation lente de l'aimantation et barrière d'anisotropie :**

##### **a. Relaxation lente de l'aimantation, caractérisation :**

La méthode de choix pour caractériser le comportement de molécule-aimant est la mesure de la susceptibilité sous champ magnétique alternatif (et sous champ statique nul). Le déclin de l'aimantation pour un matériau paramagnétique (quel qu'il soit) suit une loi exponentielle :

$$M(t) = M(t_0) \exp[-(t-t_0) / \tau(T)]$$

$\tau(T)$  est le temps de relaxation de l'aimantation, il dépend *en général* de la température.

Dans le cas d'une molécule paramagnétique « normale », l'aimantation de l'échantillon relaxe très rapidement ( $\tau$  est de l'ordre de la nanoseconde même à très basse température), et peut ainsi suivre la fréquence du champ magnétique oscillant.

Par contre, si la molécule présente un phénomène de relaxation lente de l'aimantation, il apparaît un déphasage entre la réponse de l'échantillon (son aimantation) et le champ magnétique oscillant. Autrement dit, il apparaît une composante imaginaire (ou en quadrature de phase) de la susceptibilité.

$$M = (\chi' + i \chi'') H$$

(sous champ magnétique suffisamment faible)

L'apparition d'une susceptibilité en quadrature de phase ( $\chi''$ ) et d'une diminution concomitante de la susceptibilité en phase ( $\chi'$ ) est le signe que le temps de relaxation de l'aimantation est comparable à la période d'oscillation du champ magnétique.  $\chi''(T)$  présente un maximum quand le temps de relaxation  $\tau(T)$  est égal à la période du champ magnétique. La température à laquelle ce maximum a lieu est appelée température de blocage ( $T_b$ ). Pour une molécule-aimant,  $T_b$  augmente quand la fréquence d'oscillation augmente (Fig. IV.22).

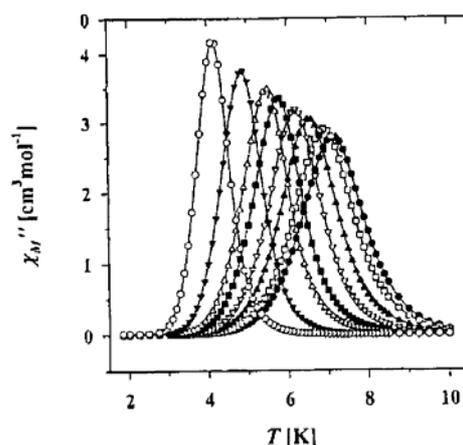


Figure IV.22 : Exemple de signal en quadrature de phase pour le composé  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^\dagger)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$  à 1(○), 10(▼), 50(△), 100(■), 250(▽), 500(▲), 1000(□) et 1500(●) Hz.

Des mesures d'aimantation en sous champ oscillant à différentes fréquences permettent donc de tracer la courbe  $\tau(T) = f(T)$ . En effet à  $T = T_b$ , soit au maximum de  $\chi''$ , on a  $\tau = 1/(2\pi f)$  où  $f$  est la fréquence du champ oscillant. Il a ainsi été montré que le temps de relaxation pour une molécule-aimant suit une loi d'Arrhénius, comme pour les composés superparamagnétiques (Fig. IV.23).

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta / kT)$$

(Avec  $\Delta$  barrière énergétique, ou barrière d'anisotropie et  $\tau_0$  temps de relaxation à température infinie ou en l'absence de barrière)

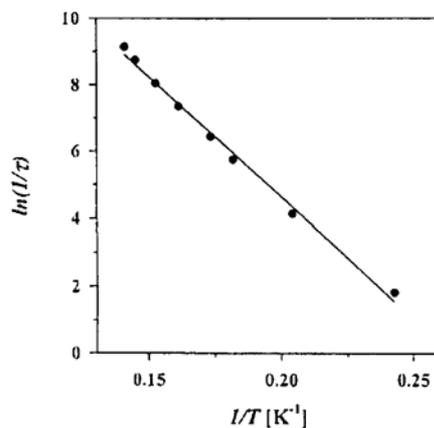


Figure IV.23 :  $\ln(1/\tau) = f(1/T)$  (●) et ajustement à une loi d'Arrhénius (trait plein) pour le composé  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^\dagger)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

### **b. Interprétation théorique :**

L'exemple largement étudié du  $\text{Mn}_{12}$ -ac permet d'expliquer l'existence de cette barrière énergétique.

A suffisamment basse température, on peut considérer que la molécule se trouve dans son état de spin fondamental ( $S = 10$  pour  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ ). Cet état fondamental voit sa dégénérescence  $[(2S + 1) = 21$  pour  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ ] levée du fait de l'existence d'une anisotropie axiale ( $D$ ) selon l'Hamiltonien phénoménologique suivant :

$$\mathcal{H} = D [\mathbf{S}_z^2 - S(S + 1) / 3]$$

Cette anisotropie magnétique étant de type Ising ( $D < 0$ ), le niveau fondamental est alors constitué du doublet  $M_S = \pm 10$ , les niveaux étant répartis selon un double puits de potentiel. La barrière énergétique entre les deux puits vaut donc  $\Delta E = -D S^2$  dans le cas d'un spin entier, et  $\Delta E = -D (S^2 - 1/4)$  dans le cas d'un spin demi-entier. (Fig. IV.24).

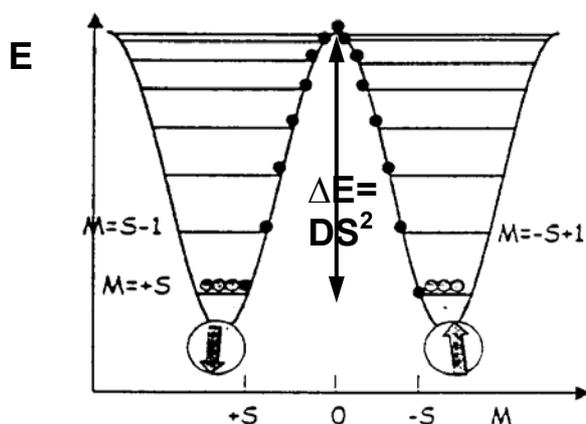


Figure IV.24 : Schéma de la levée de dégénérescence en champ nul de l'état fondamental  $S = 10$  pour  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ .

Lorsqu'on applique ensuite un champ magnétique important jusqu'à atteindre l'aimantation à saturation, le niveau  $M_S = -10$  est alors sélectivement peuplé (Fig. IV.25).

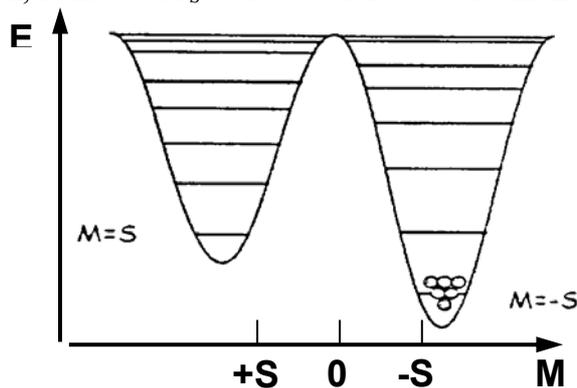


Figure IV.25 : Schéma de la population des niveaux d'énergie sous un champ magnétique important pour  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ .

Lorsqu'on coupe alors le champ magnétique, la moitié de la population du niveau  $M_S = -10$  doit franchir la barrière énergétique  $\Delta E = -D S^2$  (ou  $\Delta E = -D (S^2 - 1/4)$  dans le cas d'un spin demi-entier) pour revenir à l'équilibre (Fig. IV.26).

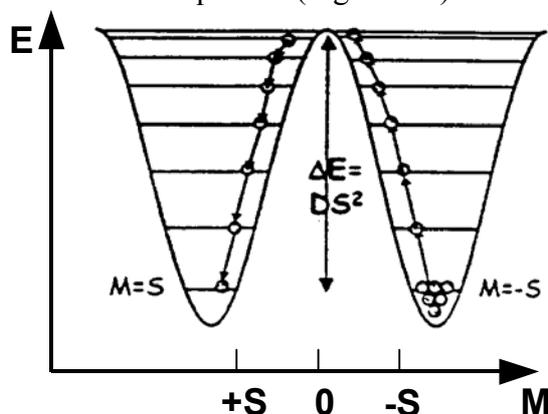


Figure IV.26 : Schéma du retour à l'équilibre en champ nul.

En l'absence de tout autre phénomène, le temps de retour à l'équilibre, ou temps de relaxation, doit suivre une loi d'Arrhénius, comme observé expérimentalement :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp((-D S^2) / kT) \text{ pour un spin entier}$$

$$\tau(T) = \tau_0 \exp[(-D (S^2 - 1/4)) / kT] \text{ pour un spin demi-entier.}$$

Il a enfin été montré que le temps de relaxation à température infinie  $\tau_0$  était proportionnel à  $S^6$ .<sup>69</sup>

On comprend donc dès à présent l'importance pour avoir une molécule aimant d'avoir un état fondamental de spin élevé (tant pour la barrière d'anisotropie  $\Delta$  que pour le temps de relaxation à température infinie  $\tau_0$ ) et que cet état fondamental possède une forte anisotropie axiale ( $D < 0$ ).

## 2. Retournement de l'aimantation par effet tunnel :

A très basse température (en dessous de 0,5 K), l'expérience montre que le temps de relaxation de l'aimantation pour le  $Mn_{12}$  ne suit plus la loi d'Arrhénius.<sup>31, 7</sup> De même pour le  $Fe_8$ , en dessous de 0,36 K, le temps de relaxation devient complètement indépendant de la température, et même à plus haute température, la loi d'Arrhénius n'est jamais parfaitement vérifiée. Il existe donc un phénomène autre que la « simple » relaxation par dessus une barrière d'énergie. Il s'agit du retournement quantique de l'aimantation, par effet tunnel, à travers la barrière d'anisotropie. Ce phénomène avait été prévu sur des particules superparamagnétiques, mais jamais exactement observé du fait de la polydispersité de ces particules.

La présence de termes d'anisotropie transverse, au second ordre ( $E$ ), ou au quatrième ordre ( $B_4^2$  et  $B_4^4$ )\* fait que  $M_S$  n'est plus bon nombre quantique et donc entraîne un mélange important des fonctions d'ondes décrites en ne prenant en compte que le terme d'anisotropie axiale ( $D$ ). Un tel mélange de pseudo-niveaux  $M_S$  permet au système de traverser la barrière d'anisotropie par effet tunnel (Fig. IV.27).

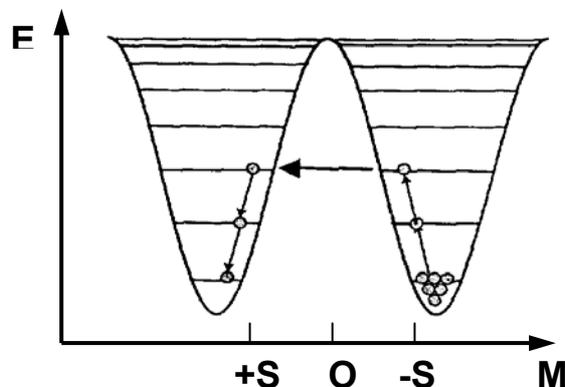


Figure IV.27 : Relaxation de l'aimantation par effet tunnel.

Pour le  $Mn_{12}$ , où les seuls termes transverses sont ceux du quatrième ordre, il a été montré que le temps de relaxation par effet tunnel de  $M_S = -10$  à  $M_S = +10$  serait plus long que l'âge de l'univers (en l'absence de champ magnétique extérieur). Le système relaxe par effet tunnel à partir des niveaux  $M_S$  excités (essentiellement de  $M_S = -3$  à  $M_S = +3$ ), on parle d'effet tunnel thermiquement activé.

Par contre, pour le  $Fe_8$ , l'existence du terme rhombique  $E$ , rend très important le mécanisme par effet tunnel. Celui ci peut avoir lieu à partir du niveau  $M_S = -10$ . Du fait des termes transverses, la forme de la barrière d'anisotropie est également modifiée et l'énergie d'activation effective est plus faible que celle calculée avec un simple mécanisme de relaxation thermique ( $\Delta E = -D S^2$ ).

Dans l'optique du stockage moléculaire de l'information, le mécanisme de relaxation par effet tunnel est donc un inconvénient en ce qu'il diminue la température de blocage. Néanmoins, sa mise en évidence sur des molécules isolées et parfaitement caractérisées permet aux physiciens d'observer des phénomènes quantiques prévus mais jamais montrés

\* Ces paramètres font référence à l'Hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = D \mathbf{S}_z^2 + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2) + B_4^0 \mathbf{O}_4^0 + B_4^2 \mathbf{O}_4^2 + B_4^4 \mathbf{O}_4^4$$

où  $\mathbf{O}_4^0$ ,  $\mathbf{O}_4^2$ , et  $\mathbf{O}_4^4$  sont les opérateurs de Stevens ainsi définis :

$$\mathbf{O}_4^0 = 35 \mathbf{S}_z^4 - 30 S(S+1) \mathbf{S}_z^2 + 25 \mathbf{S}^2$$

$$\mathbf{O}_4^2 = \{(7 \mathbf{S}_z^2 - S(S+1) - 5) (\mathbf{S}_+^2 + \mathbf{S}_-^2) + (\mathbf{S}_+^2 + \mathbf{S}_-^2) (7 \mathbf{S}_z^2 - S(S+1) - 5)\} / 4$$

$$\mathbf{O}_4^4 = (\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4) / 2$$

jusqu'alors.<sup>70</sup> Enfin certains physiciens ont proposé d'utiliser ce phénomène pour effacer l'information dans le cadre de mémoires réinscriptibles ou dans l'optique de « l'ordinateur quantique ».

### **3. Conclusion, paramètres fondamentaux :**

Si on envisage de stocker de l'information au niveau moléculaire, il faut synthétiser une molécule qui possède la température de blocage la plus élevée possible. Nous pouvons donc établir une sorte de « cahier des charges ».

Il faut tout d'abord que la molécule possède un état fondamental de spin élevé. Ainsi la barrière de relaxation thermique ( $\Delta E = -D S^2$ ) est élevée et le paramètre  $\tau_0$ , proportionnel à  $S^6$ , est grand.

De plus cet état fondamental doit être suffisamment séparé en énergie des états excités pour éviter le mélange de niveaux  $M_S$  issus de différents états de spin, ce qui empêcherait tout blocage de l'aimantation (il n'y aurait pas dans ce cas de barrière d'anisotropie).

Enfin, la molécule doit posséder à l'état fondamental une anisotropie magnétique axiale importante ( $D < 0$  et  $E/|D|$  petit) afin, d'une part, d'avoir une barrière énergétique la plus grande possible, et d'autre part de minimiser l'effet tunnel.

(Nous présupposons ici que l'on a bien obtenu une molécule, c'est à dire que les interactions intermoléculaires sont négligeables, même à très basse température...)

Le relativement petit nombre de molécules-aimants obtenues à ce jour prouve à l'évidence que ces conditions ne sont pas faciles à réaliser ! (Tab. IV.1) (Les différents paramètres mesurés, en particulier les paramètres d'anisotropie peuvent différer légèrement selon la technique de mesure. Ici les paramètres d'anisotropie ont été déterminés soit à partir de mesures de RPE <sup>par exemple 71</sup>, soit à partir de mesures de diffusion inélastique de neutrons <sup>par exemple 35c</sup> soit encore à partir de mesures d'aimantation <sup>par exemple 38</sup>.)

Molécule	Spin de l'état fondamental	Anisotropie	Barrière mesurée $\Delta / k$	$\tau_0$	Effet tunnel
Mn <sub>12</sub> -ac	$S = 10$ <sup>(11)</sup>	$D = -0,46 \text{ cm}^{-1}$ $E /  D  = 0$ $B_4^0 = -2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $B_4^4 = \pm 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ <sup>(71)</sup>	62 K <sup>(71)</sup>	$2,1 \times 10^{-7} \text{ s}$ <sup>(71)</sup>	Oui <sup>(7)</sup>
« [Mn <sub>12</sub> ] <sup>-</sup> »	$S = 19/2$ <sup>(14)</sup>	$D \approx -0,4 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup>			
« [Mn <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> »	$S = 10$ <sup>(17)</sup>	$D \approx -0,3 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup>			

$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-X})]$	$S = 9/2$ <sup>(35a)</sup>	$D = -0,47 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(35c)</sup> $E /  D  = 0,036$ $B_4^0 = -7,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	12 K <sup>(72)</sup>	$4 \times 10^{-7} \text{ s}$ <sup>(72)</sup>	Oui <sup>(72)</sup>
$[\text{Mn}_{10}(\text{biphen})_4\text{O}_4\text{Br}_{12}]$	$S = 12$ <sup>(37)</sup>	$D = -0,037 \text{ cm}^{-1}$ $E /  D  = 0$ <sup>(37)</sup>	7,0 K <sup>(37)</sup>	$1,7 \times 10^{-9} \text{ s}$ <sup>(37)</sup>	
$[\text{Mn}_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Hpdm})_6][\text{ClO}_4]$	$S = 8$ <sup>(38)</sup>	$D = -0,25 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(38)</sup>	17 K <sup>(38)</sup>		
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$	$S = 9$ <sup>(39)</sup>	$D = -0,35 \text{ cm}^{-1}$ $E /  D  = 0,25$ $B_4^0 = 1,20 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ <sup>(39)</sup>	15,8 K <sup>(39)</sup>	$2,9 \times 10^{-8} \text{ s}$ <sup>(39)</sup>	
$[\text{Mn}_7(\text{OH})_3\text{Cl}_3(\text{hmp})_9]^{2+}$	$S = 11$ <sup>(40b)</sup>		19,5 K <sup>(40b)</sup>	$1 \times 10^{-8} \text{ s}$ <sup>(40b)</sup>	
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{hmp})_6]$	$S = 7$ <sup>(41)</sup>	$D \approx -0,6 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(41)</sup>	30,3 K <sup>(41)</sup>	$2,5 \times 10^{-9} \text{ s}$ <sup>(41)</sup>	
« $\text{Mn}_{18}$ »	$S = 13$ <sup>(42)</sup>	$D \approx -0,13 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(42)</sup>	21,3 K <sup>(42)</sup>		Oui <sup>(42)</sup>
« $\text{V}_4$ »	$S = 3$ <sup>(43)</sup>	$D \approx -1,5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(43)</sup>			
$[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$	$S = 10$ <sup>(45)</sup>	$D = -0,205 \text{ cm}^{-1}$ $E /  D  = 0,185$ $B_4^0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ $B_4^2 = -5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ $B_4^4 = -8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ <sup>(46)</sup>	22 K <sup>(71)</sup>	$1,9 \times 10^{-7} \text{ s}$ <sup>(71)</sup>	Oui <sup>(73)</sup>
« $\text{Fe}_{10}$ »	$S = 11$ <sup>(49)</sup>		5,3 K <sup>(49)</sup>		
$[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$	$S = 5$ <sup>(50)</sup>	$D = -0,2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(50)</sup>	3,5 K <sup>(50)</sup>	$1,1 \times 10^{-6} \text{ s}$ <sup>(50)</sup>	
$[\text{Fe}_4(\text{sae})_4(\text{MeOH})_4]$	$S = 8$ <sup>(51)</sup>		28,4 K <sup>(51)</sup>	$2,1 \times 10^{-9} \text{ s}$ <sup>(51)</sup>	
$[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$	$S = 12$ <sup>(52)</sup>	$D = -0,05 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(52b)</sup>			Oui <sup>(52b)</sup>
« $\text{CrNi}_6$ »	$S = 15/2$ <sup>(62)</sup>		5,7 K <sup>(66)</sup>	$1,1 \times 10^{-11} \text{ s}$ <sup>(66)</sup>	
$[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$	$S = 13/2$ <sup>(68)</sup>	$D = -0,33 \text{ cm}^{-1}$ $E /  D  = 0,055$ <sup>(68)</sup>	14,4 K <sup>(68)</sup>	$7 \times 10^{-7} \text{ s}$ <sup>(68)</sup>	

Tableau IV.1: Bilan des propriétés des différentes molécules-aimants caractérisées.

Afin d'augmenter la hauteur de la barrière (et donc la température à laquelle les phénomènes de blocage apparaissent) il est important de savoir comment contrôler ces paramètres, que sont le spin de l'état fondamental et l'anisotropie magnétique, et donc dans un premier temps d'en exposer l'origine.

## **IV. Comment obtenir un état fondamental de spin élevé et possédant une forte anisotropie magnétique ?:**

Dans ce paragraphe, nous rappelons ce qui contrôle l'état de spin et l'anisotropie dans un système polynucléaire, ceci afin de déterminer sur quels paramètres le chimiste peut jouer le plus facilement.

### **1. Interaction magnétique :**<sup>74, 75</sup>

L'interaction entre deux spins  $\mathbf{S}_A$  et  $\mathbf{S}_B$  peut être décrite par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathbf{S}_A [\mathbf{J}_{AB}] \mathbf{S}_B$$

où  $[\mathbf{J}_{AB}]$  est un tenseur qui peut être décomposé en trois termes :

$$\mathcal{H} = -J_{AB} \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B + \mathbf{d}_{AB} \mathbf{S}_A \wedge \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_A [\mathbf{D}_{AB}] \mathbf{S}_B$$

$J_{AB}$  est le terme d'interaction isotrope, c'est un scalaire,

$\mathbf{d}_{AB}$  est le terme d'interaction antisymétrique, c'est un vecteur,

$[\mathbf{D}_{AB}]$  est le terme d'interaction anisotrope, c'est un tenseur de trace nulle.

(On néglige ici les termes biquadratiques, qui peuvent être décrits par l'Hamiltonien suivant :  $\mathcal{H} = -j (\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B)^2$ . Dans les quelques cas où il a pu être déterminé, le rapport  $|j / J|$  est au mieux égal à  $10^{-2}$ .)

L'Hamiltonien complet décrivant un système de N spins en interaction est la somme de termes contenant les contributions des ions isolés et des interactions magnétiques entre les spins.

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j}^N -J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mu_B B \sum_{i=1}^N [\mathbf{g}_i] \mathbf{S}_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i [\mathbf{D}_i] \mathbf{S}_i + \sum_{i < j}^N \mathbf{S}_i [\mathbf{D}_{ij}] \mathbf{S}_j$$

Ici nous avons négligé l'interaction antisymétrique (jamais mise en évidence sur des systèmes discrets, elle joue néanmoins un rôle important dans les systèmes étendus où elle est responsable du phénomène de ferromagnétisme faible<sup>76</sup>). De plus nous nous limitons aux termes du second ordre pour l'anisotropie d'ion isolé.

Si l'interaction isotrope  $\sum_{i<j}^N -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  est l'interaction dominante, alors le nombre quantique  $S$ , associé à l'opérateur moment de spin total  $\mathbf{S}$ , est un bon nombre quantique et l'anisotropie du système dans l'état de spin  $S$  peut être exprimée en utilisant l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} [\mathbf{D}] \mathbf{S}$$

Dans le même temps le terme Zeeman peut être alors exprimé en utilisant l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mu_B B [\mathbf{g}] \mathbf{S}$$

On peut donc obtenir une expression pour le tenseur d'anisotropie  $[\mathbf{D}]$  en fonction des tenseurs d'anisotropie locale  $[\mathbf{D}_i]$  et d'interaction anisotrope  $[\mathbf{D}_{ij}]$  et pour le tenseur  $[\mathbf{g}]$  en fonction des tenseurs  $[\mathbf{g}_i]$  locaux:

$$[\mathbf{D}] = \sum_{i=1}^N d_i(S) [\mathbf{D}_i] + \sum_{i<j}^N d_{ij}(S) [\mathbf{D}_{ij}] = \sum_{i=1}^N d_i(S) [\mathbf{D}_i] + [\mathbf{D}^{dip}] \text{ (En faisant l'hypothèse}$$

que l'interaction anisotrope est essentiellement due au couplage dipolaire entre les spins.)

$$[\mathbf{g}] = \sum_{i=1}^N c_i(S) [\mathbf{g}_i]$$

La détermination des différents coefficients  $d_i$ ,  $d_{ij}$  et  $c_i$  dans les formules précédentes est assez fastidieuse. Une fois connu l'état de spin final et sa composition en terme de spins individuels et intermédiaires, les différents coefficients sont calculés en projetant les moments de spin individuels sur le moment de spin total.

## **2. « Contrôle » du spin de l'état fondamental :**

Différents modèles permettent d'approcher de manière semi-quantitative la valeur de la constante de couplage. Ces modèles, qui s'inscrivent dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, présentent tous avantages et inconvénients, mais il faut souligner l'absolue nécessité pour appréhender l'interaction magnétique de considérer des interactions de configuration. Nous présentons rapidement ici les deux modèles les plus utilisés.

Considérons pour simplifier le cas de deux électrons en interaction (chacun sur un centre, dans le cas d'un système symétrique ici). Le spin de la molécule peut alors prendre les valeurs  $S = 0$  ou  $S = 1$ . La partie isotrope de l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \text{ (Avec } S_A = S_B = 1/2)$$

$J$ , constante de couplage isotrope, est ici égal à l'écart singulet-triplet  $J = E_S - E_T$ .

Si  $J$  est positif, l'état fondamental est l'état triplet de spin, l'interaction est dite ferromagnétique ; si  $J$  est négatif, l'état fondamental est l'état singulet de spin, l'interaction est dite antiferromagnétique.

**a. Modèle de O. Kahn<sup>75, 77</sup> :**

Ce modèle utilise l'approximation des électrons actifs, c'est à dire que seuls les électrons célibataires de chacun des centres magnétiques sont pris en considération. Les fonctions de base sont les orbitales magnétiques naturelles, c'est à dire des orbitales locales (orbitale métallique partiellement délocalisée sur les ligands) portant un électron célibataire. Ce concept d'orbitale magnétique naturelle, bien que quelque peu flou dans le cadre rigide de la mécanique quantique, est très pratique pour le chimiste, surtout dans le cadre des synthèses étapes par étapes où les différents centres magnétiques sont initialement séparés et isolés dans un environnement proche de celui qui sera le leur dans la molécule finale.

Le calcul de  $J$  dans le cadre de ce modèle amène :

$$J = 2k + 4\beta S - 2S^2 (2\alpha + j) - 4[\beta + 1 - (\alpha + j + k) S]^2 / U$$

avec\* :

$$k = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(2)b(1) \rangle$$

intégrale d'échange,

$$\beta = \langle a(1) | \mathcal{H}(1) | b(1) \rangle$$

intégrale de transfert,

$$S = \langle a(1) | b(1) \rangle$$

intégrale de recouvrement (avec  $S^2 \ll 1$ ),

$$\alpha = \langle a(1) | \mathcal{H}(1) | a(1) \rangle$$

énergie des orbitales magnétiques

naturelles,

$$j = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(1)b(2) \rangle$$

intégrale de répulsion électronique

bicentrique,

$$j^0 = \langle a(1)a(2) | 1/r_{12} | a(1)a(2) \rangle$$

intégrale de répulsion électronique

monocentrique,

$$l = \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | b(1)b(2) \rangle$$

intégrale ionique,

$$U = (j - j^0) / (1 - S^2)$$

différence d'énergie entre les deux états

singulets  $^1\Gamma_g$ ,

a et b étant les deux orbitales magnétiques naturelles et  $\mathcal{H}$  l'Hamiltonien monoélectronique hydrogénoïde.

Dans le cas où  $S^2 \ll 1$  et si on néglige l'interaction de configuration entre les deux états  $^1\Gamma_g$ , il vient :

$$J = 2k + 4\beta S$$

Le premier terme,  $2k$ , causé par l'échange, est toujours positif. Par contre le deuxième terme, dû au recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles, est toujours négatif, et prédomine en général lorsqu'il existe. Pour obtenir un couplage ferromagnétique, il faut donc chercher à ce que les orbitales magnétiques naturelles soient orthogonales.

\* Les notations utilisées dans les références (75) et (77) sont différentes : ainsi dans la référence (77) l'intégrale d'échange est notée  $j$  et l'intégrale de répulsion coulombienne est notée  $k$ ...

**b. Modèle de R. Hoffmann<sup>75, 78</sup>:**

Ce modèle utilise le concept d'orbitales magnétiques orthogonalisées, peut-être plus rigoureux quant à sa construction, mais plus difficile à utiliser pour des interprétations simples. Les orbitales magnétiques choisies sont construites à partir des orbitales moléculaires du complexe par un processus de localisation qui conduit à des orbitales orthogonales, mais pas parfaitement localisées sur un centre magnétique. Le calcul de l'écart singulet-triplet amène cette fois :

$$J = 2k' - 4(\beta' + l')^2/U'$$

avec :

$$k' = \langle a'(1)b'(2) | 1/r_{12} | a'(2)b'(1) \rangle$$

intégrale d'échange,

$$\beta' = \langle a'(1) | \mathcal{H}(1) | b'(1) \rangle$$

intégrale de transfert,

$$j' = \langle a'(1)b'(2) | 1/r_{12} | a'(1)b'(2) \rangle$$

intégrale de répulsion électronique

bicentrique,

$$j^{0'} = \langle a'(1)a'(2) | 1/r_{12} | a'(1)a'(2) \rangle$$

intégrale de répulsion électronique

monocentrique,

$$l' = \langle a'(1)b'(2) | 1/r_{12} | b'(1)b'(2) \rangle$$

intégrale ionique,

$$U' = (j' - j^{0'})$$

différence d'énergie entre les deux

états singulets ( $^1\Gamma_g$ ),

$a'$  et  $b'$  étant les deux orbitales magnétiques orthogonalisées.

On retrouve une compétition entre un terme positif,  $2k'$ , dû à l'échange, et un terme négatif  $-4(\beta' + l')^2/U'$ .

L'utilisation de ces modèles permet de prévoir relativement facilement le spin de l'état fondamental d'un complexe polynucléaire connaissant la nature du pont et les ions en interaction, pourvu du moins que la topologie d'interaction soit simple.

**3. « Contrôle » de l'anisotropie magnétique :**

Ce « contrôle » est beaucoup plus difficile à réaliser que celui du spin de l'état fondamental.

De nombreuses études ont été menées pour déterminer les contributions de l'anisotropie dipolaire [ $D^{dip}$ ] et d'ion isolé [ $D_i$ ] à l'anisotropie totale [ $D$ ] dans différents complexes polymétalliques.

Les systèmes polynucléaires pour lesquels l'anisotropie magnétique a été étudiée de manière la plus approfondie sont des roues d'ions Fe(III), où les ions Fe(III) sont couplés de manière antiferromagnétique, ce qui donne naissance à un état fondamental diamagnétique. L'anisotropie étudiée est donc celle du premier état excité de spin  $S = 1$ .

Ainsi des roues comportant six ions Fe(III) ont été synthétisées et étudiées par des mesures de RPE à haut champ et de couple de torsion (torque).<sup>79</sup> Ces roues peuvent incorporer en leur centre un ion Na<sup>+</sup> ou un ion Li<sup>+</sup>. L'état triplet de spin est à une énergie d'environ 20 cm<sup>-1</sup> au dessus de l'état fondamental diamagnétique. Il apparaît ainsi que l'anisotropie totale varie beaucoup selon l'ion alcalin au centre (en dépit de la structure très semblable) : le paramètre d'anisotropie axiale est  $D_{S=1} = 1,16 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé incorporant un ion Li<sup>+</sup> contre  $D_{S=1} = 4,32 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé incorporant un ion Na<sup>+</sup>. De plus, les calculs (et les mesures effectuées sur des composés isostructuraux au Ga(III) dopés avec des ions Fe(III)) montrent que l'origine même de l'anisotropie est totalement différente dans les deux composés : pratiquement totalement d'origine dipolaire dans le composé incorporant un ion Li<sup>+</sup> alors qu'elle provient à 73% des contributions des ions Fe(III) isolés dans le composé incorporant un ion Na<sup>+</sup>.

Une autre roue comprenant cette fois dix ions Fe(III) (et toujours avec  $S_{fond} = 0$ ) a été également synthétisée<sup>80</sup> et étudiée.<sup>79c</sup> L'état de spin  $S = 1$  est à une énergie de 9,6 cm<sup>-1</sup> au dessus du fondamental, et possède un paramètre d'anisotropie axiale  $D_{S=1} = 2,24 \text{ cm}^{-1}$ , presque exclusivement d'origine dipolaire.

L'origine de l'anisotropie peut être encore moins nette. Ainsi dans une autre roue, comportant 8 ions Cr(III) couplés antiferromagnétiquement (l'énergie de l'état  $S = 1$  est de 12 cm<sup>-1</sup>),<sup>81</sup> l'anisotropie de cet état triplet (le paramètre axial est  $D_{S=1} = 1,59 \text{ cm}^{-1}$ ) provient à plus de 30% de l'anisotropie d'interaction dipôle-dipôle.

Les études sur l'anisotropie des molécules-aimants sont également menées, mais elles se révèlent très délicates du fait d'une part, de la difficulté qu'il y a à obtenir une description exacte de l'état fondamental, d'autre part de l'environnement complexe des différents ions, ce qui conduit à une sur-paramétrisation du problème.<sup>82</sup>

Les calculs sur le Fe<sub>8</sub> ne permettent pour l'instant que de dire que l'anisotropie locale des ions Fe(III) doit jouer un rôle dominant dans l'anisotropie totale. Par contre, pour le Mn<sub>12</sub>, l'anisotropie totale peut être reproduite de manière satisfaisante en ne considérant que les tenseurs d'anisotropie locale des Mn(III), il est ainsi également montré l'importance de la colinéarité des axes principaux de ces tenseurs locaux.

Le contrôle éventuel de l'anisotropie semble donc pour le moins ardu à réaliser au niveau du bécher!

A ce stade, le chimiste ne dispose finalement que de très peu d'éléments pour diriger ses synthèses en vue du contrôle de l'anisotropie de la molécule finale.

#### **a. Diminuer la symétrie de la molécule finale :**

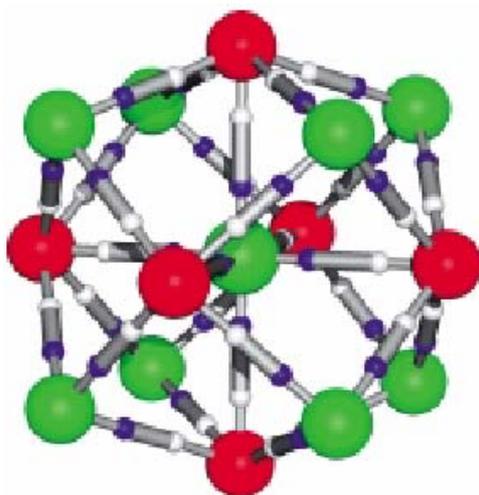
Il faut tout d'abord éviter que les différents tenseurs d'anisotropie (tant les tenseurs d'anisotropie locale que les tenseurs d'interactions anisotropes entre les moments de spin locaux) se compensent et s'annulent. Il faut donc chercher à diminuer la symétrie de la

molécule. Un tel contrôle est presque impossible dans le cadre des synthèses « one-pot » où la structure de la molécule obtenue n'est que très rarement prévisible. Mais même dans le cas des synthèses étape par étape, les tentatives pour diminuer la symétrie ne sont pas toujours couronnées de succès.

Ainsi, les complexes heptanucléaires obtenus en utilisant comme complexe comme ligand l'hexacyanochromate (III)<sup>62, 63</sup> se sont (logiquement) révélés être trop symétriques pour présenter une anisotropie magnétique importante. Pour diminuer la symétrie de ces molécules, il faut diminuer la nucléarité. Le problème est que, ce faisant, le spin de l'état fondamental diminue également ( $S = 15/2$  pour le composé  $\text{CrNi}_6$ , contre  $S = 9/2$  pour un composé  $\text{CrNi}_3\dots$ ). Ainsi on peut utiliser des complexes comme ligand du type  $[\text{M}(\text{tacn})(\text{CN})_3]^x$ . On diminue ainsi la symétrie d'une des briques et donc de la molécule finale. Il faut donc trouver un compromis entre anisotropie (symétrie) et spin (nucléarité). La molécule  $[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$  récemment obtenue par J. Long *et coll.* réalise ce compromis avec une symétrie  $D_3$ , un spin  $S = 13/2$  et un paramètre d'anisotropie axiale  $D = -0,33 \text{ cm}^{-1}$  et présente donc un comportement de molécule-aimant.

Une autre solution prometteuse semble être de chercher à synthétiser des systèmes heptanucléaires, mais où les ions périphériques ne seraient pas tous identiques. V. Marvaud *et coll.* ont ainsi synthétisé des composés  $\text{CrNi}_4\text{Mn}(\text{II})_2$  et  $\text{CrNi}_2\text{Ni}_4$  (deux ligands différents permettent de différencier deux « types » d'ions Ni(II) dans cette dernière molécule).

D'autres recherches consistent à utiliser des précurseurs moins symétriques tels que les octacyanométallates ( $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  et  $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ ). En suivant une stratégie intermédiaire entre une approche étape par étape et une approche « one-pot », S. Descurtins *et coll.*<sup>83a</sup> et K. Hashimoto *et coll.*<sup>83b</sup> ont ainsi synthétisé deux composés iso-structuraux :  $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MeOH})_3\}_8(\mu\text{-CN})_{30}\{\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_3\}_6]$ , en abrégé  $[\text{Mn}^{\text{II}}_9(\mu\text{-CN})_{30}\text{Mo}^{\text{V}}_6]$  et  $[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{EtOH})_3\}_8(\mu\text{-CN})_{30}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_3\}_6]$ , en abrégé  $[\text{Mn}^{\text{II}}_9(\mu\text{-CN})_{30}\text{W}^{\text{V}}_6]$ . Ces deux complexes possèdent un état fondamental de spin très élevé (les plus élevés à ce jour)  $S = 51/2$  pour le composé au molybdène et  $S = 39/2$  pour le composé au tungstène. Mais ces composés sont hélas encore beaucoup trop symétriques (Fig. IV.28) pour présenter une anisotropie substantielle, et donc un comportement de molécule-aimant.



**Figure IV.28 :** Vue du cœur  $[\text{Mn}^{\text{II}}_9(\mu\text{-CN})_{30}\text{M}^{\text{V}}_6]$ ,  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ . Les sphères vertes représentent les ions  $\text{Mn}(\text{II})$ , les sphères rouges représentent les ions  $\text{M}(\text{V})$ .

Enfin, un autre composé pentanucléaire utilisant le précurseur octacyanotungstate(V) a été rapporté récemment par B. Sieklucka, M. Verdaguer *et coll.*<sup>84</sup> Ce composé est beaucoup moins symétrique que les deux précédents et possède un état fondamental de spin conséquent ( $S = 13/2$ ), mais l'apparition d'un ordre ferromagnétique tridimensionnel en dessous de  $T_C = 0,66$  K empêche l'observation d'un éventuel comportement de molécule aimant (qui de toutes manières n'est pas apparu au dessus de 0,66 K).

#### **b. « Augmenter » la contribution de l'anisotropie d'ion isolé :**

La deuxième possibilité pour augmenter l'anisotropie totale d'un complexe polynucléaire est d'augmenter le terme correspondant à l'anisotropie locale. Mais en dehors de la connaissance presque « intuitive » des ions « fortement anisotropes (et possédant un spin élevé ( $\text{Mn}(\text{III})$  HS,  $\text{Co}(\text{II})$  HS,  $\text{Fe}(\text{II})$  HS ou  $\text{Ni}(\text{II})$ )), le chimiste ne dispose que de très peu d'éléments pour diriger ses choix dans la synthèse (Notons ici les résultats prometteurs obtenus avec un ion de la 3<sup>ème</sup> série des éléments de transition, le  $\text{Re}(\text{IV})$ , connu pour être très anisotrope (mais la chimie de cet ion est loin d'être aisée<sup>85</sup>)). Notamment, la distorsion ou les effets électroniques induits par les ligands organiques sont des paramètres sur lesquels le chimiste ne peut pas jouer de manière rationnelle faute de suffisamment d'exemples.

- 
- <sup>1</sup> a. J. T. Tichardson, W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, **1956**, *102*, 1289 ; b. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganduly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science*, **1992**, *257*, 219 ; c. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, **2000**, *287*, 1989 ; d. T. Ni, D. K. Nagesha, J. Robles, N. F. Materer, S. Müssig, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3980 ; e. S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8204
- <sup>2</sup> A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France, Paris, **1968**
- <sup>3</sup> C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris, **1972**
- <sup>4</sup> C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **1959**, *30 S*, 120
- <sup>5</sup> C. D. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, *Comments Inorg. Chem.*, **1993**, *15*, 27
- <sup>6</sup> R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, *365*, 141
- <sup>7</sup> a. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, *383*, 145 ; b. J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, J. Maciejewski, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 3830
- <sup>8</sup> M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, *410*, 789
- <sup>9</sup> T. Lis, *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 2042
- <sup>10</sup> R. Sessoli, H-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1804
- <sup>11</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A-L. Barra, L-C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5873
- <sup>12</sup> H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond.*, **1937**, *A161*, 220
- <sup>13</sup> P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8537
- <sup>14</sup> H. J. Eppley, H-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 301
- <sup>15</sup> D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, E. Rumberger, D. B. Amabilino, I. A. Guzei, K. Folting, J. C. Huffman, A. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1152
- <sup>16</sup> J. An, Z-D. Chen, X-X. Zhang, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, S. Gao, G-X. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3352
- <sup>17</sup> M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **2000**, 2417
- <sup>18</sup> S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2127
- <sup>19</sup> E. Coronado, M. Feliz, A. Forment-Aliaga, C. J. Gómez-García, R. Llugar, F. M. Romero, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6084

- <sup>20</sup> M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4902
- <sup>21</sup> P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L-C. Brunel, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4199
- <sup>22</sup> C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9914
- <sup>23</sup> M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaès, *Angew. Chem.*, **1998**, *37*, 2842
- <sup>24</sup> T. Coradin, J. Larionova, A. A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R. E. P. Winpenney, C. Sanchez, T. Mallah, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 896
- <sup>25</sup> Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1300
- <sup>26</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2795
- <sup>27</sup> T. Sugawara, S. Murata, K. Kimura, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5293
- <sup>28</sup> H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 187
- <sup>29</sup> A. R. Schake, H-L. Tsai, N. de Vries, R. J. Webb, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 181
- <sup>30</sup> A. R. Schake, H-L. Tsai, R. J. Webb, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6020
- <sup>31</sup> R. Sessoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *274*, 145
- <sup>32</sup> R. Burriel, *Heat Capacity in Magnetism in Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques*, eds. F. Palacio, E. Ressouche, J. Schweitzer, **2000**
- <sup>33</sup> K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 14560
- <sup>34</sup> T. Kuroda-Sowa, M. Lam, A. L. Rheingold, C. Frommen, W. M. Reiff, M. Nakano, J. Yoo, A. L. Maniero, L-C. Brunel, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6469
- <sup>35</sup> a. M. W. Wemple, D. M. Adams, K. S. Hagen, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1591 ; b. S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7746 ; c. H. Andres, R. Basler, H-U. Güdel, G. Aromi, G. Christou, H. Büttner, B. Rufflé, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12469
- <sup>36</sup> a. D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9299 ; b. D. P. Goldberg, A. Caneschi, C. D. Delfs, R. Sessoli, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5789 ; c. A-L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8855

- <sup>37</sup> A-L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D. P. Goldberg, R. Sessoli, *J. Solid State Chem.*, **1999**, *145*, 484
- <sup>38</sup> E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1999**, 783
- <sup>39</sup> J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L-C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4604
- <sup>40</sup> a. M. A. Bolcar, S. M. J. Aubin, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1997**, 1485 ; b. B. Pilawa, M. T. Kelemen, S. Wanka, A. Geisselmann, A-L. Barra, *Europhys. Lett.*, **1998**, *43*, 7
- <sup>41</sup> a. C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **2001**, 467 ; b. C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3725
- <sup>42</sup> E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *33*, 9711
- <sup>43</sup> a. S. L. Castro, Z. Sun, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 2517 ; b. Z. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1998**, 721 ; c. S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2365
- <sup>44</sup> K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 77
- <sup>45</sup> A-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schultz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.*, **1996**, *35*, 133
- <sup>46</sup> A-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1608
- <sup>47</sup> D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.*, **2000**, 725
- <sup>48</sup> a. S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 89 ; b. R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1
- <sup>49</sup> a. C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1825 ; b. C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 188
- <sup>50</sup> a. A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1379 ; b. A-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5302
- <sup>51</sup> H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12602
- <sup>52</sup> a. A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2363 ; b. C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, **2001**, 2666

- <sup>53</sup> a. M. Murrie, H. Stöckli-Evans, H. U. Güdel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1957 ; b. M. Murrie, *E.S.F Advanced Workshop on Synthetic Approaches to Molecular Magnets*, **6-10 Avril 2002**, Dourdan, France
- <sup>54</sup> T. Mallah, A. Marvilliers, *High-spin Metal-ion-containing Molecules in Magnetism : Molecules to Materials II*, eds. J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-VCH, **2001**
- <sup>55</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**
- <sup>56</sup> V. Marvaud, travail en cours
- <sup>57</sup> A. A. Smith, R. E. P. Winpenny, travail en cours
- <sup>58</sup> Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1300
- <sup>59</sup> a. Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 399 ; b. J. Ribas, C. Diaz, R. Costa, Y. Journaux, C. Mathonière, O. Kahn, A. Gleizes, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2042
- <sup>60</sup> Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 100
- <sup>61</sup> M. Mitsumi, H. Okawa, H. Sakiyama, M. Ohba, N. Matsumoto, T. Kurisaki, H. Wakita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2991
- <sup>62</sup> T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 61
- <sup>63</sup> A. Sculler, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozhkin, J-L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 1
- <sup>64</sup> R. J. Parker, L. Spiccia, K. J. Berry, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.*, **2001**, 333
- <sup>65</sup> a. A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999** ; b. A. Marvilliers, T. Mallah, E. Rivière, S. Parsons, C. Munoz, K. E. Vostrikova, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1999**, *335*, 483 ; c. K. V. Langenberg, S. R. Batten, K. J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5006 ; d. A. Marvilliers, Y. Pei, J. Cano Boquera, K. E. Vostrikova, C. Paulsen, E. Rivière, J-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **1999**, 1951 ; e. K. E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 718 ; f. A. Marvilliers, C. Hortholary, G. Rogez, J-P. Audière, E. Rivière, J. Cano Boquera, C. Paulsen, V. Villar, T. Mallah, *J. Solid State Chem.*, **2001**, *159*, 302 ; g. V. Marvaud, M. Verdaguer, travail en cours
- <sup>66</sup> a. T. Mallah, S. Ferlay, A. Sculler, M. Verdaguer, in *Magnetism : A Supramolecular Function*, NATO ASI Series Vol. 484, Ed. O. Kahn, Kluwer Academics, **1996** ; b. N. Vernier, G. Bellessa, T. Mallah, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 75
- <sup>67</sup> V. Marvaud, *E.S.F Advanced Workshop on Synthetic Approaches to Molecular Magnets*, **6-10 Avril 2002**, Dourdan, France
- <sup>68</sup> J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7656
- <sup>69</sup> J. Villain, F. Hartmann-Boutron, R. Sessoli, A. Rettori, *Europhys. Lett.*, **1994**, *27*, 159

- <sup>70</sup> W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, **1999**, 284, 133
- <sup>71</sup> A-L. Barra, L-C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 460
- <sup>72</sup> a. S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, M. W. Wemple, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 839 ; b. S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Krzysteck, M. W. Wemple, L-C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4991
- <sup>73</sup> C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 4645
- <sup>74</sup> A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**
- <sup>75</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, **1993**
- <sup>76</sup> T. Moriya, *Weak Ferromagnetism in Magnetism(I)*, Eds. G. T. Rado, H. Suhl, Academic Press, New York and London, **1963**
- <sup>77</sup> J-J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 82, 534
- <sup>78</sup> P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884
- <sup>79</sup> a. A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1379 ; b. A. Cornia, M. Affronte, A. G. M. Jansen, G. L. Abbati, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2264 ; c. A. Cornia, A. G. M. Jansen, M. Affronte, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 12177 ; d. G. L. Abbati, L-C. Brunel, H. Casalta, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, A. K. Hassan, A. G. M. Jansen, A. L. Maniero, L. Pardi, C. Paulsen, U. Segre, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1796
- <sup>80</sup> K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 823
- <sup>81</sup> J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A-L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 277
- <sup>82</sup> L. Sorace, *Thèse de l'Université de Florence (Italie)*, **2001**
- <sup>83</sup> a. J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Descurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1605 ; b. Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2952
- <sup>84</sup> R. Podgajny, C. Desplanches, B. Sieklucka, R. Sessoli, V. Villar, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, Y. Dromzée, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1323
- <sup>85</sup> R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4242



Chapitre V :  
*Origine de l'anisotropie  
magnétique, cas de  
complexes mononucléaires  
de Nickel (II)*



## **Chapitre V : Origine de l'anisotropie magnétique, cas de complexes mononucléaires de Nickel (II)**

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires peut être un facteur déterminant dans l'anisotropie magnétique totale de systèmes polynucléaires et gouverner ainsi les propriétés éventuelles de molécule-aimant.

Dans le cadre de l'approche étape par étape de la synthèse de ces molécules-aimants, il est plus aisé de caractériser l'anisotropie des différentes « briques » utilisées, et ceci afin d'être à même d'utiliser les « meilleures » (au sens de l'anisotropie) dans l'assemblage de complexes polymétalliques.

Devant les résultats prometteurs obtenus avec des systèmes comportant des ions Ni(II),<sup>1</sup> nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires du Ni(II). Notre but est, à terme, d'envisager de pouvoir contrôler l'anisotropie magnétique par une conception rationnelle du ligand organique. Mais pour cela, il faut disposer de nombreux exemples. Or, si l'anisotropie magnétique du Mn(III) a été réexaminée récemment en utilisant les progrès des techniques expérimentales (développement de la RPE à haut champ et à haute fréquence, ou utilisation des possibilités de calcul offertes par les ordinateurs modernes),<sup>2, 3, 4</sup> à ce jour, très peu d'études ont été rapportées concernant des complexes de Ni(II).

Deux publications récentes sont consacrées à une telle étude. La première concerne l'étude de l'anisotropie magnétique d'ions isolés pour l'ion Ni(II) entouré de deux ligands 1,2-diméthylimidazole et d'un ligand oxalate mais au sein d'une chaîne.<sup>5</sup> La flexibilité chimique d'un tel système est donc très limitée. La deuxième publication est en fait la seule dédiée à l'étude d'un complexe de Ni(II) isolé, [Ni(sarcophagine)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (sarcophagine est le ligand bicyclique 3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]eicosane).<sup>6</sup> Mais les résultats obtenus sur l'anisotropie magnétique de ce complexe par cette étude par RPE en bande W (95 GHz) sur monocristal sont encore sujets à débats.<sup>7</sup>

Nous rappellerons tout d'abord dans ce chapitre l'origine fondamentale de l'anisotropie magnétique d'un complexe de Ni(II) et une méthode de calcul des paramètres d'anisotropie fondée sur le modèle du recouvrement angulaire. Puis dans le chapitre suivant, nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser cette anisotropie magnétique (mesures d'aimantation en fonction du champ et RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences (HF-EPR)). Enfin nous présenterons les résultats obtenus dans le cas tout d'abord de distorsions simples, puis plus complexes.

## **I. Bases de la théorie du champ cristallin :**<sup>8, 9</sup>

Les niveaux d'énergie d'un complexe de métal de transition (nous considérons ici un complexe de Ni(II)) peuvent être déterminés en calculant les valeurs propres de l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i + \mathbf{V}_L \quad (1)$$

On a supposé ici que les électrons internes de l'ion de transition ainsi que les électrons des ligands sont passifs, c'est-à-dire que leur énergie est suffisamment basse par rapport à l'énergie des électrons des orbitales d pour que leurs effets puissent être moyennés dans un effet d'écran aux charges des noyaux.

$n$  est donc ici le nombre d'électrons d de l'ion considéré,

$r_i$  est la distance entre l'électron  $i$  et le noyau de l'ion,

$r_{ij}$  est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ ,

$\mathbf{p}_i$  est l'opérateur moment cinétique de l'électron  $i$ ,

$\mathbf{l}_i$  et  $\mathbf{s}_i$  sont les opérateurs moment orbital et moment de spin de l'électron  $i$ ,

$\zeta(r_i)$  est la constante de couplage spin-orbite de l'électron  $i$ ,

$\mathbf{V}_L$  est un opérateur traduisant l'effet des ligands, qui est un effet purement électrostatique en théorie du champ cristallin.

Nous négligeons ici l'interaction entre le moment de spin d'un électron et le moment orbital d'un autre électron, ainsi que l'interaction entre deux moments de spin.

### **1. Hamiltonien hydrogénoïde :**

Il n'existe pas de solution analytique à l'Hamiltonien précédent. Aussi nous considérerons les différents termes comme des perturbations successives agissant sur la base des fonctions propres de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^0$ .

$$\mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) = \sum_{i=1}^n \mathcal{H}_i \quad (2)$$

où les  $\mathcal{H}_i$  sont des Hamiltoniens monoélectroniques hydrogénoïdes.

Les fonctions propres non perturbées de cet Hamiltonien  $\mathcal{H}^0$  sont données par le produit antisymétrisé (sous forme d'un déterminant de Slater) des fonctions propres  $\Phi_j(i)\alpha_j(i)$  des  $\mathcal{H}_i$  qui ne sont autres que les spin-orbitales hydrogénoïdes  $d_j\alpha_j$  de l'ion considéré.

La valeur propre est  $n$  fois l'énergie monoélectronique des orbitales d pour cet ion nu.

A ce stade, il y a 45 micro-états dégénérés correspondant à la configuration électronique  $3d^8$  (ou  $3d^2$  en utilisant l'analogie électron-trou) : il y a 45 manières (isoénergétiques pour l'instant puisqu'on n'a pas encore considéré l'effet de la répulsion interélectronique) de répartir 2 trous dans 10 spin-orbitales (ou 8 électrons dans 10 spin-orbitales).

## **2. Première perturbation : la répulsion interélectronique:**

Nous pouvons alors prendre en compte la première perturbation à considérer par rapport à l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^0$  précédent, à savoir la répulsion interélectronique  $\sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ .

Les micro-états obtenus précédemment voient leur dégénérescence partiellement levée sous l'action de la répulsion interélectronique. Les différents groupes de micro-états obtenus sont alors appelés termes spectroscopiques. Ces termes spectroscopiques correspondent aux différentes manières isoénergétiques de répartir les électrons dans les spin-orbitales d, compte tenu cette fois de la répulsion coulombienne.

On peut ici introduire les nombres quantiques  $L$  et  $S$  associés aux opérateurs  $\mathbf{L}^2$  et  $\mathbf{S}^2$  qui commutent avec l'Hamiltonien. ( $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  sont les opérateurs moment orbital total et moment de spin total définis par :  $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i$  et  $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i$ .) On peut caractériser un terme spectroscopique par les valeurs de  $L$  et  $S$  associées. Dans le groupe de la sphère  $R_3$ , les valeurs de  $L$  et  $S$  apparaissent dans la notation adoptée :  $^{2S+1}\Gamma$  (avec  $\Gamma = S$  ( $L=0$ ), P ( $L=1$ ), D ( $L=2$ ), F ( $L=3$ ), G ( $L=4$ )). Pour une configuration électronique  $3d^8$ , on obtient les termes spectroscopiques suivants (on retrouve une dégénérescence totale de 45) :

Notation du terme spectroscopique	$L$	$S$	Dégénérescence
$^1S$	0	0	1
$^1G$	4	0	9
$^3P$	1	1	9
$^1D$	2	0	5
$^3F$	3	1	21

Le cas dans lequel nous nous sommes placés, où la répulsion électronique est la perturbation principale de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^0$ , est appelé couplage Russel-Saunders ou couplage LS.

Qu'en est-il de l'énergie de ces différents termes spectroscopiques ?

Le calcul de l'énergie de la perturbation au premier ordre se fait « simplement » en calculant les termes diagonaux suivants sur la base des fonctions propres non perturbées  $\psi^0(1,2)$  :  $\langle \psi^0(1,2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi^0(1,2) \rangle$ . Cette énergie, qui fait apparaître les intégrales biélectroniques coulombienne J et d'échange K (Annexe 3), peut s'exprimer facilement en utilisant un jeu de paramètres A, B et C dits paramètres de Racah.\* Il vient alors :

$$E(^3F) = F_0 - 8 F_2 - 9 F_4 = A - 8 B$$

$$E(^1D) = F_0 - 3 F_2 + 36 F_4 = A - 3 B + 2 C$$

$$E(^3P) = F_0 + 7 F_2 - 84 F_4 = A + 7 B$$

$$E(^1G) = F_0 + 4 F_2 + F_4 = A + 4 B + 2 C$$

$$E(^1S) = F_0 + 14 F_2 + 126 F_4 = A + 14 B + 7 C$$

A, B et C étant des quantités positives. On retrouve que le terme  $^3F$  est bien le terme fondamental, conformément à la règle de Hund.

Les paramètres de Racah sont tabulés, ou peuvent être déterminés de manière semi-empirique à partir de données expérimentales.

### **3. Action d'un champ électrostatique créé par les ligands :**

Considérons à présent la perturbation constituée par le potentiel électrostatique créé par les ligands (considérés ici dans le cadre de la théorie du champ cristallin comme des charges ponctuelles) et décrite par l'opérateur  $V_L$ .

Dans un premier temps, nous considérerons que ce champ de ligand possède une symétrie octaédrique. Le complexe appartient donc au groupe ponctuel de symétrie  $O_h$ . Nous considérons ici également que le champ de ligand est une perturbation par rapport à la répulsion interélectronique (approche champ faible).

L'un des outils essentiels pour déterminer qualitativement la perturbation introduite est la théorie des groupes : il s'agit ici d'effectuer une descente en symétrie du groupe de la sphère  $R_3$  vers le groupe  $O_h$ . Les termes spectroscopiques de l'ion libre deviennent alors pour le complexe :

---

\* On peut aussi utiliser les paramètres de Slater-Condon  $F_k$ , qui sont reliés aux paramètres de Racah par les relations suivantes :

$$F_0 = A + 7C/5$$

$$F_2 = B + C/7$$

$$F_4 = C/35$$

$$\begin{aligned}
 {}^1S &\rightarrow {}^1A_{1g} \\
 {}^1G &\rightarrow {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{1g} \oplus {}^1T_{2g} \\
 {}^3P &\rightarrow {}^3T_{1g} \\
 {}^1D &\rightarrow {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g} \\
 {}^3F &\rightarrow {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}
 \end{aligned}$$

L'énergie et les fonctions de base de ces différents termes spectroscopiques pour le complexe peuvent être déterminés en diagonalisant la matrice associée à la perturbation créée par le champ de ligand sur la base des fonctions de chacun des termes spectroscopiques de l'ion libre<sup>10</sup> (Fig. V.2, partie de gauche).

L'autre approche (approche champ fort) consiste à considérer les interactions électroniques comme une perturbation par rapport au champ créé par les ligands. Il faut ainsi tout d'abord considérer la levée de dégénérescence des cinq orbitales d sous l'action du champ de ligand de symétrie octaédrique (Fig. V.1). Il faut pour cela diagonaliser la matrice associée au champ de ligand sur la base des 5 orbitales d. Puis, on considère la répulsion interélectronique d'une manière analogue à celle vue précédemment (Fig. V.2, partie de droite).

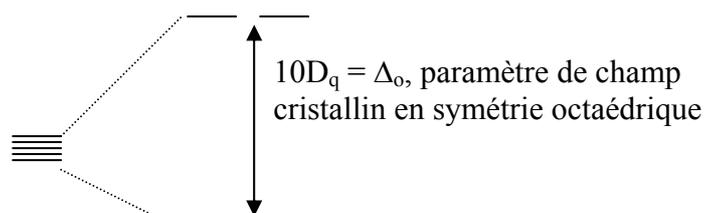


Figure V.1 : Schéma de la levée de dégénérescence des orbitales d sous l'action d'un champ de ligand de symétrie octaédrique.

Les deux approches se correspondent par une transformation unitaire,<sup>11</sup> et on peut donc établir le diagramme de corrélation entre les situations champ faible et champ fort en respectant la règle de non-croisement des termes de même représentation (Fig. V.2).<sup>12</sup>

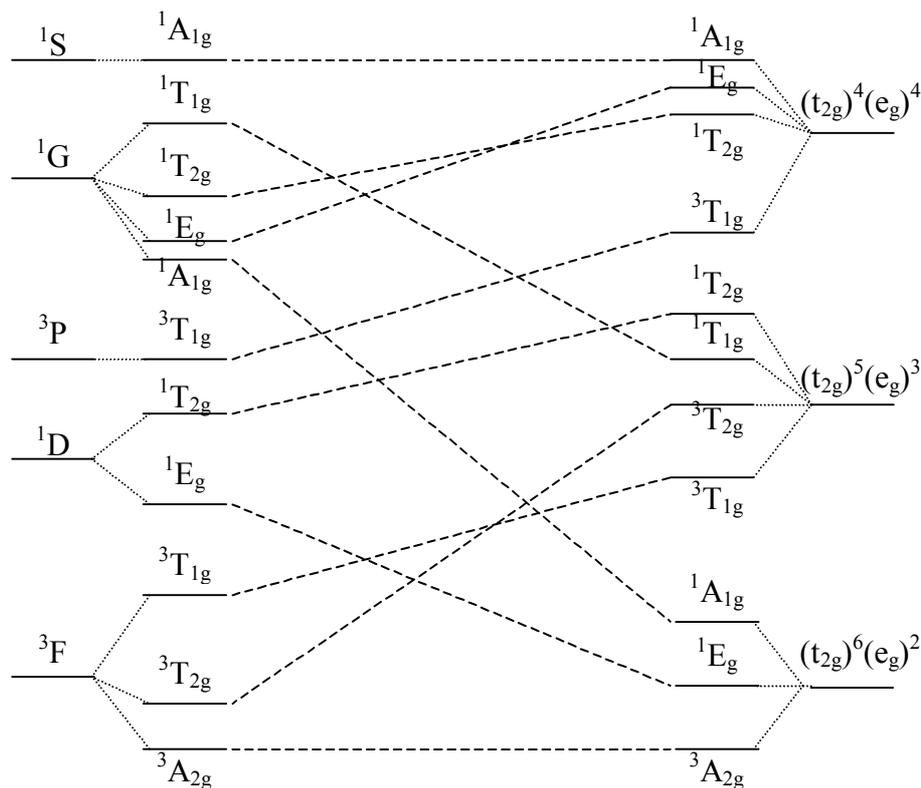


Figure V.2 : Diagramme de corrélation pour un ion de configuration électronique d<sup>8</sup> en symétrie octaédrique. A droite la situation champ fort, à gauche la situation champ faible.

Le calcul complet, qui nécessite de considérer les interactions de configuration, c'est-à-dire les interactions entre termes spectroscopiques de même représentation issus de termes Russel-Saunders différents (approche champ faible) ou de configurations électroniques différentes (approche champ fort), a été effectué par Y. Tanabe et S. Sugano en utilisant le formalisme du champ fort (Fig. V.3).<sup>13</sup>

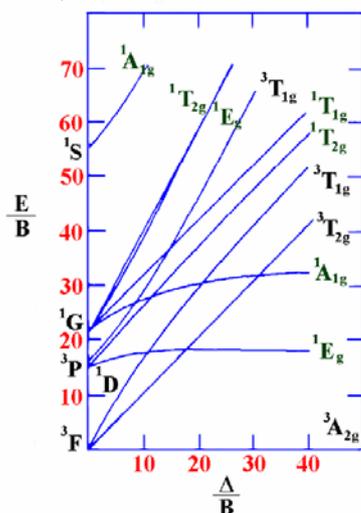


Figure V.3 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d<sup>8</sup> en symétrie octaédrique (C/B=4).

Le terme spectroscopique fondamental pour un ion Ni(II) en symétrie octaédrique est donc  ${}^3A_{2g}$ . A ce stade du calcul, où on néglige les interactions avec les niveaux excités, le terme fondamental est orbitalement non dégénéré et triplement dégénéré par le spin ; le moment de spin ne possède pas de direction privilégiée en champ nul, le système est magnétiquement isotrope.

## **II. Remarque : champ cristallin contre champ de ligand :**

Le modèle du champ cristallin que nous venons de présenter brièvement a été introduit par H. Bethe en 1929. Il repose sur l'approximation qui consiste à considérer les ligands comme des charges ponctuelles interagissant avec le nuage électronique de l'ion métallique central. Bien que cette approximation soit relativement grossière, ce modèle est extrêmement pratique car il permet très simplement, qualitativement du moins, de prévoir les propriétés spectroscopiques des complexes de métaux de transition, tel le nombre ou l'énergie relative des transitions électroniques.

Cependant, ce modèle présente d'importants inconvénients (outre le fait qu'il ne permet pas de reproduire quantitativement les données expérimentales). La première de ces lacunes réside dans l'appréhension de la symétrie du problème : l'environnement du métal est considéré comme un tout, reproduit dans la symétrie de l'opérateur  $V_L$ . Et le problème devient difficile à traiter dès que la symétrie diminue beaucoup, ou que l'on change un ou plusieurs ligands. De plus, les paramètres qu'il est alors nécessaire d'introduire ne présentent plus que très peu de signification chimique simple... (outre  $D_q$  en symétrie octaédrique, C. Ballhausen a introduit des paramètres  $D_s$  et  $D_t$  en symétrie  $D_{4h}$  dont la signification est beaucoup plus absconse).

En fait, le défaut du modèle du champ cristallin est d'être purement électrostatique et de ne pas considérer le recouvrement entre les orbitales des ligands et celles du métal. Ainsi est apparue la théorie du champ de ligand, terme qui regroupe en fait l'ensemble des modèles, qui, basés sur la théorie du champ cristallin, introduisent un caractère covalent à l'interaction métal-ligand.

L'un des aspects importants de la théorie du champ de ligand est le fait que les ligands sont considérés individuellement, permettant ainsi d'appréhender de manière plus simple les changements de ligand ou de géométrie. L'autre point important est que l'introduction d'un certain degré de covalence, qui traduit une délocalisation des électrons sur la liaison métal-ligand, va entraîner une diminution de la répulsion interélectronique (on a ainsi  $B_{\text{complexe}} < B_{\text{ion libre}}$ ) et du couplage spin-orbite.

### III. Couplage spin-orbite :

#### 1. Considérations générales :

La dernière perturbation à considérer est le couplage spin-orbite :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = \sum_{i=1}^n \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \quad (3)$$

Ce qui peut être simplifié en :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = \zeta_d \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \quad (4)$$

où la constante de couplage spin-orbite pour un électron dans le complexe  $\zeta_d$  tient compte de la covalence introduite par le modèle du champ de ligand et surtout du caractère non-sphérique du potentiel (strictement parlant en effet, l'expression précédente (4) n'est valable que dans le cas où l'électron se meut dans un champ de symétrie sphérique). En pratique,  $\zeta_d$  est un paramètre ajustable, plus petit que la constante de couplage spin-orbite pour l'ion libre, mais relativement proche.

Dans l'approche champ faible, et en se limitant aux termes issus d'un même terme Russel-Saunders de l'ion libre, il est possible d'utiliser les opérateurs moment orbital total  $\mathbf{L}$  et moment de spin total  $\mathbf{S}$ , l'Hamiltonien s'exprimant alors selon :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} = \lambda (\mathbf{L}_x \mathbf{S}_x + \mathbf{L}_y \mathbf{S}_y + \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z) = \lambda [1/2 (\mathbf{L}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \mathbf{S}_+) + \mathbf{L}_z \mathbf{S}_z] \quad (5)$$

$\lambda$  est une constante définie pour chaque terme Russel-Saunders de l'ion libre (elle est donc égale pour tous les termes spectroscopiques du complexe issus du même terme Russel-Saunders de l'ion libre,  $L$  et  $S$  prenant les valeurs du terme Russel-Saunders considéré). Pour le terme Russel-Saunders fondamental, et pour ce terme seulement, cette constante  $\lambda$  est liée à la constante de couplage spin-orbite  $\zeta_d$  par la relation  $\lambda = \pm \zeta_d / 2S$  (le signe + s'appliquant pour une configuration électronique  $d^n$  avec  $1 \leq n \leq 4$  et le signe - pour une configuration électronique  $d^n$  avec  $6 \leq n \leq 9$ ). Pour les termes spectroscopiques issus de termes Russel-Saunders excités, l'expression précédente de l'Hamiltonien de couplage spin-orbite est toujours valable, mais le coefficient de proportionnalité entre  $\lambda$  et  $\zeta_d$  est beaucoup plus difficile à calculer. Dans le cas où on considère le couplage spin-orbite entre termes issus du même terme Russel-Saunders, on peut déterminer les éléments de la matrice de couplage spin-orbite en utilisant l'expression (5) sur la base des fonctions déterminées après l'action du champ de ligand.

Toujours dans l'approche champ faible, mais dans le cas où on considère le couplage spin-orbite entre termes spectroscopiques issus de termes Russel-Saunders différents, il faudra nécessairement utiliser l'expression (4).

Dans l'approche champ fort, le calcul des éléments de la matrice associée au couplage spin-orbite se fait en utilisant l'expression (4) sur la base des fonctions, déterminées comme déterminants de Slater, obtenues après l'application de l'opérateur répulsion électronique.

En règle générale le couplage spin-orbite n'est considéré que pour les premiers termes spectroscopiques, car ce sont eux qui sont responsables des propriétés magnétiques. Dans la suite, pour l'étude d'un complexe de Ni(II), nous nous limiterons aux termes  $^3A_{2g}$ ,  $^3T_{2g}$  issu du terme  $^3F$  et  $^1T_{2g}$  issu du terme  $^1D$  car ce sont les seuls termes spectroscopiques qui se couplent avec le terme fondamental comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

## **2. Utilisation des propriétés de symétrie :**

En symétrie octaédrique, la partie  $L$  de l'opérateur de couplage spin-orbite se transforme comme une rotation. Donc l'élément de matrice  $\langle \Gamma | L S | \Gamma' \rangle$  est non nul seulement si le produit direct  $\Gamma \otimes \Gamma'$  contient une représentation associée à une rotation dans le groupe concerné ( $\Gamma$  et  $\Gamma'$  sont les représentations irréductibles des termes considérés dans le groupe  $O_h$ ).

Dans le groupe  $O_h$ ,  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  sont associées à la représentation irréductible  $T_{1g}$ . Par conséquent, il est facile de voir que, en symétrie octaédrique, seuls les termes de symétrie  $T_{1g}$  ou  $T_{2g}$  verront leur dégénérescence levée par application du couplage spin-orbite.

En symétrie  $D_{4h}$ , les rotations sont associées aux représentations  $A_{2g} \oplus E_g$ . Dans ce groupe de symétrie, les termes  $^nE_g$  voient leur dégénérescence levée par couplage spin-orbite au premier ordre. (La dégénérescence des singulets orbitaux comme  $^nA_{2g}$  ne peut pas être levée par le couplage spin-orbite au premier ordre mais pourra l'être par couplage au deuxième ordre avec d'autres termes spectroscopiques du complexe. Ce phénomène est responsable de la levée de dégénérescence en champ nul, que nous allons présenter plus en détail.)

## **3. Application au cas du Ni(II) en symétrie octaédrique :**

Pour étudier facilement de manière qualitative l'action du couplage spin-orbite, il est pratique d'utiliser le groupe double  $O'$  (bien que l'utilisation du groupe double ne soit pas indispensable ici dans le cas du Ni(II), puisque  $S$  est entier). La représentation associée à un triplet de spin dans le groupe double  $O'$  est  $\Gamma_4 = T_1'$  (la notation  $\Gamma_i$  correspond à la notation de

Bethe, la notation  $T_1'$  correspond à la notation de Mulliken).<sup>\*</sup> Le produit direct de la représentation irréductible associée à la partie de spin par la représentation irréductible associée à la partie orbitale donne la représentation irréductible associée à l'état considéré dans le groupe double  $O'$  (dans le cas général on obtient une représentation réductible que l'on décompose en somme de représentations irréductibles).

Les calculs associés à la détermination des différents éléments de la matrice associée à l'opérateur de couplage spin-orbite sont assez fastidieux. Il est pratique d'utiliser les matrices déterminées par J. S. Griffith.<sup>9</sup> (Pour qu'elles soient plus directement applicables dans le cas qui nous concerne, nous avons réécrit ces matrices pour la configuration  $d^8$  avec le formalisme du champ faible.) (Tab. V.1)

$\Gamma_1(A_1')$	$^1A_1, ^1S$	$^1A_1, ^1G$	$^3T_1, ^3P$	$^3T_1, ^3F$
$^1A_1, ^1S$	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$^1A_1, ^1G$	0	0	0	$\sqrt{3}$
$^3T_1, ^3P$	$-\sqrt{2}$	0	-1	-1
$^3T_1, ^3F$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	-1	1/2

$\Gamma_2(A_2')$	$^3T_2, ^3F$
$^3T_2, ^3F$	1/2

$\Gamma_3(E_1')$	$^1E, ^1G$	$^1E, ^1D$	$^3T_1, ^3P$	$^3T_1, ^3F$	$^3T_2, ^3F$
$^1E, ^1G$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$^1E, ^1D$	0	0	0	$-\sqrt{6}/2$	$\sqrt{6}/2$
$^3T_1, ^3P$	$1/\sqrt{2}$	0	1/2	1/2	-3/2
$^3T_1, ^3F$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{6}/2$	1/2	-1/4	-3/4
$^3T_2, ^3F$	0	$\sqrt{6}/2$	-3/2	-3/4	-1/4

$\Gamma_4(T_1')$	$^1T_1, ^1G$	$^3T_1, ^3P$	$^3T_1, ^3F$	$^3T_2, ^3F$
$^1T_1, ^1G$	0	$1/\sqrt{2}$	$1/(2\sqrt{2})$	$\sqrt{3}/(2\sqrt{2})$
$^3T_1, ^3P$	$1/\sqrt{2}$	-1/2	-1/2	$-\sqrt{3}/2$
$^3T_1, ^3F$	$1/(2\sqrt{2})$	-1/2	1/4	$-\sqrt{3}/4$
$^3T_2, ^3F$	$\sqrt{3}/(2\sqrt{2})$	$-\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/4$	-1/4

\* Nous utiliserons la notation de Bethe  $\Gamma_i$ , suivie entre parenthèses de la notation de Mulliken quand cela est utile et après une virgule le terme spectroscopique de l'ion libre initial si une ambiguïté demeure.

$\Gamma_5(\mathbf{T}_2')$	${}^1T_2, {}^1G$	${}^1T_2, {}^1D$	${}^3T_1, {}^3P$	${}^3T_1, {}^3F$	${}^3T_2, {}^3F$	${}^3A_2, {}^3F$
${}^1T_2, {}^1G$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	$\sqrt{6}/2$	0
${}^1T_2, {}^1D$	0	0	$\sqrt{6}/2$	$-\sqrt{3}/(2\sqrt{2})$	$1/(2\sqrt{2})$	1
${}^3T_1, {}^3P$	$1/\sqrt{2}$	$\sqrt{6}/2$	1/2	1/2	$\sqrt{3}/2$	0
${}^3T_1, {}^3F$	$-1/\sqrt{2}$	$-\sqrt{3}/(2\sqrt{2})$	1/2	-1/4	$\sqrt{3}/4$	0
${}^3T_2, {}^3F$	$\sqrt{6}/2$	$1/(2\sqrt{2})$	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/4$	1/4	$\sqrt{2}$
${}^3A_2, {}^3F$	0	1	0	0	$\sqrt{2}$	0

Tableaux V.1 : Matrices de couplage spin-orbite en unité de  $\zeta_d$ , pour un ion  $d^8$  en symétrie octaédrique et selon le formalisme champ faible.

Ces matrices peuvent être utilisées de la manière suivante : considérons par exemple le terme  ${}^3T_1, {}^3F$ . Toutes les matrices (sauf  $\Gamma_2(\mathbf{A}_2')$ ) contiennent ce terme  ${}^3T_1, {}^3F$ , ce qui veut dire que le produit des deux représentations irréductibles dans  $O'$  associées au triplet de spin et à  $T_1$  donne :  $\Gamma_1(\mathbf{A}_1') \oplus \Gamma_3(\mathbf{E}_1') \oplus \Gamma_4(\mathbf{T}_1') \oplus \Gamma_5(\mathbf{T}_2')$ . En outre l'énergie de chaque représentation  $\Gamma_i$  issue du terme  ${}^3T_1, {}^3F$  est donnée au premier ordre par l'élément diagonal de la matrice  $\Gamma_i$  couplant le terme  ${}^3T_1, {}^3F$  avec lui même. (Ainsi au premier ordre, l'énergie des représentations issues du terme  ${}^3T_1, {}^3F$  est  $\zeta_d/2$  pour  $\Gamma_1$ ,  $-\zeta_d/4$  pour  $\Gamma_3$ ,  $\zeta_d/4$  pour  $\Gamma_4$  et  $-\zeta_d/4$  pour  $\Gamma_5$ .) Au second ordre, le couplage entre le terme  ${}^3T_1, {}^3F$  et les autres termes spectroscopiques est donné par les éléments hors-diagonaux.

#### **a. Couplage spin-orbite au premier ordre :**

Pour un ion Ni(II) en symétrie octaédrique, considérons tout d'abord l'effet du couplage spin-orbite sur le terme fondamental  ${}^3A_2$  (puisque nous nous sommes placés dans le groupe double  $O'$  les indices  $_g$  et  $_u$  disparaissent.)

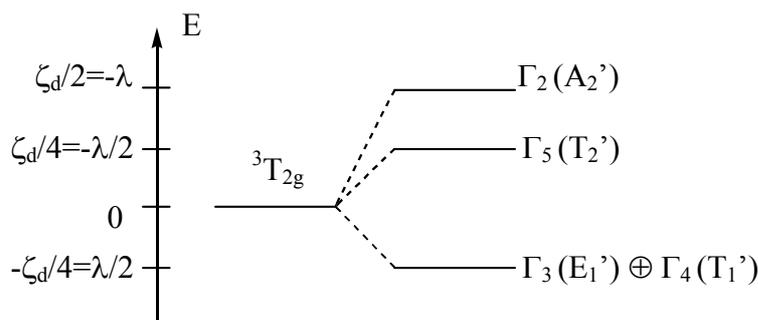
Pour le terme  ${}^3A_2$  on a  ${}^3A_2 \rightarrow \Gamma_4 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_5(\mathbf{T}_2')$ ,  ${}^3A_2$

On retrouve donc que le couplage spin-orbite ne lève pas la dégénérescence au sein du terme fondamental. Au premier ordre, il n'y a pas non plus de changement de l'énergie de ce terme, puisque le moment orbital  $L$  associé est nul. Cela se traduit sur la matrice  $\Gamma_5(\mathbf{T}_2')$  par un terme diagonal nul pour  ${}^3A_2, {}^3F$ .

Considérons maintenant l'action du couplage spin-orbite au 1<sup>er</sup> ordre sur le premier terme spectroscopique excité  ${}^3T_2$ .

${}^3T_2 \rightarrow \Gamma_4 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_2(\mathbf{A}_2') \oplus \Gamma_3(\mathbf{E}_1') \oplus \Gamma_4(\mathbf{T}_1') \oplus \Gamma_5(\mathbf{T}_2')$

On obtient donc quatre états, dont l'énergie est directement donnée par les matrices  $\Gamma_i$ . On trouve pour  $\Gamma_2(\mathbf{A}_2')$ ,  $\Gamma_3(\mathbf{E}_1')$ ,  $\Gamma_4(\mathbf{T}_1')$  et  $\Gamma_5(\mathbf{T}_2')$   $\zeta_d/2$ ,  $-\zeta_d/4$ ,  $-\zeta_d/4$  et  $\zeta_d/4$  respectivement. Nous obtenons donc pour le terme  ${}^3T_{2g}$  (issu du terme  ${}^3F$  de l'ion libre) la levée de dégénérescence suivante (Fig. V.4):



**Figure V.4 :** Action du couplage spin-orbite au premier ordre sur le terme  ${}^3T_{2g}, {}^3F$  pour un ion Ni(II) en symétrie octaédrique.

Puisqu'il s'agit d'un terme issu du terme fondamental de l'ion libre, on a  $\lambda = -\zeta_d/2$ .

Nous pourrions de la même façon déterminer les énergies de couplage spin-orbite au premier ordre pour tous les termes spectroscopiques du complexe. Mais comme nous l'avons dit plus haut, seuls les premiers termes peuvent expliquer les propriétés magnétiques, et l'important ici est que le terme fondamental  ${}^3A_{2g}$  ne subit pas le couplage spin-orbite au premier ordre.

### **b. Couplage spin-orbite au deuxième ordre :**

L'un des aspects importants de l'opérateur de couplage spin-orbite est qu'il peut coupler des termes de spin différents et/ou de moment orbital différents. Cela se traduit dans les matrices précédentes par la présence de termes hors diagonaux. Nous allons considérer ce couplage spin-orbite au deuxième ordre pour le terme fondamental  ${}^3A_{2g}$ . Au sein de la matrice  $\Gamma_5$  qui est la seule à contenir le terme  ${}^3A_2$ , on voit qu'il existe des éléments non nuls pour le couplage entre  ${}^3A_2$  et  ${}^3T_2({}^3F)$  et  ${}^1T_1({}^1D)$ .

Ainsi le terme  ${}^3A_{2g}$  est couplé avec le terme  ${}^3T_{2g}$  issus du même terme Russell-Saunders de l'ion libre, l'énergie de couplage spin-orbite au deuxième ordre étant donnée par la formule de perturbation au deuxième ordre (dans ce cas, l'expression (5)  $\mathcal{H}_{CSO} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S}$  est toujours valable) :

$$E_{CSO}^{(2)}({}^3A_{2g}) = \frac{(\sqrt{2}\zeta_d)^2}{E^{(0)}({}^3A_{2g}) - E^{(0)}({}^3T_{2g})} = \frac{-2\zeta_d^2}{\Delta_o} = \frac{-8\lambda^2}{\Delta_o}$$

Mais l'opérateur de couplage spin-orbite peut également coupler des termes issus de termes de l'ion libre différents, auquel cas seule l'expression (4) est valable. Bien qu'il s'agisse toujours à proprement parler de couplage spin-orbite au deuxième ordre, nous emploierons pour l'énergie une notation primée. Ainsi le terme  ${}^3A_{2g}$  est couplé avec le terme  ${}^1T_{2g}$  issu du terme  ${}^1D$  de l'ion libre.

$$E'_{\text{CSO}}(^2)(^3A_{2g}) = \frac{\zeta_{d^2}}{E^{(0)}(^3A_{2g}) - E^{(0)}(^1T_{2g})}$$

L'action du couplage spin-orbite sur le terme fondamental  $^3A_{2g}$  d'un ion Ni(II) en symétrie octaédrique est résumée sur la figure 5 (qui n'est pas à l'échelle) où le couplage spin-orbite pour les termes  $^3T_{2g}$ ,  $^3F$  et  $^1T_{2g}$ ,  $^1D$  n'est considéré que par rapport au terme  $^3A_{2g}$ ,  $^3F$  (Fig. V.5).

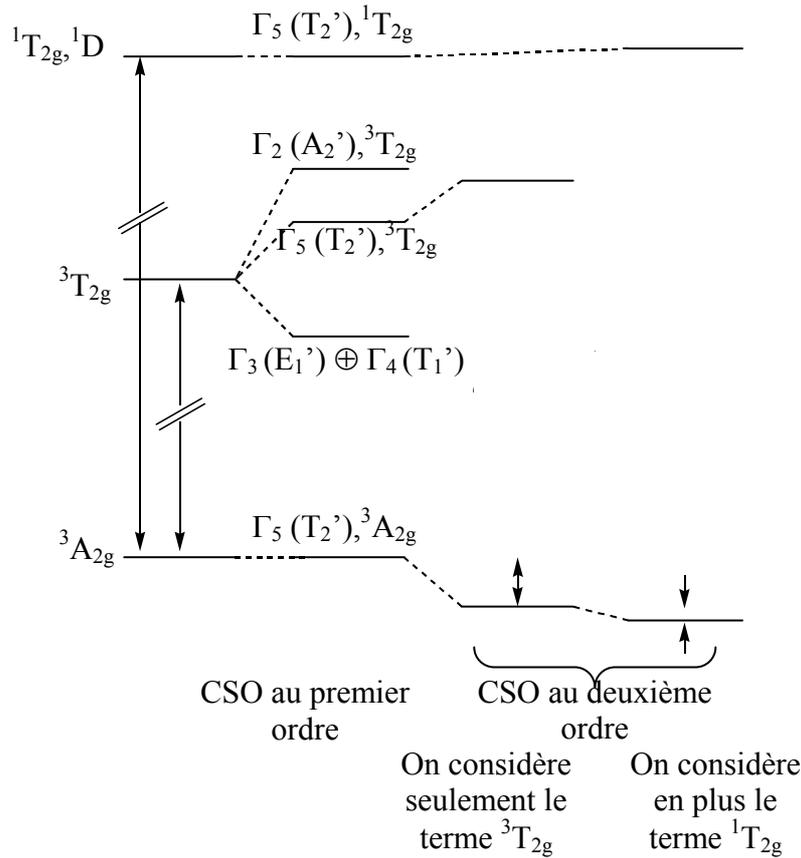


Figure V.5 : Schéma de l'action du couplage spin-orbite sur le terme fondamental  $^3A_{2g}$  d'un ion Ni(II) en symétrie octaédrique.

Si on considère les performances des ordinateurs actuels, la résolution exacte et complète de l'effet du couplage spin-orbite ne pose plus de problèmes majeurs (il suffit dans le pire des cas, celui d'un ion  $d^5$ , de diagonaliser une matrice  $252 \times 252$ ). L'effet complet du couplage spin-orbite a néanmoins été calculé pour un ion  $d^2$  et  $d^8$  en symétrie octaédrique par A. D. Liehr et C. J. Ballhausen dès 1959.<sup>11</sup>

L'important à retenir ici est que le couplage spin-orbite en symétrie octaédrique ne lève pas la dégénérescence de l'état fondamental. Celui-ci reste triplement dégénéré et magnétiquement isotrope.

Nous examinerons plus loin l'action du couplage spin-orbite sur le terme fondamental d'un ion Ni(II) pour des symétries plus basses que la symétrie octaédrique. Nous allons tout d'abord introduire formellement la méthode perturbative que nous allons utiliser pour déterminer l'effet du couplage spin-orbite sur le terme fondamental. Nous présenterons également un outil capital, l'Hamiltonien de spin, qui permet de faire facilement le lien entre théorie et expérience et qui nous sera particulièrement utile dans le chapitre suivant pour caractériser l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires du Ni(II).\*

#### **IV. L'Hamiltonien de spin** :<sup>9, 14, 15</sup>

Les niveaux de l'état fondamental suffisent en règle générale à décrire les propriétés magnétiques d'un complexe même à température ambiante. Nous venons de montrer qu'il est nécessaire de tenir compte des états excités pour décrire convenablement l'énergie de l'état fondamental. Nous montrerons que dans le cas où le complexe subit une distorsion menant à un abaissement de symétrie, le couplage spin-orbite non seulement perturbe l'énergie de l'état fondamental mais surtout lève la dégénérescence de cet état fondamental en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Il est donc important de calculer les énergies des niveaux issus de l'état fondamental par l'effet conjugué du couplage spin-orbite et d'une distorsion.

Il est possible de construire la matrice associée à l'Hamiltonien total :

$$\mathcal{H}_{\text{lig}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{CSO}}$$

et de la diagonaliser pour obtenir un diagramme énergétique complet pour le système considéré. Mais les calculs sont très lourds, et nécessitent l'usage d'un ordinateur. De plus, le « sens physique » du phénomène est quelque peu perdu.

L'autre méthode est de construire un Hamiltonien effectif, portant uniquement sur l'espace des fonctions de l'état fondamental, et qui permet de tenir compte de l'effet des états excités par une approche perturbative.

On considère les différents états du complexe avant application de l'opérateur couplage spin-orbite et de l'effet Zeeman. Nous considérons donc ces effets comme des perturbations de l'Hamiltonien étudié plus haut :

$$\mathcal{H}_{\text{lig}} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Z_i e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \mathbf{V}_L$$

Notre raisonnement n'est donc valable que pour les éléments de la première ligne des éléments de transition (éventuellement de la deuxième). Dans le cas des éléments de la

---

\* « The spin-Hamiltonian is a convenient resting place during the long trek from fundamental theory to the squiggles on an oscilloscope which are the primary results of electron resonance experiments. » (J. S Griffith, *The Theory of Transition-metal Ions*, Cambridge University Press, 1961)

troisième série et des lanthanides et actinides, c'est au contraire le champ de ligand  $\mathbf{V}_L$  qui est une perturbation de l'Hamiltonien :  $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Z_i e^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$

L'Hamiltonien décrivant la perturbation que nous allons prendre en compte (couplage spin-orbite et effet Zeeman) est le suivant :

$$\mathcal{H}_{pert} = \mathcal{H}_{Zeeman} + \mathcal{H}_{CSO}$$

$$\mathcal{H}_{pert} = \mu_B B \left[ \sum_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} (\mathbf{l}_{xi} + \mathbf{l}_{yi} + \mathbf{l}_{zi}) + g_e \left( \sum_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} (\mathbf{s}_{xi} + \mathbf{s}_{yi} + \mathbf{s}_{zi}) \right) \right] + \zeta_d \sum_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} (\mathbf{l}_{xi} \mathbf{s}_{xi} + \mathbf{l}_{yi} \mathbf{s}_{yi} + \mathbf{l}_{zi} \mathbf{s}_{zi})$$

(où  $g_e$  est le facteur  $g$  de l'électron libre,  $g_e = 2,002319304386$ )

Dans le cas où cette perturbation connecte deux niveaux issus du terme Russel-Saunders fondamental, on pourra écrire :

$$\mathcal{H}_{pert} = \mu_B B [\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}] + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S}$$

(avec  $\lambda = \pm \zeta_d / 2S$  (le signe + s'appliquant pour une configuration  $d^n$  avec  $1 \leq n \leq 4$  et le signe - pour une configuration  $d^n$  avec  $6 \leq n \leq 9$ ))

Puis, on construit, par la méthode des perturbations, la matrice associée sur l'espace des fonctions de l'état fondamental. La diagonalisation de cette matrice fournit des valeurs propres qui sont des valeurs approchées des énergies exactes des niveaux de l'état fondamental. Cette matrice correspond à un Hamiltonien effectif que nous allons établir.

Nous supposons que l'état fondamental est non dégénéré orbitalement. Cette hypothèse peut paraître très restrictive, mais elle est en fait valable dans beaucoup de cas, voire dans la plupart, car la symétrie des complexes réels est relativement basse. Les niveaux issus de cet état seront notés  $|\theta_0, S, M_S\rangle$ .

Nous considérerons ensuite les états excités issus du même terme Russel-Saunders de l'ion libre que l'état fondamental. Ces états possèdent donc notamment le même moment de spin  $S$  que l'état fondamental. Les niveaux de ces états seront notés  $|\phi_i, S, M_S\rangle$ .

Enfin il faudra prendre en compte les états excités issus d'autres termes Russel-Saunders. Les niveaux associés seront notés  $|\varphi_j, S', m_{S'}\rangle$ .

### **1. Perturbation au premier ordre de l'état fondamental :**

La matrice de perturbation au premier ordre de l'état fondamental s'écrit  $[H^{(1)}]$ . Ses éléments  $H_{M_S M_S'}^{(1)}$  se calculent ainsi :

$$H_{M_S M_S'}^{(1)} = \langle \theta_0, S, M_S | \mathcal{H}_{pert} | \theta_0, S, M_S' \rangle$$

$$= \langle \theta_0, S, M_S | \mu_B B [\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}] + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} | \theta_0, S, M_S' \rangle$$

$$= \langle \theta_0, S, M_S | \mu_B g_e (B_x \mathbf{S}_x + B_y \mathbf{S}_y + B_z \mathbf{S}_z) | \theta_0, S, M_S' \rangle \quad \text{car} \quad \text{l'état}$$

fondamental est non-dégénéré orbitalement.

Il s'agit de la matrice Zeeman d'un spin  $S$  « pur » caractérisé par le facteur  $g_e$ . En l'absence de couplage spin-orbite avec les états excités, l'état fondamental est magnétiquement isotrope. En l'absence de champ magnétique, tous les niveaux sont dégénérés.

## **2. Perturbation au second ordre de l'état fondamental par les états excités issus du même terme Russel Saunders de l'ion libre :**

Au second ordre, les éléments de la matrice perturbation sur l'espace des fonctions de l'état fondamental s'écrivent :

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \sum_i \sum_{M_S''} \frac{\langle \theta_0, S, M_S | \mathcal{H}_{pert} | \phi_i, S, M_S'' \rangle \langle \phi_i, S, M_S'' | \mathcal{H}_{pert} | \theta_0, S, M_S' \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

On peut ici utiliser  $\mathcal{H}_{pert} = \mu_B B [\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}] + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S}$  et séparer les parties angulaires et de spin. Le terme  $\mu_B B g_e \mathbf{S}$  de  $\mathcal{H}_{pert}$  conduit à des éléments  $\langle \phi_i, S, M_S'' | \mu_B B g_e \mathbf{S} | \theta_0, S, M_S' \rangle = 0$  puisque aucun opérateur orbitalaire (i.e. agissant sur  $\theta_0 \neq \phi_i$ ) n'est présent. On peut donc réécrire  $\mathcal{H}_{pert} = (\mu_B B + \lambda \mathbf{S}) \mathbf{L}$ . Il vient alors :

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \sum_i \sum_{M_S''} \frac{\langle \theta_0, S, M_S | (\mu_B B + \lambda \mathbf{S}) \mathbf{L} | \phi_i, S, M_S'' \rangle \langle \phi_i, S, M_S'' | (\mu_B B + \lambda \mathbf{S}) \mathbf{L} | \theta_0, S, M_S' \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \sum_i \sum_{M_S''} \frac{\langle S, M_S | \mu_B B + \lambda \mathbf{S} | S, M_S'' \rangle \langle \theta_0 | \mathbf{L} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{L} | \theta_0 \rangle \langle S, M_S'' | \mu_B B + \lambda \mathbf{S} | S, M_S' \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

On pose  $[\Lambda]$  la matrice telle que  $\Lambda_{uv} = \sum_i \frac{\langle \theta_0 | \mathbf{L}_u | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{L}_v | \theta_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$  avec  $u, v = x, y$  ou  $z$ .

C'est une matrice hermitienne. Il vient :

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \sum_{M_S''} \langle S, M_S | \mu_B B + \lambda \mathbf{S} | S, M_S'' \rangle [\Lambda] \langle S, M_S'' | \mu_B B + \lambda \mathbf{S} | S, M_S' \rangle$$

On utilise ensuite la relation de fermeture :  $\sum_{M_S''} | S, M_S'' \rangle \langle S, M_S'' | = 1$ .

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \langle S, M_S | \mu_B^2 B [\Lambda] B + 2 \lambda \mu_B B [\Lambda] \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} [\Lambda] \mathbf{S} | S, M_S' \rangle$$

Le premier terme  $\langle S, M_S | \mu_B^2 B [\Lambda] B | S, M_S' \rangle$  est nul pour  $M_S \neq M_S'$  et est constant pour tout  $M_S = M_S'$  et indépendant de la température. Il ne crée pas de différence d'énergie entre les niveaux de l'état fondamental, par conséquent, on ne le prendra pas en considération.

## **3. Perturbation au second ordre de l'état fondamental par des états excités de multiplicité de spin différente :**

Cette fois on ne peut plus utiliser les opérateurs moment angulaire total et moment de spin total. Pour des raisons pratiques nous continuons à noter les différents niveaux en faisant

apparaître leur nombre quantique de spin total  $S$  et la projection de celui-ci sur l'axe de quantification  $M_S$ . Il vient :

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \sum_j \sum_{m_S'} \frac{\langle \theta_0, S, M_S | \mathcal{H}_{pert} | \varphi_j, S', m_S' \rangle \langle \varphi_j, S', m_S' | \mathcal{H}_{pert} | \theta_0, S, M_S \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Pour le calcul de ces termes, on doit décomposer les fonctions  $|\theta_0, S, M_S\rangle$ ,  $|\theta_0, S, M_S'\rangle$  et  $|\varphi_j, S', m_S'\rangle$  sur la base des spin-orbitales que l'on note  $|\rho_k^\pm\rangle$  ( $\pm$  référant à la projection  $\pm 1/2$  du spin d'un électron dans l'orbitale  $\rho_k$ ).

$$|\varphi_j, S', m_S'\rangle = \sum_\alpha C_\alpha \prod_{m=1}^{n_{\text{électrons}}} |\rho_k(m)^\pm\rangle \quad (\text{Il s'agit d'un déterminant de Slater.})$$

On peut alors déterminer l'action des opérateurs  $\mathbf{l}_u(i) \mathbf{s}_u(i)$  ( $u = x, y, z$ ;  $i =$  numéro de l'électron) :

$$\sum_{u=x,y,z} \sum_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} \mathbf{l}_u(i) \mathbf{s}_u(i) |\varphi_j, S', m_S'\rangle = \sum_\beta C'_\beta \prod_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} |\rho_k(i)^\pm\rangle$$

Il faut alors ensuite projeter ce résultat sur les fonctions  $|\theta_0, S, M_S\rangle$  et  $|\theta_0, S, M_S'\rangle$ . Des fonctions de départ  $|\theta_0, S, M_S'\rangle$  et d'arrivée  $|\theta_0, S, M_S\rangle$ , seule nous préoccupe la partie spin électronique. On va donc omettre la composante orbitale  $\theta_0$  et se ramener à une expression établie au cas par cas du type :

$$H_{M_S M_S'}^{(2)} = \langle S, M_S | \zeta_d^2 \mathbf{S} [\Lambda'] \mathbf{S} | S, M_S' \rangle$$

où la matrice  $[\Lambda']$ , hermitienne, renferme tous les effets du couplage spin-orbite.

#### **4. Conclusion, l'Hamiltonien de spin :**

Nous avons donc construit par la méthode des perturbations un Hamiltonien effectif permettant de décrire l'énergie des différents niveaux de l'état fondamental. Cet Hamiltonien qui ne porte que sur des variables de spin, d'où son nom d'Hamiltonien de spin, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mu_B B [\mathbf{g}] \mathbf{S} + \mathbf{S} [\mathbf{D}] \mathbf{S}$$

avec :

$$\begin{aligned} [\mathbf{g}] &= g_e \mathbf{Id}_3 + 2 \lambda [\Lambda] && \text{« tenseur »}^* [\mathbf{g}] \text{ du complexe} \\ [\mathbf{D}] &= \lambda^2 [\Lambda] + \zeta_d^2 [\Lambda'] && \text{tenseur d'anisotropie magnétique} \end{aligned}$$

( $\mathbf{Id}_3$  est la matrice identité d'ordre 3)

Dans le cas de spin  $S > 1$ , des termes d'ordre supérieur peuvent intervenir et la forme générale de l'Hamiltonien de spin à considérer alors est :

$$\mathcal{H} = \mu_B B [\mathbf{g}] \mathbf{S} + \sum_{k,q} B_k^q \mathbf{O}_k^q \quad \text{où les opérateurs } \mathbf{O}_k^q \text{ sont des opérateurs de spin (} k \leq 2S$$

et  $q$  traduit la symétrie du système). Les opérateurs  $\mathbf{O}_k^q$  sont appelés opérateurs de Stevens.

---

\* On rappelle que  $[\mathbf{g}]$  n'est pas à proprement parler un tenseur, le produit  $[\mathbf{g}]^T [\mathbf{g}]$  a les propriétés d'un tenseur. Dans la suite nous ne ferons plus cette distinction, qui reste ici essentiellement sémantique.

Dans le cas d'un spin  $S = 1$ , l'Hamiltonien  $\mathcal{H} = \mu_B B [\mathbf{g}] \mathbf{S} + \mathbf{S} [\mathbf{D}] \mathbf{S}$  suffit à décrire le système.

Dans la pratique, on rend nulle la trace du tenseur  $[\mathbf{D}]$  (en enlevant un terme constant) et on supposera qu'il est possible de diagonaliser les tenseurs  $[\mathbf{g}]$  et  $[\mathbf{D}]$  dans un même système d'axes propres. L'examen des expressions des tenseurs  $[\mathbf{g}]$  et  $[\mathbf{D}]$  montre que cette hypothèse est relativement grossière, mais la non colinéarité des tenseurs  $[\mathbf{g}]$  et  $[\mathbf{D}]$  est de toutes manières très difficile à mettre en évidence, surtout à partir d'études sur poudre.<sup>16</sup>

Les valeurs propres du tenseur  $[\mathbf{g}]$  sont notées  $g_x, g_y$  et  $g_z$ .

Les valeurs propres du tenseur  $[\mathbf{D}]$  sont notées  $D_{xx}, D_{yy}$  et  $D_{zz}$  (on a  $D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0$ ). Par permutation circulaire des axes propres  $x, y$  et  $z$ , on les choisit de telle manière que  $|D_{zz}|$  soit supérieur à  $|D_{xx}|$  et  $|D_{yy}|$ . On pose alors :

$$D = 3 D_{zz} / 2 \quad D \text{ est appelé paramètre d'anisotropie axial}$$

$$E = |D_{xx} - D_{yy}| / 2 \quad E \text{ est appelé paramètre d'anisotropie rhombique}$$

Les valeurs propres de  $[\mathbf{D}]$  sont donc  $(-1/3 D + E)$ ,  $(-1/3 D - E)$  et  $(2/3 D)$ , de sorte que  $0 \leq E/|D| \leq 1/3$ .\*

Il vient alors pour l'Hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + D [S_z^2 - S(S+1)/3] + E [S_x^2 - S_y^2]$$

où on a ajouté un terme constant pour que le centre de gravité des niveaux demeure inchangé.

Cet Hamiltonien effectif permet de rendre compte facilement de l'anisotropie d'un complexe, et montre clairement l'existence d'une levée de dégénérescence de l'état fondamental en l'absence de champ magnétique si  $[\mathbf{D}] \neq [\mathbf{0}]$ . Les différents cas de levée de dégénérescence que l'on peut rencontrer pour un triplet de spin sont résumés sur la figure suivante (Fig. V.6).

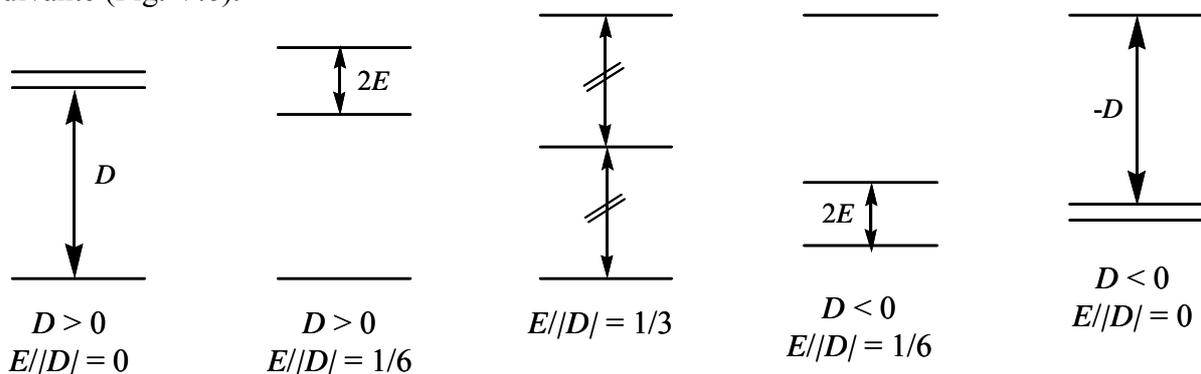


Figure V.6 : Différents cas de levée de dégénérescence en champ nul d'un triplet de spin.

\* Une autre convention consiste à choisir  $E$  du même signe que  $D$ .

On retrouve sur ce schéma que  $0 \leq E/|D| \leq 1/3$  et que dans le cas de la rhombicité maximum ( $E/|D| = 1/3$ ) le signe de  $D$  n'a plus de signification, les trois niveaux étant équidistants.

Nous examinerons dans le chapitre suivant l'effet de cette levée de dégénérescence en champ nul sur les propriétés magnétiques de différents complexes de Ni(II).

Nous allons développer dans le paragraphe suivant quelques exemples de complexes de Ni(II) où nous calculerons ces paramètres  $D$  et  $E$ . Nous examinerons successivement les cas d'une distorsion tétragonale, puis d'une distorsion trigonale et enfin d'une distorsion dans le cas d'une symétrie  $C_{2v}$ .

Enfin, il faut souligner qu'un tel raisonnement fondé sur la théorie du champ de ligand n'est valable que lorsque les premiers états excités sont de caractère d-d. Quand des états liés à un transfert de charge ligand vers métal ou métal vers ligand sont à relativement basse énergie, l'étude devient plus complexe et nécessite de se placer dans le cadre du modèle VBCI (Valence Bond Configuration Interaction).<sup>4, 17</sup>

## **V. Distorsion de l'octaèdre plus couplage spin-orbite : examen de quelques cas conduisant à une levée de dégénérescence en champ nul :**

Afin de déterminer cet effet du couplage spin-orbite sur les termes d'un système de symétrie plus basse qu'octaédrique, il est nécessaire tout d'abord d'explicitier les fonctions qui forment une base pour ces termes. Puis il faudra faire agir l'opérateur de couplage spin-orbite sur ces fonctions pour obtenir les différents éléments de la matrice associée à cet opérateur, et principalement les éléments couplant le terme fondamental et les termes excités.

Nous avons vu en symétrie octaédrique que seuls les termes  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3F$  et  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^1D$  (tous deux issus de la configuration  $(t_{2g})^5(e_g)^3$ ) interviennent dans l'action du couplage spin-orbite au deuxième ordre sur le terme fondamental  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3F$  (issu de la configuration  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ ). Dans les symétries plus basses, il suffira donc d'examiner les termes issus de ces termes  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3F$  et  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^1D$ .

Enfin, il est pratique ici d'utiliser l'analogie électron-trou, c'est-à-dire que l'on a affaire à des particules positives et non plus à des électrons. L'Hamiltonien de couplage spin-orbite que nous allons utiliser est donc le suivant :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = -\zeta_d \sum_{i=1}^{n_{\text{trous}}} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

Nous allons donc tout d'abord explicitier les fonctions de base associées aux termes  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  et  ${}^1T_{1g}$  en symétrie octaédrique, puis nous examinerons l'effet de l'abaissement de symétrie et enfin l'effet du couplage spin-orbite. L'approche inverse consistant à appliquer tout d'abord le couplage spin-orbite sur les termes issus de la géométrie octaédrique, puis

d'abaisser la symétrie est exactement équivalente, mais plus fastidieuse quant aux notations à utiliser.

### **1. Détermination des fonctions de base associées aux termes ${}^3A_{2g}$ , ${}^3T_{2g}$ et ${}^1T_{2g}$ en symétrie octaédrique :**

Examinons tout d'abord le terme  ${}^3A_{2g}$ . Il est associé à la configuration  $(e_g)^2$  (en utilisant l'analogie électron-trou).

Les fonctions d'onde de base associées à ce terme s'expriment facilement sous forme de combinaisons linéaires de déterminants de Slater, en utilisant une notation évidente :

$$\begin{aligned} {}^3A_{2g}(M_S = +1) : \quad & \theta_1 = |(z^2)^+ (x^2-y^2)^+| \\ {}^3A_{2g}(M_S = 0) : \quad & \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|(z^2)^+ (x^2-y^2)^-| + |(z^2)^- (x^2-y^2)^+|] \\ {}^3A_{2g}(M_S = -1) : \quad & \theta_3 = |(z^2)^- (x^2-y^2)^-| \end{aligned}$$

Le calcul des fonctions de bases associées au terme  ${}^3T_{2g}$  est plus délicat. Nous allons utiliser la méthode de descente en symétrie initialement utilisée par H. Bethe et exposée par C. J. Ballhausen.

Sans considérer la partie de spin, la configuration excitée  $(t_{2g})^1(e_g)^1$  est associée à deux termes  $T_{1g}$  et  $T_{2g}$ . Parmi les six fonctions  $|(xy)(z^2)|$ ,  $|(xy)(x^2-y^2)|$ ,  $|(xz)(z^2)|$ ,  $|(xz)(x^2-y^2)|$ ,  $|(yz)(z^2)|$  et  $|(yz)(x^2-y^2)|$  qui peuvent servir de base pour la représentation  $T_{1g} \oplus T_{2g}$ , il convient de chercher lesquelles (ou quelles combinaisons linéaires) forment une base pour la représentation  $T_{2g}$ .

Si on effectue une descente en symétrie de  $O_h$  vers  $D_{4h}$ , on obtient  $T_{2g} \rightarrow E_g \oplus B_{2g}$  et  $T_{1g} \rightarrow E_g \oplus A_{2g}$ . Appliquons alors les opérations de symétrie de  $D_{4h}$  aux fonctions précédentes (Tab V.2).

	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$
$\psi_1 =  (xy)(z^2) $	$-\psi_1$	$\psi_1$	$-\psi_1$	$\psi_1$
$\psi_2 =  (xy)(x^2-y^2) $	$\psi_2$	$\psi_2$	$-\psi_2$	$-\psi_2$
$\psi_3 =  (xz)(z^2) $	$\psi_5$	$-\psi_3$	$-\psi_3$	$-\psi_5$
$\psi_4 =  (xz)(x^2-y^2) $	$-\psi_6$	$-\psi_4$	$-\psi_4$	$\psi_6$
$\psi_5 =  (yz)(z^2) $	$-\psi_3$	$-\psi_5$	$\psi_5$	$-\psi_3$
$\psi_6 =  (yz)(x^2-y^2) $	$\psi_4$	$-\psi_6$	$\psi_6$	$\psi_4$

**Tableau V.2 :** Actions des opérations de symétrie du groupe  $D_{4h}$  sur les fonctions de base dans le groupe  $O_h$  de la représentation  $T_{1g} \oplus T_{2g}$ .

Il apparaît alors que  $\psi_1 = |(xy) (z^2)|$  est base de  $B_{2g}$  et donc peut-être prise comme vecteur de base de  $T_{2g}$ . (De même,  $\psi_2 = |(xy) (x^2-y^2)|$  est base de  $A_{2g}$  et donc peut-être prise comme vecteur de base de  $T_{1g}$ .)

Nous disposons donc d'un vecteur de base de  $T_{2g}$ . Pour générer les deux autres fonctions, il suffit d'appliquer deux fois l'opération  $C_3$  (celle qui transforme l'axe x en l'axe y, l'axe y en l'axe z et l'axe z en l'axe x). Il vient :

$$C_3[|(xy) (z^2)|] = \frac{1}{2} |(yz) (z^2)| - \frac{\sqrt{3}}{2} |(yz) (x^2-y^2)|$$

$$C_3^2[|(xy) (z^2)|] = \frac{1}{2} |(xz) (z^2)| + \frac{\sqrt{3}}{2} |(xz) (x^2-y^2)|$$

Si on prend en compte maintenant la partie de spin, il vient pour le terme  ${}^3T_{2g}$  les fonctions  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6, \phi_7, \phi_8$  et  $\phi_9$  et pour le terme  ${}^1T_{2g}$  issu du terme  ${}^1D$  de l'ion libre les fonctions  $\varphi_1, \varphi_2$  et  $\varphi_3$  données dans le tableau V.3.

## **2. Symétrie axiale, cas d'une distorsion tétragonale :**

Nous considérons maintenant que le complexe subit une distorsion (élongation ou compression) selon l'axe  $C_4$  de l'octaèdre. Le groupe de symétrie du complexe devient alors  $D_{4h}$  et les termes spectroscopiques deviennent :

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3B_{1g}$$

$${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3B_{2g} \oplus {}^3E_g$$

$${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1B_{2g} \oplus {}^1E_g$$

En considérant la symétrie des orbitales, il est facile de voir que  $\phi_1, \phi_2$  et  $\phi_3$  constituent une base de fonctions propres pour la représentation  ${}^3B_{2g}$  (issue du terme  ${}^3T_{2g}$ ), tandis que  $\phi_4, \phi_5, \phi_6, \phi_7, \phi_8$  et  $\phi_9$  constituent une base de fonctions propres pour la représentation  ${}^3E_g$  (issue du terme  ${}^3T_{2g}$ ). De même,  $\varphi_1$  est une base pour la représentation  ${}^1B_{2g}$  (issue du terme  ${}^1T_{2g}$ ), tandis que  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$  constituent une base de fonctions propres pour la représentation  ${}^1E_g$  (issue du terme  ${}^1T_{2g}$ ). Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tab. V.3).

Représentation dans $O_h$	Fonctions de base	Représentation dans $D_{4h}$ et énergie par rapport au fondamental
${}^3A_{2g}$	$\theta_1 =  (z^2)^+ (x^2-y^2)^+ $ $\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [  (z^2)^+ (x^2-y^2)^-  +   (z^2)^- (x^2-y^2)^+ ]$ $\theta_3 =   (z^2)^- (x^2-y^2)^- $	${}^3B_{1g}$
${}^3T_{2g}, {}^3F$	$\phi_1 =  (xy)^+ (z^2)^+ $ $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [  (xy)^- (z^2)^+  +   (xy)^+ (z^2)^- ]$ $\phi_3 =   (xy)^- (z^2)^- $	${}^3B_{2g}$ ( $\Delta_1$ )
	$\phi_4 = \frac{1}{2}  (xz)^+ (z^2)^+  + \frac{\sqrt{3}}{2}  (xz)^+ (x^2-y^2)^+ $ $\phi_5 = \frac{1}{2\sqrt{2}} [  (xz)^- (z^2)^+  +   (xz)^+ (z^2)^- ] + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} [  (xz)^- (x^2-y^2)^+  +   (xz)^+ (x^2-y^2)^- ]$ $\phi_6 = \frac{1}{2}  (xz)^- (z^2)^-  + \frac{\sqrt{3}}{2}  (xz)^- (x^2-y^2)^- $ $\phi_7 = \frac{1}{2}  (yz)^+ (z^2)^+  - \frac{\sqrt{3}}{2}  (yz)^+ (x^2-y^2)^+ $ $\phi_8 = \frac{1}{2\sqrt{2}} [  (yz)^- (z^2)^+  +   (yz)^+ (z^2)^- ] - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} [  (yz)^- (x^2-y^2)^+  +   (yz)^+ (x^2-y^2)^- ]$ $\phi_9 = \frac{1}{2}  (yz)^- (z^2)^-  - \frac{\sqrt{3}}{2}  (yz)^- (x^2-y^2)^- $	${}^3E_g$ ( $\Delta_2$ )
${}^1T_{2g}, {}^1D$	$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [  (xy)^- (z^2)^+  -   (xy)^+ (z^2)^- ]$	${}^1B_{2g}$ ( $\Delta_3$ )
	$\varphi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} [  (xz)^- (z^2)^+  -   (xz)^+ (z^2)^- ] + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} [  (xz)^- (x^2-y^2)^+  -   (xz)^+ (x^2-y^2)^- ]$ $\varphi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}} [  (yz)^- (z^2)^+  -   (yz)^+ (z^2)^- ] - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} [  (yz)^- (x^2-y^2)^+  -   (yz)^+ (x^2-y^2)^- ]$	${}^1E_g$ ( $\Delta_4$ )

Tableau V.3 : Fonctions de base de certains termes d'un ion  $d^8$  dans les groupes de symétrie  $O_h$  et  $D_{4h}$ .

On fait alors agir l'opérateur de couplage spin-orbite :

$$\mathcal{H}_{\text{CSO}} = -\zeta_d \sum_{i=1}^n (\mathbf{l}_{xi} \mathbf{s}_{xi} + \mathbf{l}_{yi} \mathbf{s}_{yi} + \mathbf{l}_{zi} \mathbf{s}_{zi})$$

sur les fonctions d'onde représentant le terme fondamental. (On rappelle que le signe « - » vient de ce que l'on considère ici des particules positives.) L'action des opérateurs  $\mathbf{l}_u$  sur les différentes fonctions (l'action sur les orbitales d est rappelée en annexe 3), amène donc une matrice 15×15 sur la base des 15 fonctions  $\theta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\phi_j$  ( $j = 1, \dots, 9$ ) et  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Mais puisqu'on ne s'intéresse qu'à l'effet du couplage spin-orbite sur les fonctions  $\theta_i$  de l'état fondamental, on ne donnera que les éléments de matrice correspondants. Il vient donc :

$$\begin{array}{c}
 H_{\text{CSO}} \\
 \theta_1 \\
 \theta_2 \\
 \theta_3 \\
 \phi_1 \\
 \phi_2 \\
 \phi_3 \\
 \phi_4 \\
 \phi_5 \\
 \phi_6 \\
 \phi_7 \\
 \phi_8 \\
 \phi_9 \\
 \varphi_1 \\
 \varphi_2 \\
 \varphi_3
 \end{array}
 \begin{array}{ccc}
 \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 \\
 \left( \begin{array}{ccc}
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 -i & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & i \\
 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\
 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\
 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\
 0 & i/\sqrt{2} & 0 \\
 i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\
 0 & i/\sqrt{2} & 0 \\
 0 & i & 0 \\
 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\
 i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2}
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \times (-\zeta_d)$$

Il ne reste donc qu'à appliquer la théorie des perturbations au deuxième ordre pour déterminer l'énergie des niveaux issus du terme  ${}^3\text{B}_{1g}$  après application du couplage spin-orbite. Il vient en considérant uniquement l'effet des termes excités de même multiplicité de spin (les  $\Delta_i$  sont définis dans le tableau V.3) :

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(1) = E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(3) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(2) = -\zeta_d^2 \frac{2}{\Delta_2}$$

Si en outre on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, il faut rajouter les modifications énergétiques suivantes :

$$E'_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(1) = E'_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(3) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_4}$$

$$E'_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3\text{B}_{1g})(2) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_3}$$

Il est important ici de constater :

(i) Le couplage spin orbite au deuxième ordre associé à une distorsion de l'octaèdre conduit à une levée de dégénérescence du niveau fondamental en l'absence de champ magnétique extérieur : c'est la levée de dégénérescence en champ nul. Par passage dans le groupe double, il est facile d'étiqueter ces niveaux par leur représentation dans le groupe double  $D_4'$ , à savoir ici  $\Gamma_4(B_2')$  (simplement dégénéré) et  $\Gamma_5(E_1')$  (doublement dégénéré).

(ii) Dans le cas présent d'une distorsion axiale, il subsiste une dégénérescence double. Nous verrons plus loin comment une distorsion non-axiale permet de lever cette dégénérescence résiduelle.

La différence d'énergie entre le niveau de multiplicité deux et le niveau non dégénéré est la suivante si on ne prend en compte que l'effet des termes excités de même multiplicité de spin :

$$\Delta_{\text{CSO}} = E(\Gamma_5(E_1')) - E(\Gamma_4(B_2')) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

Si de plus on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, cette différence d'énergie devient :

$$\Delta_{\text{CSO}} = E(\Gamma_5(E_1')) - E(\Gamma_4(B_2')) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_3} + \frac{1}{\Delta_4} \right)$$

Si on utilise l'Hamiltonien de spin défini au paragraphe IV.4, on a donc, dans le cas d'une distorsion de l'octaèdre selon une symétrie  $D_{4h}$ , un système caractérisé par :

$$D = -\zeta_d^2 \left[ \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} \right) - \left( \frac{1}{\Delta_3} - \frac{1}{\Delta_4} \right) \right]$$

$E/|D| = 0$  (le système est donc magnétiquement axial après une distorsion axiale)

La levée de dégénérescence des orbitales d dans le cas d'une élongation ou d'une compression s'obtient facilement en théorie du champ cristallin. La levée de dégénérescence des termes spectroscopiques d'un ion  $d^8$  peut être retrouvée de manière intuitive,<sup>18</sup> ou plus complète, dans une approche champ fort,<sup>10, 19</sup> ou champ faible.<sup>20</sup> Les résultats pour une élongation apparaissent dans la figure V.7, et ceux pour une compression apparaissent dans la figure V.8.

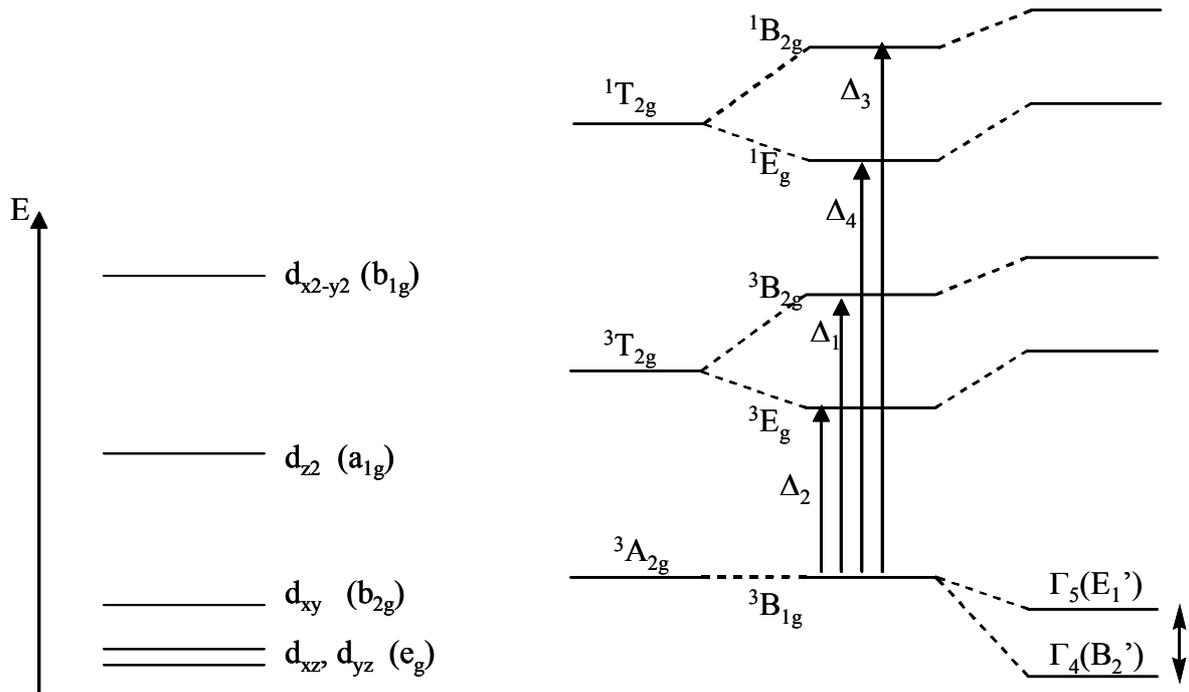


Figure V.7 : A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $D_{4h}$  (cas d'une élévation). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et d'une élévation tétragonale sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

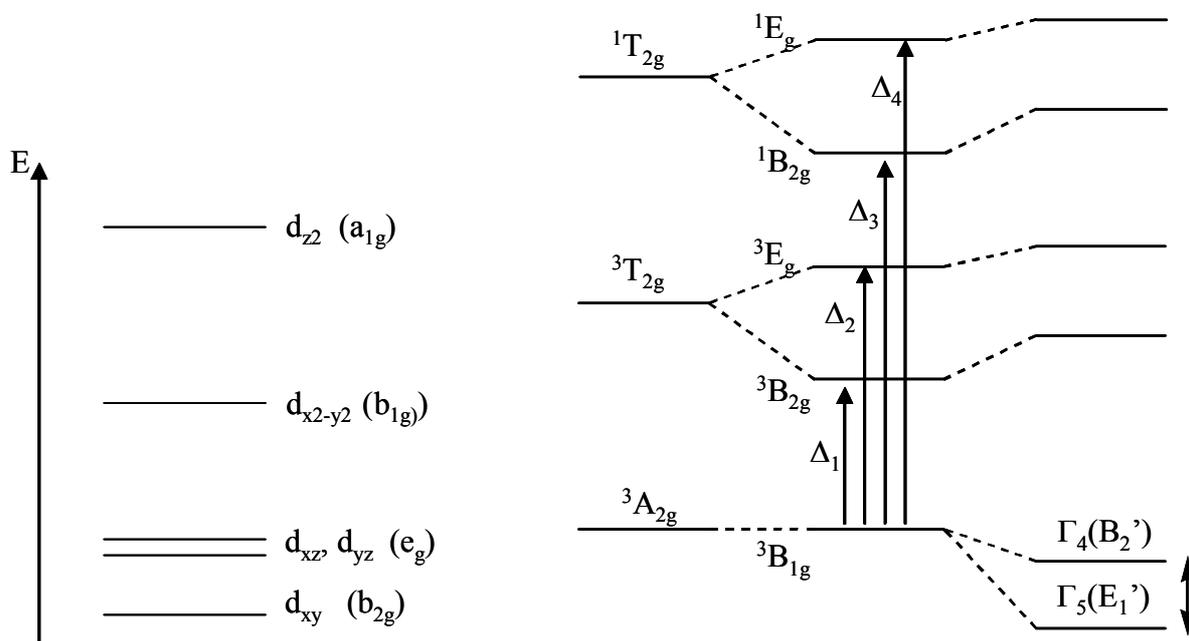


Figure V.8 : A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $D_{4h}$  (cas d'une compression). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et d'une compression tétragonale sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

En première approximation, à condition de négliger la différence entre la constante d'échange associée aux termes  $E_g$  et celle associée aux termes  $B_{2g}$ , on a  $\Delta_2 - \Delta_1 = \Delta_4 - \Delta_3$  (les

intégrales de répulsion coulombienne sont identiques pour les deux termes  $T_{2g}$ ). Par conséquent, la prise en compte des termes issus du terme  ${}^1T_{2g}$  aura pour conséquence la diminution de  $|D|$  (par rapport à celle que l'on calcule en prenant seulement en compte les termes issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) mais ne changera pas le signe de  $D$ .

Par conséquent :

pour une élévation, puisque  $\Delta_1 > \Delta_2$ , alors  $D > 0$ ,

pour une compression, puisque  $\Delta_1 < \Delta_2$ , alors  $D < 0$

### **3. Symétrie axiale, cas d'une distorsion trigonale :**

Nous allons considérer une distorsion (élévation ou compression) le long d'un des axes  $C_3$  de l'octaèdre (nous avons choisi celui défini par l'intersection des plans  $z = x + y$  et  $x = y$ ), ce qui nous amène à effectuer une descente en symétrie dans le groupe  $D_{3d}$ .

Le terme fondamental est ici un terme  ${}^3A_{2g}$ , tandis que les termes excités que nous devons examiner sont  ${}^3A_{1g}$  et  ${}^3E_g$  (issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) et  ${}^1A_{1g}$  et  ${}^1E_g$  (issus du terme  ${}^1T_{2g}$ ).

Ce cas est légèrement plus complexe à traiter, car l'axe de plus grande symétrie de  $D_{3d}$  n'est pas l'axe de quantification que nous avons choisi jusqu'à présent. Les fonctions de base déterminées précédemment pour les termes  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  et  ${}^1T_{2g}$  dans le groupe  $O_h$  ne sont pas forcément des fonctions de base pour les nouveaux termes après la descente en symétrie.

A ce stade deux méthodes s'offrent à nous. Il est tout d'abord envisageable d'exprimer les orbitales d dans un repère où l'axe  $C_3$  est pris comme axe de quantification, puis de déterminer parmi ces orbitales les bases de fonctions propres pour les termes  ${}^3A_{2g}$  (issu du terme  ${}^3A_{2g}$  en symétrie  $O_h$ ),  ${}^3A_{1g}$  et  ${}^3E_g$  (issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) et  ${}^1A_{1g}$  et  ${}^1E_g$  (issus du terme  ${}^1T_{2g}$ ). Enfin il faudrait faire agir l'opérateur de couplage spin-orbite sur ces fonctions.

L'autre méthode, que nous avons choisi d'adopter, consiste à conserver un repère où l'axe  $C_4$  de l'octaèdre est conservé comme axe de quantification. On garde ainsi les mêmes expressions pour les orbitales d (et pour l'opérateur de couplage spin-orbite). Il suffit juste ici de déterminer les combinaisons linéaires de  $\phi_1, \dots, \phi_9$  qui constituent une base pour les termes  ${}^3A_{1g}$  et  ${}^3E_g$  (issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) et les combinaisons linéaires de  $\phi_1, \phi_2$  et  $\phi_3$  qui constituent une base pour les termes  ${}^1A_{1g}$  et  ${}^1E_g$  (issus du terme  ${}^1T_{2g}$ ). Il suffit donc de déterminer les combinaisons linéaires de  $\phi_1, \phi_4$  et  $\phi_7$  (ces fonctions sont celles qui sont associées à la projection  $m_s = +1$  du moment de spin sur l'axe de quantification) sur la base desquelles la matrice associée à la rotation selon l'axe  $C_3$  ( $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ ) est diagonale (les transformations des orbitales d par action de cette rotation  $C_3$  sont données en annexe (Annexe 3)). Il vient :

$$C_3 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_4 \\ \phi_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_4 \\ \phi_7 \end{pmatrix}$$

Par conséquent, on obtient les valeurs propres et vecteurs propres de la rotation selon l'axe  $C_3$  :

$$|\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_1\rangle - |\phi_4\rangle - |\phi_7\rangle) \quad \text{associée à la valeur propre } +1 \text{ et donc appartenant}$$

à la représentation  ${}^3A_{1g}$  dans le groupe  $D_{3d}$ .

$$|\chi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_1\rangle - e^{i2\pi/3}|\phi_4\rangle - e^{-i2\pi/3}|\phi_7\rangle) \quad \text{associée à la valeur propre } e^{i2\pi/3} \text{ et}$$

donc appartenant à la représentation  ${}^3E_g$  dans le groupe  $D_{3d}$ .

$$|\chi_7\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_1\rangle - e^{-i2\pi/3}|\phi_4\rangle - e^{i2\pi/3}|\phi_7\rangle) \quad \text{associée à la valeur propre } e^{-i2\pi/3} \text{ et}$$

donc appartenant à la représentation  ${}^3E_g$  dans le groupe  $D_{3d}$ .

A partir de ces fonctions associées à la projection  $m_s = +1$  du moment de spin sur l'axe de quantification, on obtient facilement toutes les autres.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tab. V.4).

Représentation dans $O_h$	Fonctions de base	Représentation dans $D_{3d}$ et énergie par rapport au fondamental
${}^3A_{2g}$	$\theta_1 =  (z^2)^+ (x^2-y^2)^+ $ $\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [ (z^2)^+ (x^2-y^2)^-  +  (z^2)^- (x^2-y^2)^+ ]$ $\theta_3 =  (z^2)^- (x^2-y^2)^- $	${}^3A_{2g}$
${}^3T_{2g}, {}^3F$	$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 - \phi_4 - \phi_7)$ $\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 - \phi_5 - \phi_8)$ $\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_3 - \phi_6 - \phi_9)$	${}^3A_{1g}$ ( $\Delta_1$ )
	$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 - e^{i2\pi/3} \phi_4 - e^{-i2\pi/3} \phi_7)$ $\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 - e^{i2\pi/3} \phi_5 - e^{-i2\pi/3} \phi_8)$ $\chi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_3 - e^{i2\pi/3} \phi_6 - e^{-i2\pi/3} \phi_9)$ $\chi_7 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 - e^{-i2\pi/3} \phi_4 - e^{i2\pi/3} \phi_7)$ $\chi_8 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 - e^{-i2\pi/3} \phi_5 - e^{i2\pi/3} \phi_8)$ $\chi_9 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_3 - e^{-i2\pi/3} \phi_6 - e^{i2\pi/3} \phi_9)$	${}^3E_g$ ( $\Delta_2$ )
${}^1T_{2g}, {}^1D$	$\delta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)$	${}^1A_{1g}$ ( $\Delta_3$ )
	$\delta_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 - e^{i2\pi/3} \varphi_2 - e^{-i2\pi/3} \varphi_3)$	${}^1E_g$ ( $\Delta_4$ )
	$\delta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 - e^{-i2\pi/3} \varphi_2 - e^{i2\pi/3} \varphi_3)$	

**Tableau V.4 :** Fonctions de base de certains termes d'un ion  $d^8$  dans les groupes de symétrie  $O_h$  et  $D_{3d}$  (l'expression des fonctions est donnée dans le tableau V.3).

Il suffit alors d'exprimer l'action de l'opérateur de couplage spin-orbite sur les fonctions  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$  en fonction des nouvelles fonctions  $\chi_i$  et  $\delta_i$ . Il vient :

$H_{\text{CSO}}$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	
$\theta_1$	0	0	0	
$\theta_2$	0	0	0	
$\theta_3$	0	0	0	
$\chi_1$	$-i/\sqrt{3}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{-i\pi/4}$	0	
$\chi_2$	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{-i\pi/4}$	
$\chi_3$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	
$\chi_4$	$-i/\sqrt{3}$	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{-i\pi/4}$	0	
$\chi_5$	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{i\pi/4}$	0	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{-i\pi/4}$	
$\chi_6$	0	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{i\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	$\times (-\zeta_d)$
$\chi_7$	$-i/\sqrt{3}$	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{i3\pi/4}$	0	
$\chi_8$	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	0	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{i3\pi/4}$	
$\chi_9$	0	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	
$\delta_1$	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}e^{i3\pi/4}$	
$\delta_2$	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{i\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{i3\pi/4}$	
$\delta_3$	$\frac{(\sqrt{3}-1)}{2\sqrt{3}}e^{-i3\pi/4}$	$i/\sqrt{3}$	$\frac{(\sqrt{3}+1)}{2\sqrt{3}}e^{-i\pi/4}$	

L'application de la théorie des perturbations au deuxième ordre amène cette fois en considérant uniquement l'effet des termes excités de même multiplicité de spin (les  $\Delta_i$  sont définis dans le tableau V.4) :

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3A_{2g})(1) = E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3A_{2g})(3) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3A_{2g})(2) = -\zeta_d^2 \frac{2}{\Delta_2}$$

Si de plus on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, il faut rajouter les modifications énergétiques suivantes :

$$E'_{\text{CSO}}(^3A_{2g})(1) = E'_{\text{CSO}}(^3A_{2g})(3) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_4}$$

$$E'_{\text{CSO}}(^3A_{2g})(2) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_3}$$

La différence d'énergie entre le niveau de multiplicité deux (étiqueté  $\Gamma_3(E_1')$  dans le groupe double  $D_3'$ ) et le niveau non dégénéré (étiqueté  $\Gamma_2(A_1')$  dans le groupe double  $D_{3d}'$ ) est la suivante si on ne prend en compte que l'effet des termes excités de même multiplicité de spin :

$$\Delta_{\text{CSO}} = E(\Gamma_3(E_1')) - E(\Gamma_2(A_2')) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

Si de plus on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, cette différence d'énergie devient :

$$\Delta_{\text{CSO}} = E(\Gamma_3(E_1')) - E(\Gamma_2(A_2')) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_3} + \frac{1}{\Delta_4} \right)$$

Si on utilise l'Hamiltonien de spin défini au paragraphe IV.4, on a donc, dans le cas d'une distorsion de l'octaèdre selon une symétrie  $D_{3d}$ , un système caractérisé par :

$$D = -\zeta_d^2 \left[ \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{\Delta_2} \right) - \left( \frac{1}{\Delta_3} - \frac{1}{\Delta_4} \right) \right]$$

$E/|D| = 0$  (le système est donc magnétiquement axial après une distorsion axiale selon un axe  $C_3$ )

La levée de dégénérescence des orbitales d dans le cas d'une élongation ou d'une compression s'obtient facilement en théorie du champ cristallin. L'ordre des termes spectroscopiques d'un ion  $d^8$  est plus difficile à obtenir. Il faut pour cela exprimer les orbitales d en choisissant comme axe de quantification l'axe  $C_3$ , retrouver les fonctions formant des bases pour les différents termes spectroscopiques à considérer, et calculer la répulsion électronique pour chacun de ces termes (en négligeant en première approximation la répulsion entre termes différents).<sup>19, 21</sup> Les résultats pour une élongation apparaissent dans la figure V.9, et ceux pour une compression apparaissent dans la figure V.10.

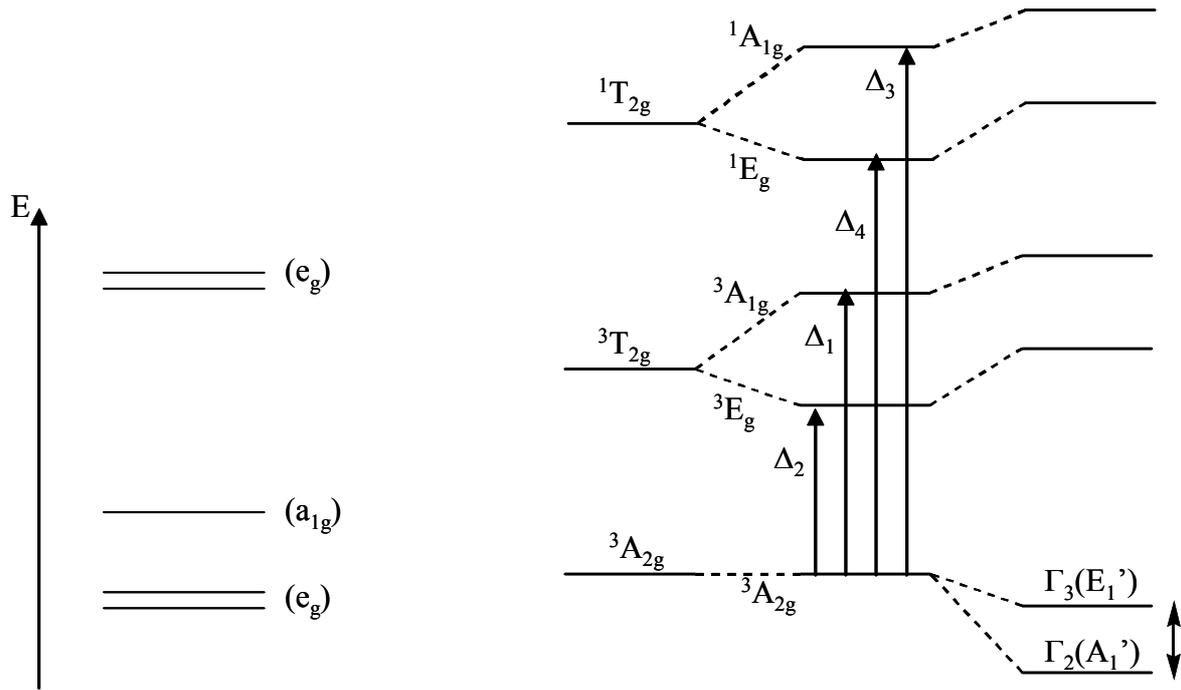


Figure V.9 : A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $D_{3d}$  (cas d'une élongation). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et d'une élongation trigonale sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

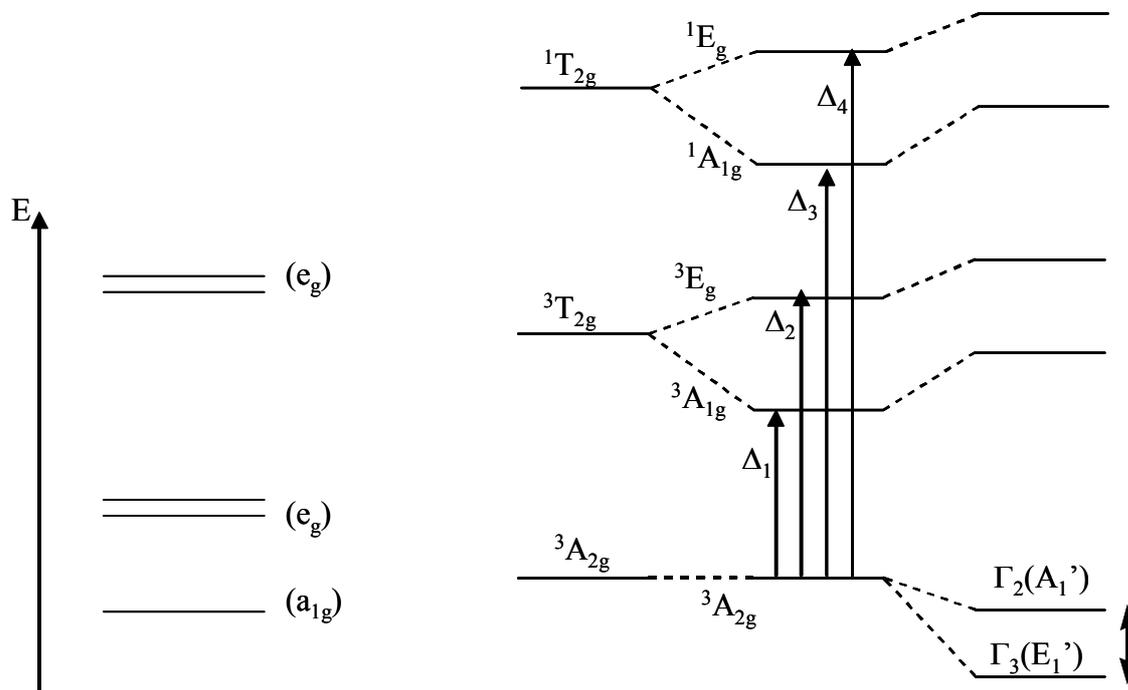


Figure V.10 : A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $D_{3d}$  (cas d'une compression). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et d'une compression trigonale sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

De la même façon qu'en symétrie  $D_{4h}$ , en première approximation, à condition de négliger la différence entre la constante d'échange associée aux termes  $E_g$  et celle associée aux termes  $A_{1g}$ , on a  $\Delta_2 - \Delta_1 = \Delta_4 - \Delta_3$  (les intégrales de répulsion coulombienne sont identiques pour les deux termes  $T_{2g}$ ). Par conséquent, la prise en compte des termes issus du terme  ${}^1T_{2g}$  aura pour conséquence la diminution de  $|D|$  (par rapport à celle que l'on calcule en prenant seulement en compte les termes issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) mais ne changera pas le signe de  $D$ .

Par conséquent :

pour une élévation, puisque  $\Delta_1 > \Delta_2$ , alors  $D > 0$ ,

pour une compression, puisque  $\Delta_1 < \Delta_2$ , alors  $D < 0$

Note rajoutée le 26 août 2006: les calculs présentés dans ce paragraphe sont justes mais reposent sur une hypothèse fautive, celle qui consiste à dire qu'il est possible de conserver l'axe  $C_4$  de l'octaèdre comme axe de quantification. Des calculs (très fastidieux) effectués par G. Charron montrent qu'en prenant l'axe  $C_3$  comme nouvel axe de quantification, la formule obtenue est différente, et les premiers résultats semblent montrer qu'elle est plus exacte, qualitativement et quantitativement.

#### **4. Introduction de la rhombicité, cas d'une distorsion selon une symétrie $C_{2v}$ :**

La dernière distorsion que nous allons envisager est une distorsion tétragonale de l'octaèdre accompagnée d'une compression ou d'une élévation selon un des axes  $x$  ou  $y$  (les axes  $x$  et  $y$  et  $z$  sont dirigés selon les liaisons métal-ligand). Nous sommes donc amenés à effectuer une descente en symétrie dans le groupe  $C_{2v}$ .

Le terme fondamental est ici un terme  ${}^3A_1$ , tandis que les termes excités que nous devons examiner sont  ${}^3A_2$ ,  ${}^3B_1$  et  ${}^3B_2$  (issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) et  ${}^1A_2$ ,  ${}^1B_1$  et  ${}^1B_2$  (issus du terme  ${}^1T_{2g}$ ).

Il est ici relativement facile de déterminer une base de fonctions pour chacun des termes obtenus en symétrie  $C_{2v}$  (puisque l'axe  $C_2$  choisi correspond à l'axe de quantification) en examinant les propriétés de symétrie des différentes fonctions de base établies en symétrie octaédrique (Tab. V.5).

Représentation dans $O_h$	Fonctions de base	Représentation dans $C_{2v}$ et énergie par rapport au fondamental
${}^3A_{2g}$	$\theta_1$ $\theta_2$ $\theta_3$	${}^3A_1$
${}^3T_{2g}$	$\phi_1$ $\phi_2$ $\phi_3$	${}^3A_2$ ( $\Delta_1$ )
	$\phi_4$ $\phi_5$ $\phi_6$	${}^3B_1$ ( $\Delta_2$ )
	$\phi_7$ $\phi_8$ $\phi_9$	${}^3B_2$ ( $\Delta_3$ )
${}^1T_{2g}$	$\varphi_1$	${}^1A_2$ ( $\Delta_4$ )
	$\varphi_2$	${}^1B_1$ ( $\Delta_5$ )
	$\varphi_3$	${}^1B_2$ ( $\Delta_6$ )

Tableau V.5 : Fonctions de base de certains termes d'un ion  $d^8$  dans les groupes de symétrie  $O_h$  et  $C_{2v}$  (l'expression des fonctions est donnée dans le tableau V.3).

L'action de l'opérateur de couplage spin-orbite sur les fonctions du terme fondamental ayant déjà été déterminée, il ne reste plus alors qu'à appliquer la théorie des perturbations au deuxième ordre pour déterminer l'énergie des niveaux issus du terme  ${}^3A_1$  après application du couplage spin-orbite. Il vient en considérant uniquement l'effet des termes excités de même multiplicité de spin (les  $\Delta_i$  sont définis dans le tableau V.5) :

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3A_1)(1) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3A_1)(2) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_3} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}({}^3A_1)(3) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_2} + \frac{1}{\Delta_3} \right)$$

Si en plus on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, il faut rajouter les modifications énergétiques suivantes :

$$E'_{\text{CSO}}(^2(3A_1)(1)) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_6}$$

$$E'_{\text{CSO}}(^2(3A_1)(2)) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_5}$$

$$E'_{\text{CSO}}(^2(3A_1)(3)) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_4}$$

On constate ici que la dégénérescence de l'état fondamental est totalement levée cette fois. On a introduit une certaine rhombicité.

Si on utilise l'Hamiltonien de spin défini au paragraphe IV.4, on a donc, dans le cas d'une distorsion de l'octaèdre selon une symétrie  $C_{2v}$ , un système caractérisé par :

$$D = -\zeta_d^2 \left[ \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{2\Delta_2} - \frac{1}{2\Delta_3} \right) - \left( \frac{1}{\Delta_4} - \frac{1}{2\Delta_5} - \frac{1}{2\Delta_6} \right) \right]$$

$$E = \frac{\zeta_d^2}{2} \left( \frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_3} + \frac{1}{\Delta_6} - \frac{1}{\Delta_5} \right) \text{ (ce paramètre traduit la rhombicité du système)}$$

Quand la distorsion dans le plan xy est relativement faible, on retrouve bien les cas examinés pour une distorsion tétragonale. Par contre quand la distorsion dans le plan est égale à la distorsion selon l'axe z, alors les trois niveaux obtenus par couplage spin-orbite au second ordre sont équidistants et le signe de  $D$  n'a plus de signification.

Ces résultats sont résumés dans la figure suivante dans le cas d'une élévation selon l'axe z et d'une compression selon l'axe x.

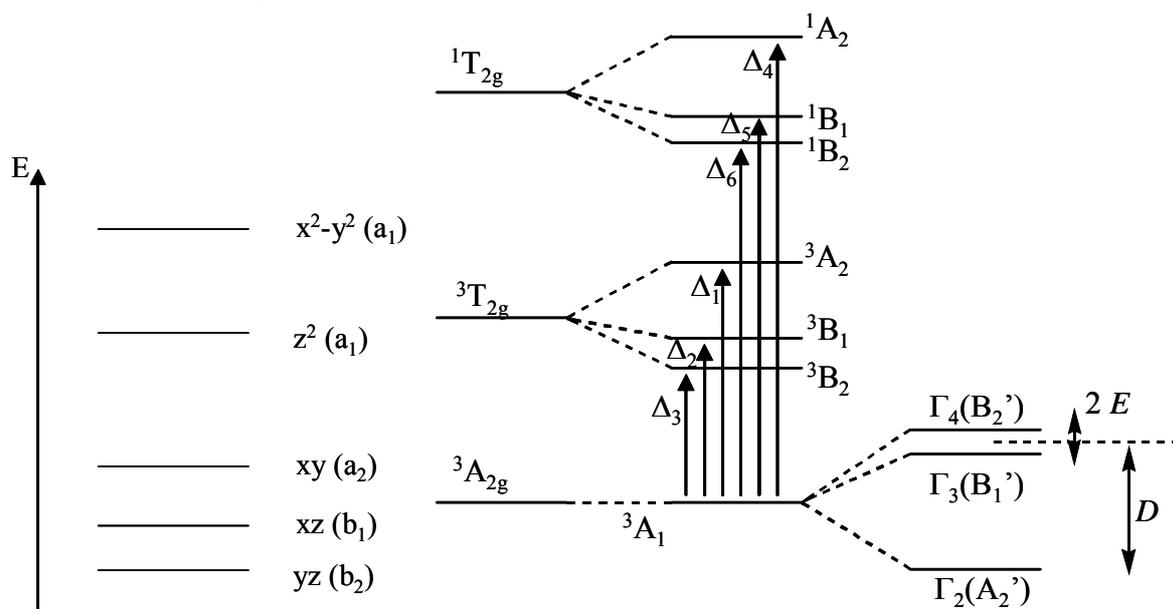


Figure V.11 : A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $C_{2v}$  (cas d'une élévation selon l'axe z et d'une compression selon l'axe x). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et cette distorsion sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

### 5. Distorsion selon une symétrie $C_{2v}$ , cas d'un axe $C_2''$ :

L'axe  $C_2$  que nous avons choisi comme axe de distorsion correspond à l'axe de quantification dans le cas que nous venons de traiter. Le traitement est évidemment analogue si on étudie une distorsion selon un axe  $C_2'$  (moyennant une permutation circulaire des axes x y et z). Il en va différemment si on considère une distorsion selon un des axes  $C_2''$  (c'est à dire un axe bissecteur des axes x et y ou y et z ou x et z) (Fig. V.12).

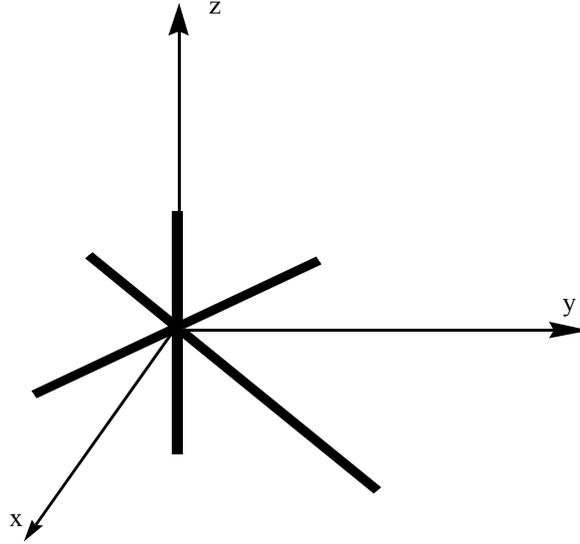


Figure V.12 : Exemple de distorsion selon un axe  $C_2''$ , cas de l'axe bissecteur des axes x et y.

La descente en symétrie amène cette fois :

$$A_{2g} \rightarrow B_1$$

$$T_{2g} \rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$$

De la même façon qu'en symétrie  $D_{3d}$ , nous pouvons garder l'axe z comme axe de quantification pour examiner l'effet du couplage spin-orbite. Il faut déterminer les combinaisons linéaires de  $\phi_1, \dots, \phi_9$  qui forment une base pour les termes  ${}^3A_1$ ,  ${}^3A_2$  et  ${}^3B_2$  (issus du terme  ${}^3T_{2g}$ ) et les combinaisons linéaires de  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_3$  qui constituent une base pour les termes  ${}^1A_1$ ,  ${}^1A_2$  et  ${}^1B_2$  (issus du terme  ${}^1T_{2g}$ ). Il suffit donc là encore de déterminer les combinaisons linéaires de  $\phi_1$ ,  $\phi_4$  et  $\phi_7$  sur la base desquelles la matrice associée à la rotation selon l'axe  $C_2''$  ( $x \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow x$  et  $z \rightarrow -z$ ) est diagonale (les transformations des orbitales d par l'action de cette rotation  $C_2''$  sont données en annexe 3). Il vient :

$$C_2'' \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_4 \\ \phi_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_4 \\ \phi_7 \end{pmatrix}$$

Par conséquent, on obtient les valeurs propres et vecteurs propres de la rotation selon l'axe  $C_2''$  :

$$\eta_1 = \phi_1 \quad \text{associé à la valeur propre } +1$$

$$\eta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_7) \quad \text{associé à la valeur propre } +1$$

$$\eta_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 + \phi_7) \quad \text{associé à la valeur propre } -1.$$

$\eta_7$  appartient à la représentation irréductible  ${}^3B_2$  tandis que  $\eta_1$  et  $\eta_4$  appartiennent à la somme des représentations irréductibles  ${}^3A_1 \oplus {}^3A_2$ . L'étude des propriétés de symétrie de  $\eta_1$  et  $\eta_4$  montre alors facilement que  $\eta_1$  appartient à  ${}^3A_1$  et que  $\eta_4$  appartiennent à  ${}^3A_2$ .

A partir de ces fonctions associées à la projection  $m_S = +1$  du moment de spin sur l'axe de quantification, on obtient facilement toutes les autres (Tab. V.6).

Représentation dans $O_h$	Fonctions de base	Représentation dans $C_{2v}$ et énergie par rapport au fondamental
${}^3A_{2g}$	$\theta_1 =  (z^2)^+ (x^2-y^2)^+ $ $\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [ (z^2)^+ (x^2-y^2)^-  +  (z^2)^- (x^2-y^2)^+ ]$ $\theta_3 =  (z^2)^- (x^2-y^2)^- $	${}^3B_1$
${}^3T_{2g}, {}^3F$	$\eta_1 = \phi_1$ $\eta_2 = \phi_2$ $\eta_3 = \phi_3$	${}^3A_1$ ( $\Delta_1$ )
	$\eta_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_4 - \phi_7)$ $\eta_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_5 - \phi_8)$ $\eta_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_6 - \phi_9)$	${}^3A_2$ ( $\Delta_2$ )
	$\eta_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_4 + \phi_7)$ $\eta_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_5 + \phi_8)$ $\eta_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_6 + \phi_9)$	${}^3B_2$ ( $\Delta_3$ )
${}^1T_{2g}, {}^1D$	$\sigma_1 = \phi_1$	${}^1A_1$ ( $\Delta_4$ )
	$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$	${}^1A_2$ ( $\Delta_5$ )
	$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 + \phi_3)$	${}^1B_2$ ( $\Delta_6$ )

**Tableau V.6 :** Fonctions de base de certains termes d'un ion  $d^8$  dans les groupes de symétrie  $O_h$  et  $C_{2v}$  (l'axe  $C_2$  du groupe  $C_{2v}$  correspond à l'axe  $C_2''$ ). (L'expression des fonctions est donnée dans le tableau V.3)

De la même façon qu'en symétrie  $D_{3d}$ , il suffit alors de déterminer l'action de l'opérateur de couplage spin-orbite sur les fonctions  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$  en fonction des nouvelles fonctions  $\eta_i$  et  $\sigma_i$ . Il vient :

$$\begin{array}{l}
 H_{\text{CSO}} \\
 \theta_1 \\
 \theta_2 \\
 \theta_3 \\
 \eta_1 \\
 \eta_2 \\
 \eta_3 \\
 \eta_4 \\
 \eta_5 \\
 \eta_6 \\
 \eta_7 \\
 \eta_8 \\
 \eta_9 \\
 \sigma_1 \\
 \sigma_2 \\
 \sigma_3
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 -i & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & i \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i3\pi/4} & 0 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\pi/4} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i3\pi/4} \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\pi/4} & 0 \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i3\pi/4} & 0 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\pi/4} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i3\pi/4} \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\pi/4} & 0 \\
 0 & i & 0 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\pi/4} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\pi/4} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\pi/4} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\pi/4}
 \end{pmatrix}
 \times (-\zeta_d)$$

L'application de la théorie des perturbations au 2<sup>nd</sup> ordre amène cette fois en considérant uniquement les termes de même multiplicité de spin (les  $\Delta_i$  sont définis dans le tableau V.6) :

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3B_1)(1) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_3} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3B_1)(2) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_2} + \frac{1}{\Delta_3} \right)$$

$$E_{\text{CSO}}^{(2)}(^3B_1)(3) = -\zeta_d^2 \left( \frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2} \right)$$

Si en plus on prend en compte l'effet des termes de multiplicité de spin différente, il faut rajouter les modifications énergétiques suivantes :

$$E'_{\text{CSO}}(^3B_1)(1) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_5}$$

$$E'_{\text{CSO}}(^3B_1)(2) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_4}$$

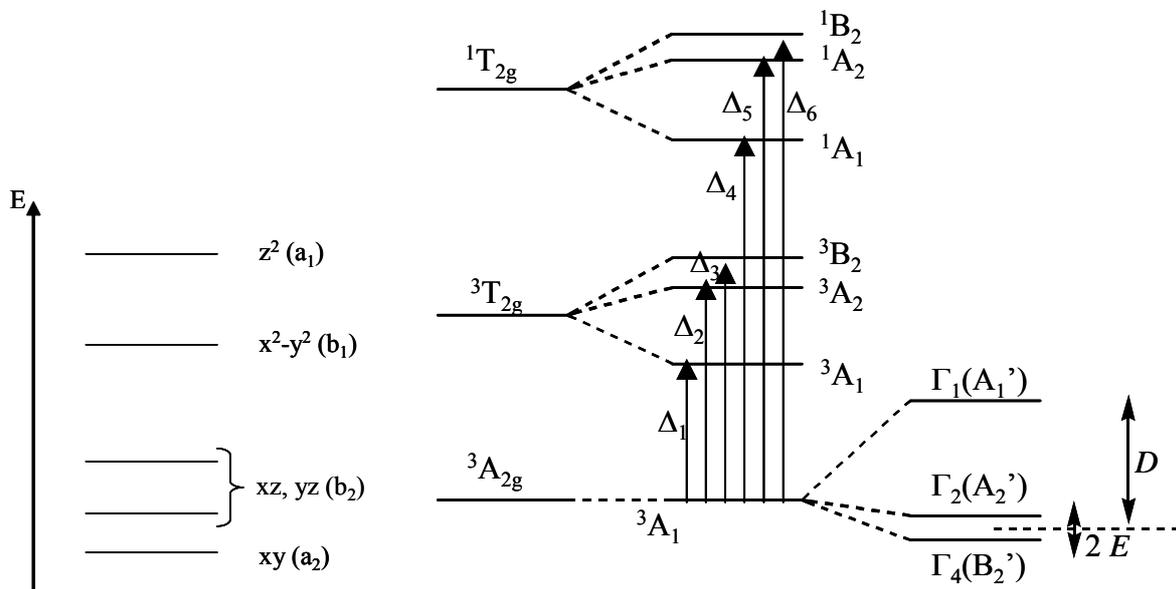
$$E'_{\text{CSO}}(^3B_1)(3) = -\zeta_d^2 \frac{1}{\Delta_6}$$

La dégénérescence de l'état fondamental est totalement levée. Si on utilise l'Hamiltonien de spin défini au paragraphe IV.4, on a donc dans le cas d'une distorsion de l'octaèdre selon un axe  $C_2''$ , un système caractérisé par :

$$D = -\zeta_d^2 \left[ \left( \frac{1}{\Delta_1} - \frac{1}{2\Delta_2} - \frac{1}{2\Delta_3} \right) - \left( \frac{1}{\Delta_4} - \frac{1}{2\Delta_5} - \frac{1}{2\Delta_6} \right) \right]$$

$$E = \frac{\zeta_d^2}{2} \left( \frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_3} + \frac{1}{\Delta_6} - \frac{1}{\Delta_5} \right)$$

La levée de dégénérescence des orbitales d ainsi que le diagramme d'énergie des différents termes peut là encore, comme dans le cas d'une distorsion selon l'axe  $C_4$ , être établi de manière intuitive. Le calcul complet nécessite d'effectuer un changement d'axe de quantification de manière à ce que celui-ci corresponde à l'axe de plus grande symétrie du système. La figure suivante résume ces résultats dans le cas d'une élévation selon l'axe  $C_2''(xy)$  (Fig. V.13).



**Figure V.13 :** A gauche : levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie  $C_{2v}$  (cas d'une élévation selon l'axe  $C_2''$ ). A droite : résumé de l'effet du couplage spin-orbite et de cette distorsion sur le terme fondamental d'un ion Ni(II).

On constate donc que du point de vue du signe de  $D$ , une élévation (respectivement compression) selon un axe  $C_2''$  de l'octaèdre a le même effet qu'une compression (respectivement élévation) selon un axe  $C_4$ . Nous rencontrerons au chapitre VI deux complexes,  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ , qui présentent exactement ce type de distorsion.

## **VI. Utilisation du Modèle du Recouvrement Angulaire :**

Les calculs effectués dans le cas des distorsions simples que nous avons envisagées sont certes fastidieux, mais relativement faciles et faisables « à la main ». Néanmoins, il est évident que pour des distorsions plus complexes (c'est-à-dire des cas « réels » !), il est indispensable de disposer d'un modèle qui permette de calculer facilement le diagramme énergétique des niveaux du complexe et les paramètres de l'Hamiltonien de spin. Nous avons utilisé pour cela un programme informatique fondé sur le modèle du recouvrement angulaire qui permet d'effectuer ces calculs rapidement (en quelques dizaines de secondes) sur un ordinateur standard (PC équipé d'un processeur Pentium 4 1,7 GHz et disposant de 1024 Mo de RAM).

### **1. Présentation du Modèle du Recouvrement Angulaire (Angular Overlap Model) :**

Le modèle du recouvrement angulaire est apparu au départ comme une simplification du calcul des énergies d'un complexe de métal de transition par le modèle des orbitales moléculaires.<sup>22</sup> Il s'est depuis développé et popularisé pour devenir l'un des modèles les plus simples dérivés de la théorie du champ de ligand et l'un des plus utilisés.<sup>23, 24, 25</sup> Tout en tenant compte des problèmes de symétrie et de recouvrement entre les orbitales, ce modèle permet de décrire les propriétés électroniques des complexes de métaux de transition en utilisant, de manière semi-empirique, des paramètres directement liés aux caractères  $\sigma$  et  $\pi$  des ligands. Les paramètres mis en jeu sont relativement facilement contrôlables par le chimiste, du moins de compréhension assez intuitive.\*

Ce modèle repose sur trois hypothèses principales :

- 1) L'énergie d'une orbitale du bloc d du complexe est obtenue par perturbation au premier ordre.
- 2) Si les orbitales d sont définies dans un système orthonormé direct XYZ centré sur le métal, alors la perturbation créée par un ligand selon l'axe Z est diagonale.
- 3) Les contributions des différents ligands sont additives.

---

\* Bien que dans la suite nous ne considérerons que des orbitales d, les applications du modèle du recouvrement angulaire au cas des complexes de terres rares sont également relativement nombreuses, et à l'origine des premiers développements du modèle. (B. M. Flanagan, P. V. Bernardt, E. R. Krausz, S. R. Luthi, M. J. Riley, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5401 ; C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H-H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1422)

Selon le modèle du recouvrement angulaire, les éléments de matrice correspondant à la perturbation induite par un ligand situé selon l'axe Z peuvent donc s'écrire :

$$\langle \lambda_i | \mathcal{H}_{\text{AOM}} | \lambda'_j \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{ij} e_{\lambda i}$$

avec ici  $\lambda_i = \sigma, \pi_S, \pi_C, \delta_S, \delta_C$  correspondant aux représentations irréductibles des orbitales d dans le groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ .

La signification des paramètres  $e_{\lambda i}$  est classique dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires : ainsi  $e_{\pi_S}$  fait référence à l'interaction  $\pi$  parallèle à l'axe Y et  $e_{\pi_C}$  fait référence à l'interaction  $\pi$  parallèle à l'axe X. Néanmoins il convient d'examiner ces paramètres d'un peu plus près dans le cadre du modèle du recouvrement angulaire.

Tout d'abord, on suppose ici que les paramètres  $e_{\delta_S}$  et  $e_{\delta_C}$  sont nuls. De plus on suppose  $e_{\pi_S} = e_{\pi_C} = 0$  pour un atome d'azote hybridé  $sp^3$ . Le modèle du recouvrement angulaire utilise l'approximation de Wolfsberg-Helmholz du modèle des orbitales moléculaires.<sup>26, 27</sup> Ainsi, on suppose que l'énergie de l'orbitale du ligand interagissant avec le métal est très inférieure à celles des orbitales d du métal et que le recouvrement entre les orbitales du ligand et du métal est faible. Dans ce cas l'énergie de déstabilisation de l'orbitale du métal concernée est proportionnelle au carré du recouvrement entre les orbitales du métal et du ligand :

$$E_{\lambda} = \frac{(E_M^{\lambda} + E_L^{\lambda})^2}{(E_M^{\lambda} - E_L^{\lambda})} (S_{ML}^{\lambda})^2$$

où  $E_M^{\lambda}$  et  $E_L^{\lambda}$  sont les énergies avant perturbation des orbitales du ligand et du métal. En développant les orbitales d comme un produit d'une partie radiale et angulaire, on peut écrire :

$$S_{ML}^{\lambda} = \Xi_{\lambda} S_{ML}^{*\lambda}$$

où  $\Xi_{\lambda}$  est le coefficient permettant de tenir compte de la partie angulaire de l'orbitale du métal sur le recouvrement entre le métal et l'orbitale du ligand de même symétrie  $\lambda$ , et  $S_{ML}^{*\lambda}$  est la partie radiale du recouvrement, qui ne dépend évidemment que de la distance métal-ligand. On obtient alors :

$$E_{\lambda} = e_{\lambda} (\Xi_{\lambda})^2$$

où  $e_{\lambda}$  paramètre de recouvrement angulaire est posé :<sup>♦</sup>

$$e_{\lambda} = \frac{(E_M^{\lambda} + E_L^{\lambda})^2}{(E_M^{\lambda} - E_L^{\lambda})} (S_{ML}^{*\lambda})^2$$

Il faut noter ici que l'équation  $\langle \lambda_i | \mathcal{H}_{\text{AOM}} | \lambda'_j \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{ij} e_{\lambda i}$  n'implique pas que la symétrie de l'interaction métal-ligand est cylindrique ( $C_{\infty v}$ ), ce qui est le cas par exemple avec un ligand halogène (Fig. V.14 (a)).

<sup>♦</sup> Le cas de ligands  $\pi$ -accepteurs peut être traité par le même modèle. Le traitement de la partie angulaire étant indépendant du signe de l'énergie  $e_{\lambda}$ , les résultats obtenus seront également valables dans le cas de contributions liantes des ligands. Cependant, dans ce cas, les approximations effectuées sont plus grossières. (C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, **1965**, 9, 401)

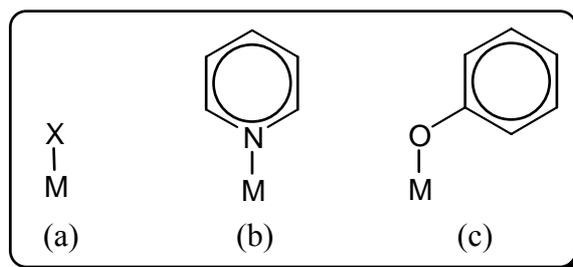


Figure V.14 : Différents types d'interaction métal-ligand.

L'équation précédente suppose seulement que la symétrie de l'interaction métal-ligand est au moins  $C_{2v}$ . Dans ce groupe, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  devraient se mélanger, mais il est convenu de supposer que l'élément hors diagonal  $e_{\sigma\delta} = 0$ . Un tel exemple d'interaction de symétrie  $C_{2v}$  est le cas de l'interaction métal-pyridine (Fig. V.14 (b)). Ici, si on définit le plan du cycle aromatique comme le plan XZ, on a  $e_{\pi S} \neq 0$  et  $e_{\pi C} = 0$ . Le cas de symétries plus basses est plus complexe (Fig. V.14 (c)). Dans ce cas, l'hypothèse d'une interaction diagonale avec le ligand est très grossière puisque ici (où on a encore une symétrie  $C_s$ ) les orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz}$  appartiennent à la même représentation irréductible. En fait, ici les symboles  $\sigma$  et  $\pi$  perdent même leur signification. Néanmoins il est d'usage de conserver l'équation  $\langle \lambda_i | \mathcal{H}_{AOM} | \lambda'_j \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{ij} e_{\lambda i}$ , ce qui n'a en fait que peu d'influence sur les écarts énergétiques entre les orbitales du métal. Avec ces hypothèses, le nombre maximum de paramètres pour chaque ligand est de trois :  $e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi S}$  et  $e_{\pi C}$ . (Dans certains cas cependant, il est nécessaire de prendre en compte ces effets de basse symétrie pour tenir compte du mélange des orbitales. Cependant, un tel calcul nécessite l'introduction de nouveaux paramètres, difficilement accessibles et donc fait perdre au modèle sa simplicité et son caractère intuitif. Un nouveau nom est même attribué à ce modèle affiné celui de « Cellular Ligand-Field Model » (CLF).<sup>28</sup>)

Dans le cas général où plusieurs ligands interagissent avec le métal, il faut ajouter les effets de chaque ligand. Pour cela, on conserve le système d'axes XYZ centré sur le métal dans lequel sont définies les orbitales d et on définit pour chaque ligand un nouveau repère de référence  $x'y'z'$ , toujours centré sur le métal, avec l'axe  $z'$  parallèle à l'axe métal-ligand et on associe à ce nouveau repère un nouveau jeu d'orbitales d que l'on notera avec une apostrophe. Pour le ligand k, l'évaluation de l'élément de matrice  $\langle u | \mathcal{H}_{AOM}^k | v \rangle$  revient à calculer les éléments de matrice pour le système primé. La rotation du repère n'affecte pas les paramètres  $e_{\lambda}$  définis précédemment, mais par contre modifie la partie angulaire du recouvrement  $\Xi_{\lambda}$ . Les orbitales d définies dans le repère XYZ peuvent être réécrites comme combinaison linéaire des orbitales d' définies dans le repère  $x'y'z'$  à l'aide de l'opérateur rotation  $\mathbf{F}$  qui transforme XYZ en  $x'y'z'$ .

$$| w \rangle = \sum_{t'=1}^{t'=5} | t' \rangle \mathbf{F}_{wt'}$$

Il vient comme dans le cas précédent une perturbation diagonale pour les orbitales définies dans le repère  $x'y'z'$ :

$$\langle t' | \mathcal{H}_{AOM}^k | q' \rangle = \delta_{t'q'} e_{t'L(k)}$$

Ici  $e_{t'L(k)}$  est égal à  $e_\lambda$  pour un même ligand  $k$  (à la même distance du métal) et une symétrie d'interaction  $\lambda$  donnée. Pour un ligand  $k$  dans une position générale définie par les angles  $\theta_k$  et  $\phi_k$  par rapport au repère XYZ, il vient donc :

$$\langle u | \mathcal{H}_{AOM}^k | v \rangle = \sum_{t'=1}^{t'=5} F_{ut'}^k F_{vt'}^k \langle t' | \mathcal{H}_{AOM}^k | t' \rangle = \sum_{t'=1}^{t'=5} F_{ut'}^k F_{vt'}^k e_{t'L(k)}$$

où  $u$  et  $v$  sont deux orbitales  $d$  dans le repère XYZ et  $1', 2', \dots, 5'$  sont les orbitales  $d$  dans le repère  $x'y'z'$ . Enfin la matrice de perturbation totale s'obtient en faisant la somme des éléments précédents pour tous les ligands :

$$\langle u | \mathcal{H}_{AOM} | v \rangle = \sum_{k=1}^{N_{\text{ligands}}} \sum_{t'=1}^{t'=5} F_{ut'}^k F_{vt'}^k e_{t'L(k)}$$

L'aspect le plus intéressant du modèle du recouvrement angulaire est non seulement qu'il permet de prendre en compte le degré de covalence des liaisons métal-ligand mais aussi que l'effet de chaque ligand peut être considéré séparément. Il est ainsi important de posséder un jeu aussi complet que possible de données spectroscopiques et magnétiques pour pouvoir obtenir des valeurs significatives des paramètres  $e_\lambda$ . Enfin, le caractère relativement intuitif du modèle permet, du moins en principe, de « transférer » les paramètres semi-empiriques des ligands d'un système à un autre. Ainsi on peut envisager de concevoir des systèmes aux propriétés pré-définies.

## **2. Calcul des paramètres de l'Hamiltonien de spin à l'aide d'un programme fondé sur le Modèle du Recouvrement Angulaire :**<sup>\*29</sup>

Le calcul des paramètres de l'Hamiltonien de spin présenté plus haut est très utile afin d'être à même de prévoir dans une certaine mesure les propriétés électroniques et magnétiques de complexes. Pour cela il faut donc disposer d'un outil de calcul simple et efficace, dans le cadre d'un modèle mettant en jeu des paramètres « chimiques » transposables facilement d'une situation à une autre. D'autres méthodes de calculs ont été présentées, basés sur des méthodes Hartree-Fock ou de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, mais elles sont nettement moins faciles d'accès.<sup>30</sup>

Dans le cadre du modèle du recouvrement angulaire, un tel calcul peut être facilement effectué. Les énergies des niveaux électroniques associés aux électrons  $d$  d'un complexe de métal de transition peuvent être calculées comme valeurs propres de l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{AOM} + \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{CSO} + \mathcal{H}_{ZE}$$

\* Ce programme a été conçu par le Pr. A. Bencini de l'Université de Florence qui nous l'a gracieusement fourni.

où  $\mathcal{H}_{AOM}$  est l'opérateur de champ de ligand établi selon le modèle du recouvrement angulaire,  $\mathcal{H}_{ER}$  est l'opérateur répulsion électronique,  $\mathcal{H}_{CSO}$  est l'opérateur de couplage spin-orbite et  $\mathcal{H}_{ZE}$  est l'opérateur Zeeman électronique d'interaction avec un champ magnétique extérieur.

Pour déterminer l'opérateur de champ de ligand, on utilise donc les paramètres  $e_\sigma$ ,  $e_{\pi S}$  et  $e_{\pi C}$  déterminés par d'autres mesures spectroscopiques par exemple ou ajustés en fonction des données de la littérature. De plus, il faut évidemment disposer de la structure de la molécule.

La répulsion électronique est paramétrée en utilisant les paramètres de Racah (B et C,  $A = 0 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le couplage spin-orbite est établi en utilisant comme paramètres la constante de couplage spin-orbite  $\zeta_d$  et le facteur de réduction orbitale de Stevens  $k$  :

$$\mathcal{H}_{CSO} = k \zeta_d \sum_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$$

L'interaction avec un champ magnétique extérieur est représentée par l'opérateur Zeeman suivant :

$$\mathcal{H}_{ZE} = \mu_B B (k \mathbf{L} + g_e \mathbf{S})$$

où  $B$  est l'induction magnétique créée par le champ extérieur,  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  sont les opérateurs moments orbital et de spin,  $g_e$  est le facteur de Landé de l'électron libre et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Les niveaux d'énergie sont calculés pour différentes valeurs et orientations de  $B$ .

Après avoir calculé les valeurs propres de l'Hamiltonien total  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{AOM} + \mathcal{H}_{ER} + \mathcal{H}_{CSO} + \mathcal{H}_{ZE}$  par une méthode de diagonalisation complète (i.e. sans faire appel à des méthodes de perturbations), le programme ajuste les paramètres de l'Hamiltonien de spin défini précédemment afin d'obtenir le même diagramme énergétique.

On peut ainsi obtenir les valeurs des paramètres  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ ,  $D$  et  $E$  et pour des complexes de spin  $S > 3/2$ , les valeurs des paramètres d'anisotropie d'ordre supérieur. Ce calcul peut être effectué en prenant en compte l'ensemble des termes spectroscopiques, ou en se restreignant par exemple aux termes issus du terme Russel-Saunders de l'ion libre fondamental. Enfin ce programme permet également de calculer l'orientation des tenseurs  $[\mathbf{g}]$  et  $[\mathbf{D}]$ .

Nous utiliserons ce programme afin de tenter de prédire les propriétés magnétiques de complexes dans le but d'orienter les synthèses vers des composés pouvant présenter une large anisotropie axiale ( $D < 0$ ). Nous verrons dans le chapitre suivant comment déterminer, expérimentalement cette fois, les paramètres d'anisotropie de complexes mononucléaires de Ni(II).

- 
- <sup>1</sup> a. T. Mallah, C. Auberger, M. Verdagner, P. Veillet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 61 ; b. T. Mallah, S. Ferlay, A. Sculler, M. Verdagner, in *Magnetism : A Supramolecular Function, NATO ASI Series Vol. 484, Ed. O. Kahn*, Kluwer Academics, **1996** ; c. V. Marvaud, *E.S.F Advanced Workshop on Synthetic Approaches to Molecular Magnets*, **6-10 Avril 2002**, Dourdan, France
- <sup>2</sup> A-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2329
- <sup>3</sup> a. J. Krzystek, J. Telser, L. A. Pardi, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, L-C. Brunel, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6121 ; b. J. Krzystek, J. Telser, B. M. Hoffman, L-C. Brunel, S. Licoccia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7890
- <sup>4</sup> S. Mossin, H. Weihe, A-L. Barra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8764
- <sup>5</sup> L. A. Pardi, A. K. Hassan, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, A. L. Spek, L-C. Brunel, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 159
- <sup>6</sup> J. Mroziński, A. Skorupa, A. Pochaba, Y. Dromzée, M. Verdagner, E. Goovaerts, H. Varcammen, B. Korybut-Daszkiewicz, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 559, 107
- <sup>7</sup> a. L. Sorace, *Thèse de l'Université de Florence (Italie)*, **2001** ; b. L. Sorace, communication personnelle
- <sup>8</sup> C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**
- <sup>9</sup> J. S Griffith, *The Theory of Transition-metal Ions*, Cambridge University Press, **1961**
- <sup>10</sup> A. B. P. Lever, E. I. Solomon, in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume 1, Methodology*, Eds A. B. P. Lever, E. I. Solomon, Wiley-Interscience, New-York, **1999**
- <sup>11</sup> A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, *Ann. Phys.*, **1959**, 2, 134
- <sup>12</sup> B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New-York, **1966**
- <sup>13</sup> Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 753
- <sup>14</sup> A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, New-York, **1986**
- <sup>15</sup> F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**
- <sup>16</sup> D. Collison, D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, B. Lippert, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2826
- <sup>17</sup> a. F. Tuczek, E. I. Solomon, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221, 1075 ; b. R. Schenker, H. Weihe, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5593 ; c. F. Tuczek, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2850
- <sup>18</sup> L. Y. Martin, C. R. Sperati, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2968
- <sup>19</sup> a. A. B. P. Lever, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 119 ; b. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy, 2<sup>nd</sup> Edition*, Elsevier, Amsterdam, **1984**

- <sup>20</sup> a. R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 709 ; b. R. F. Fenske, D. S. Martin Jr, K. Ruedenberg, *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 441 ; c. G. R. Brubaker, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 2114 ; d. D. A. Rowley, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 1092 ; e. D. A. Rowley, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 795
- <sup>21</sup> R. Stranger, S. C. Wallis, L. R. Gahan, C. H. L. Kennard, K. A. Byriel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2971
- <sup>22</sup> a. C. E. Schäffer, *Proc. R. Soc. London A*, **1967**, *297*, 96 ; b. C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, **1965**, *9*, 401 ; c. C. E. Schäffer, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, *14*, 69 ; d. C. E. Schäffer, *Pure and App. Chem.*, **1970**, *24*, 361 ; d. C. E. Schäffer, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1968**, *5*, 68
- <sup>23</sup> M. Gerloch, R. G. Wooley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1714
- <sup>24</sup> A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *60*, 131
- <sup>25</sup> E. Larsen, G. N. La Mar, *J. Chem. Ed.*, **1974**, *51*, 633
- <sup>26</sup> C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H-H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1422
- <sup>27</sup> C. K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London and New York, **1962**
- <sup>28</sup> a. R. J. Deeth, M. J. Duer, M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2573 ; b. R. J. Deeth, M. J. Duer, M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2578 ; c. R. J. Deeth, M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2582
- <sup>29</sup> A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *274*, 90
- <sup>30</sup> F. Neese, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6568

Chapitre VI :  
*Etude expérimentale de  
l'anisotropie de complexes  
mononucléaires de Ni(II)*



# **Chapitre VI : Étude expérimentale de l'anisotropie magnétiques de complexes mononucléaires de Ni(II)**

Le chapitre précédent présentait quelques rappels théoriques quant à l'origine de l'anisotropie magnétique. Nous avons cherché à étudier quels étaient les paramètres *chimiques* gouvernant cette anisotropie afin à terme d'être capables de la contrôler, ou du moins de sélectionner facilement les complexes souhaités.

Ce chapitre présente tout d'abord les différents outils que nous avons utilisés : mesures d'aimantation et spectroscopie de RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences. Puis nous présentons l'étude de quelques complexes dont les distorsions sont relativement « simples ». Enfin nous étudierons quelques complexes pouvant éventuellement servir de « briques » dans l'assemblage étape par étape de molécules-aimants.

## **I. Outils pour l'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique :**

Pour caractériser l'anisotropie des composés étudiés nous avons réalisé des mesures d'aimantation et des mesures de RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences. Nous présentons ici les principaux aspects de ces deux techniques.

### **1. Mesures d'aimantation :**

#### **a. Quelques rappels sur l'aimantation :**<sup>1, 2, 3</sup>

Lorsqu'il est plongé dans une excitation magnétique extérieure  $H$ , un échantillon acquiert une certaine aimantation  $M$ . On a alors la relation vectorielle suivante:

$$B = \mu_0 (H + M)$$

où  $B$  est le champ magnétique et  $\mu_0$  la perméabilité absolue du vide. Dans le Système International  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J C}^{-2} \text{ s}^2 \text{ m}^{-1}$ , mais il est d'usage d'utiliser le système d'unités électromagnétiques emu-cgs dans lequel notamment on pose  $\mu_0 = 1$ . En règle générale, on a accès expérimentalement à l'aimantation molaire définie par :

$$M_M = M \times M_0 / \rho$$

où  $M_0$  est la masse molaire de l'échantillon et  $\rho$  sa masse volumique.

La définition thermodynamique des composantes de l'aimantation molaire d'un système paramagnétique est donnée par la formule suivante :

$$(M_M)_i = - \mathcal{N} \frac{\sum_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial H_i} \right) \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)} \quad \text{avec } i = x, y \text{ ou } z$$

où  $H_i$  est la composante de l'induction magnétique  $H$  dans la direction  $i$  et  $E_j$  est l'énergie du  $j^{\text{ième}}$  niveau du système paramagnétique considéré.

Pour un système isotrope de spin  $S$ , cette formule se simplifie et l'aimantation est donnée par la loi de Brillouin :

$$M_M = \mathcal{N} g \mu_B \left[ \left( \frac{2S+1}{2} \right) \coth\left( \frac{2S+1}{2} g \mu_B H / kT \right) - \left( \frac{1}{2} \right) \coth\left( \frac{1}{2} g \mu_B H / kT \right) \right]$$

Pour  $H/kT$  petit, on retrouve la loi de Curie, avec :

$$M_M = \frac{\mathcal{N} g^2 \mu_B^2}{3kT} HS(S+1)$$

Au contraire pour  $H/kT$  grand, on obtient l'aimantation à saturation  $M_{Msat} = \mathcal{N} g \mu_B S$ .

Les trois équations précédentes sont données en uem-cgs. Pour passer au Système International, il faut multiplier le deuxième membre par  $\mu_0$ .

Pour un système anisotrope, il faut retourner à l'expression générale de  $(M_M)_i$  où les niveaux d'énergie peuvent par exemple être déterminés à partir de l'Hamiltonien effectif :\*

$$\mathcal{H} = \mu_B B [g] S + S [D] S$$

### **b. Considérations expérimentales :**

Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Super Conducting Quantum Interference Device).<sup>4</sup> Les échantillons, sous forme de poudre ou de cristaux broyés, ont été bloqués dans du parafilm pour éviter tout phénomène d'orientation dans le champ magnétique.

Les contributions diamagnétiques de la gélule et du parafilm sont calibrées et retranchées. La contribution diamagnétique de l'échantillon est estimée à partir de la formule suivante :<sup>1</sup>

$$\chi_D = \frac{1}{2} M_0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Le paramagnétisme indépendant de la température (TIP) de l'ordre de  $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  pour un ion Ni(II) a été négligé : il s'agit ici d'un paramètre supplémentaire, non mesurable facilement, qui n'a que très peu d'influence sur les résultats des mesures d'aimantation à basses températures (il est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les valeurs du diamagnétisme de l'échantillon, du parafilm et de la gélule).

Deux représentations sont généralement utilisées :<sup>5</sup>  $M = f(H)$  et  $M = f(H/T)$ .

---

\* On suppose que  $M$  est suffisamment petit devant  $H$  pour pouvoir écrire  $B = \mu_0 H$ , ce qui conduit en uem-cgs à l'expression de  $\mathcal{H}_{Zeeman} = \mu_B H [g] S$ .

### **c. Calcul de l'aimantation et simulation des données expérimentales :**

Pour un échantillon sous forme de poudre, où toutes les molécules sont orientées de manière aléatoire, le magnétomètre à SQUID donne accès à l'aimantation de l'échantillon parallèle au champ magnétique extérieur appliqué.

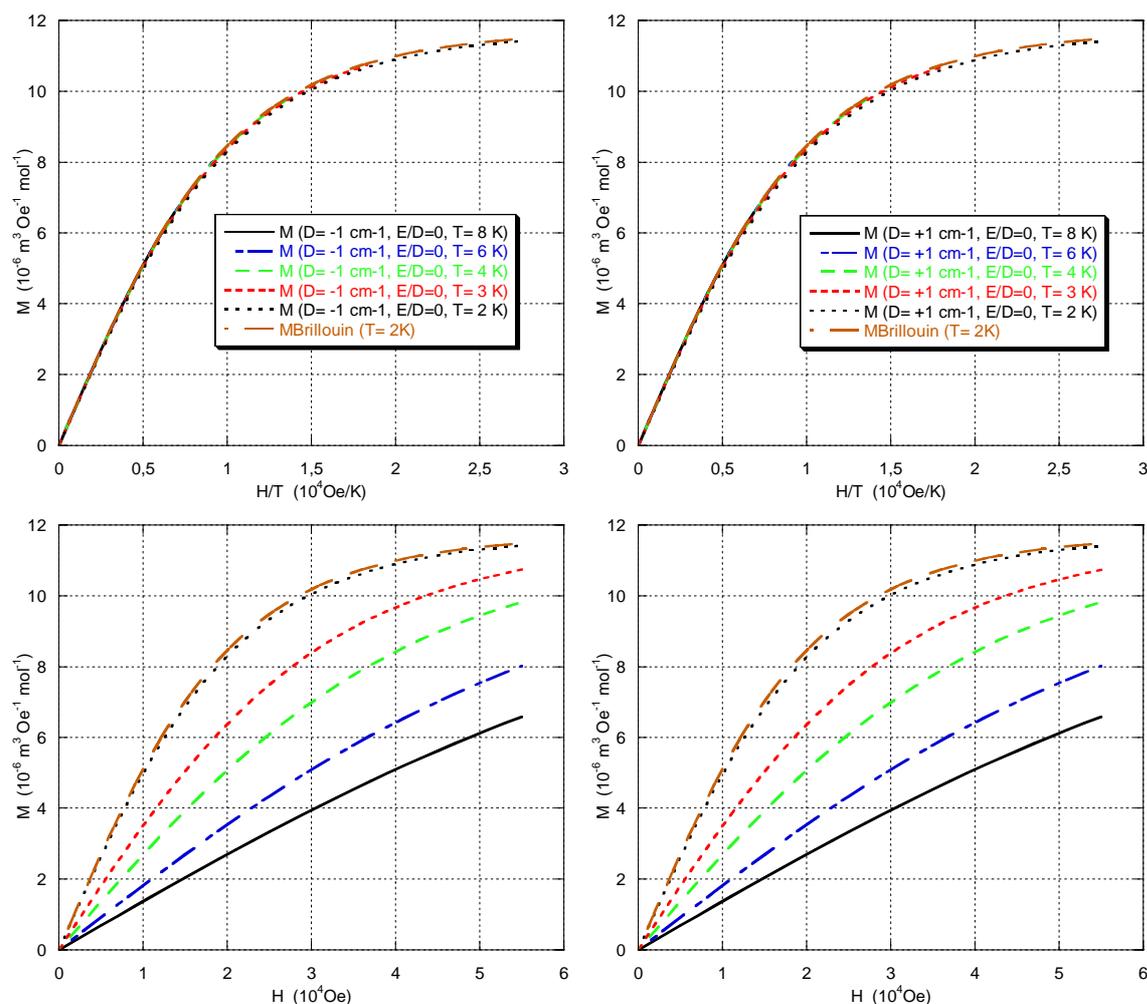
Pour ajuster les paramètres de la loi théorique définie plus haut afin de reproduire des données expérimentales, nous avons utilisé un programme informatique, écrit en langage Fortran et développé au laboratoire par Olivier Horner et Geneviève Blondin.<sup>2, 6</sup> Ce programme calcule les niveaux d'énergie par diagonalisation exacte de la matrice associée à l'Hamiltonien effectif pour 120 orientations de la molécule par rapport au champ magnétique. Puis le programme calcule la projection de l'aimantation le long de la direction du champ appliqué pour chaque orientation de la molécule par rapport au champ magnétique. L'aimantation moyenne pour la poudre s'obtient en faisant la somme de ces projections pour toutes les orientations considérées. Ce programme est couplé à un programme de minimisation, de manière à trouver le jeu de paramètres qui permet de reproduire les données expérimentales.

Pour finir, examinons quelques exemples pour déterminer le degré de fiabilité des paramètres déterminés par cette méthode.

### **d. Symétrie axiale, influence du signe de $D$ :**

Il est assez difficile d'être certain du signe de  $D$  par des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures même pour les cas où  $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ , du moins pour de faibles valeurs de  $|D|$ .

Ainsi pour  $|D| = 1 \text{ cm}^{-1}$ , il est presque impossible de différencier le cas  $D = -1 \text{ cm}^{-1}$  du cas  $D = +1 \text{ cm}^{-1}$ . Les courbes obtenues pour  $T = 2\text{K}$  se confondent dans les deux cas avec celle obtenue pour un système de spin  $S = 1$  totalement isotrope (loi de Brillouin) (Fig. VI.1).



**Figure VI.1 :** Simulations de courbes  $M = f(H/T)$  (en haut) et  $M = f(H)$  (en bas) pour un spin  $S = 1$  avec  $g_{\text{iso}} = 2,1$ ,  $E/|D| = 0$  et  $D = -1 \text{ cm}^{-1}$  (à gauche) ou  $D = +1 \text{ cm}^{-1}$  (à droite).

En revanche, quand  $|D|$  est plus grand, les courbes obtenues diffèrent nettement plus de celle obtenue pour une loi de Brillouin. Cela se traduit notamment par une non-superposition de plus en plus marquée des courbes  $M = f(H/T)$ . De plus, quand  $|D|$  augmente, les faisceaux de courbes obtenus pour  $D > 0$  et pour  $D < 0$  sont plus nettement différents (Fig. VI.2 et Fig. VI.3).

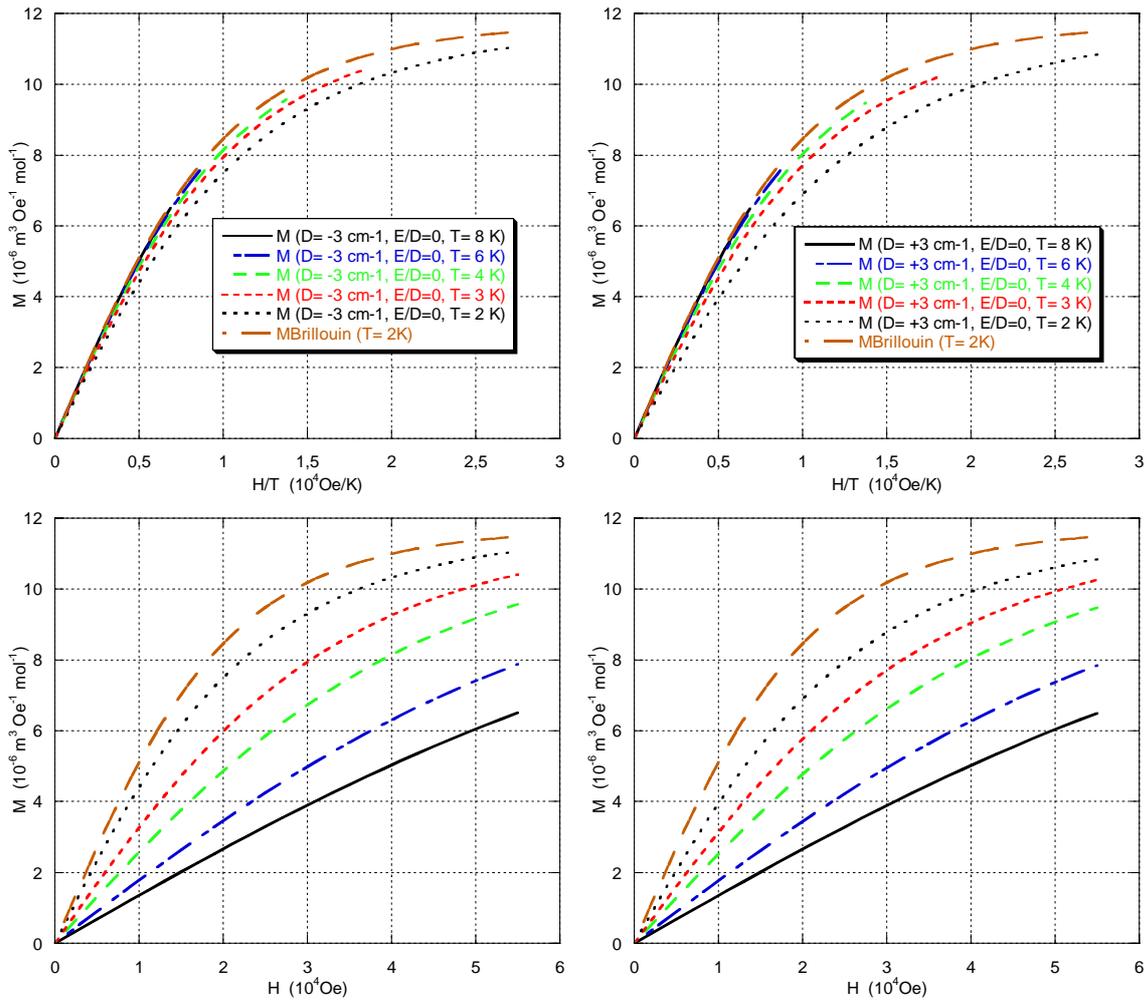


Figure VI.2 : Simulations de courbes  $M = f(H/T)$  (en haut) et  $M = f(H)$  (en bas) pour un spin  $S = 1$  avec  $g_{\text{iso}} = 2,1$ ,  $E/|D| = 0$  et  $D = -3 \text{ cm}^{-1}$  (à gauche) ou  $D = +3 \text{ cm}^{-1}$  (à droite).

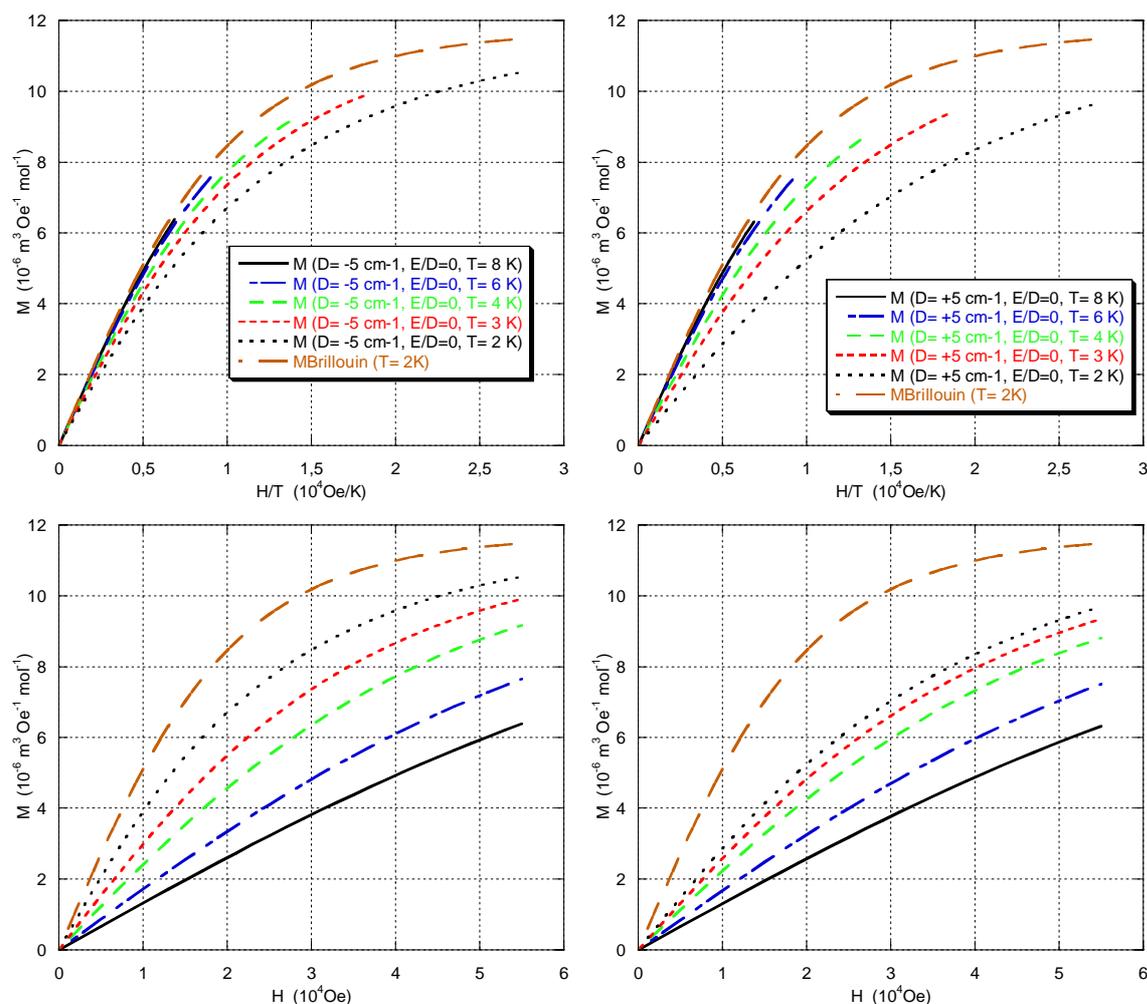


Figure VI.3 : Simulations de courbes  $M = f(H/T)$  (en haut) et  $M = f(H)$  (en bas) pour un spin  $S = 1$  avec  $g_{\text{iso}} = 2,1$ ,  $E/|D| = 0$  et  $D = -5 \text{ cm}^{-1}$  (à droite) ou  $D = +5 \text{ cm}^{-1}$  (à gauche).

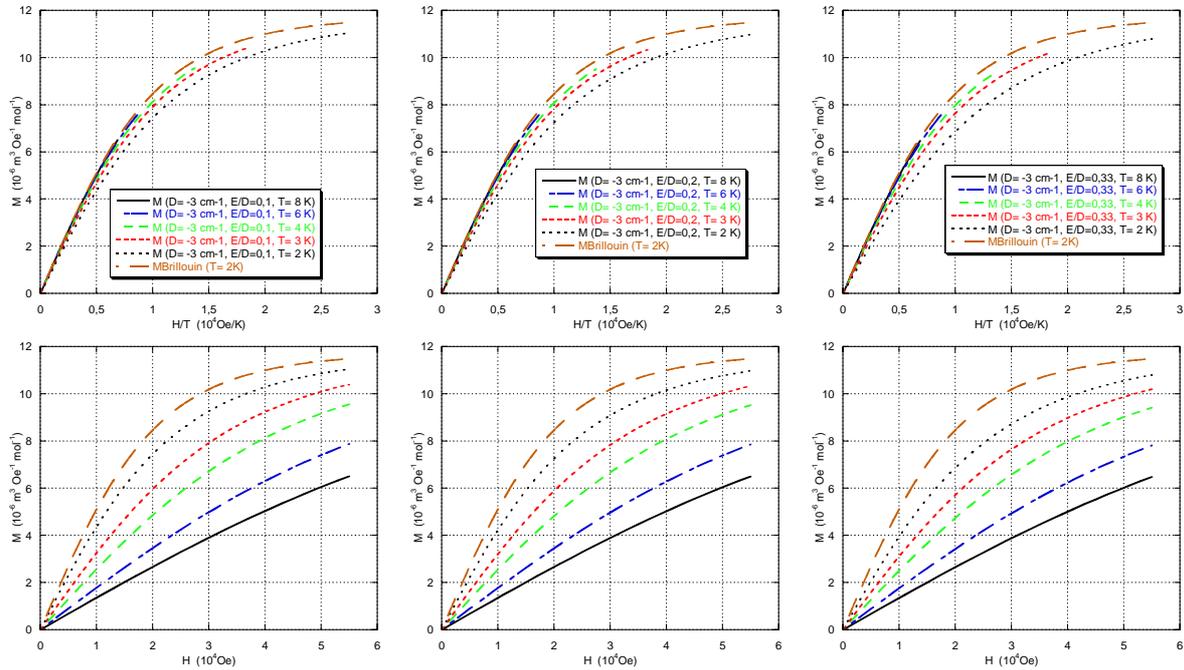
Ainsi, dans le cas d'un système axial ( $E/|D| = 0$ ), bien qu'il ne soit pas facile de faire la différence « à l'œil », un ajustement mathématique permettra de différencier sans ambiguïté le cas  $D > 0$  du cas  $D < 0$ , pourvu que  $|D|$  soit suffisamment grand (supérieur à  $2 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### **e. Rhombicité, influence du rapport $E/|D|$ :**

L'introduction du terme rhombique  $E$  n'a que peu d'influence sur les courbes d'aimantation, tant dans une représentation  $M = f(H/T)$  que dans une représentation  $M = f(H)$ . L'aspect le plus marquant lié à l'introduction du paramètre  $E$  est « l'ouverture » de plus en plus marquée des courbes  $M = f(H/T)$ .

De plus, quand le rapport  $E/|D|$  augmente, les différences entre les situations où  $D$  est positif et celles où  $D$  est négatif diminuent. Dans la situation extrême, quand  $E/|D| = 1/3$ , on rappelle en effet que le signe de  $D$  n'a plus de signification.

Nous reproduisons dans la figure suivante à titre d'exemple quelques simulations effectuées pour un spin  $S = 1$  avec  $g_{\text{iso}} = 2,1$ ,  $D = -3 \text{ cm}^{-1}$  et des rapports  $E/|D| = 0,1, 0,2$  et  $0,33$  (Fig. VI.4).



**Figure VI.4 :** Simulations de courbes  $M = f(H/T)$  (en haut) et  $M = f(H)$  (en bas) pour un spin  $S = 1$  avec  $g_{\text{iso}} = 2,1$ ,  $D = -3 \text{ cm}^{-1}$   $E/|D| = 0,1$  (à gauche),  $E/|D| = 0,2$  (au centre),  $E/|D| = 0,33$  (à droite).

De simples mesures d'aimantation sont donc assez peu sensibles aux valeurs du rapport  $E/|D|$ . De plus, pour des rapports  $E/|D|$  élevés, le signe de  $D$  déterminé à partir de ces mesures d'aimantation est également sujet à caution. Nous constaterons expérimentalement que pour des composés inconnus, plusieurs jeux de paramètres ( $D$ ,  $E/|D|$  et  $g$ ) peuvent être obtenus avec des facteurs d'accord d'égale qualité selon les valeurs choisies comme point de départ de l'ajustement mathématique.

Malgré ces limites, l'avantage notable des mesures d'aimantation pour l'étude de l'anisotropie magnétique réside dans les relatives facilité et rapidité des mesures. Nous vérifierons expérimentalement que ces mesures fournissent toujours un très bon ordre de grandeur de  $|D|$ . Néanmoins, l'outil de choix pour l'étude de l'anisotropie magnétique reste la RPE.

## **2. R.P.E. à Haut Champ et à Hautes Fréquences :**

Nous avons donc également réalisé des mesures en spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique à Haut Champ et à Hautes Fréquences (méthode désignée par la

suite par son sigle en anglais : HFEPR) en collaboration avec le Dr. A-L. Barra du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble. Nous présenterons ici les principaux avantages de la HFEPR par rapport à la RPE « classique ». Puis nous décrirons les aspects expérimentaux et le programme de simulation utilisé. Enfin nous montrerons sur des simulations les différents aspects marquants pour un spectre de triplet de spin.

### **a. Avantages de la RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :**<sup>7</sup>

Les systèmes de spin entier sont en général silencieux en RPE classique (bande X ou bande Q), pour peu qu'ils ne soient pas totalement isotropes. Il est donc nécessaire pour ces systèmes d'effectuer des mesures à plus haut champ et plus hautes fréquences. De tels systèmes sont maintenant couramment étudiés en HFEPR, qu'il s'agisse de V(III),<sup>8</sup> Ni(II),<sup>9</sup> Mn(III),<sup>10</sup> Cr(II),<sup>11</sup> et Fe(II) (HS tétraédrique).<sup>12</sup>

Outre le fait que l'on peut étudier ainsi des systèmes silencieux en RPE classique, la HFEPR présente également l'avantage considérable d'offrir une grande simplification des spectres dans la mesure où la levée de dégénérescence en champ nul peut dans ce cas être considérée comme une perturbation de l'effet Zeeman. Ainsi les différentes transitions sont mieux séparées, ce qui permet une attribution plus facile de celles-ci et donc la détermination plus « aisée » et plus précise de l'anisotropie du facteur  $g$ .

Il est également possible de déterminer « facilement » et précisément les différents paramètres liés à la levée de dégénérescence en champ nul,  $D$  et  $E$ , même quand ceux-ci sont grands. Cela a évidemment une importance capitale dans le domaine des molécules-aimants, mais également dans l'étude de métalloprotéines (par exemple, la détermination de la levée de dégénérescence en champ nul de l'ion Fe(III) de la ferri-hémoglobine ( $D \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ), l'une des premières études multifréquences en RPE à Haut Champ, remonte au début des années 1970<sup>13</sup>). Les études à différentes fréquences permettent de séparer plus facilement les contributions dépendantes du champ (facteurs  $g$ ) de celles indépendantes du champ ( $D$ ,  $E$ ).

Enfin nous verrons que l'utilisation de champs magnétiques élevés entraîne des effets de dépopulation importants lorsqu'on fait varier la température, ce qui permet une détermination rapide du signe de  $D$ .

Même si par la suite nous ne nous intéressons qu'à des systèmes mononucléaires de spin  $S = 1$ , il est important de signaler que la HFEPR est maintenant de plus en plus utilisée dans l'étude de systèmes polymétalliques, soit pour étudier leur anisotropie, soit déterminer le spin de l'état fondamental, ou même pour étudier l'effet tunnel magnétique dans le Fe<sub>8</sub>, présenté au chapitre IV.<sup>7, 14</sup>

### **b. Conditions expérimentales :**

Tous les spectres de HFEPR présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble en collaboration avec le Dr. A-L. Barra.

La source de micro-ondes utilisée est une diode Gunn (combinée éventuellement à un multiplicateur de fréquence). L'avantage de ce type de source par rapport aux sources laser accordables est la grande stabilité de la source et sa facilité d'utilisation. L'inconvénient est que l'utilisation de multiplicateurs conduit à des pertes de puissance importantes. Les deux diodes Gunn que nous avons utilisées fournissent respectivement une radiation de fréquence 95 GHz et 115 GHz, ce qui permet d'utiliser l'ensemble des fréquences suivantes : 95, 115, 190, 230, 285, 345, 380, 460, 475 et 575 GHz.

Avec les fréquences employées, le signal à  $g = 2$  est atteint pour des champs élevés (Tab. VI.1). De plus nous avons vu au paragraphe précédent l'intérêt d'utiliser des champs élevés. Ces champs peuvent être produits par des aimants supraconducteurs, relativement difficiles à construire vus la nécessaire homogénéité du champ et le balayage sur une large plage de champs magnétiques. (Pour des systèmes très faiblement anisotropes, tels des radicaux organiques ou des défauts cristallins, il est possible d'utiliser un aimant supraconducteur produisant un champ fixe, couplé à une bobine de balayage, mais ceci est irréalisable s'il faut balayer sur une large gamme de champ.) Nous avons utilisé une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ de 12 T. Des champs plus élevés peuvent éventuellement être utilisés mais ils sont alors produits par des aimants résistifs (jusqu'à 30 T) voire hybrides (jusqu'à 40 T), qui sont beaucoup moins accessibles et très coûteux en énergie électrique (la puissance requise est d'environ 10 MW).

Les vitesses de balayage utilisées sont de  $15 \text{ mT s}^{-1}$ .

$\nu$ (GHz)	$\lambda$ (mm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$H_r$ ( $g = 2$ ) (T)
9,5 (Bande X)	31,5	0,317	0,34
35 (Bande Q)	8,57	1,17	1,25
95 (Bande W)	3,16	3,17	3,4
115	2,61	3,84	4,1
190	1,58	6,34	6,8
230	1,30	7,67	8,2
285	1,05	9,51	10,2
345	0,869	11,5	12,3
380	0,789	12,7	13,6
460	0,652	15,4	16,5
475	0,631	15,8	17,0
575	0,521	19,2	20,5

Tableau VI.1 : Quelques fréquences incidentes utilisées en HFEPR et les longueurs d'onde, énergies et champs résonants pour  $g = 2$  associés.

Les guides d'onde utilisés sont des tubes cylindriques surdimensionnés en laiton. Le système utilisé fonctionne sans cavité résonante (qui serait très difficile à construire, vus les

longueurs d'onde incidentes) selon un montage appelé « single pass transmission ». Ce montage permet d'opérer sur une très grande gamme de fréquences mais limite évidemment la sensibilité (environ  $10^{12}$  spins / Gauss à température ambiante). Actuellement des montages dits « quasi-optiques » sont en développement.<sup>15</sup>

Le système de détection est un bolomètre InSb refroidi à l'hélium, sensible sur une très grande gamme de fréquence du GHz au THz.

Compte tenu de la sensibilité relativement faible du montage utilisé, les quantités de produit nécessaires sont relativement importantes. Les échantillons ont été utilisés sous forme de pastilles d'environ 5 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur, ceci pour éviter tout risque d'orientation dans le champ magnétique.

### **c. Programme de simulation :**

Le programme de simulation que nous avons utilisé a été développé par le Dr. H. Weihe de l'université de Copenhague qui nous l'a gracieusement fourni.<sup>16\*</sup>

Une simulation à l'aide de ce programme s'effectue en trois étapes.

Tout d'abord il faut définir le modèle utilisé. On peut ainsi utiliser un Hamiltonien de spin ou des matrices de champ de ligand. Nous avons utilisé l'Hamiltonien de spin défini au chapitre précédent pour lequel dans notre cas nous ne faisons intervenir que les facteurs  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ , ainsi que les termes du second ordre  $D$  et  $E$  (dans le cas d'un triplet de spin, les termes d'ordre supérieur n'interviennent pas). Cette étape est évidemment nécessaire quel que soit le programme de simulation utilisé.

Le calcul des champs résonants et des probabilités de transition correspondantes est ensuite réalisé pour toutes les orientations (environ 1200 orientations différentes) de la molécule par rapport au champ magnétique. Les énergies nécessaires au calcul des champs résonants et les fonctions propres nécessaires à la détermination des probabilités de transition sont déterminées par diagonalisation exacte de la matrice énergie, sans faire appel à la théorie des perturbations et aucune règle de sélection n'est utilisée. C'est l'étape « coûteuse » en temps de calcul.

Enfin, la dernière étape consiste en le calcul du spectre proprement dit, compte tenu de la forme de bande et de la largeur de raie choisies.

Les calculs ont été menés sur un ordinateur standard (PC équipé d'un processeur Pentium P4 à 1,7 GHz avec 1024 kO de RAM). Les temps de calculs dans le cas d'un triplet de spin sont de quelques dizaines de secondes à une minute.

---

\* Nous avons également ponctuellement utilisé le programme XSOPHE développé par la société Bruker et le Département de Mathématiques de l'université de Queensland, Australie.

**d. Le cas d'un triplet de spin :**

Nous présentons ici à titre d'exemple le diagramme d'énergie et le spectre RPE simulé à 15 K pour une fréquence incidente de 230 GHz pour un triplet de spin avec  $D = 3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,2$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,1$  (Fig. VI.5).

La transition observée à  $H = 3,44 \text{ T}$  (la plus intense en général) est appelée « raie à champ moitié » parce qu'elle a lieu à un champ environ deux fois plus faible que le champ résonant du même système, mais isotrope (ou d'un système de spin  $S = 1/2$  de même facteur  $g$ ). Cette transition est strictement interdite dans les trois directions canoniques, mais de probabilité non nulle dans toutes les autres directions de l'espace ; donc sur un spectre de poudre, elle peut posséder une intensité élevée.

Dans le cas présenté ici d'un système où  $[\mathbf{g}]$  est isotrope, les autres transitions sont réparties de manière symétrique par rapport au champ résonant d'un système de spin  $S = 1/2$  de même facteur  $g$ . La comparaison entre le spectre et le diagramme énergétique permet d'attribuer facilement chaque transition.\* (Les matrices correspondant à l'Hamiltonien de spin défini au chapitre précédent :

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + D [S_z^2 - S(S+1)/3] + E [S_x^2 - S_y^2]$$

sont rappelées en annexe 3.)

---

\* Vue la convention choisie de prendre  $E > 0$ , il convient d'échanger les attributions des raies x et y si  $D < 0$ .

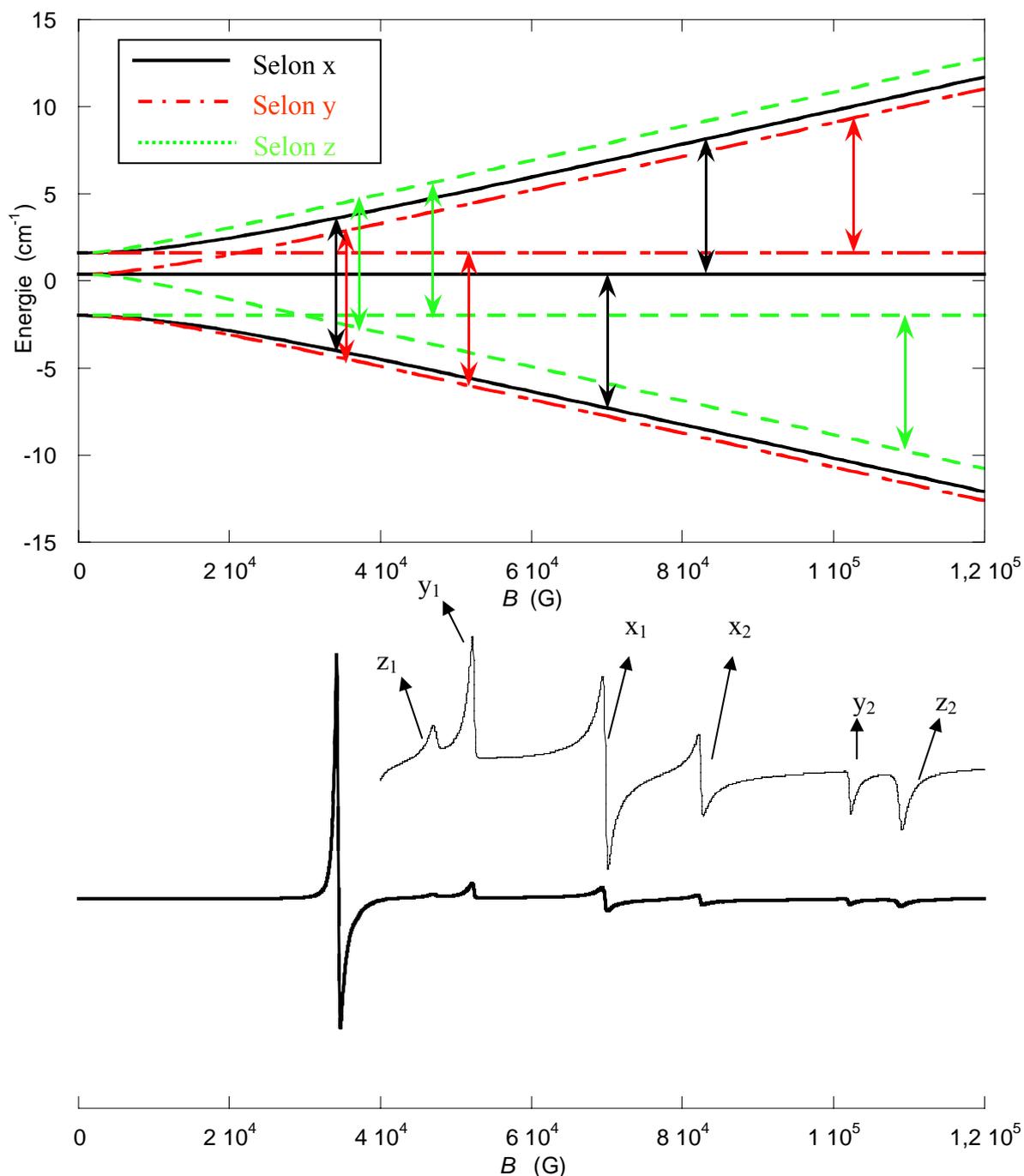


Figure VI.5 : Schéma des niveaux d'énergie d'un système de spin  $S = 1$ ,  $D = 3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,2$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,1$ . Position des transitions pour une radiation incidente de fréquence 230 GHz. Spectre RPE simulé correspondant ( $T = 15\text{K}$ ) (et agrandissement de la partie 4 T-12 T).

Les deux transitions selon  $z$  (transitions parallèles) sont les transitions extrêmes (mise à part la raie à champ moitié), centrées autour de la position  $g_z$  et sont séparées de  $2|D|/g_z\mu_B$ . Les transitions selon  $x$  et selon  $y$  sont centrées respectivement autour des positions  $g_x$  et  $g_y$ .

Les transitions  $x_1$  et  $y_1$  sont séparées en première approximation de  $2E/g\mu_B$ . Nous étudierons plus loin l'évolution du spectre en fonction du rapport  $E/|D|$ .

Nous retrouverons les mêmes aspects sur tous les spectres expérimentaux, néanmoins nous observerons parfois d'autres signaux :

- le système peut en effet parfois absorber deux quanta incidents, ce qui conduit à une transition dite « double-quanta », centrée autour du champ résonant d'un système de spin  $S = 1/2$  de facteur  $g_{\text{iso}} = 1/3 (g_x + g_y + g_z)$  et de forme et d'intensité extrêmement variables.<sup>17, 18, 19</sup>

- on observe également parfois des artefacts liés à la présence d'harmoniques supérieures de la radiation incidente.

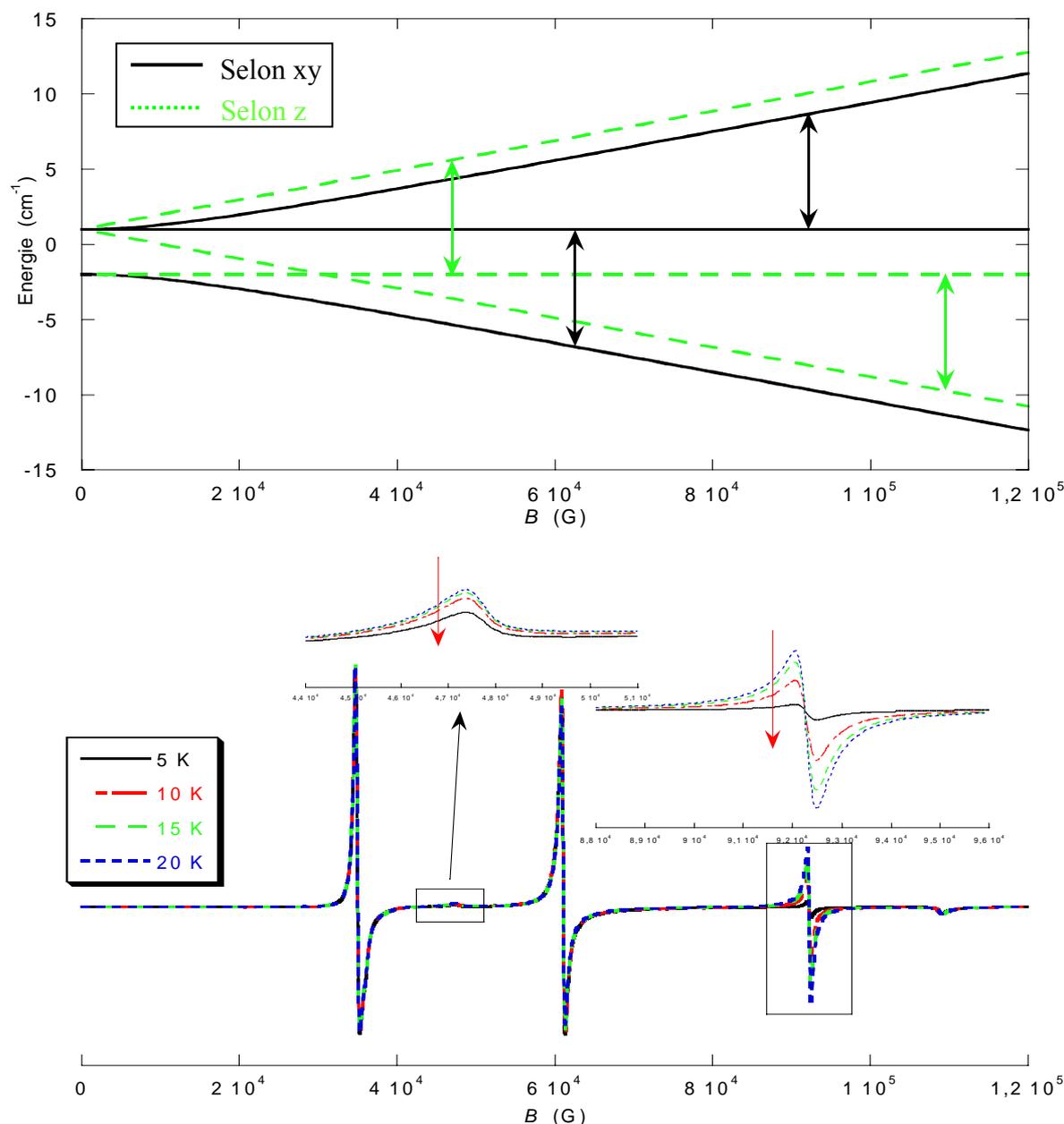
- dans certains cas, il peut être difficile de reproduire la forme et l'intensité des raies expérimentales. Ceci peut être dû à une mauvaise réponse du bolomètre ou le plus souvent, à un mauvais broyage de la poudre microcristalline ou des cristaux : on a alors affaire à une orientation préférentielle des microcristaux les uns par rapport aux autres ce qui conduit à une mauvaise distribution d'orientations, et donc à des intensités différentes de celles calculées pour une « vraie » poudre.

Enfin pour certains complexes de métaux de transition de spin nucléaire non nul (par exemple pour des complexes de Mn) il est parfois possible d'observer et de résoudre le couplage hyperfin (entre le spin électronique et le spin nucléaire de l'atome porteur du spin électronique). Dans le cas du Ni, l'abondance naturelle de l'isotope de spin nucléaire non nul ( $^{61}\text{Ni}$ ,  $I = 3/2$ ) est seulement de 1,13% et le couplage hyperfin n'a à notre connaissance jamais été détecté.

#### **e. Détermination du signe de $D$ :**

Les effets de dépopulation en fonction de la température sont très importants dès lors que l'on utilise des champs magnétiques importants. Nous pouvons examiner cela sur l'exemple d'un système de spin  $S = 1$  où  $E = 0$  avec  $g = 2,1$  et  $D = \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. VI.5 et Fig. VI.6).

Dans le cas  $D > 0$ , la transition parallèle au champ extérieur (ou selon l'axe  $z$ ) située à bas champ et la transition perpendiculaire au champ extérieur (ou selon le plan  $xy$ ) située au champ le plus élevé voient leur intensité décroître de manière spectaculaire lorsque la température diminue à cause de la dépopulation du niveau de départ (Fig. VI.6).



**Figure VI.6 :** Schéma des niveaux d'énergie d'un système de spin  $S = 1$ ,  $D = +3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,1$ . Position des transitions pour une radiation incidente de fréquence 230 GHz. Spectres RPE simulés correspondant ( $T = 5 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$ ,  $15 \text{ K}$ ,  $20 \text{ K}$ ) (et agrandissements des zones z1 et xy2). Les flèches rouges indiquent l'évolution de l'intensité des raies lorsque la température diminue.

De manière symétrique, dans le cas  $D < 0$ , ce sont cette fois les transitions parallèle au champ extérieur située à haut champ et perpendiculaire au champ extérieur située au champ le plus bas qui diminuent d'intensité lorsque la température diminue (Fig. VI.7).

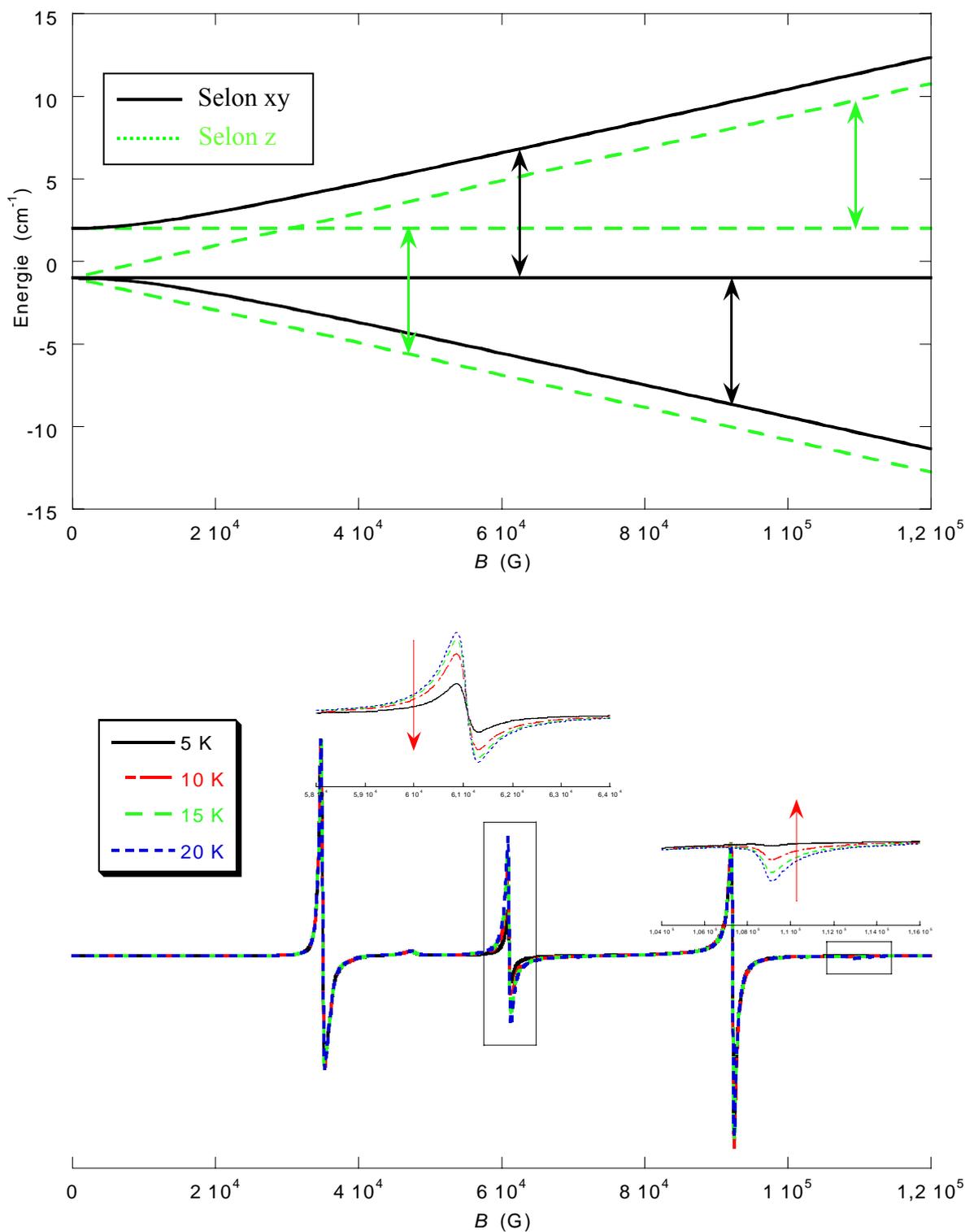
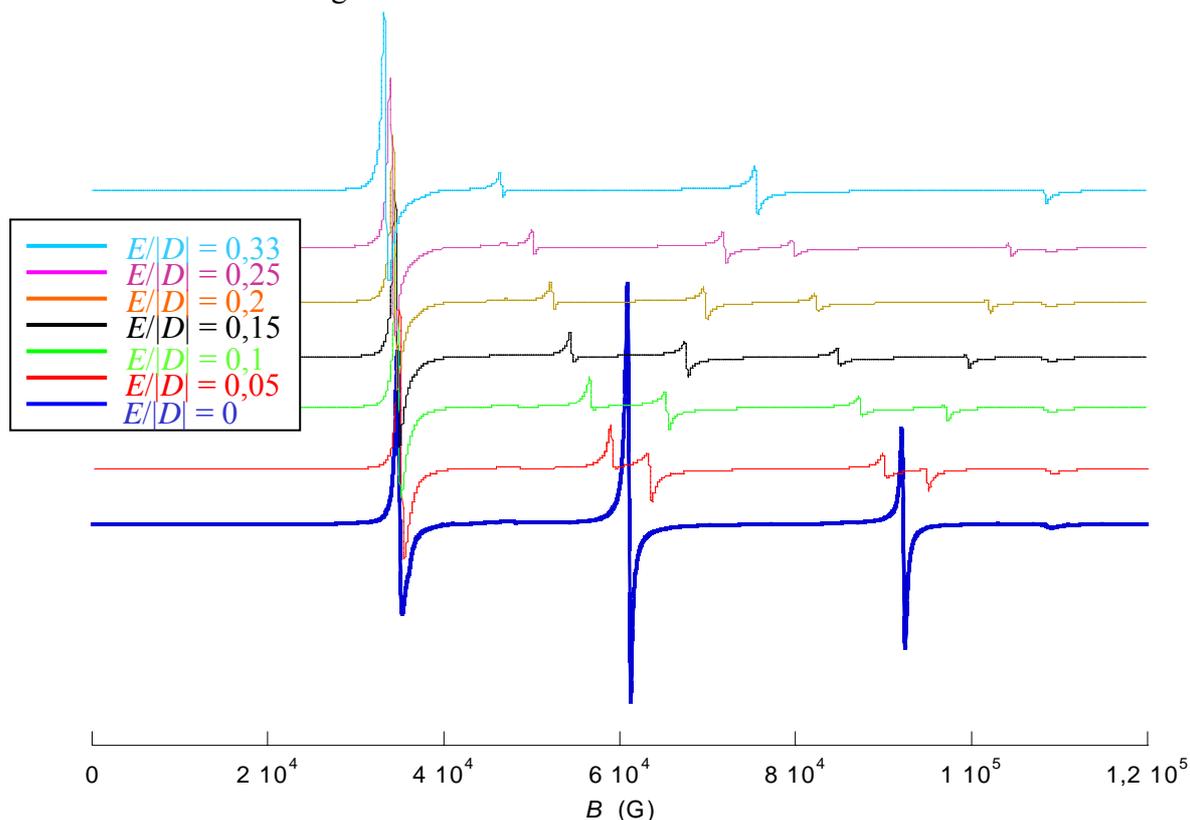


Figure VI.7 : Schéma des niveaux d'énergie d'un système de spin  $S = 1$ ,  $D = -3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,1$ . Position des transitions pour une radiation incidente de fréquence 230 GHz. Spectres RPE simulés correspondant ( $T = 5 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$ ,  $15 \text{ K}$ ,  $20 \text{ K}$ ) (et agrandissements des zones xy1 et z2). Les flèches rouges indiquent l'évolution de l'intensité des raies lorsque la température diminue.

L'examen de l'évolution en température de l'intensité des transitions fournit donc de manière rapide le signe de  $D$ . Dans le cas un peu plus complexe d'un système où  $E/|D| \neq 0$ , il est plus simple de raisonner uniquement sur l'évolution des transitions parallèles.

#### **f. Evolution du spectre en fonction du rapport $E/|D|$ :**

Enfin la HFEPR fournit une détermination précise (par rapport aux mesures d'aimantation) du rapport  $E/|D|$ . Les transitions parallèles ne sont évidemment pas modifiées par l'introduction de la rhombicité, mais les deux transitions perpendiculaires observées dans le cas d'un système axial éclatent en deux paires de transitions, selon la direction  $x$  et selon la direction  $y$  (Fig. VI.5 et Fig. VI.8). Pour un système totalement rhombique ( $E/|D| = 0,33$ ), on obtient un spectre qui doit présenter à la fois les caractéristiques d'un système avec  $D > 0$  et celles d'un système où  $D < 0$ . Le spectre obtenu (en l'absence d'anisotropie de  $g$ ) est donc un spectre à trois transitions (en plus de la raie à champ moitié), et symétrique par rapport à la transition centrale située à  $g$ .



**Figure VI.8 :** Effet du rapport  $E/|D|$  sur le spectre RPE d'un système de spin  $S = 1$  avec  $D = +3 \text{ cm}^{-1}$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,1$  (230 GHz,  $T = 20 \text{ K}$ ).

Des diagrammes donnant la position des transitions en fonction du rapport  $B/(h\nu)$  pour une valeur de  $D$  donnée, dits diagrammes indépendants de la fréquence, sont disponibles, notamment dans l'ouvrage de F. Mabbs et D. Collison et nous ont été très utiles lors de la simulation des spectres expérimentaux (Annexe 5).<sup>17</sup>

Nous avons utilisé systématiquement des mesures d'aimantation et la spectrométrie de RPE pour étudier tout d'abord des complexes où la distorsion est relativement « simple », puis des composés plus compliqués. Nous avons également cherché à reproduire les résultats obtenus en utilisant le programme basé sur le modèle du recouvrement angulaire présenté au chapitre précédent. Notre objectif est d'une part de vérifier la cohérence des résultats obtenus par ces différentes méthodes, d'autre part de « sélectionner » les complexes potentiellement les plus intéressants ( $D < 0$  et  $|D|$  élevé).

## **II. Résultats expérimentaux pour des distorsions « simples » :**

### **1. Compression tétragonale :**

Un complexe « simple » permettant de reproduire, du moins de manière approchée, un environnement de symétrie  $D_{4h}$  comprimé le long de l'axe  $C_4$ , est le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  où TMC est le ligand N,N',N'',N'''-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (Sch. VI.1).

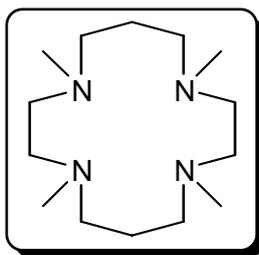


Schéma VI.1 : N,N',N'',N'''-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (TMC).

#### **a. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ :**

Le ligand est obtenu par méthylation des quatre amines secondaires du cyclam dans un mélange formaldéhyde / acide formique (réaction de Clark-Eschweiler<sup>20</sup>) avec un rendement de 47%.<sup>21</sup> Le cyclam est quant à lui obtenu par synthèse template.<sup>22</sup>

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  est obtenu en deux étapes.

On synthétise tout d'abord le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})][\text{ClO}_4]_2$  en faisant réagir le ligand TMC avec un excès de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_2$  dans un mélange éthanol / eau.<sup>\*21</sup> Puis, dans l'eau, on ajoute un léger excès (2,05 équivalents) de NaNCS sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})][\text{ClO}_4]_2$ . Un précipité bleu de  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  se forme immédiatement et est recristallisé dans le méthanol ( $r = 88\%$ ). L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  (Tab. VI.2).

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en faible quantité, éviter de les manipuler à l'état solide et ne jamais les chauffer.

	C	H	N	S	Ni
% expérimental	43,81	7,55	19,22	14,11	12,59
% calculé	44,56	7,48	19,49	14,87	13,61

Tableau VI.2 : Analyse élémentaire pour le composé [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>].**b. Structure cristallographique :**

De très beaux cristaux bleus sont obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans le méthanol. Malheureusement, les cristaux sont maclés et les groupements méthyles portés par les amines sont relativement désordonnés. Les différents essais pour essayer d'améliorer la cristallisation (variation de la concentration, de la vitesse d'évaporation ou présence de co-solvant (eau)) n'ont pas abouti à une amélioration notable. Néanmoins, il a été possible d'obtenir une structure convenable pour ce complexe (Tab. VI.3 et Fig. VI.9). De plus, il est vraisemblable que, malgré le désordre cristallographique et la présence d'une macle, la détermination des distances métal-ligand et des angles ligand-métal-ligand est fiable, ce qui nous permettra par exemple d'utiliser sans difficultés le modèle du recouvrement angulaire.

Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	431,31
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnn2
a (pm)	846,87(14)
b (pm)	982,94(16)
c (pm)	1245,6(25)
V (nm <sup>3</sup> )	1,0368(3)
Z	2
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,381
Facteur R conventionnel	8,87%

Tableau VI.3 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>].

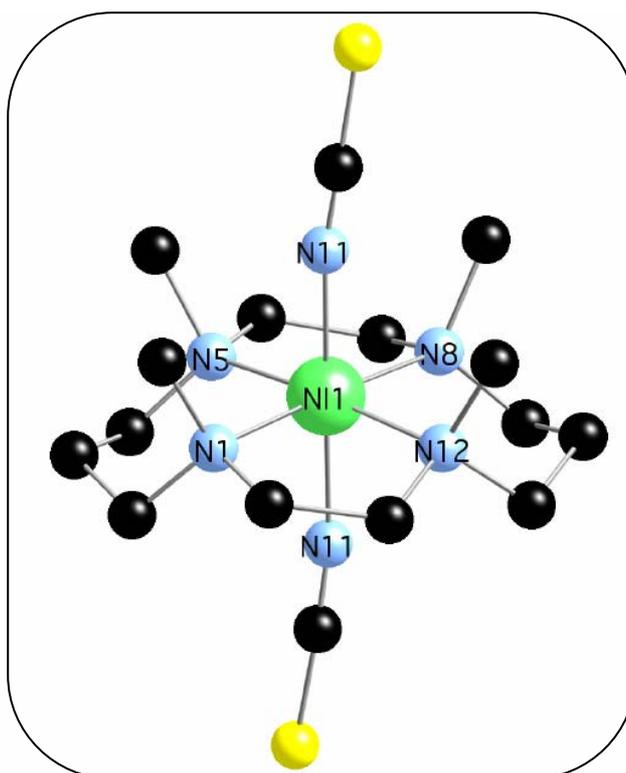


Figure VI.9 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ .

Cette disposition particulière des substituants méthyles du macrocycle, tous situés du même côté du plan du cycle est peu fréquente. Elle correspond à la conformation *Trans-I* définie par B. Bosnich *et coll.* qui n'est en général pas la plus stable (celle-ci étant la conformation *Trans-III*) (Fig. VI.10).<sup>23, 24, 25</sup>

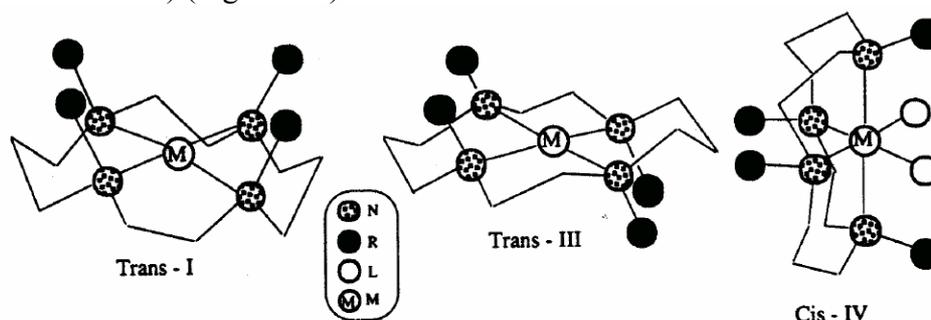


Figure VI.10 : Illustration des trois principales conformations du cyclam.<sup>24</sup>

Il est également remarquable que non seulement les quatre atomes d'azote du cycle TMC sont dans le même plan (la déviation par rapport à la planéité est de moins de  $1^\circ$ ) mais que de plus, l'ion Ni appartient à ce plan défini par le ligand macrocyclique (l'angle dièdre maximum NNNNi est de  $3,7^\circ$ ). De plus les distances Ni-N<sub>TMC</sub> sont relativement courtes (en moyenne 208 pm) (Tab. VI.4), à peine plus longues que les distances Ni-N<sub>cyclam</sub> dans le composé  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  que nous présenterons plus loin (Tab. VI.8). Les distances Ni-N<sub>TMC</sub> sont légèrement plus courtes que dans le composé  $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3][\text{ClO}_4]$ ,<sup>25</sup> ce qui est une autre façon de traduire que le Ni(II) sort moins du plan du macrocycle. Les distances

Ni-NCS étant plus longues que la distance Ni-N<sub>3</sub> dans le complexe [Ni(TMC)N<sub>3</sub>][ClO<sub>4</sub>] (195,1 pm), il est donc ici possible de coordiner deux ligands apicaux, ce qui ne l'était pas dans le cas du complexe avec l'azido.

Nous pouvons également comparer l'environnement du Ni(II) dans ce complexe mononucléaire (conformation et longueurs de liaison (Tab. VI.4) à celui qu'il possède dans un composé bidimensionnel formé de [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> et de [Ni(TMC)]<sup>2+</sup> préalablement obtenu au laboratoire.<sup>26</sup> Dans ce composé bidimensionnel, la conformation adoptée par le ligand TMC autour du Ni(II) est de type *Trans-III* et les positions apicales sont occupées par les atomes d'azote des ligands cyanure pontants. De plus, les longueurs de liaisons Ni-N(cycle) sont sensiblement plus longues dans le composé bidimensionnel (deux sont égales à 218,5 pm, les deux autres valent 230,6 pm) que dans le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]. Néanmoins, dans les deux cas, ce sont les distances Ni-N<sub>apical</sub> qui sont les plus courtes (208,9 pm dans le cas de cyanure apical), et ces distances sont encore une fois plus courtes dans le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>] que dans le composé bidimensionnel. Le remplacement des cyanures par des thiocyanates modifie donc sensiblement l'environnement du Nickel sans cependant changer la conclusion générale que l'on peut approximer la symétrie du Ni(II) par une compression tétragonale.

Nom	R (pm)	r (pm)	θ (°)	φ (°)
N1	209,6	197,4	109,7	187,4
N5	207,0	115,4	146,1	69,87
N8	209,6	195,8	69,07	10,03
N12	208,4	104,4	30,06	244,6
NCS	203,7	183,5	115,7	288,9
NCS	203,7	182,2	63,43	108,8

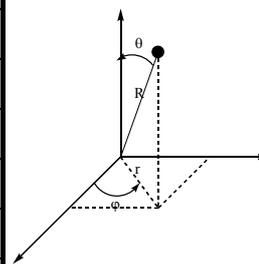


Tableau VI.4 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]. (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

### c. Mesures d'aimantation :

Nous avons mesuré l'aimantation du complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>] à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) sous un champ magnétique de 0 à 55000 Oe sur un échantillon formé de micro-cristaux broyés et bloqués dans du parafilm. Les résultats expérimentaux et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.11).

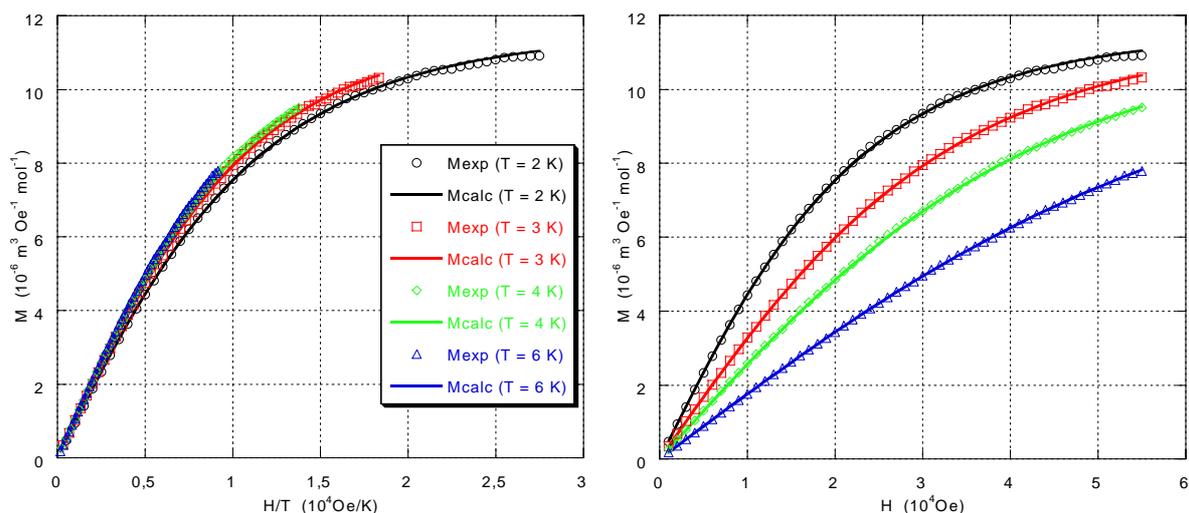


Figure VI.11 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement d'une loi théorique telle que présentée plus haut conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = -2,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,00$$

$$g_{\text{iso}} = 2,09$$

avec un très bon facteur d'accord  $R = 2,14 \times 10^{-5}$ .

Néanmoins, comme nous l'avons vu plus haut, il est parfois délicat par de « simples » mesures d'aimantation d'être certain du signe de  $D$  et d'obtenir une valeur correcte du rapport  $E/|D|$ . De plus, des mesures sur poudre telles que nous les effectuons ne permettent pas d'avoir accès à l'anisotropie du facteur  $g$ . Pour résoudre ces difficultés, nous avons réalisé des mesures de RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences.

#### **d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :**

Les spectres RPE ont été réalisés en utilisant des fréquences incidentes de 190 GHz, 230 GHz, 285 GHz, 345 GHz et 460 GHz à 5 et 15 K. Bien que l'anisotropie du composé ne soit pas très importante (nous rencontrerons dans la suite de ce chapitre des complexes nettement plus anisotropes), nous avons utilisé un grand nombre de fréquences incidentes. Cela a été rendu nécessaire par la mauvaise résolution des spectres pour les champs supérieurs au champ correspondant à  $g = 2$  et nous allons voir quelles conséquences cela a pour la simulation des spectres.

En plus des signaux attendus pour un triplet de spin, les spectres présentent tous un signal correspondant à  $g = 2$  dont l'intensité varie très fortement en fonction de la température (ce signal est identifié par un astérisque sur les spectres expérimentaux). Ce signal peut être

attribué à la présence d'une impureté isotrope, bien que le produit soit « chimiquement » parfaitement pur. L'autre hypothèse concernant cette raie est qu'il s'agisse d'une raie « double quanta » dont on sait qu'elle est généralement fine et centrée autour de la position correspondant à  $g = 2$ .<sup>17, 18</sup> L'intensité d'une transition double quanta varie en théorie comme  $P^{3/2}$ ,  $P$  étant la puissance de l'onde incidente,<sup>19</sup> ce qui n'est pas le cas ici. Mais cela n'exclue pas pour autant l'hypothèse d'une transition double quanta ! : R. Hagen a reporté en effet la présence d'une raie très intense sur le spectre à 130 GHz du système  $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{NO}_3]_2$  dopé à 4% en Ni(II) et qu'il attribue à une transition double quanta bien que son intensité ne varie pas comme  $P^{3/2}$ .<sup>19</sup> Enfin, la dernière hypothèse est que cette raie soit « normale » et corresponde à une transition perpendiculaire. Mais les différents essais que nous avons réalisés pour tenter de reproduire ce signal dans les spectres simulés n'ont pas abouti à des simulations correctes à toutes les fréquences. De plus, les jeux de paramètres qu'il faut alors utiliser sont peu raisonnables, avec notamment une très grande anisotropie du facteur  $g$ , ce qui induit une très forte déformation de la raie à champ moitié dans les spectres simulés. De nouvelles mesures sont prévues pour trancher cette question, nous avons choisi pour l'instant de ne pas prendre cette raie en considération dans les simulations.

Bien que cette raie perturbe l'évolution en température des raies proches, l'examen de l'évolution de l'intensité relative des raies en fonction de la température prouve que  $D$  est négatif. Par exemple sur les spectres à 230 GHz, alors que les intensités de la transition parallèle  $z1$  et de la transition perpendiculaire identifiable  $x2$  ou  $y2$  ne sont pas modifiées, celles de la première transition perpendiculaire  $x1$  ou  $y1$  et de la deuxième transition parallèle  $z2$  diminuent quand la température diminue (Fig. VI.12).

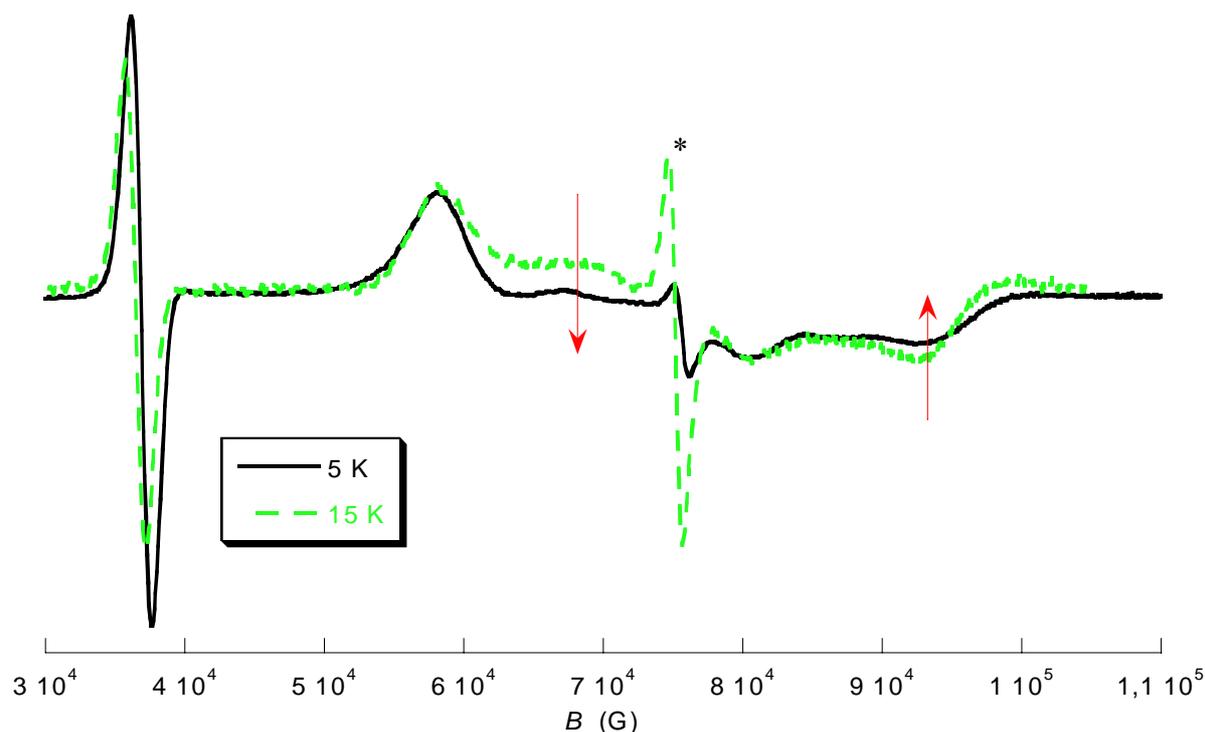


Figure VI.12 : Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  à 230 GHz et à  $T = 5 \text{ K}$  et 15K. Le signal marqué d'un astérisque à  $B = 7,5 \text{ T}$  est attribué à la transition double quanta ou à une impureté isotrope. Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

A cause de la difficulté qu'il y a ici à identifier l'ensemble des transitions à haut champ avec précision, nous étudions l'évolution de la position des deux raies clairement identifiables à bas champ, à savoir la raie parallèle  $z_1$  et la raie perpendiculaire  $x_1$ , en fonction de la fréquence incidente (Fig. VI.13).

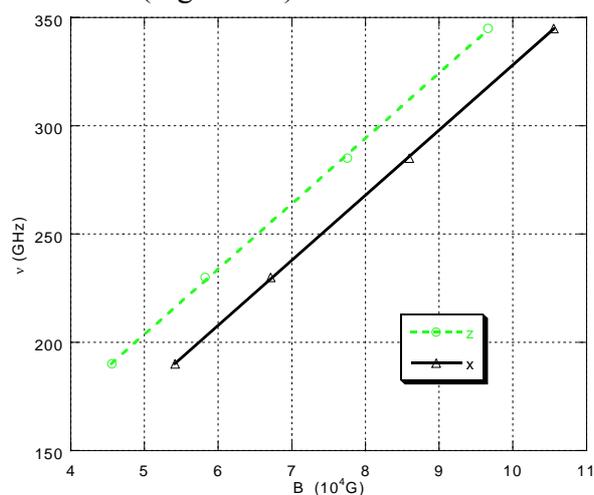


Figure VI.13 : Evolution de la position des raies  $z_1$  et  $x_1$  en fonction de la fréquence incidente (à 5 K) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ . Points expérimentaux et régression linéaire.

Le coefficient de corrélation des régressions linéaires étant de 0,999, on vérifie ainsi que l'on est bien dans la gamme de fréquence pour lesquelles l'énergie incidente est bien supérieure à la levée de dégénérescence en champ nul. On déduit de la pente de ces droites le facteur  $g$  ( $g = (10^9 \text{ h}/\mu_B) \times p$ ,  $p$  étant la pente en GHz/T) :

$$g_x = 2,148$$

$$g_z = 2,153$$

L'ordonnée à l'origine de la droite  $\nu = f(B(z))$  fournit une première estimation de  $D$  ( $|D| = 10^7 y_0(z)/c$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $y_0$  étant l'ordonnée à l'origine en GHz et  $c$  la célérité de la lumière en  $\text{m s}^{-1}$ ). Compte tenu du signe préalablement déterminé, on obtient :

$$D = -1,77 \text{ cm}^{-1}$$

Enfin l'ordonnée à l'origine de la droite  $\nu = f(B(x))$  fournit une estimation de  $E$ , assez grossière car elle dépend aussi de la valeur de  $D$  déterminée ( $E = [2 \times (10^7 y_0(x)/c) - |D|]/3$ ). Compte tenu de la valeur de  $D$  on obtient donc :

$$E/|D| = 0,01$$

L'utilisation du jeu de paramètres suivant permet de reproduire les spectres à toutes les fréquences (Fig. VI.14) :

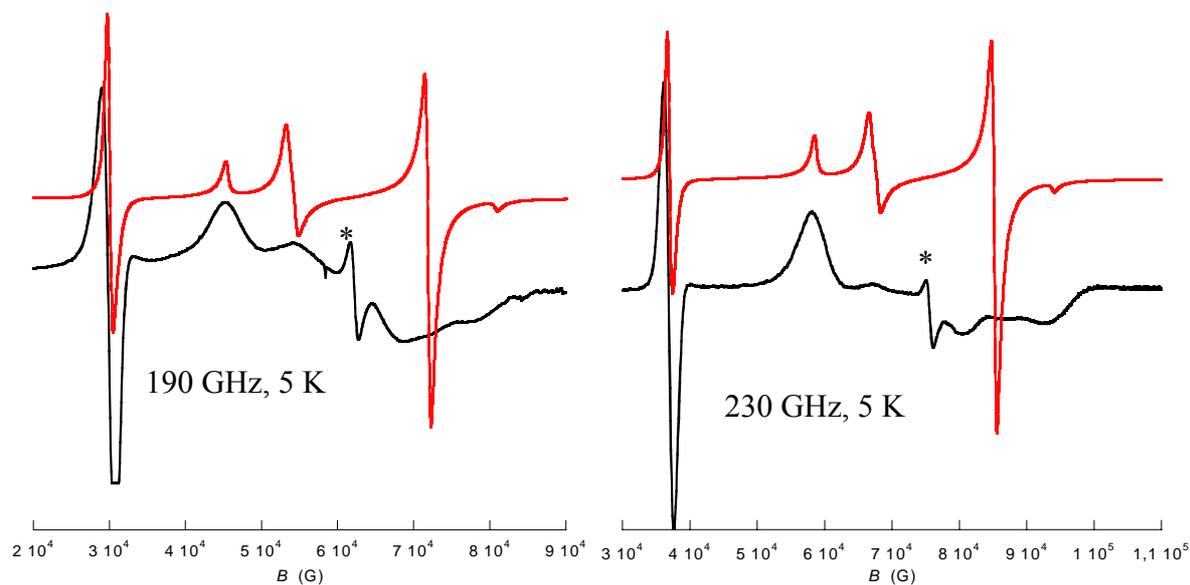
$$g_x = 2,15$$

$$g_y = 2,13$$

$$g_z = 2,15$$

$$D = -1,77 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,011$$



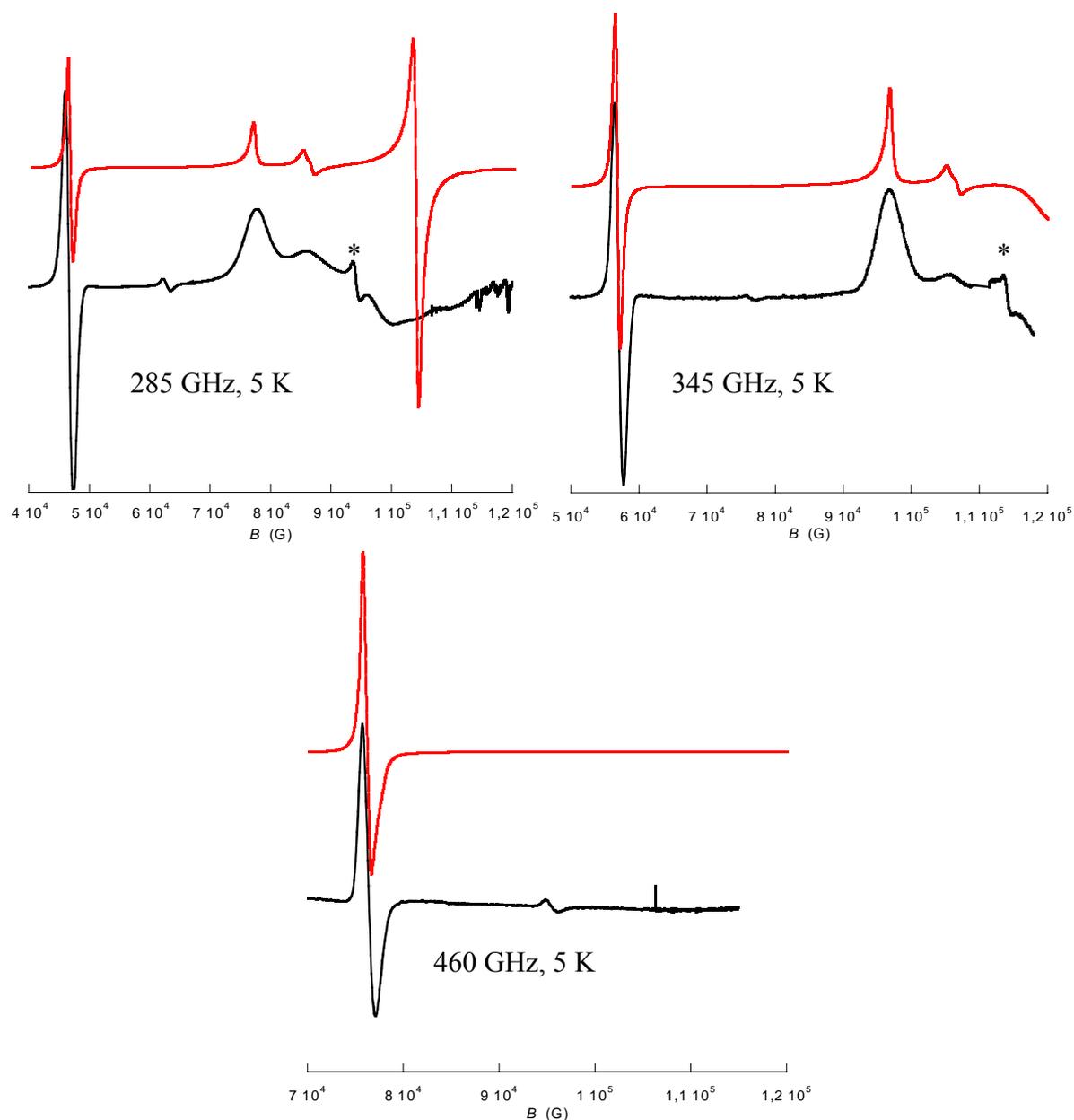


Figure VI.14 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz, 230 GHz, 285 GHz, 345 GHz et 460 GHz. Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,15$ ,  $g_y = 2,13$ ,  $g_z = 2,15$ ,  $D = -1,77 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,011$ .

La difficulté à reproduire la forme et l'intensité relative des raies perpendiculaires (essentiellement à haut champ) provient vraisemblablement d'un mauvais broyage de la poudre ce qui conduit à une distribution inhomogène des orientations. Une autre possibilité est que la non-colinéarité des tenseurs  $[\mathbf{g}]$  et  $[\mathbf{D}]$  soit importante et conduise ainsi à un élargissement des raies perpendiculaires.<sup>27</sup> Des études seront refaites sur ce composé pour essayer d'affiner les données.

**e. Utilisation du programme de calcul « AOM » :**

Nous avons enfin cherché à vérifier la validité de nos mesures et de notre démarche en calculant les paramètres de l'Hamiltonien de spin à partir de la structure et des paramètres de champ de ligand. Ici nous ne disposons pas de ces paramètres exacts pour le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]. Nous avons donc extrapolé ces paramètres à partir des données de la littérature obtenues pour des complexes proches. Pour les amines tertiaires, où  $e_\pi = 0$ , cette extrapolation est aisée vu le grand nombre de données disponibles.<sup>35, 30b, 32b</sup> Nous avons choisi une valeur moyenne, qui tient compte de la distance métal-ligand :

$$e_\sigma (N_{\text{amine}}) = 3900 \text{ cm}^{-1}$$

Le problème est plus complexe en ce qui concerne le ligand thiocyanate pour lequel les paramètres  $e_\sigma$  et  $e_\pi$  peuvent prendre un très grand nombre de valeurs, qui dépendent essentiellement de la distance métal-ligand et de l'angle Ni-N-C défini par le ligand thiocyanate.<sup>30</sup> Ici la distance Ni-NCS est très courte (204 pm) et l'angle Ni-N-C est de 171°. En accord avec les données de la littérature, nous avons choisi :

$$e_\sigma (\text{NCS}) = 4500 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_\pi (\text{NCS}) = 100 \text{ cm}^{-1}$$

Avec ces paramètres il vient :

$$D = -1,86$$

$$E/|D| = 0,158$$

**f. Conclusion :**

Les différentes mesures réalisées et le calcul AOM sont accord relativement moyen (Tab. VI.5).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	-2,75	0,00				2,09
HFEPR	-1,77	0,011	2,15	2,13	2,15	2,14 (calculé)
« AOM »	-1,86	0,158				

Tableau VI.5 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>].

Notamment la valeur absolue du paramètre axial  $D$  obtenue par les mesures d'aimantation semble surévaluée par rapport à la valeur obtenue par HFEPR. Une explication possible serait que l'anisotropie du composé soit sensiblement modifiée du fait de sa mise en forme pour les études en HFEPR (application d'une forte pression pour former une pastille). Il faut néanmoins signaler ici que, sur l'ensemble des composés que nous avons étudiés, nous n'avons jamais observé un tel écart entre les mesures de HFEPR et les mesures d'aimantation. Des mesures complémentaires seront effectuées.

La rhombicité obtenue par le calcul est beaucoup plus importante que celle déterminée par l'expérience, ce qui en première approximation peut être dû à l'incertitude sur les paramètres de champ de ligand associés au ligand NCS.

Enfin les différentes mesures, malgré leur mauvais accord relatif, montrent que la rhombicité de ce complexe est très faible, et que le paramètre  $D$  est négatif, ce qui correspond bien à ce qui est attendu pour un complexe de Ni(II) qui présente une compression tétragonale.

## **2. Elongation tétragonale :**

Pour reproduire une elongation tétragonale, l'examen de la littérature nous a conduit au complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  où le ligand cyclam est le ligand macrocyclique 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (Sch. VI.2).

### **a. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ :**

La structure de ce complexe avait déjà été déterminée par T. Ito *et coll.*, mais il nous a paru nécessaire de la réacquérir pour notre préparation.<sup>28</sup>

Le ligand est obtenu par une méthode qui est devenue l'archétype des synthèses templates.<sup>22</sup> Le cyclam est formé par condensation de glyoxal et de N,N'-bis(3-amino-propyl)-1,2-diamino-éthane autour d'un ion Ni(II). Puis on réduit les deux imines formées et on décomplexe le Ni(II) par réaction avec un excès de cyanure. Le cyclam est obtenu avec un rendement de 42%.

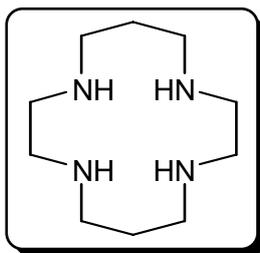


Schéma VI.2 : 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclam).

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  est obtenu en deux étapes.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  est tout d'abord préparé : soit isolé au cours de la synthèse du cyclam, soit obtenu par réaction entre le ligand cyclam et un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cl}_2]$  dans le méthanol. Puis, dans un mélange éthanol / eau, on ajoute un large excès (4,4 équivalents) de NaNCS sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ . Un précipité rose de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  se forme immédiatement et est recristallisé dans le méthanol ( $r = 48\%$ ). L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  (Tab. VI.6).

	C	H	N	S	Ni
% expérimental	38,43	6,44	23,07	17,02	14,50
% calculé	38,49	6,47	22,46	17,09	15,49

Tableau VI.6 : Analyse élémentaire pour le composé [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>].**b. Structure cristallographique :**

On obtient de très beaux cristaux roses par évaporation lente d'une solution du complexe dans le méthanol. La structure obtenue (Tab. VI.7 et Fig. VI.15) est en bon accord avec la structure rapportée.<sup>28</sup> L'aspect important est qu'il y a dans le cristal quatre molécules possédant des environnements légèrement différents autour du Ni(II), tant du point de vue des longueurs que des angles de liaison (Tab. VI.8), ce qui va compliquer grandement l'étude des propriétés magnétiques de ce complexe. Chaque Ni(II) est situé sur un centre d'inversion.

Formule brute	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> NiS <sub>2</sub>
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	373,19
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (pm)	833,4(5)
b (pm)	1406,7(5)
c (pm)	1508,0(5)
α (°)	90,030(5)
β (°)	100,350(5)
γ (°)	103,170(5)
V (nm <sup>3</sup> )	1,6918(13)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,465
Facteur R conventionnel	4,40%

Tableau VI.7 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>].

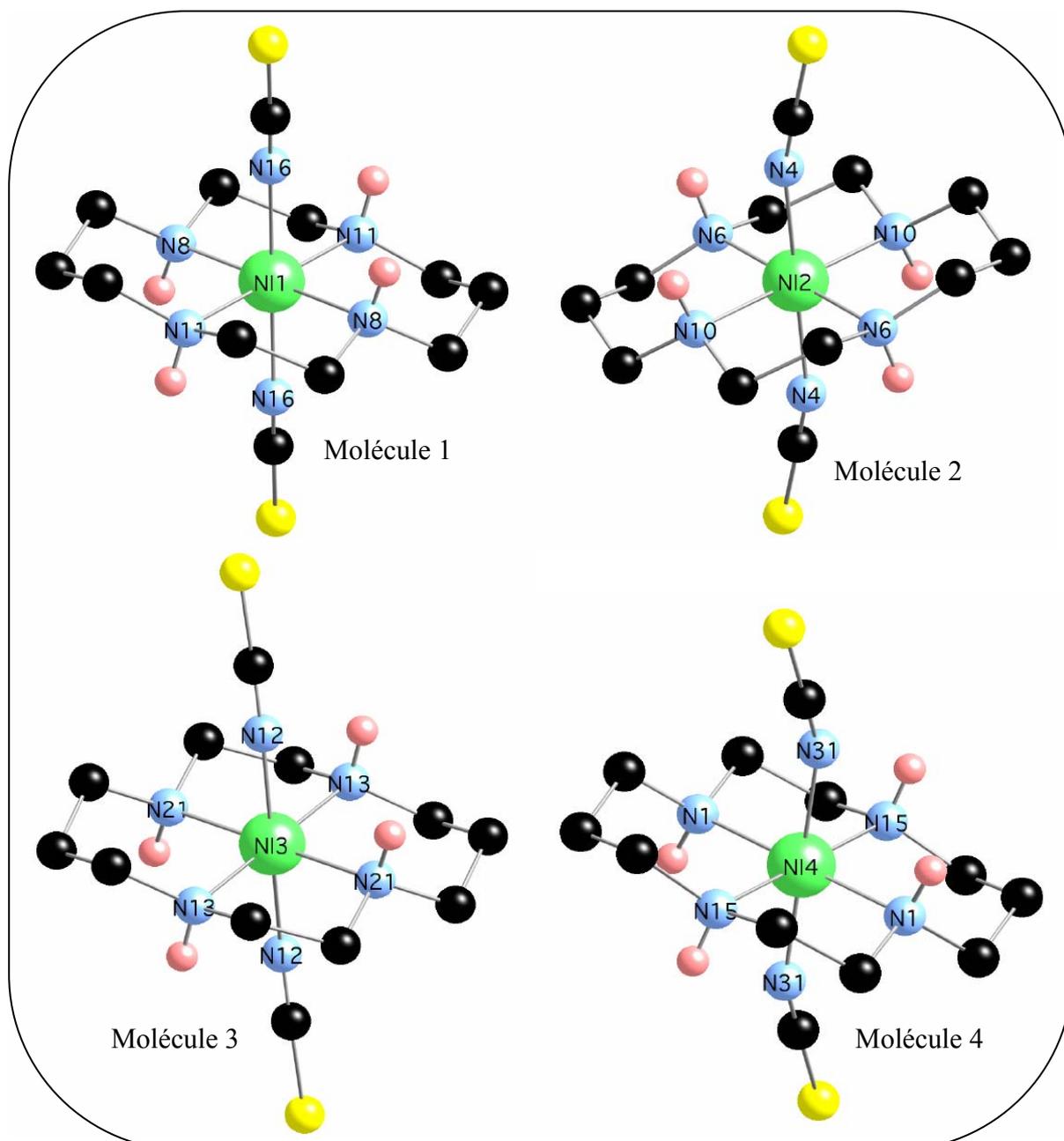


Figure VI.15 : Structure des quatre molécules de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  présentes dans le cristal.

Nous remarquons que, contrairement au  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ , le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  adopte une conformation de type *Trans-III* (les atomes d'hydrogène des amines secondaires sont indiqués sur la figure VI.15 pour mettre en évidence cette conformation).

Nom (1)	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
N	206,7	115,7	34,05	235,0
N	206,6	115,7	146,0	54,96
N	206,6	189,8	113,2	272,0
N	206,5	189,7	66,75	91,96
NCS	211,1	198,7	70,23	353,3
NCS	211,1	198,7	109,8	173,3

Nom (2)	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
N	206,5	204,4	98,13	243,3
N	206,6	404,6	81,88	63,27
N	207,4	57,12	164,0	345,1
N	207,4	57,15	15,99	165,0
NCS	211,0	202,6	106,3	150,0
NCS	211,0	202,5	73,71	329,7

Nom (3)	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
N	207,5	175,3	122,3	175,5
N	207,5	175,3	57,66	355,5
N	206,7	133,7	40,32	227,8
N	206,6	133,7	139,7	47,76
NCS	210,4	191,9	114,2	281,9
NCS	210,4	191,9	65,81	101,9

Nom (4)	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
N	207,9	144,2	136,1	183,7
N	207,9	144,1	43,89	3,740
N	206,6	173,8	57,27	220,1
N	206,5	173,7	122,7	40,14
NCS	209,1	197,6	70,91	115,8
NCS	209,1	197,6	109,1	295,8

Tableaux VI.8 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans les quatre molécules de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  présentes dans le cristal. (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

Remarquons à ce stade qu'en première approximation, on peut regrouper ces quatre molécules en deux paires : les molécules 1 et 2 d'une part, qui possèdent les distances Ni-NCS les plus longues (211 pm) et les molécules 3 et 4 d'autre part, qui possèdent les distances Ni-NCS les plus courtes (209 et 210 pm). Nous verrons les conséquences que cela a sur le spectre RPE de ce complexe. Néanmoins, il est important de souligner ici que pour chacune de ces molécules la distance Ni-NCS est plus longue que les distances Ni-N<sub>cyclam</sub> ce qui confère à chacune une distorsion que l'on peut assimiler à une élongation tétragonale.

### **c. Mesures d'aimantation :**

De la même façon que pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ , nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique d'une poudre du complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  (un monocristal broyé) et ajusté les paramètres de la loi théorique aux résultats expérimentaux (Fig. VI.16).

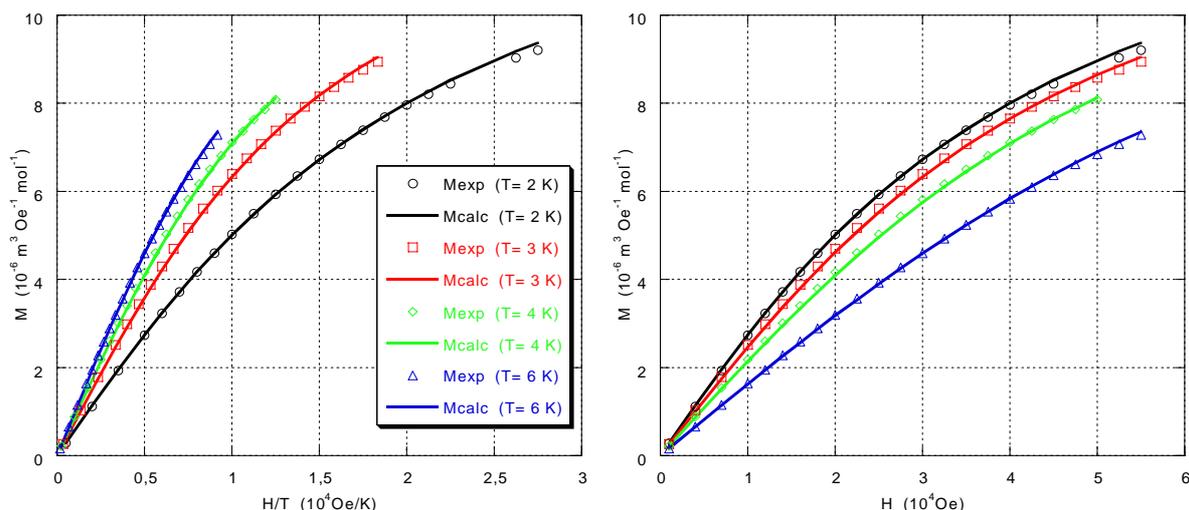


Figure VI.16 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

Ces mesures suggèrent immédiatement une anisotropie beaucoup plus importante que pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ . Effectivement, l'ajustement de la loi théorique conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 5,52 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,277$$

$$g_{\text{iso}} = 2,10$$

avec un facteur d'accord assez moyen  $R = 8,3 \times 10^{-5}$ .

Il est important de souligner ici que de telles mesures d'aimantation ne permettent pas de distinguer entre les différentes molécules formant le composé. On observe donc en réalité un effet de moyenne. Enfin comme souligné plus haut, il convient de n'accorder ici qu'une confiance très limitée au signe de  $D$  dans le cas d'un système qui semble ici très rhombique. Seule une étude en HFEPN permet de confirmer (ou d'infirmer) ces résultats.

#### **d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :**

Les spectres RPE ont été réalisés à 190, 285, 380 et 475 GHz (à 5 et 15 K). Ces spectres ne présentent pas l'allure classique d'un spectre de triplet de spin, avec notamment la présence de deux transitions dans la zone où on attend la transition à champ moitié. Cela laisse à penser que nous avons en fait affaire à deux spectres superposés. Cela ne doit pas nous surprendre car nous avons remarqué lors de l'examen de la structure cristallographique qu'il y a en fait quatre molécules différentes par maille, qui peuvent en première approximation se regrouper en deux paires. (Néanmoins, ce n'est qu'une approximation et la situation est en réalité plus complexe, puisque ce sont bel et bien quatre spectres qui se superposent. La simulation raisonnable des spectres expérimentaux à l'aide d'une superposition de quatre spectres simulés étant presque irréalisable, nous n'avons considéré

que la superposition de deux spectres. (De plus nous avons supposé que le signal à plus bas champ était un artefact et nous n'avons pas cherché à le reproduire.)

La détermination du signe de  $D$  est également compliquée par cette superposition de spectres dans la mesure où il est plus difficile d'attribuer les transitions. Cependant aucun des essais de simulation que nous avons effectués avec  $D < 0$  n'a permis de reproduire raisonnablement les spectres expérimentaux à toutes les fréquences.

La détermination des paramètres de l'Hamiltonien de spin par simulation des spectres HFEPR bien qu'imprécise ici a abouti aux deux jeux de paramètres suivants (Fig. VI.17) :

$g_x = 2,11$		$g_x = 2,12$
$g_y = 2,04$		$g_y = 2,13$
$g_z = 2,09$	et	$g_z = 2,10$
$D = 5,8 \text{ cm}^{-1}$		$D = 5,05 \text{ cm}^{-1}$
$E/ D  = 0,07$		$E/ D  = 0,055$

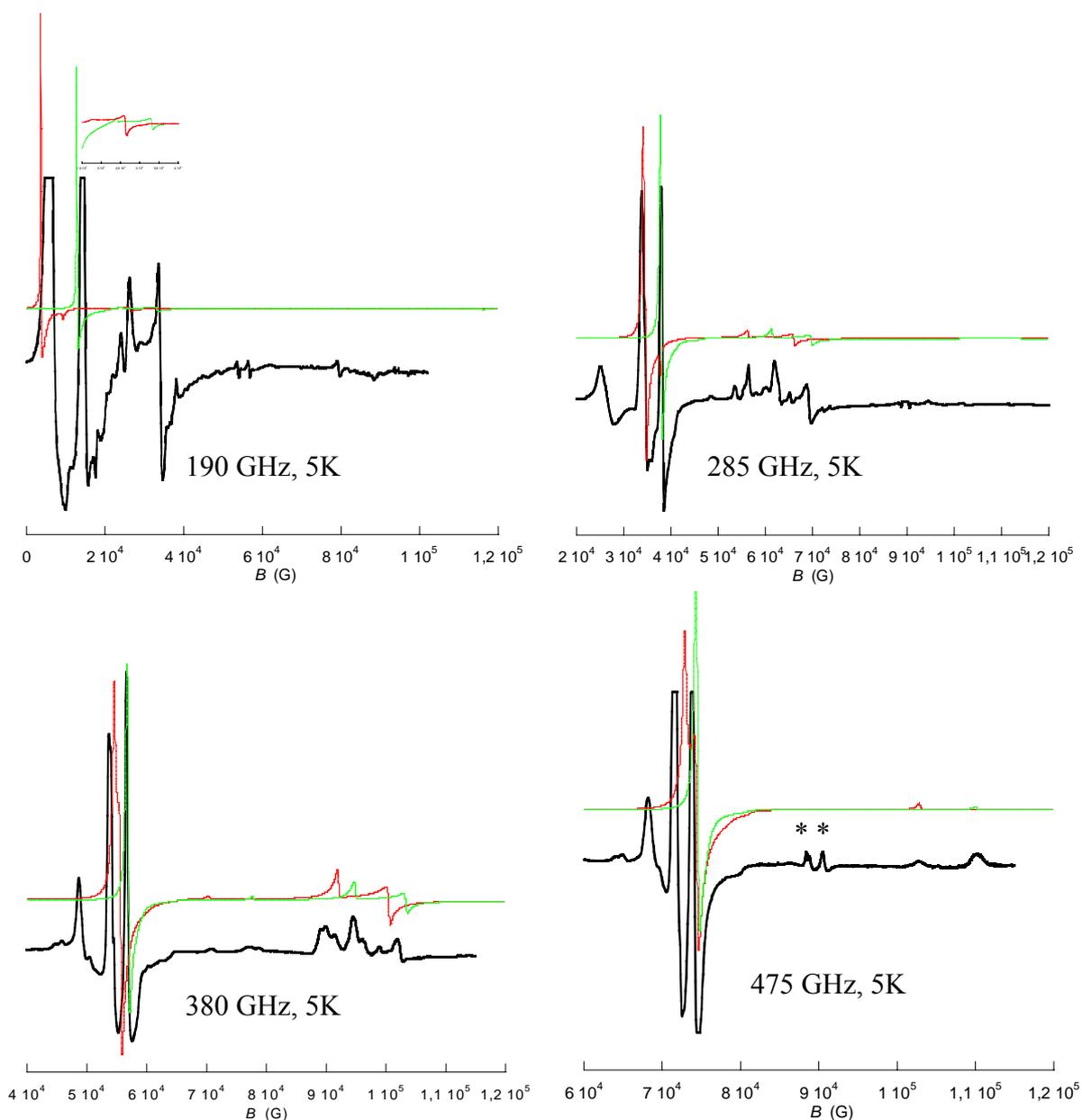


Figure VI.17 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge et en vert) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz, 285 GHz, 380 GHz et 475 GHz. Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,11$ ,  $g_y = 2,04$ ,  $g_z = 2,09$ ,  $D = 5,8 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,07$  pour les spectres rouges et  $g_x = 2,12$ ,  $g_y = 2,13$ ,  $g_z = 2,10$ ,  $D = 5,05 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,055$  pour les spectres verts (Les deux signaux marqués d'un astérisque sont dus à la présence d'une harmonique supérieure dans la radiation incidente).

#### **e. Utilisation du programme de calcul « AOM » :**

Nous avons finalement cherché à calculer les paramètres de l'Hamiltonien de spin pour ce complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ . Nous allons notamment chercher à retrouver les différences d'anisotropie magnétique des différentes molécules présentes dans le composé à l'état solide. La littérature fournit quelques paramètres utiles pour cette détermination :<sup>29, 35</sup>

$$B = 860 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{cyclam}}) = 4726 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{NCS}}) = 2711 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(\text{N}_{\text{NCS}}) = -155 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous avons choisi de prendre  $C = 3350 \text{ cm}^{-1}$  et  $\zeta = 630 \text{ cm}^{-1}$ , en accord avec les valeurs couramment rencontrées dans la littérature.

Si on utilise ces valeurs, il vient :

$$\text{Molécule 1 : } D = 5,07 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,201$$

$$\text{Molécule 2 : } D = 5,055 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,192$$

$$\text{Molécule 3 : } D = 5,10 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,173$$

$$\text{Molécule 4 : } D = 5,055 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,192$$

On ne reproduit donc pas les différences constatées expérimentalement entre les différentes molécules. Cela est dû au fait que les études spectroscopiques qui ont permis la détermination des paramètres de champ de ligand ont été conduites sur poudre et en solution et ne permettent donc pas de prendre en compte les importantes différences de longueur de liaison Ni-NCS entre ces molécules. Nous avons donc modifié très légèrement les paramètres  $e_{\sigma}$  et  $e_{\pi}$  associés au ligand NCS pour tenir compte de ces différences de longueurs de liaison (on diminue les paramètres en valeur absolue pour tenir compte d'une élongation). Ceci est d'autant plus raisonnable que les paramètres de champ de ligand pour NCS peuvent prendre un très grand nombre de valeurs, à cause des différentes valeurs que l'on observe pour l'angle Ni-N-C associé à Ni-NCS et également à cause des effets non diagonaux présentés au Chapitre V et particulièrement importants pour le ligand NCS.<sup>30</sup> Par contre nous avons conservé la valeur  $e_{\sigma}(\text{N}_{\text{cyclam}}) = 4726 \text{ cm}^{-1}$  car les distances Ni-N<sub>cyclam</sub> ne varient pas de manière significative entre les différentes molécules.

Il vient alors :

$$\text{Molécule 1 (} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{NCS}}) = 2520 \text{ cm}^{-1}, e_{\pi}(\text{N}_{\text{NCS}}) = -120 \text{ cm}^{-1})$$

$$D = 5,87 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,185$$

$$\text{Molécule 2 (} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{NCS}}) = 2520 \text{ cm}^{-1}, e_{\pi}(\text{N}_{\text{NCS}}) = -120 \text{ cm}^{-1})$$

$$D = 5,87 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,177$$

$$\text{Molécule 3 (} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{NCS}}) = 2711 \text{ cm}^{-1}, e_{\pi}(\text{N}_{\text{NCS}}) = -155 \text{ cm}^{-1})$$

$$D = 5,10 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,173$$

$$\text{Molécule 4 (} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{NCS}}) = 2711 \text{ cm}^{-1}, e_{\pi}(\text{N}_{\text{NCS}}) = -155 \text{ cm}^{-1})$$

$$D = 5,06 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E/|D| = 0,192$$

La prise en compte dans les paramètres de champ de ligand associés au ligand thocyanate des différences structurales liées à la coordination du ligand NCS permet de retrouver deux ensembles de molécules comme mis en évidence par HFEP. De plus on peut noter que pour les molécules 1 et 2, où l'élongation est plus marquée, le paramètre d'anisotropie axiale est plus grand, comme montré au Chapitre V.

**f. Conclusion :**

Nous pouvons résumer l'ensemble de ces résultats dans un tableau (Tab. VI.9).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$
Squid	+5,52	0,277				2,10
HFEP	+5,8	0,07	2,11	2,04	2,09	2,08 (calculé)
	+5,05	0,055	2,12	2,13	2,10	2,12 (calculé)
« AOM »	+5,87	0,185				
	+5,87	0,177				
	+5,10	0,173				
	+5,06	0,192				

Tableau VI.9 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ .

Nous pouvons remarquer tout d'abord le bon accord entre les différentes mesures et les résultats du calcul tout au moins sur la valeur du paramètre  $D$ . Comme prévu dans le cas d'une élévation tétragonale d'un complexe de Ni(II) (ce qui est le cas ici en première approximation)  $D$  est positif.

La principale différence réside dans le rapport  $E/|D|$ . Nous avons vu que les mesures d'aimantation étaient relativement peu précises quant à la valeur de ce rapport. La simulation des spectres RPE avec les valeurs du rapport  $E/|D|$  issues du calcul « AOM » n'aboutit pas à une reproduction convenable des spectres expérimentaux. Les valeurs du rapport  $E/|D|$  calculées ne sont donc pas tout à fait exactes, certainement du fait des paramètres de champ de ligand pour le ligand NCS qui ne sont pas connus avec précision. (Nous avons vérifié que des modifications relativement faibles de ces paramètres entraînaient des variations importantes du rapport  $E/|D|$ .)

Cependant malgré ces difficultés et imprécisions sur le rapport  $E/|D|$ , il convient de souligner la parfaite complémentarité des différentes méthodes choisies.

Nous avons donc vérifié qu'un complexe de Ni(II) présentant une compression tétragonale possède un paramètre  $D$  négatif, tandis qu'un complexe de Ni(II) présentant une élévation tétragonale possède un paramètre  $D$  positif. Cette différence d'anisotropie locale au niveau de l'ion Ni(II) peut peut-être expliquer la différence de comportement entre deux composés bidimensionnels de formules  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  et  $[\text{Ni}(\text{TMC})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  formés respectivement à partir de  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  et de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  pour le premier,<sup>31</sup> et à partir de  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  et de  $[\text{Ni}(\text{TMC})]^{2+}$  pour le second.<sup>26</sup> Ces deux composés, formés de feuillets CrNi selon une structure nid d'abeille, sont iso-structuraux. Mais le composé  $[\text{Ni}(\text{TMC})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  présente un comportement métamagnétique, avec une température de Néel,  $T_N = 14$  K et un champ critique  $H_C = 1200$  Oe, tandis que le composé  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  ne présente pas d'ordre magnétique tridimensionnel jusqu'à une

température de 2 K. Des calculs permettant de relier l'anisotropie d'un plan CrNi à l'anisotropie locale de l'ion Ni(II) seront effectués.

### 3. Elongation trigonale :

Notre choix s'est porté sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$ , décrit dans la littérature.<sup>32</sup>

#### a. Synthèse du ligand 1,4,7-triazacyclononane (tacn) :

Le 1,4,7-triazacyclononane a été synthétisé selon un protocole mis au point par K. Wieghardt *et coll.* (Sch. V.3). La méthode générale d'obtention de tels macrocycles par condensation de deux synthons a été initialement décrite par Richman et Atkins en 1974.<sup>33</sup> Elle permet l'accès à tout polyazamacrocycle quelle que soit la taille de la cavité macrocyclique et le nombre de fonctions amines contrairement à la voie « template » qui n'est applicable qu'à la synthèse du cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane)<sup>22</sup> et du 1,4,8,12-tétraazacyclopentadécane.<sup>24</sup>

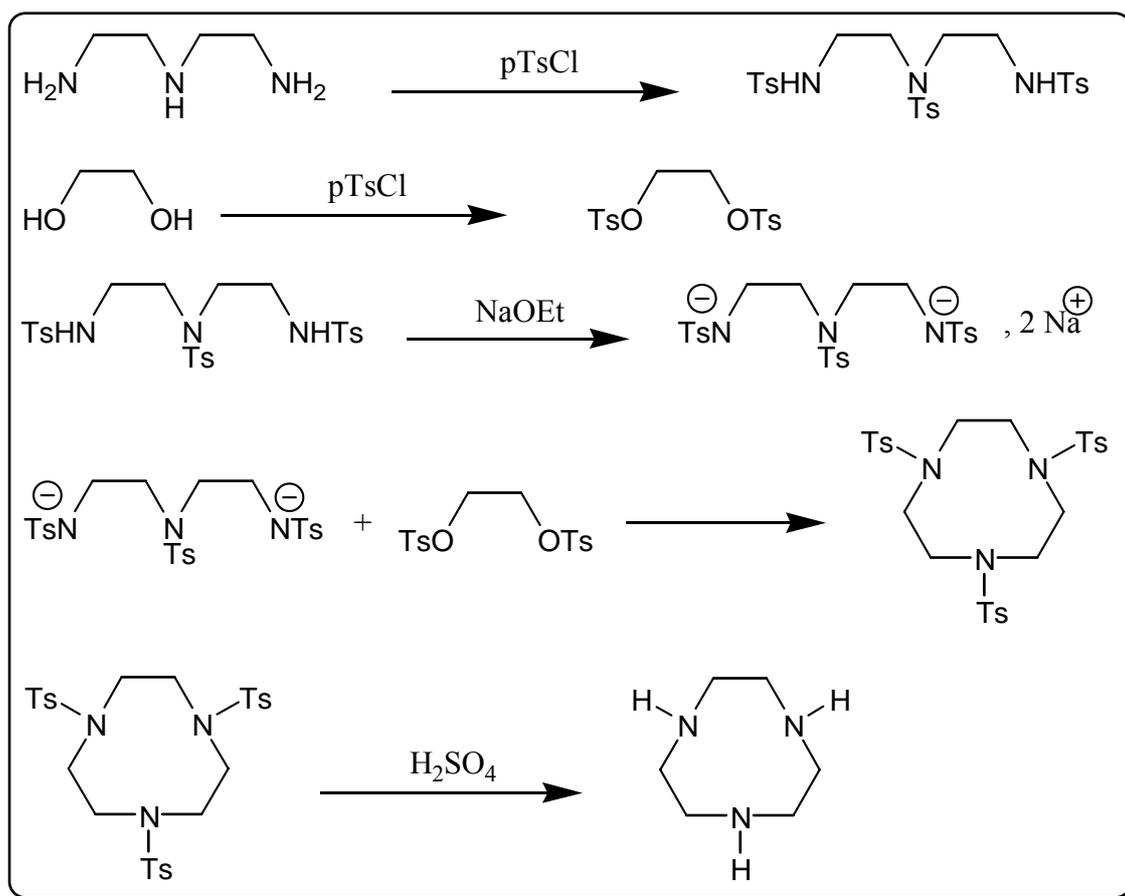


Schéma V.3 : Synthèse du ligand tacn.

Les fonctions sulfonamides secondaires créées dans la première étape sont activées par l'action d'éthanolate de sodium, puis le sel disodique isolé est mis à réagir avec le second

synthon porteur de deux groupements nucléofuges, ici un diol ditosylé. L'encombrement stérique induit par la présence des groupements protecteurs tosyloxy est mis à profit pour prédisposer la triamine dans une conformation favorable à la réaction de macrocyclisation.<sup>24</sup>

La cyclisation est réalisée avec un bon rendement (85%) d'autant que l'on ne se place pas dans des conditions de haute dilution, mais la phase délicate réside toutefois dans l'étape de déprotection des groupements tosyloxy. En effet, la réaction de détosylation est réalisée dans l'acide sulfurique concentré à 100°C pendant trois jours. Les conditions drastiques utilisées conduisent à un rendement de déprotection faible (50%). La synthèse totale est réalisée avec un rendement global de 27%. Nous avons cherché à mettre au point une méthode de déprotection sous micro-ondes en l'absence de solvant (par imprégnation du produit dans des argiles acides).<sup>34, \*</sup> Malheureusement, les résultats obtenus à ce jour ne sont pas satisfaisants.

### **b. Synthèse du complexe [Ni(tacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> :**

Le complexe [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> est synthétisé selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>32a</sup> On ajoute un équivalent de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> sur deux équivalents de ligand tacn dans l'éthanol absolu.\* Un précipité rose de [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> se forme immédiatement et est recristallisé dans l'eau (r = 84%). L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Tab. VI.10).

	C	H	N	Cl	Ni
% expérimental	27,38	5,61	15,51	12,55	11,21
% calculé	26,98	5,99	15,74	13,28	10,99

Tableau VI.10 : Analyse élémentaire pour le composé [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

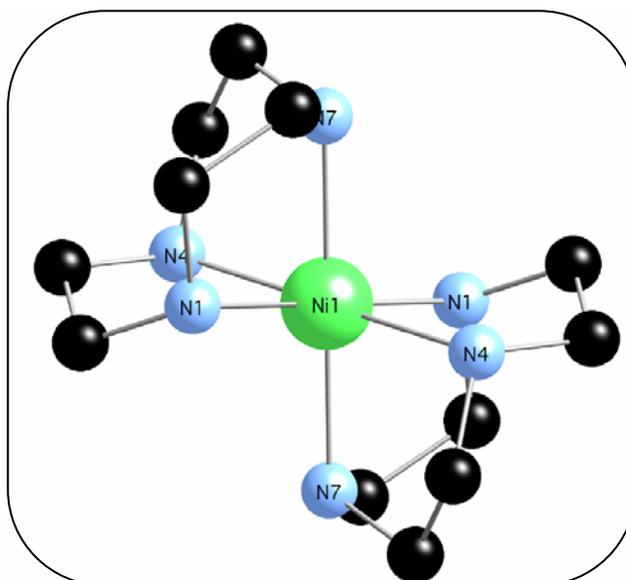
### **c. Structure cristallographique :**

On obtient de très beaux cristaux roses par évaporation lente d'une solution du complexe dans l'eau. Nous nous sommes contentés ici de mesurer les paramètres de maille et de vérifier le bon accord avec les données de la littérature (Tab VI.11 et Fig. VI.18).<sup>32b</sup>

\* Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Dr. A. Loupy du Laboratoire des Réactions Sélectives Sur Support à Orsay.

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en faible quantité, éviter de les manipuler à l'état solide et ne jamais les chauffer.

Formule brute	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	551,59
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /a
a (pm)	961,4(3)
b (pm)	1345,1(6)
c (pm)	964,8(4)
β (°)	120,110(14)
V (nm <sup>3</sup> )	1,0793(8)
Z	2
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,637
Facteur R conventionnel	2,9%

Tableau VI.11 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.<sup>32b</sup>Figure VI.18 : Structure du complexe [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

L'ion Ni(II) est situé sur un centre d'inversion. Le complexe possède une symétrie approchée  $D_{3d}$ , correspondant à une élongation le long de l'axe  $C_3$  (l'angle moyen entre la liaison Ni-N et l'axe  $C_3$  est de  $49,0^\circ$ , contre  $54,75^\circ$  pour un composé qui serait rigoureusement octaédrique). Par contre l'angle de torsion entre les deux bases de l'anti-prisme à base triangulaire est de  $60^\circ$ , comme dans le cas de l'octaèdre (Sch. VI.4)

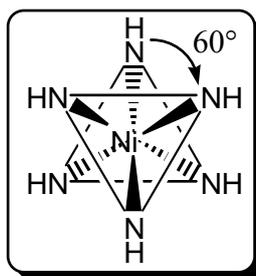


Schéma VI.4 : Vue schématique du complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$  selon une projection parallèle à l'axe de distorsion.

Les longueurs de liaison Ni-N sont très proches mais non-identiques, avec une longueur moyenne de 211,6 pm (Tab. VI.12).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
N1	211,6	162,9	129,7	152,5
N1	211,5	162,7	50,30	332,6
N4	210,7	169,6	126,4	264,6
N4	210,8	169,7	53,59	84,62
N7	212,6	193,4	114,5	27,16
N7	212,6	193,5	65,49	207,1

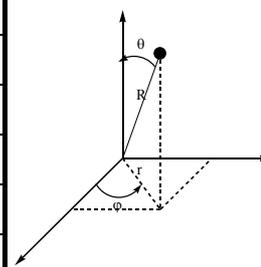


Tableau VI.12 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

#### **d. Mesures d'aimantation :**

Nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ à différentes températures pour une poudre de ce composé obtenue par broyage d'une assemblée de monocristaux et bloquée dans du parafilm. L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit à deux jeux de valeurs, l'un avec  $D > 0$ , l'autre avec  $D < 0$ , avec des facteurs d'accord acceptables selon les valeurs de départ que l'on choisit (Fig. VI.19 et Fig. VI.20).

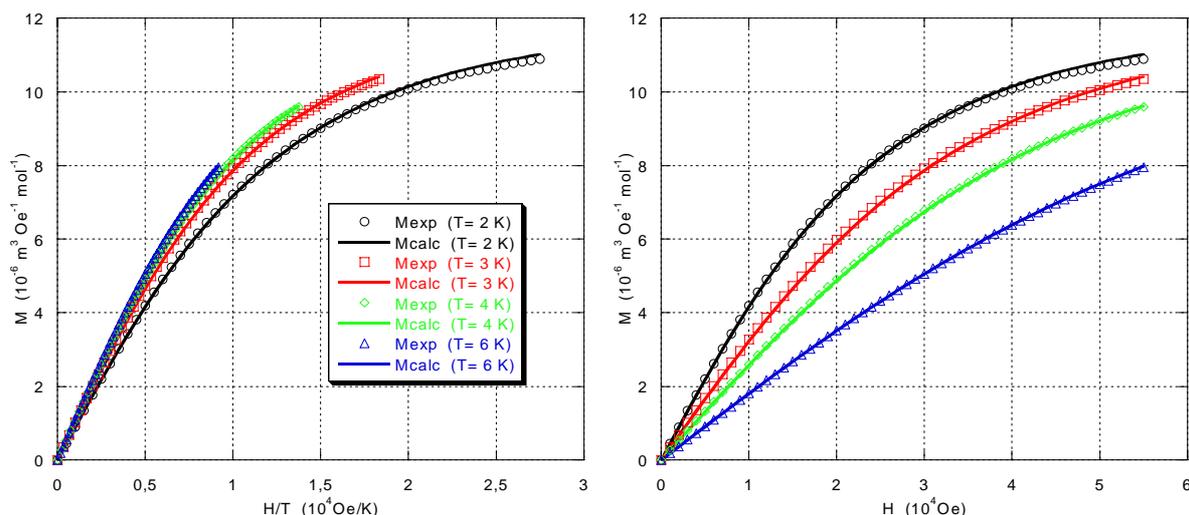


Figure VI.19 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique (avec  $D = -3,08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,263$ ,  $g_{\text{iso}} = 2,13$ ,  $R = 3,7 \times 10^{-5}$ ).

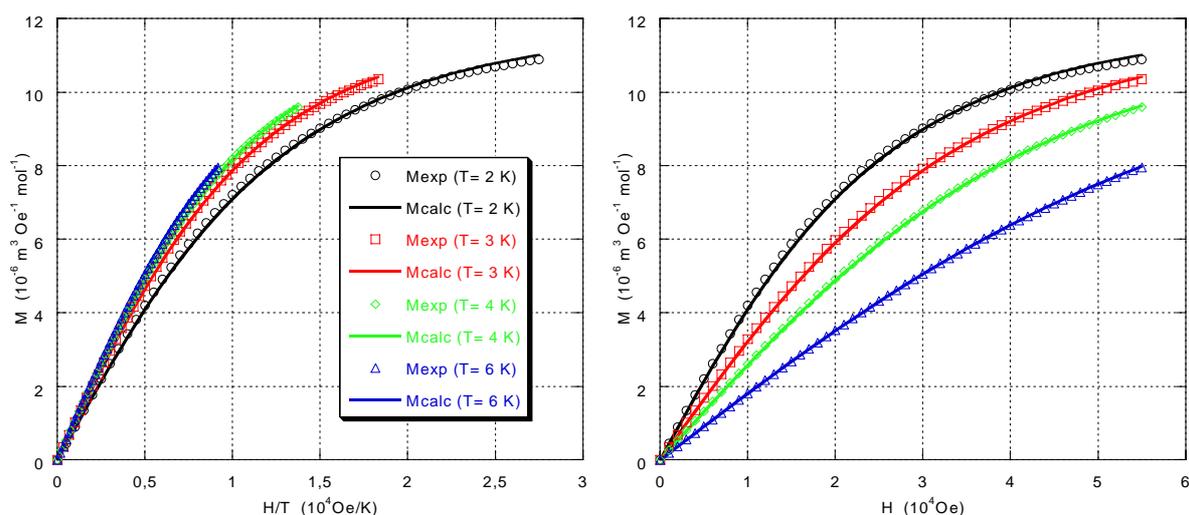


Figure VI.20 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique (avec  $D = +2,92 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,12$ ,  $g_{\text{iso}} = 2,12$ ,  $R = 5,2 \times 10^{-5}$ ).

Le deuxième ajustement est légèrement moins bon que le premier (notamment à 2 K). Cependant, nous avons montré au chapitre précédent que pour un complexe de Ni(II) subissant une elongation trigonale par rapport à l'octaèdre on s'attend à avoir  $D > 0$ . Les mesures d'aimantation ne nous permettent donc pas de conclure nettement : la réponse nous est fournie par la RPE à haut champ.

**e. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences :**

Les spectres ont été réalisés à 190 GHz (à 5 K et 15 K) et à 285 GHz (à 5 K, 10 K et 15 K). L'évolution en température montre immédiatement que  $D$  est positif : ainsi sur les spectres réalisés à 285 GHz, les intensités des transitions  $z_1$  et  $x_2$  ( $y_2$  n'est pas nettement distinguable ici) diminuent lorsque la température diminue (Fig. VI.21). Le signal marqué d'un astérisque à  $B = 6,13$  T est dû à la présence d'une harmonique à 380 GHz et le signal marqué d'un astérisque à  $B = 9,35$  T est attribué à la transition double quanta (qui est souvent très fine<sup>17</sup>).

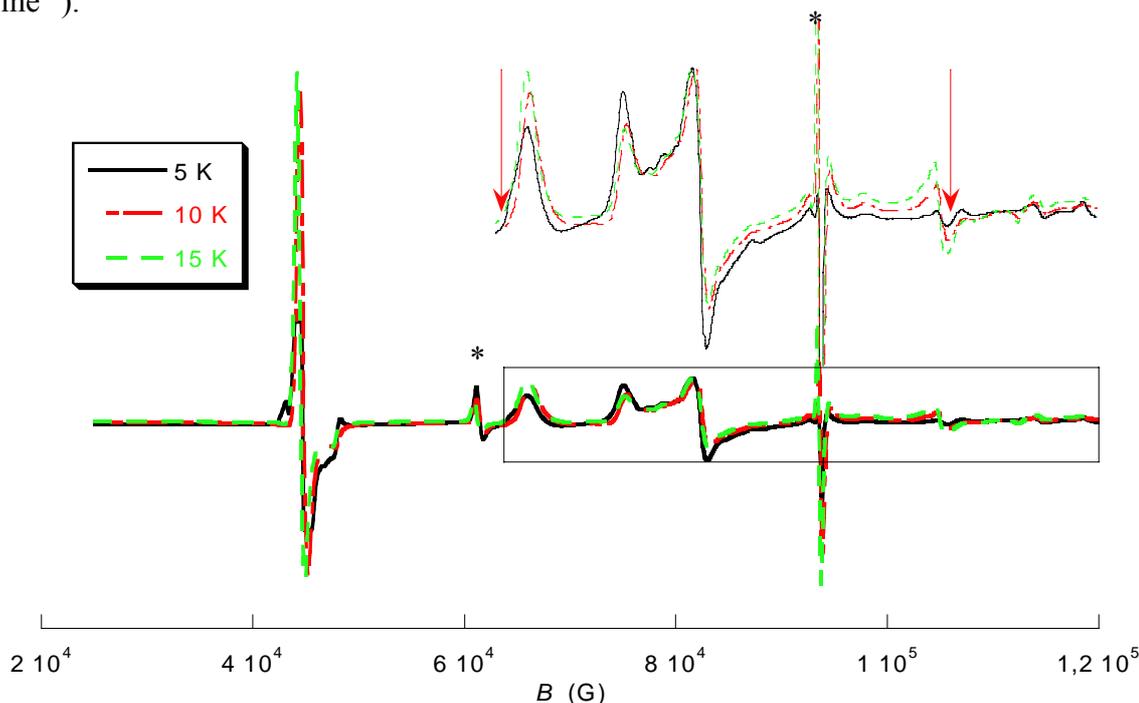


Figure VI.21 : Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$  à 285 GHz et à  $T = 5$  K, 10 K et 15 K. Le signal marqué d'un astérisque à  $B = 6,13$  T est dû à la présence d'une harmonique à 380 GHz et le signal marqué d'un astérisque à  $B = 9,35$  T est attribué à la transition double quanta. Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

Nous avons alors cherché à simuler les spectres expérimentaux, et donc à déterminer le meilleur ensemble de paramètres pour l'Hamiltonien de spin (Fig. VI.22). Les meilleurs paramètres obtenus permettant de reproduire les spectres à 190 GHz et à 285 GHz sont les suivants :

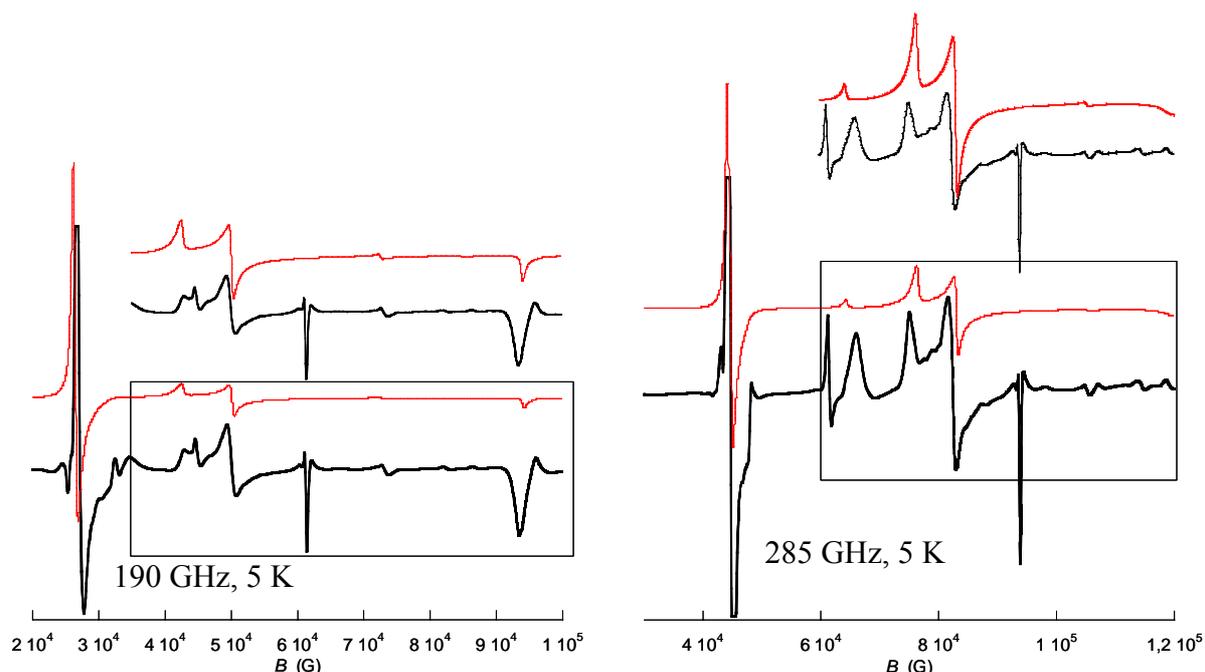
$$g_x = 2,13$$

$$g_y = 2,07$$

$$g_z = 2,14$$

$$D = 3,06 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,10$$



**Figure VI.22 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (à gauche) et à 285 GHz (à droite).

Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,13$ ,  $g_y = 2,07$ ,  $g_z = 2,14$ ,  
 $D = 3,06 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,10$ .

#### **f. Utilisation du programme de calcul « AOM » :**

Nous avons calculé les paramètres de l'Hamiltonien de spin en utilisant les paramètres de champ de ligand déterminés par R. Stranger *et coll.* à partir de mesures de spectres UV-Vis sur monocristal à basses températures.<sup>32b</sup> Ces paramètres sont :

$$B = 840 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 2830 \text{ cm}^{-1}$$

$$\zeta = 500 \text{ cm}^{-1}$$

$e_\sigma(\text{N}) = 4340 \text{ cm}^{-1}$  (à moduler en  $R^{-5}$  pour tenir compte des différentes longueurs de liaison Ni-N) (Nous avons donc pris  $e_\sigma(\text{N1}) = 4350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_\sigma(\text{N4}) = 4470 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_\sigma(\text{N7}) = 4200 \text{ cm}^{-1}$ .)

Avec ces paramètres (et les données structurales) il vient :

$$D = 3,00 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,053$$

En revanche, si on considère que toutes les liaisons Ni-N ont même longueur (on prend donc un seul paramètre  $e_\sigma(\text{N}) = 4340 \text{ cm}^{-1}$ ), le paramètre d'anisotropie axiale n'est pas modifié ( $D = 2,99 \text{ cm}^{-1}$ ) tandis que la rhombicité devient quasi-nulle ( $E/|D| = 0,001$ ) comme prévu par la théorie des perturbations lorsque l'on se rapproche d'une élévation axiale « pure ».

**g. Conclusion :**

On remarque donc tout d'abord que comme prévu théoriquement au Chapitre V, un complexe de Ni(II) subissant une élongation trigonale possède un paramètre  $D$  positif, ce que nous avons vérifié par des mesures de RPE et par le calcul fondé sur le modèle du recouvrement angulaire. Les mesures d'aimantation nous ont fourni une bonne valeur de  $|D|$  mais présentaient une incertitude sur le signe de  $D$ , qui n'a pu être levée que par des mesures de HFEPR.

L'accord entre les différentes mesures ou calculs est très bon ; nous résumons ces résultats dans le tableau suivant (pour le résultat des mesures d'aimantation, nous reportons entre parenthèses l'autre ensemble de paramètres obtenus) (Tab. VI.13).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$
Squid	+2,92 (-3,08)	0,12 (0,26)				2,12 (2,13)
HFEPR	+3,06	0,10	2,13	2,07	2,14	2,11 (calculé)
« AOM »	+3,00	0,053				

Tableau VI.13 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

**III. Cas de distorsions « plus complexes » :**

Les complexes étudiés dans le paragraphe précédent peuvent servir de « cas d'école » pour l'étude de l'anisotropie magnétique (même si de nombreuses difficultés demeurent pour ces distorsions que nous aurions voulues « simples »). Cependant, leur utilisation tels quels dans l'élaborations de matériaux moléculaires magnétiques est limitée, voire impossible : le complexe  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$  ne possède pas de positions substituables et ne peut donc pas être incorporé dans un édifice moléculaire. Quant aux complexes  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{NCS})_2]$ , on a vu qu'ils pouvaient servir comme modèles de l'environnement du Ni(II) dans des composés bidimensionnels étendus,<sup>26,31</sup> mais puisque les deux positions substituables sont en position *trans* l'une de l'autre, on ne peut pas envisager de synthétiser des molécules polymétalliques (à pont cyanure ou oxalate par exemple) à partir de tels complexes.

Nous avons donc tourné notre attention vers des complexes plus directement utilisables pour élaborer des complexes polymétalliques discrets. Nous considérerons donc tout d'abord une famille de composés obtenus avec des ligands pentadentes, puis nous envisagerons un exemple très prometteur où le complexe possède deux positions substituables en position *cis*.

## 1. Avec le ligand N-méthyl N,N-bis{3-[(2-pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipa) :

### a. Synthèse du ligand :

La synthèse s'effectue de manière classique par réaction de Schiff entre une amine primaire et un aldéhyde. On obtient une imine, que l'on réduit sans l'isoler par hydrogénation à haute pression (40 bars) catalysée par le Pd (Pd/C à 10% de Pd). Elle s'effectue selon le schéma suivant (Sch. V.5).

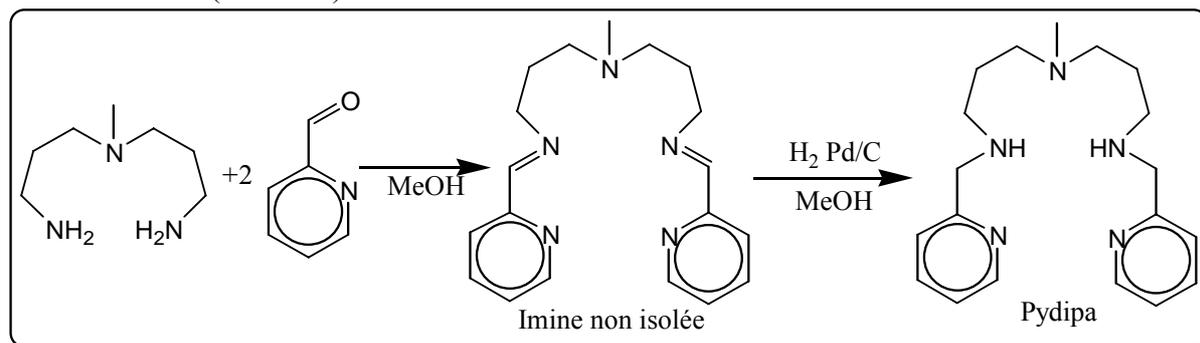


Schéma V.5 : Synthèse du ligand pydipa.

Le produit est isolé sous forme d'une huile orange avec un rendement de 95% et conservé au congélateur et sous argon pour éviter la ré-oxydation des fonctions amine en imine.

Nous avons également réalisé la réduction des fonctions imine par  $\text{NaBH}_4$ , mais il est apparu que cette réduction était moins efficace (présence d'imine résiduelle et rendement moins élevé).

### b. Complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :

#### *i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :*

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est synthétisé très simplement en ajoutant un équivalent de ligand sur un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_2$  dans le méthanol et en laissant évaporer le solvant. Le complexe bleu  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  cristallise lentement avec un rendement de 38%. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (Tab. VI.14).

	C	H	N	Ni
% expérimental	44,81	5,61	19,38	11,18
% calculé	44,78	5,74	19,25	11,38

Tableau VI.14 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

*ii. Structure cristallographique du complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :*

Des cristaux suffisamment gros pour résoudre la structure du composé ont pu être obtenus (Tab. VI.15 et Fig. VI.23).

Formule brute	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>6</sub>
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	508,19
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (pm)	838,21(2)
b (pm)	1641,69(4)
c (pm)	1625,75(3)
β (°)	90,6550(10)
V (nm <sup>3</sup> )	2,23702(9)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,509
Facteur R conventionnel	3,65%

Tableau VI.15 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

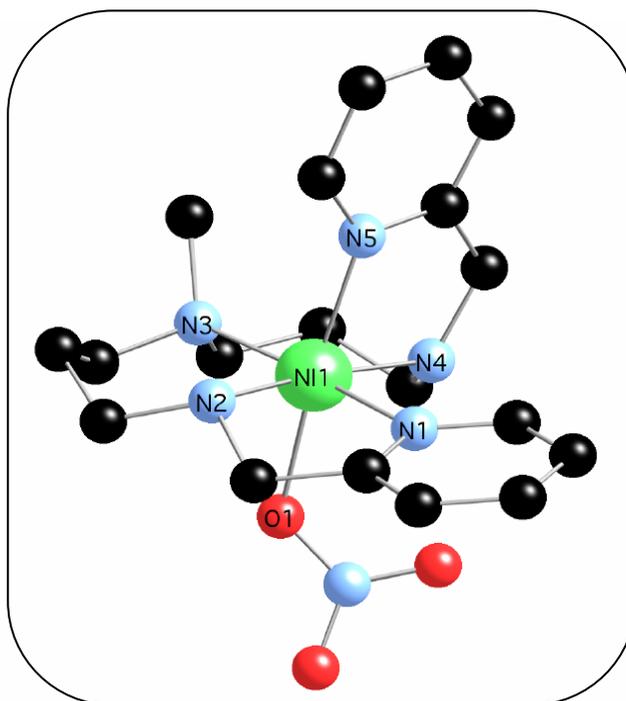
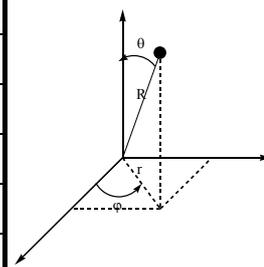


Figure VI.23 : Structure du complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

On remarque ici que le ligand s'enroule autour du centre métallique de telle manière que les deux groupes pyridine sont en position *cis* et que les ligands pyridine et nitrate sont en position *mer*. Si la distorsion n'est pas clairement définissable, il est néanmoins notable que la liaison Ni-N<sub>amine tertiaire</sub> est beaucoup plus longue que les autres (Tab. VI.16).

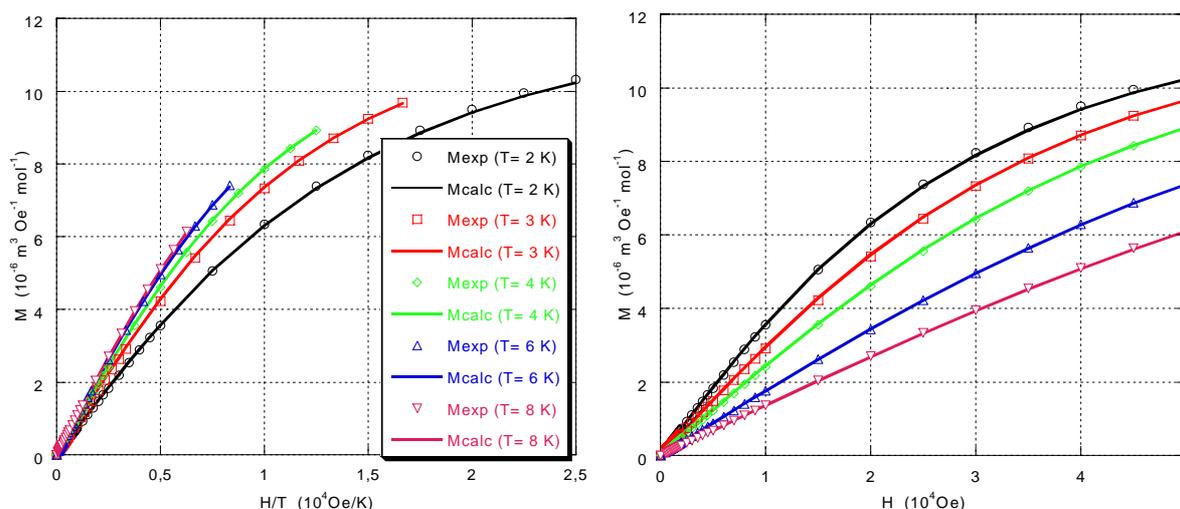
Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
Npyr1	213,6	201,5	70,67	176,3
N2	211,1	133,7	140,7	135,3
N3	220,3	200,5	114,5	358,3
N4	208,6	115,7	33,70	303,1
Npyr5	210,8	175,8	56,52	75,58
O	211,4	187,1	117,71	256,2



**Tableau VI.16 :** Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

*iii. Mesures d'aimantation pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  :*

Nous avons mesuré l'aimantation du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à différentes températures (2, 3, 4, 6 et 8 K) sous un champ magnétique de 0 à 50000 Oe sur un échantillon formé de micro-cristaux broyés et bloqués dans du parafilm. Les résultats expérimentaux et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.24).



**Figure VI.24 :** Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 3,92 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,33$$

$$g_{\text{iso}} = 2,13$$

avec un très bon facteur d'accord  $R = 4,5 \times 10^{-5}$ .

Le système semble donc être complètement rhombique avec un rapport  $E/|D| = 1/3$ . Le signe de  $D$  n'a donc pas de signification. Comme précédemment, nous allons affiner ces résultats par des mesures de HFEPR.

*iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe*

*[Ni(pydiipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]:*

Les spectres RPE ont été réalisés à trois fréquences différentes (230, 285 et 345 GHz) à 5 et 10 K. Ces spectres ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la température, confirmant ainsi la valeur  $E/|D| = 1/3$  déterminée par les mesures d'aimantation. La meilleure simulation des différents spectres RPE est réalisée avec les paramètres suivants (Fig. VI.25) :

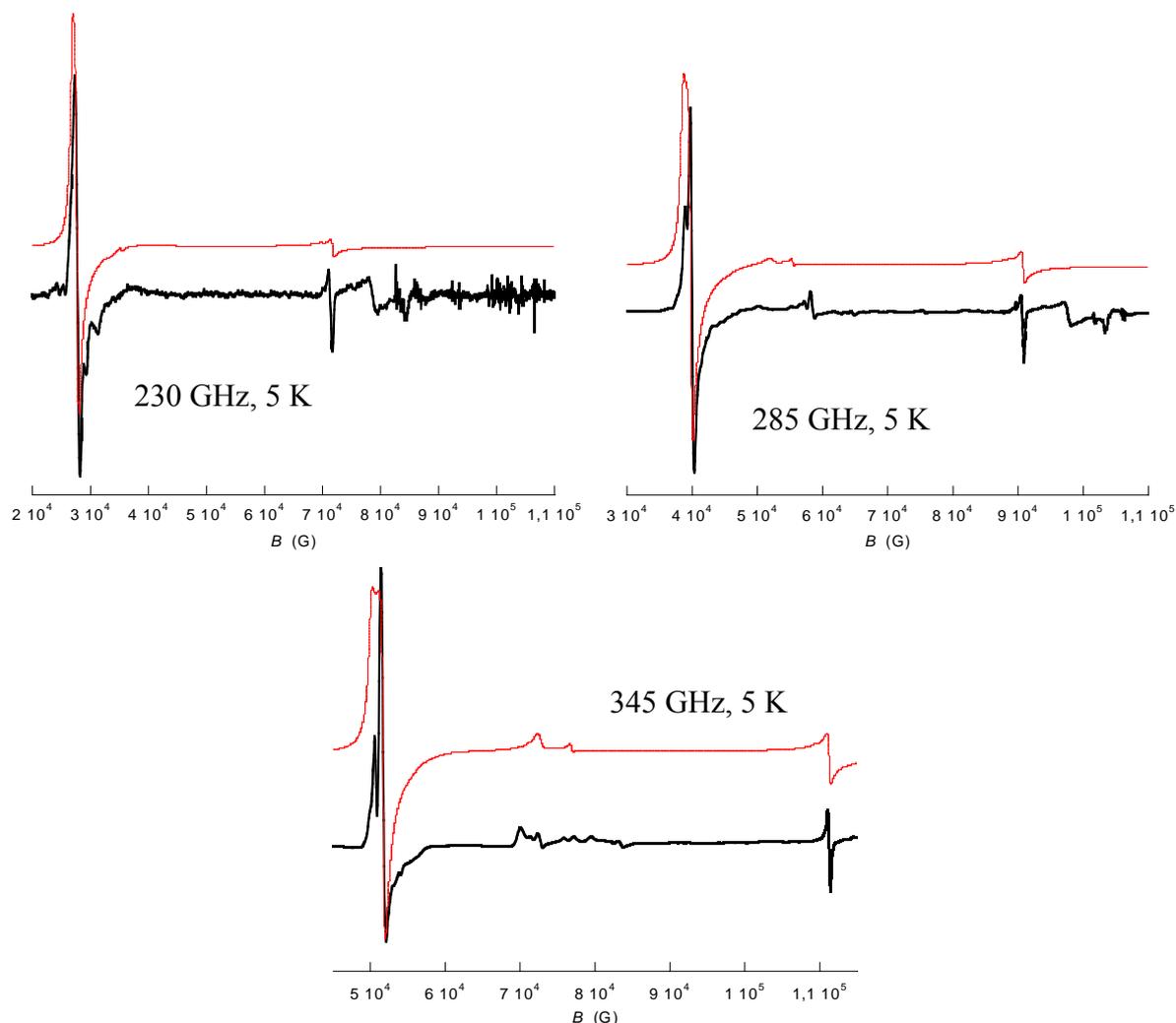
$$g_x = 2,05$$

$$g_y = 2,17$$

$$g_z = 2,15$$

$$D = 4,10 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,32$$



**Figure VI.25 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 230 GHz (à gauche), 285 GHz (à droite) et 345 GHz (en bas au centre). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,05$ ,  $g_y = 2,17$ ,  $g_z = 2,15$ ,  $D = 4,10 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,32$ .

### **c. Complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :**

Afin de modéliser l'environnement du Ni(II) dans un complexe polynucléaire de type  $[\text{M}(\text{CN})_x(\text{CN}(\text{Ni}(\text{pydipa})))_{6-x}]^q$ , nous avons synthétisé et étudié le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  où le ligand thiocyanate, lié par l'azote, sert de modèle à l'azote du ligand cyanure.

#### **i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :**

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  est synthétisé en deux étapes : on prépare d'abord le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{Cl})][\text{PF}_6]$  à partir du ligand pydipa, de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  et de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , puis on ajoute une quantité stœchiométrique de thiocyanate d'ammonium à ce complexe dissous dans un mélange acétonitrile/méthanol (50/50) et on laisse évaporer le

solvant. Le complexe violet  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  cristallise lentement avec un rendement total de 37% sur deux étapes. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  (Tab. VI.17).

	C	H	N	S	Ni
% expérimental	40,71	5,05	14,33	5,51	10,02
% calculé	40,77	54,93	14,27	5,44	9,84

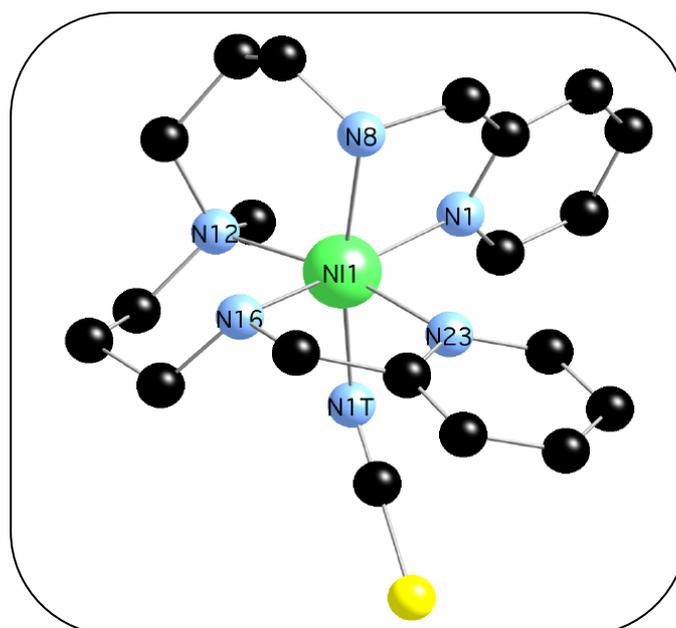
Tableau VI.17 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

*ii. Structure cristallographique du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  :*

Des cristaux suffisamment gros pour résoudre la structure du composé sont facilement obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans l'acétonitrile (Tab. VI.18 et Fig. VI.26).

Formule brute	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{PF}_6\text{NiS}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	589,23
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{c}$
a (pm)	1613,60(14)
b (pm)	1061,12(9)
c (pm)	1663,84(14)
$\beta$ ( $^\circ$ )	118,7690(10)
V ( $\text{nm}^3$ )	2,497,2(4)
Z	4
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,567
Facteur R conventionnel	2,56%

Tableau VI.18 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

Figure VI.26 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

On remarque que cette fois le ligand s'enroule autour du centre métallique de telle manière que les deux groupes pyridine sont en position *cis* et que les ligands pyridine et thiocyanate sont en position *fac*, contrairement au cas du complexe précédent où les ligands pyridine et nitrate étaient en position *mer*. Ici non plus la distorsion n'est pas clairement définissable, la liaison Ni-N<sub>amine tertiaire</sub> est encore une fois plus longue que les autres mais de manière moins marquée que précédemment (Tab. VI.19).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
Npyr1	208,8	186,1	117,0	144,9
NMe12	216,2	175,9	56,45	65,08
N16	210,8	203,9	74,45	322,9
NCS1T	208,1	140,6	42,50	204,9
Npyr23	211,6	190,7	115,7	250,9
N8	215,1	116,9	147,1	28,34

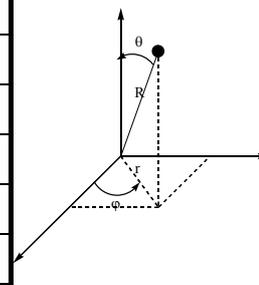


Tableau VI.19 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

### iii. Mesures d'aimantation pour le complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :

Les résultats expérimentaux des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.27).

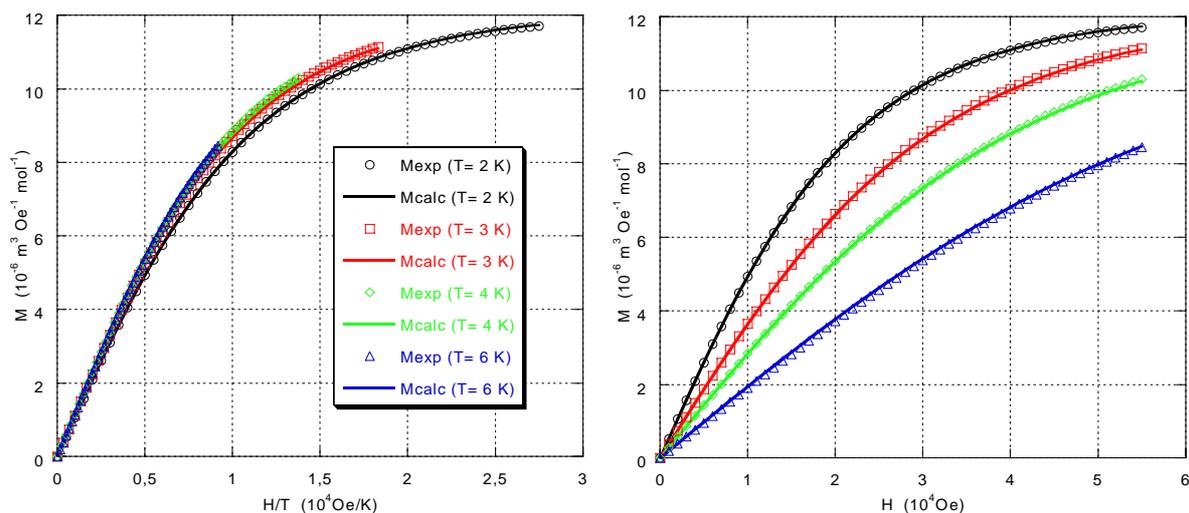


Figure VI.27 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'allure des courbes suggère un système assez axial et moins anisotrope que le complexe avec le ligand nitrate car les courbes  $M = f(H/T)$  sont presque superposables. Effectivement, l'ajustement des paramètres de la loi théorique amène les valeurs suivantes :

$$D = 1,88 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,00$$

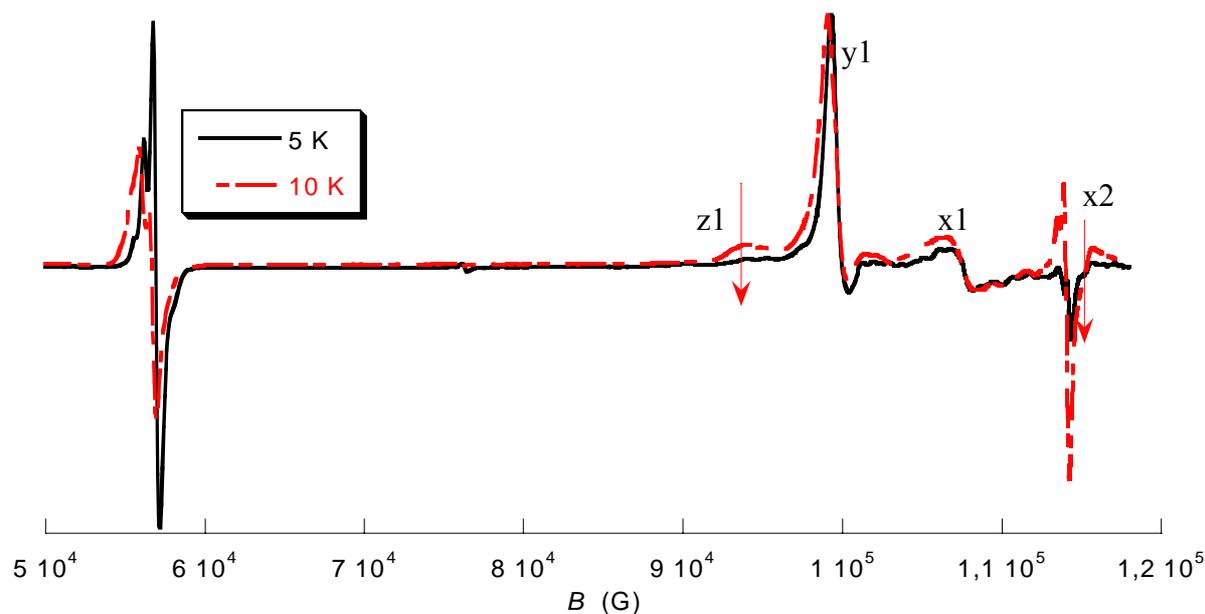
$$g_{\text{iso}} = 2,18$$

avec un très bon facteur d'accord  $R = 1,6 \times 10^{-5}$ .

Le système semble donc être axial, avec un paramètre  $D$  positif. Mais encore une fois c'est la RPE qui nous permet de confirmer (ou d'infirmer) ces résultats.

#### *iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :*

Les spectres RPE ont été réalisés à 115, 190, 230 et 345 GHz à 5 et 10 K. Cependant, nous n'utiliserons pas le spectre à 115 GHz car il apparaît qu'à cette fréquence le quantum d'énergie incidente est du même ordre de grandeur que  $D$ , donc on n'est plus dans un cas favorable pour la simulation des spectres et l'attribution des transitions (la levée de dégénérescence en champ nul ne peut pas être considérée comme une perturbation de l'effet Zeeman). Avant de chercher à déterminer précisément les paramètres de l'Hamiltonien de spin qui permettent de reproduire ces spectres, il convient tout d'abord d'utiliser l'évolution en température de l'intensité des transitions pour déterminer le signe du paramètre  $D$  (Fig. VI.28).



**Figure VI.28 :** Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  à 345 GHz et à  $T = 5 \text{ K}$  et  $10 \text{ K}$ . Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

L'intensité des transitions  $z1$  et  $x2$  ( $y2$  n'est pas visible sur ce spectre) diminue lorsque la température diminue, ceci indique sans ambiguïté que  $D$  est positif. De plus on voit sur ce spectre que le système n'est pas parfaitement axial, contrairement aux résultats fournis par les mesures d'aimantation.

L'utilisation du jeu de paramètres suivant permet de reproduire les spectres à toutes les fréquences (Fig. VI.29) :

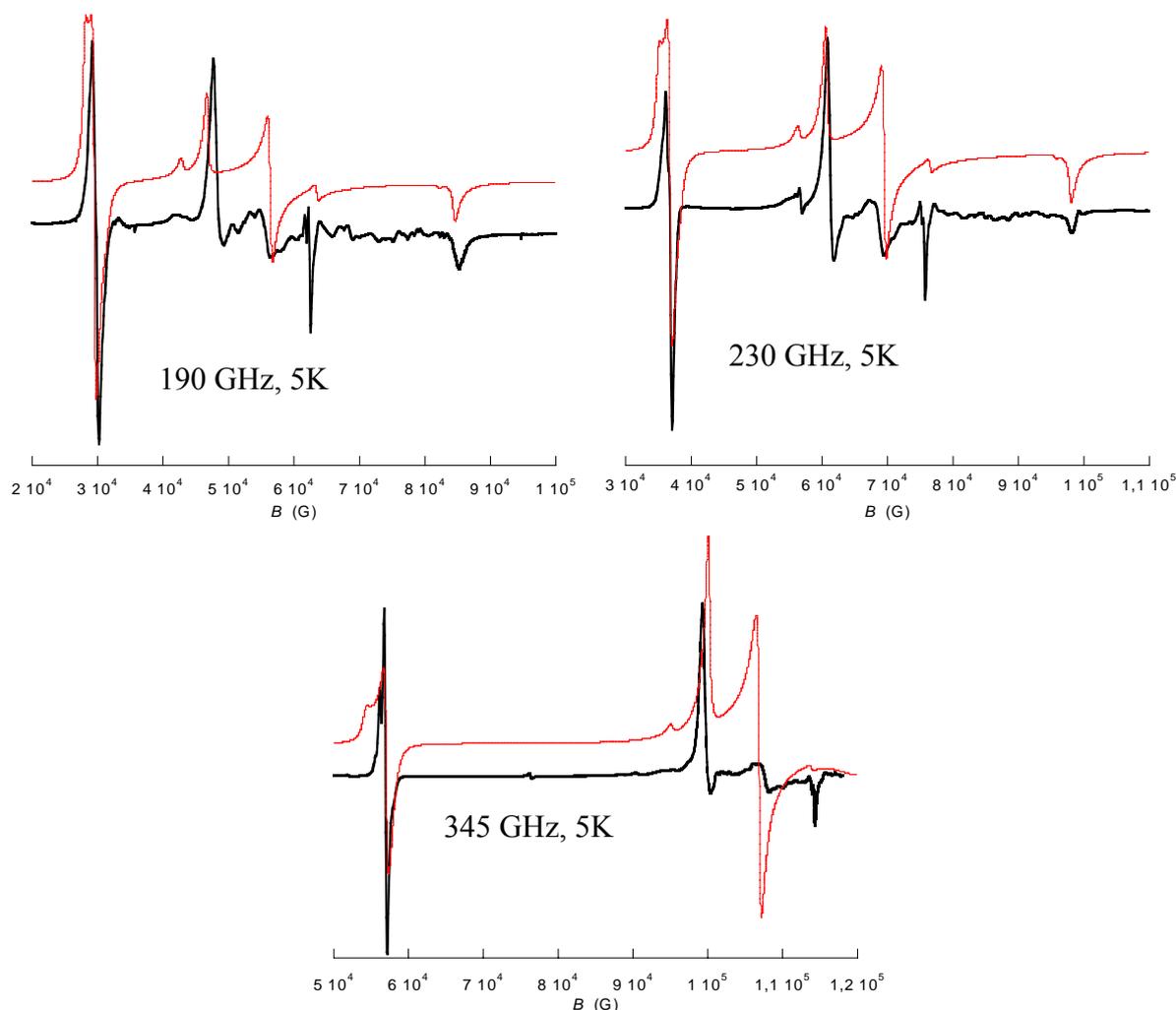
$$g_x = 2,22$$

$$g_y = 2,09$$

$$g_z = 2,13$$

$$D = +2,05 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,217$$



**Figure VI.29 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (à gauche), 230 GHz (à droite) et 345 GHz (en bas au centre). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,22$ ,  $g_y = 2,09$ ,  $g_z = 2,13$ ,  $D = 2,05 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,217$ .

#### **d. Conclusions, utilisation du programme « AOM » :**

Pour pouvoir essayer à terme de diriger les synthèses en vue de contrôler l'anisotropie magnétique, il faut maintenant chercher un jeu de paramètres de champ de ligand permettant de reproduire par le calcul les paramètres de l'Hamiltonien de spin que nous avons déterminés expérimentalement pour chacun des deux complexes  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . En l'absence de données spectroscopiques précises,\* il est important pour que le résultat obtenu soit valable, que les paramètres de champ de ligand déterminés pour le ligand pydipa soient sensiblement identiques dans les deux complexes. Une fois ce jeu de paramètres ainsi validé pour le ligand pydipa, il sera alors possible d'envisager de petites

\* Des mesures de spectroscopie UV-Vis. sur monocristal à basse température seront effectuées en collaboration avec le Pr. H. U. Güdel de l'Université de Berne.

modifications du ligand et d'en étudier les conséquences sur l'anisotropie magnétique des complexes de Ni(II) correspondants.

Pour les deux complexes, nous avons choisi les paramètres suivants :

$$B = 870 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 3350 \text{ cm}^{-1}$$

$$\zeta = 630 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs de B et C sont très proches de celles que l'on trouve en moyenne dans la littérature.<sup>35</sup> La constante de couplage spin-orbite est prise égale à la constante de couplage spin-orbite de l'ion libre. De même nous n'avons pas considéré le facteur de réduction orbitale (pris donc égal à 1). Ceci est certes une approximation assez grossière, mais en l'absence de données spectroscopiques précises, les modifications de ces paramètres amènent une sur-paramétrisation du problème sans apporter d'avantages à l'utilisation prédictive que l'on veut faire du programme de calcul.

*i. Pour le complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)]/[NO<sub>3</sub>] :*

Pour le complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)]/[NO<sub>3</sub>], nous avons utilisé les paramètres de champ de ligand suivants, choisis en accord avec les données de la littérature<sup>35</sup> :

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{pyridine}}) = 4100 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(\text{N}_{\text{pyridine}}) = 250 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{amine secondaire}}) = 4550 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{amine tertiaire}}) = 3800 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{O}_{\text{NO}_3}) = 1200 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(\text{O}_{\text{NO}_3}) = -1100 \text{ cm}^{-1}$$

Avec ce jeu de paramètres on obtient  $D = 4,155 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,316$ . L'accord entre les différentes mesures et le calcul est très bon ; nous résumons ces résultats dans le tableau suivant (Tab. VI.20).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	+3,92	0,33				2,13
HFEPR	+4,1	0,32	2,05	2,17	2,15	2,12 (calculé)
« AOM »	+4,155	0,316				

Tableau VI.20 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)]/[NO<sub>3</sub>].

*ii. Pour le complexe [Ni(pydipa)(NCS)]/[PF<sub>6</sub>] :*

Pour le complexe [Ni(pydipa)(NCS)]/[PF<sub>6</sub>], nous avons modifié très légèrement les paramètres pour le ligand pydipa afin de tenir compte des légères différences de longueurs de liaisons (et de la distorsion plus importante du complexe) :

$$e_{\sigma}(N_{\text{pyridine}}) = 4100 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(N_{\text{pyridine}}) = 250 \text{ cm}^{-1}$$

$e_{\sigma}(N_{\text{amine secondaire}}) = 4470 \text{ cm}^{-1}$  pour l'azote N16 et 4400 pour l'azote N8, situé plus loin du métal.

$$e_{\sigma}(N_{\text{amine tertiaire}}) = 3900 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(N_{\text{NCS}}) = 2350 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(N_{\text{NCS}}) = -20 \text{ cm}^{-1}$$

Avec ce jeu de paramètres on obtient  $D = 2,17 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,204$ . Là encore, l'accord entre les différentes mesures et le calcul est très bon (Tab. VI.21).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	+1,88	0,00				2,18
HFEPR	+2,05	0,217	2,22	2,09	2,13	2,15 (calculé)
« AOM »	+2,17	0,204				

Tableau VI.21 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

### iii. Perspectives :

La comparaison des complexes  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  montre que d'une part le premier est parfaitement rhombique alors que le second présente une certaine axialité, d'autre part le paramètre  $D$  est environ deux fois plus grand pour le complexe avec le nitrate que pour le complexe avec le thiocyanate.

Pour essayer de comprendre si ces différences sont plutôt liées au changement dans l'enroulement du ligand pentadente ou au passage de nitrate à thiocyanate, nous avons calculé les paramètres d'anisotropie qu'aurait un complexe possédant la même structure que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  mais avec un NCS à la place du nitrate (on utilise donc les paramètres de champ de ligand déterminés pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ ). Il vient  $D = 3,57$  et  $E/|D| = 0,29$ .

De même nous avons calculé les paramètres d'anisotropie qu'aurait un complexe possédant la même structure que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  mais avec un nitrate à la place du thiocyanate (on utilise donc les paramètres de champ de ligand déterminés pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ ). Il vient  $D = 3,06$  et  $E/|D| = 0,156$ .

Il apparaît donc que la rhombicité ( $E/|D|$ ) soit essentiellement due ici à la structure et pas tellement à la nature du sixième ligand. Par contre, la valeur du paramètre  $D$  diminue effectivement quand on passe de nitrate à thiocyanate à structure égale, mais sa variation est également due pour une grande part à des changements structuraux.

Nous avons pour finir étudié l'effet du remplacement de l'amine tertiaire du ligand pydipa par une amine secondaire (nous appelons ce ligand, virtuel pour l'instant, pydipach). En accord avec les données de la littérature nous avons choisi  $e_{\sigma}(N_{\text{amine secondaire}}) = 4400 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour un complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  qui aurait la même structure que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , nous obtenons  $D = 4,38$  et  $E/|D| = 0,204$ .

Pour un complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  qui aurait la même structure que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ , nous obtenons  $D = 2,48$  et  $E/|D| = 0,072$ .

Il semble donc que cette modification du ligand entraînerait une diminution de la rhombicité. Il faut maintenant vérifier expérimentalement cette conjecture.

## **2. Avec le ligand N,N-bis{3-[(2-pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipacH) :**

### **a. Synthèse du ligand :**

La synthèse est totalement analogue à la synthèse du ligand pydipa (Sch. VI.6).

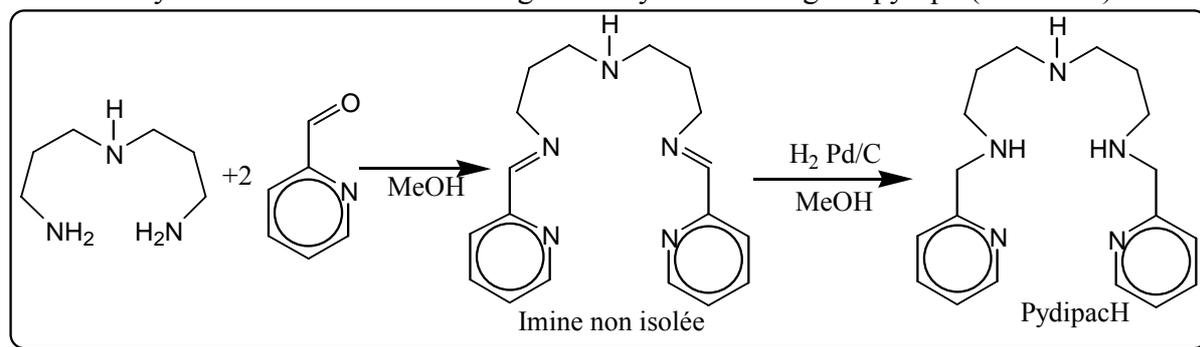


Schéma VI.6 : Synthèse du ligand pydipacH.

Le produit est isolé sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 99%.

Comme avec le ligand pydipa, nous avons synthétisé les deux complexes  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

### **b. Complexe $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :**

#### *i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :*

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est un peu plus difficile à isoler que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à cause de sa solubilité beaucoup plus grande dans les solvants organiques (certainement du fait de l'établissement de nombreuses liaisons hydrogènes). On ajoute un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_2$  sur un équivalent de ligand dans l'éthanol absolu et on précipite le composé par ajout d'un excès d'éther. Le complexe violet  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est obtenu avec un rendement de 57%. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (Tab. VI.22).

	C	H	N	Ni
% expérimental	43,64	5,64	19,62	11,65
% calculé	43,62	5,50	19,80	11,70

Tableau VI.22 : Analyse élémentaire pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

*ii. Structure cristallographique du complexe**[Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]* :

Le complexe [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] cristallise relativement difficilement par diffusion aérienne d'éther dans une solution du composé dans l'éthanol absolu (Tab. VI.23 et Fig. VI.30).

Formule brute	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>6</sub>
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	496,15
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (pm)	769,0(5)
b (pm)	1403,0(5)
c (pm)	1953,9(5)
β (°)	100,230(5)
V (nm <sup>3</sup> )	2,0746(16)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,579
Facteur R conventionnel	4,09%

Tableau VI.23 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

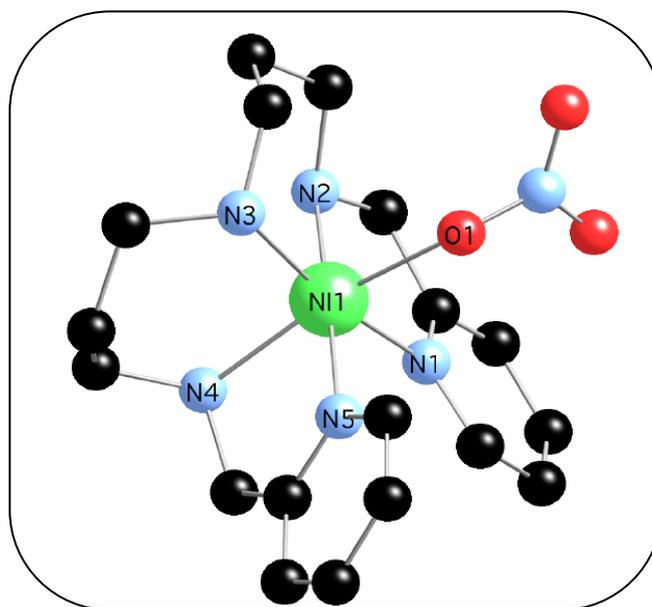


Figure VI.30 : Structure du complexe [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

L'enroulement du ligand dans ce complexe n'est pas exactement identique à celui qu'il adopte dans le complexe [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>], les deux groupes pyridine sont toujours en position *cis* mais les ligands pyridine et nitrate sont en position *fac*, comme les

ligands pyridine et NCS dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Cette fois, la distorsion est plus nettement marquée avec une élancement le long de l'axe  $\text{N4-ONO}_2$  (Tab. VI.24).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
Npyr1	207,5	168,2	125,8	180,4
N2	209,5	179,0	121,3	283,2
N3	211,0	170,5	53,90	348,8
N4	215,4	166,8	129,2	54,96
Npyr5	209,7	188,0	63,73	103,4
O	217,8	146,0	42,06	221,6

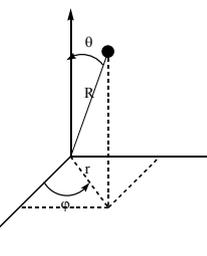


Tableau VI.24 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

*iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  :*

Une fois connue la structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , il est alors très pratique d'utiliser le programme de calcul des paramètres de l'Hamiltonien de spin. En effet on peut ici facilement transposer les paramètres déterminés pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , légèrement modifiés pour tenir compte des différences de longueur de liaisons (et du remplacement d'une amine tertiaire par une amine secondaire). On utilise les paramètres suivants :

$$e_{\sigma}(\text{N}_{\text{pyridine}}) = 4100 \text{ cm}^{-1} \quad e_{\pi}(\text{N}_{\text{pyridine}}) = 250 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N2}) = 4500 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N3}) = 4500 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\sigma}(\text{N4}) = 3900 \text{ cm}^{-1} \text{ (L'azote N4 est en effet beaucoup plus éloigné du métal que les deux autres amines secondaires.)}$$

$$e_{\sigma}(\text{O}_{\text{NO}_3}) = 850 \text{ cm}^{-1}$$

$$e_{\pi}(\text{O}_{\text{NO}_3}) = -750 \text{ cm}^{-1} \text{ (Le ligand nitrate est plus}$$

loin du métal dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  que dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .)

On obtient alors :

$$D = 6,195 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,126$$

Nous pouvons alors vérifier expérimentalement si cette première estimation des paramètres d'anisotropie du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est raisonnable.

*iv. Mesures d'aimantation pour le complexe*[Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :

Les résultats expérimentaux des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.31).

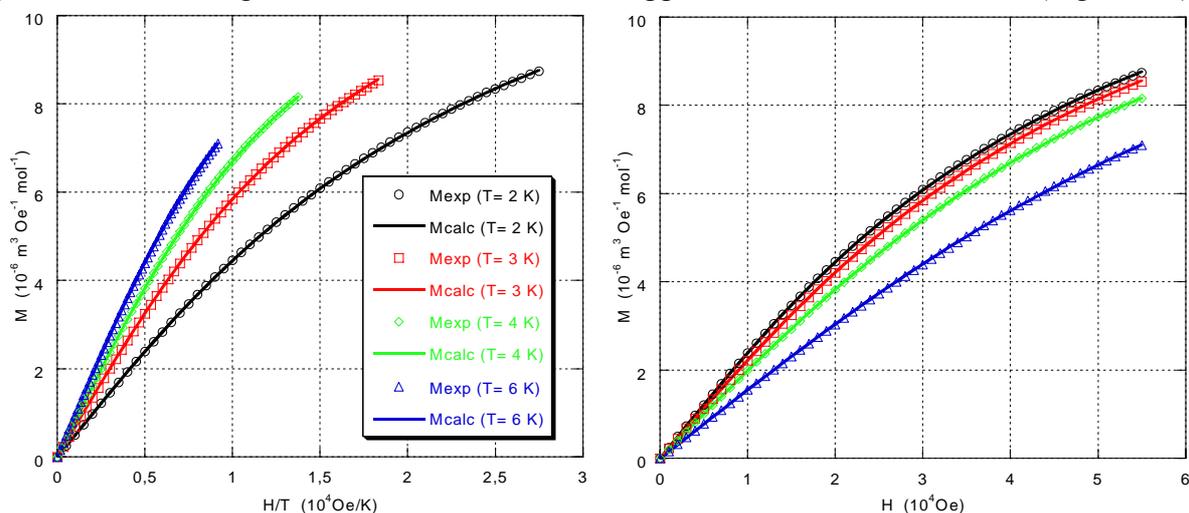


Figure VI.31 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]. Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'allure de ces courbes, notamment la valeur relativement faible de l'aimantation à haut champ ainsi que le gros écart entre les différentes courbes  $M = f(H/T)$ , suggère un système très anisotrope. L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit effectivement aux valeurs suivantes des paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 6,22 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,197$$

$$g_{\text{iso}} = 2,08$$

le facteur d'accord est ici très bon ( $R = 2,4 \times 10^{-6}$ ).

*v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe*[Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :

Les spectres de RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences ont été réalisés à 285 et 345 GHz à 5, 10 et 15 K. La difficulté réside ici dans la très grande anisotropie du complexe, en effet, même à 345 GHz, le quantum d'énergie incidente est du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnétique ( $11,5 \text{ cm}^{-1}$  pour le quantum d'énergie incidente contre environ  $6 \text{ cm}^{-1}$  pour le paramètre  $D$  d'après les mesures d'aimantation et les calculs effectués). Nous ne sommes donc pas dans le cas où l'effet Zeeman est l'effet dominant, ce qui rend difficile l'identification des transitions observées et par là, la simulation des spectres. La solution est alors de travailler à des fréquences plus élevées (380, 475 ou 575 GHz) mais nous diminuons

du même coup les informations fournies par les spectres : en effet, puisque nous étions limités ici à des champs magnétiques de 12 T, les spectres effectués à de telles fréquences ne montreraient pratiquement que la transition à champ moitié. La solution serait alors d'effectuer les mesures avec des aimants résistifs (pouvant créer des champs de 20 T ou 30 T), mais ces aimants sont beaucoup moins accessibles que les aimants supraconducteurs et nous n'avons donc pas pu y effectuer de mesure.

La première difficulté consiste à déterminer le signe de  $D$  car on ne dispose que d'une partie du spectre. L'examen des spectres effectués à la plus grande fréquence (345 GHz) montre que l'intensité des transitions x1 et y1 augmente quand la température diminue, preuve que  $D$  est positif. (Néanmoins cette détermination est sujette à caution car on ne dispose pas d'autre transition clairement identifiable pour effectuer une comparaison, mise à part la raie à champ moitié.) (Fig. VI.32).

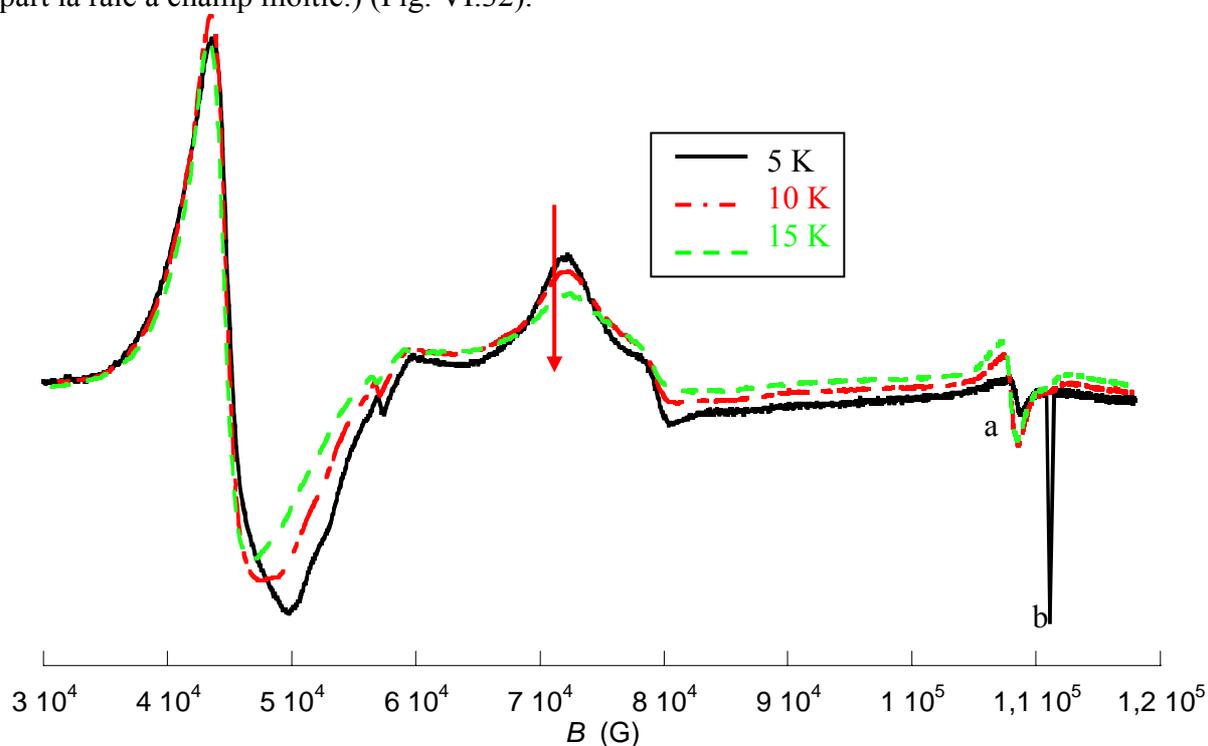


Figure VI.32 : Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydi pacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à 345 GHz et à  $T = 5, 10$  et  $15$  K. Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

Nous avons supposé que le signal marqué « a » était un artefact. Son origine est inconnue et tous les essais effectués pour le prendre en compte dans les simulations se sont avérés infructueux. Le signal marqué « b » est associé à la transition double quanta.

Les différents spectres RPE ont été simulés en utilisant les paramètres suivants (Fig. VI.33) :

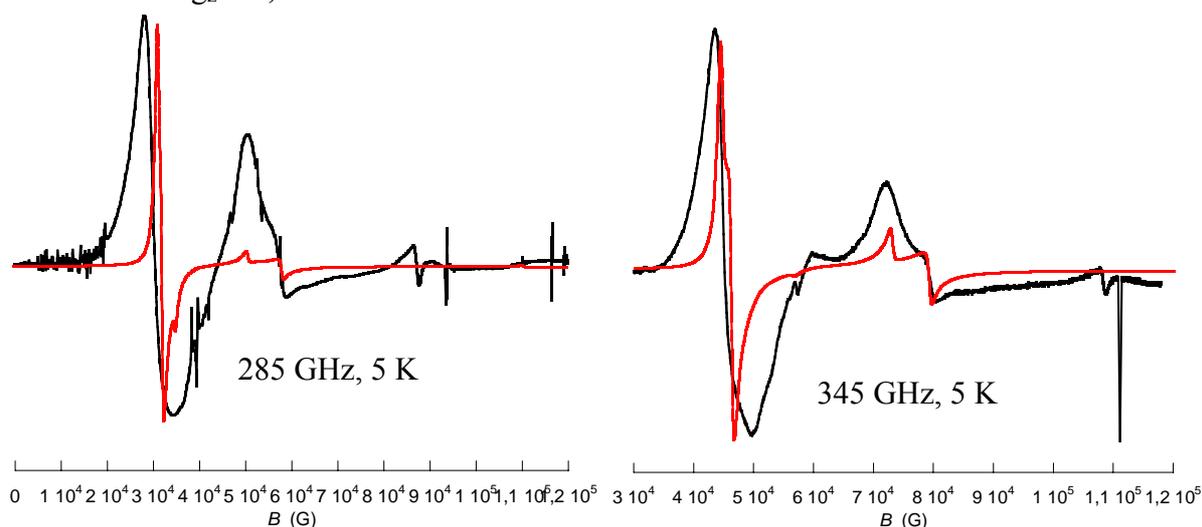
$$D = 6,20 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,056$$

$$g_x = 2,25$$

$$g_y = 2,15$$

$$g_z = 2,01$$



**Figure VI.33 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 285 GHz (à gauche) et 345 GHz (à droite). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,25$ ,  $g_y = 2,15$ ,  $g_z = 2,01$ ,  $D = 6,20 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,056$ .

La simulation est ici relativement mauvaise. Notamment, la très (trop ?) grande anisotropie trouvée pour le facteur  $g$  est assez peu réaliste. Des mesures à plus haut champ et à plus hautes fréquences permettront d'affiner ces résultats. Néanmoins, l'ordre de grandeur du paramètre  $D$  est correct et tout à fait en accord avec les résultats obtenus par mesures d'aimantation.

#### *vi. Conclusion :*

Malgré les difficultés de simulation des spectres RPE, l'accord entre les différentes mesures et le calcul est très bon, même si un doute subsiste sur l'anisotropie du facteur  $g$  et sur la valeur du rapport  $E/|D|$  (Tab. VI.25).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	+6,22	0,197				2,08
HFEPR	+6,20	0,056	2,25	2,15	2,01	2,14 (calculé)
« AOM »	+6,195	0,125				

**Tableau VI.25 :** Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

On remarque également que le jeu de paramètres de champ de ligand utilisé permet effectivement de prédire les paramètres d'anisotropie du complexe du manière tout à fait raisonnable.

### **c. Complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:**

#### *i. Synthèse du complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:*

A la différence de la synthèse du complexe [Ni(pydipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>] pour lequel nous avons synthétisé un complexe intermédiaire [Ni(pydipa)(Cl)][PF<sub>6</sub>], ici nous avons pu réaliser la synthèse du complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>] directement, en ajoutant une solution méthanolique contenant un équivalent de ligand pydipacH sur un équivalent de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> puis un équivalent de NH<sub>4</sub>NCS et un équivalent de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Le complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>] est obtenu par évaporation lente du solvant sous forme de cristaux violets avec un rendement de 31%. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>] (Tab. VI.26).

	C	H	N	F	S	Ni
% expérimental	39,66	4,76	14,81	20,03	5,63	9,96
% calculé	39,71	4,74	14,63	19,86	5,57	10,09

Tableau VI.26 : Analyse élémentaire pour le complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>].

#### *ii. Structure cristallographique du complexe*

##### [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:

Le complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>] cristallise très facilement par évaporation lente d'une solution du composé dans le méthanol (des résultats identiques ont été obtenus à partir d'une solution dans l'acétonitrile) (Tab. VI.27 et Fig. VI.34).

Formule brute	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> N <sub>7</sub> NiPS
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	575,21
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	1281,8(5)
b (pm)	1232,2(5)
c (pm)	1564,0(5)
β (°)	107,390(5)
V (nm <sup>3</sup> )	2,3573(15)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,621
Facteur R conventionnel	5,00%

Tableau VI.27 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>].

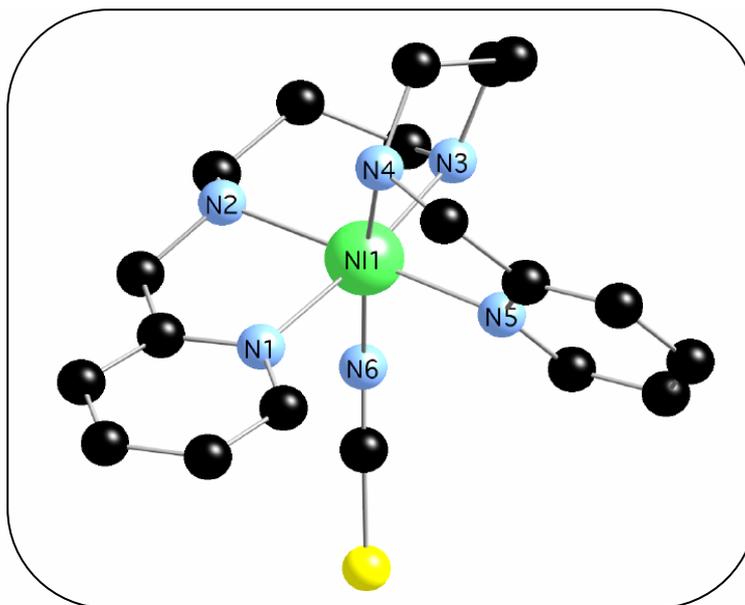


Figure VI.34 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

L'enroulement du ligand dans ce complexe est exactement identique à celui qu'il adopte dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ , les deux groupes pyridine sont en position *cis* et les ligands pyridine et thiocyanate sont en position *fac*. Les différentes longueurs de liaisons sont sensiblement identiques entre les complexes  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ , la seule différence notable étant le raccourcissement de la liaison Ni-N lors du passage d'une amine tertiaire (216,2 pm) à une amine secondaire (213,3 pm), déjà remarquée pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (Tab. VI.28).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\varphi$ ( $^\circ$ )
Npyr1	213,1	158,6	48,09	209,4
N2	210,9	187,7	117,1	164,8
NH3	213,3	146,3	136,7	35,82
N4	216,4	174,2	53,58	84,66
Npyr5	209,8	180,4	59,33	334,8
NCS	207,5	187,0	115,7	270,0

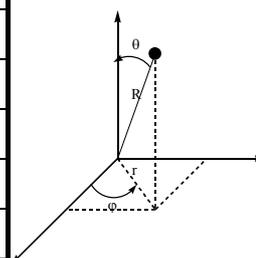


Tableau VI.28 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

*iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  :*

Le fait qu'il n'y ait pas de différences importantes dans les longueurs de liaisons entre les complexes  $[\text{Ni}(\text{pydapach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  permet d'utiliser

exactement les mêmes paramètres de champ de ligand. La seule modification que l'on apporte néanmoins est l'utilisation du paramètre  $e_\sigma = 4300 \text{ cm}^{-1}$  pour l'azote N3 (amine secondaire, à 213,3 pm du métal) [au lieu de  $e_\sigma = 3900 \text{ cm}^{-1}$  pour l'azote N12 (amine tertiaire, à 216,2 pm du métal) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Les paramètres liés au ligand thiocyanate ne sont pas modifiés car, d'une part la distance Ni-NCS est à peu près identique dans les deux cas, d'autre part l'angle Ni-N-C n'est pas sensiblement modifié ( $148,3^\circ$  dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  contre  $146,4^\circ$  dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ ). On obtient alors :

$$D = 3,06 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,262$$

#### *iv. Mesures d'aimantation pour le complexe*

##### $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :

Les résultats expérimentaux des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.35).

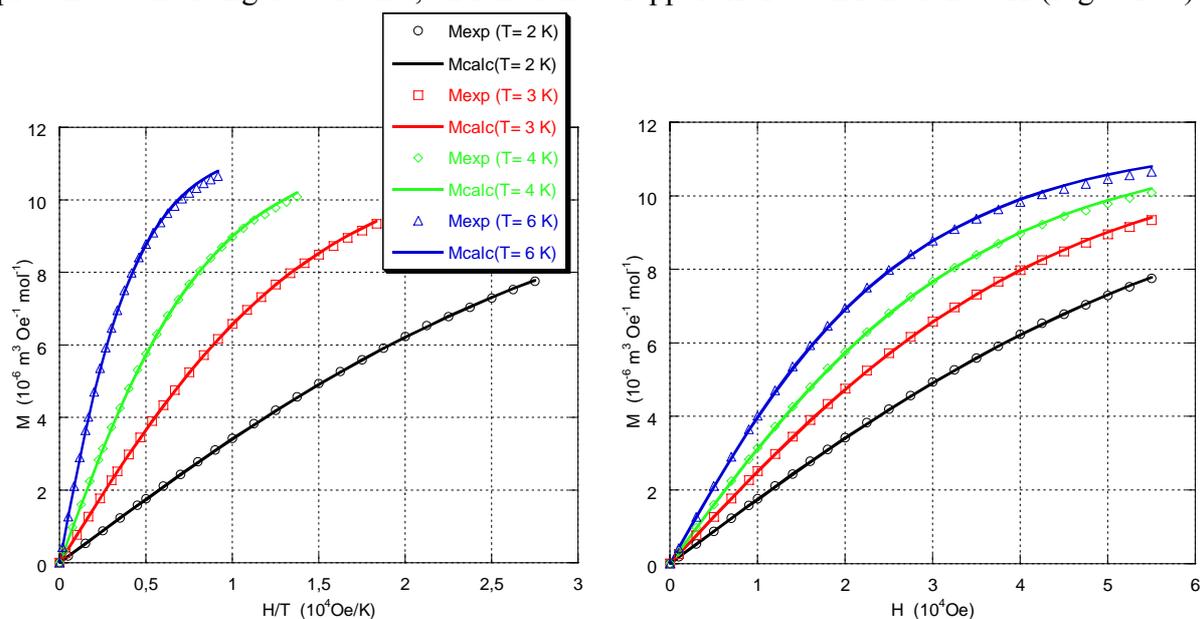


Figure VI.35 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit aux valeurs suivantes des paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 2,90 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,21$$

$$g_{\text{iso}} = 2,09$$

avec un bon facteur d'accord de  $4,8 \times 10^{-5}$ .

Malgré le très bon accord entre les prévisions du calcul et ces résultats de mesures d'aimantation, il faut souligner qu'un autre ajustement, tout aussi bon ( $4,1 \times 10^{-5}$ ) peut être également obtenu avec  $D = -3,52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,20$  et  $g_{\text{iso}} = 2,10$ . C'est encore une fois la HFEPR qui va nous permettre de déterminer le bon ensemble de paramètres.

v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe

*[Ni(pydpacH)(NCS)]PF<sub>6</sub>* :

Les spectres de RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences ont été réalisés à 190 et 285 GHz à 5 et 15 K. Cette fois, on peut considérer que la levée de dégénérescence en champ nul est bel et bien une perturbation de l'effet Zeeman.

La détermination du signe du paramètre  $D$  est immédiate par l'examen de l'évolution en température de l'intensité relative des transitions, par exemple à 285 GHz (Fig. VI.36). Ainsi on voit que à 15 K les transitions  $z1$  à 6,758 T et  $y1$  à 7,095 T ont à peu près la même intensité, alors qu'à 5 K, l'intensité de la transition  $y1$  est nettement plus importante que celle de la transition  $z1$ . Par conséquent  $D$  est positif.

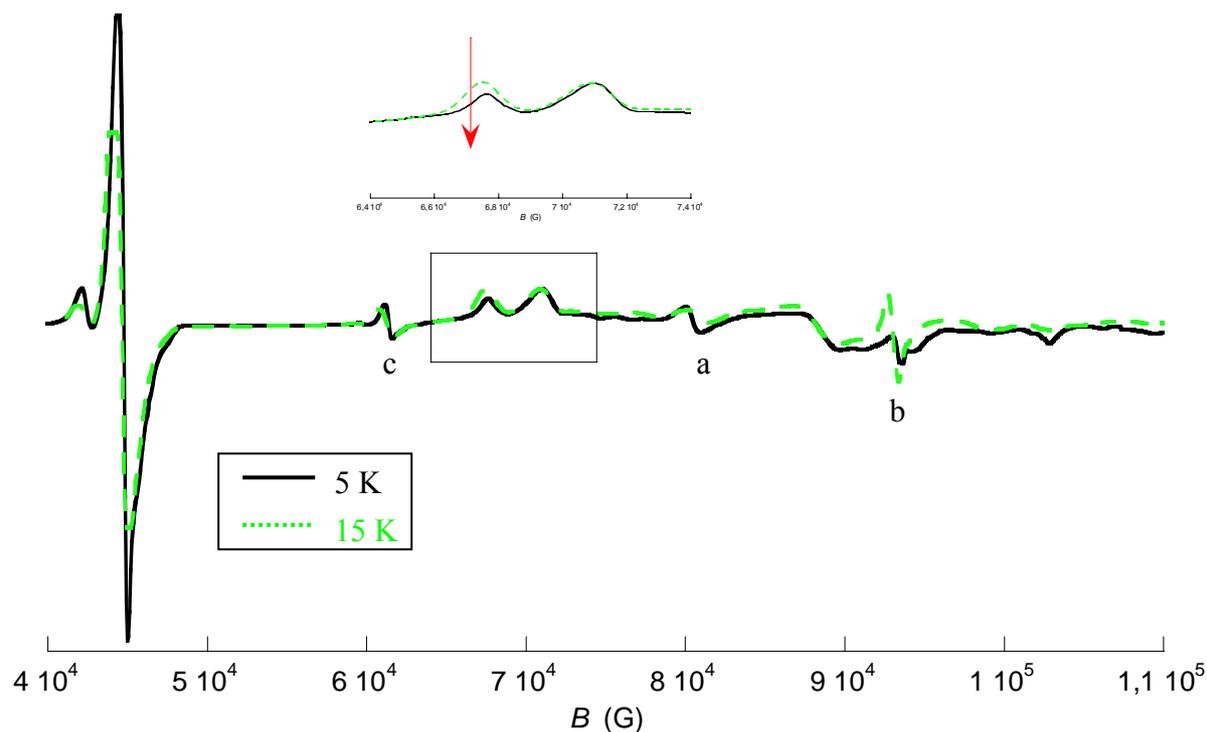


Figure VI.36 : Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  à 285 GHz et à  $T = 5 \text{ K}$  et  $15 \text{ K}$ . Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

Le signal marqué « a » correspond à un artefact, non expliqué, le signal marqué « b » a été attribué à la transition double quanta et enfin le signal marqué « c » correspond à la présence de l'harmonique supérieure dans la radiation incidente (380 GHz).

La meilleure simulation des différents spectres RPE est réalisée avec les paramètres suivants (Fig. VI.37) :

$$g_x = 2,10$$

$$g_y = 2,19$$

$$g_z = 2,13$$

$$D = 2,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,182$$

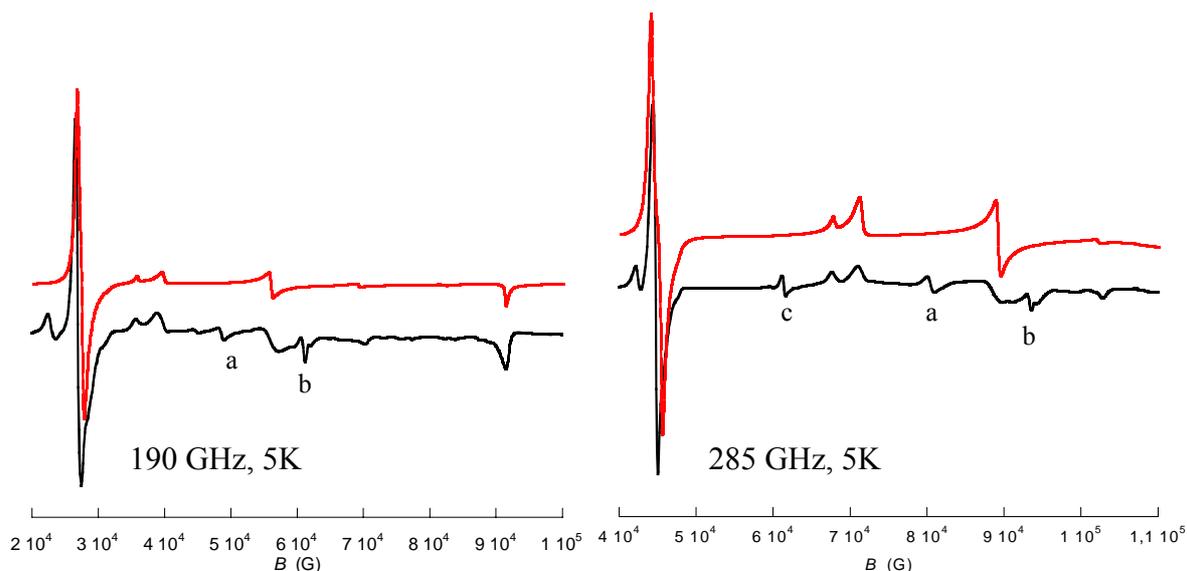


Figure VI.37 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (à gauche) et 285 GHz (à droite). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,10$ ,  $g_y = 2,19$ ,  $g_z = 2,13$ ,  $D = 2,75 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,182$ .

#### vi. Conclusion :

L'accord entre les différentes mesures et le calcul est très bon (Tab. VI.29).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	+2,90	0,21				2,09
HFEPR	+2,75	0,182	2,10	2,19	2,13	2,14 (calculé)
« AOM »	+3,06	0,262				

Tableau VI.29 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

Notamment, on remarque que là aussi le jeu de paramètres de champ de ligand utilisé permet effectivement de prédire les paramètres d'anisotropie du complexe.

#### d. Conclusion sur le ligand pydipach :

Si on compare le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  au complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , on retrouve ce que l'on avait constaté avec le ligand pydipa : l'anisotropie est beaucoup plus faible quand un thiocyanate est lié que lorsqu'un nitrate est lié. Par contre ici on ne retrouve pas que le complexe avec le thiocyanate est plus axial que le complexe avec le nitrate, au contraire. Cela est dû au fait que le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  n'adopte pas la même conformation que le complexe

$[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  : le ligand pydipacH s'enroule de la même façon dans les complexes  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

Enfin, on voit que une partie des prévisions réalisées à la fin de l'étude sur le ligand pydipa est vérifiée : le remplacement d'une amine tertiaire par une amine secondaire conduit à une augmentation de l'anisotropie du complexe correspondant.

Nous allons enfin effectuer une dernière modification du ligand pydipa en remplaçant les fonctions pyridine par des fonctions imidazole (le ligand est appelé imdipa), ceci afin d'étudier les modifications structurales que cela entraîne et les conséquences sur l'anisotropie magnétique.

### **3. Avec le ligand N-méthyl N,N-bis{3-[(2-imidazolyl)-méthyl]-amino}-propyl}-amine (imdipa) :**

#### **a. Synthèse du ligand :**

Là encore la méthode de synthèse est analogue (Sch. VI.7). A cause du coût du 2-imidazole carboxaldéhyde (200 € pour 5 g), toutes les synthèses ont été mises au point au préalable avec le ligand pydipa. Pour essayer de surmonter ce problème du coût du réactif, nous avons tenté de réaliser la synthèse du 2-imidazole carboxaldéhyde,<sup>36</sup> mais le rendement obtenu et la pureté du produit se sont avérés trop faibles pour qu'il soit valable de continuer à exploiter cette voie.

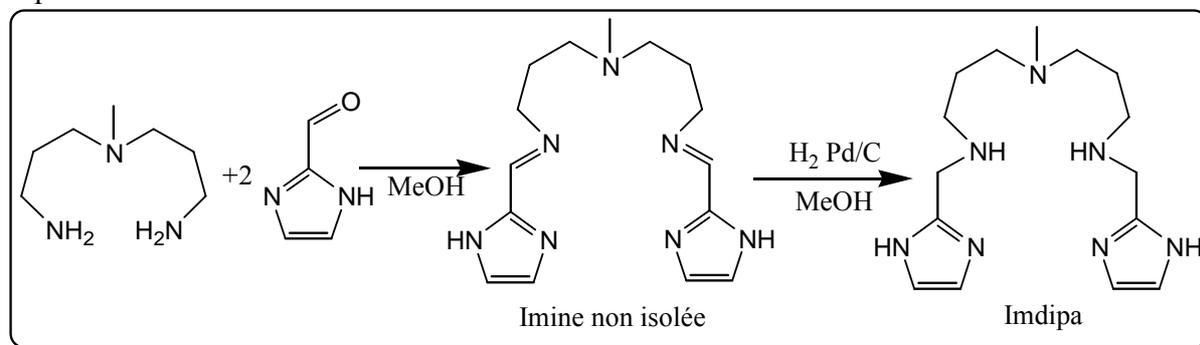


Schéma VI.7 : Synthèse du ligand imdipa.

Le produit est isolé sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 98%.

#### **b. Complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :**

##### *i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :*

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est synthétisé de manière exactement identique au complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . Le complexe bleu  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est obtenu avec un rendement de 46%. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (Tab. VI.30).

	C	H	N	Ni
% expérimental	36,38	5,74	26,09	11,28
% calculé	36,91	5,54	25,84	12,03

Tableau VI.30 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .*ii. Structure cristallographique du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  :*

Des cristaux suffisamment gros pour résoudre la structure du composé sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans le méthanol. Le composé cristallise avec 0,75 molécule d'eau par molécule de complexe (3 molécules d'eau par maille) (Tab. VI.31 et Fig. VI.38).

Formule brute	$\text{C}_{15}\text{H}_{28,5}\text{N}_9\text{NiO}_{6,75}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	501,68
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (pm)	977,42(12)
b (pm)	1513,17(19)
c (pm)	1521,54(19)
$\beta$ ( $^\circ$ )	106,239(10)
V ( $\text{nm}^3$ )	2,1606(5)
Z	4
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,542
Facteur R conventionnel	5,88%

Tableau VI.31 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

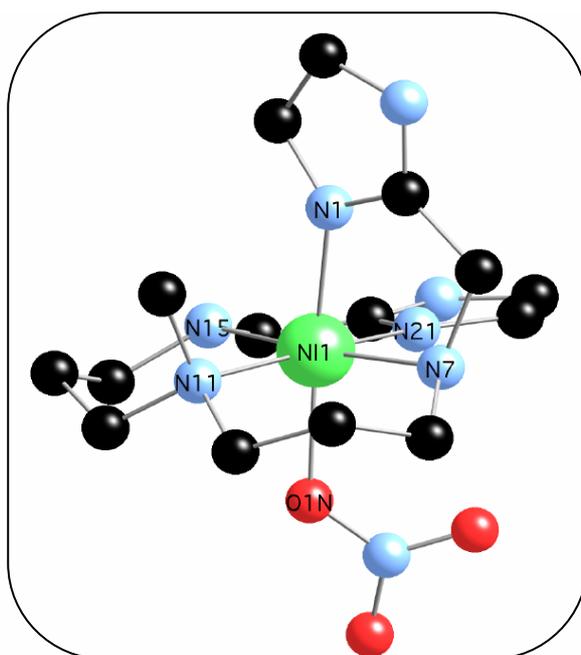


Figure VI.38 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

On remarque ici que le ligand imdipa s'enroule autour du centre métallique de la même manière que le ligand pydipa dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  : les deux groupes imidazole sont en position *cis* et les ligands imidazole et nitrate sont en position *mer*. Les différences de longueurs de liaison sont assez semblables à celles observées dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  : là encore, la liaison Ni-N<sub>amine tertiaire</sub> est beaucoup plus longue que les autres. Il faut noter enfin que les liaisons Ni-N<sub>imidazole</sub> sont beaucoup plus courtes que les liaisons Ni-N<sub>pyridine</sub> (environ 207 pm pour les liaisons Ni-N<sub>imidazole</sub> contre 211 pm pour les liaisons Ni-N<sub>pyridine</sub>) (Tab. VI.32).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
Nim1	206,1	188,1	65,83	110,2
NMe11	218,3	108,7	150,1	62,33
N15	213,9	199,9	69,13	2,437
Nim21	207,1	104,3	30,25	255,7
N7	213,2	208,5	102,1	185,2
O	213,4	193,1	115,2	286,2

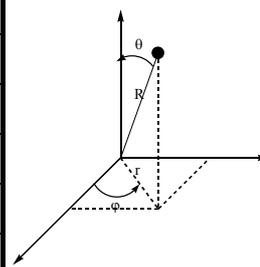


Tableau VI.32 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

*iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe  $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$  :*

Compte tenu de la similitude des ligands pydipa et imdipa et des longueurs métal-ligands dans les complexes, nous pouvons utiliser en première approximation pour le complexe  $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$  les mêmes paramètres que pour le complexe  $[Ni(pydipa)(NO_3)][NO_3]$ , en modifiant seulement les paramètres associés aux fonctions imidazole : pour tenir compte du fait que ceux-ci sont beaucoup plus proches du Ni(II) que ne l'étaient les groupes pyridine, nous prendrons  $e_{\sigma}(N_{Imidazole}) = 4450 \text{ cm}^{-1}$  et  $e_{\pi}(N_{Imidazole}) = 280 \text{ cm}^{-1}$ . Il vient alors :

$$D = 3,29 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,288$$

*iv. Mesures d'aimantation pour le complexe  $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$  :*

Les résultats expérimentaux des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures (2, 3, 4 et 6 K) et les courbes résultant des ajustements effectués sont présentés dans la figure suivante, en fonction du rapport  $H/T$  et en fonction de  $H$  (Fig. VI.39).

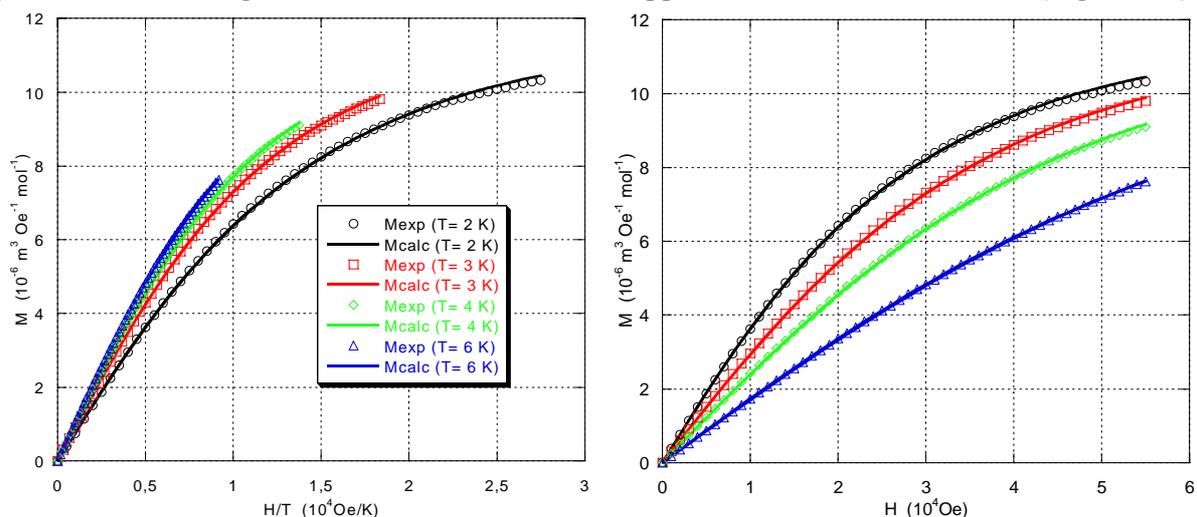


Figure VI.39 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[Ni(imdipa)(NO_3)][NO_3]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement des paramètres de la loi théorique conduit aux valeurs suivantes des paramètres de l'Hamiltonien de spin :

$$D = 3,50 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,33$$

$$g_{iso} = 2,08$$

avec un très bon facteur d'accord ( $R = 3,3 \times 10^{-5}$ ).

Ces mesures d'aimantations confirment donc la première estimation des paramètres de l'Hamiltonien de spin. Surtout, le système semble être parfaitement rhombique, comme l'était le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

*v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe*

*$[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$*  :

Les spectres RPE ont été effectués avec des fréquences incidentes de 190, 285, 380 et 475 GHz à 5 et 15 K. Ces spectres ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la température, confirmant ainsi la rhombicité quasi parfaite du système. Le signal noté « a » correspond à la présence de l'harmonique supérieure de la radiation incidente.

La meilleure simulation de ces spectres est obtenue en prenant les paramètres suivants (Fig. VI.40) :

$$D = 3,15 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,32$$

$$g_x = 2,10$$

$$g_y = 2,18$$

$$g_z = 2,14$$

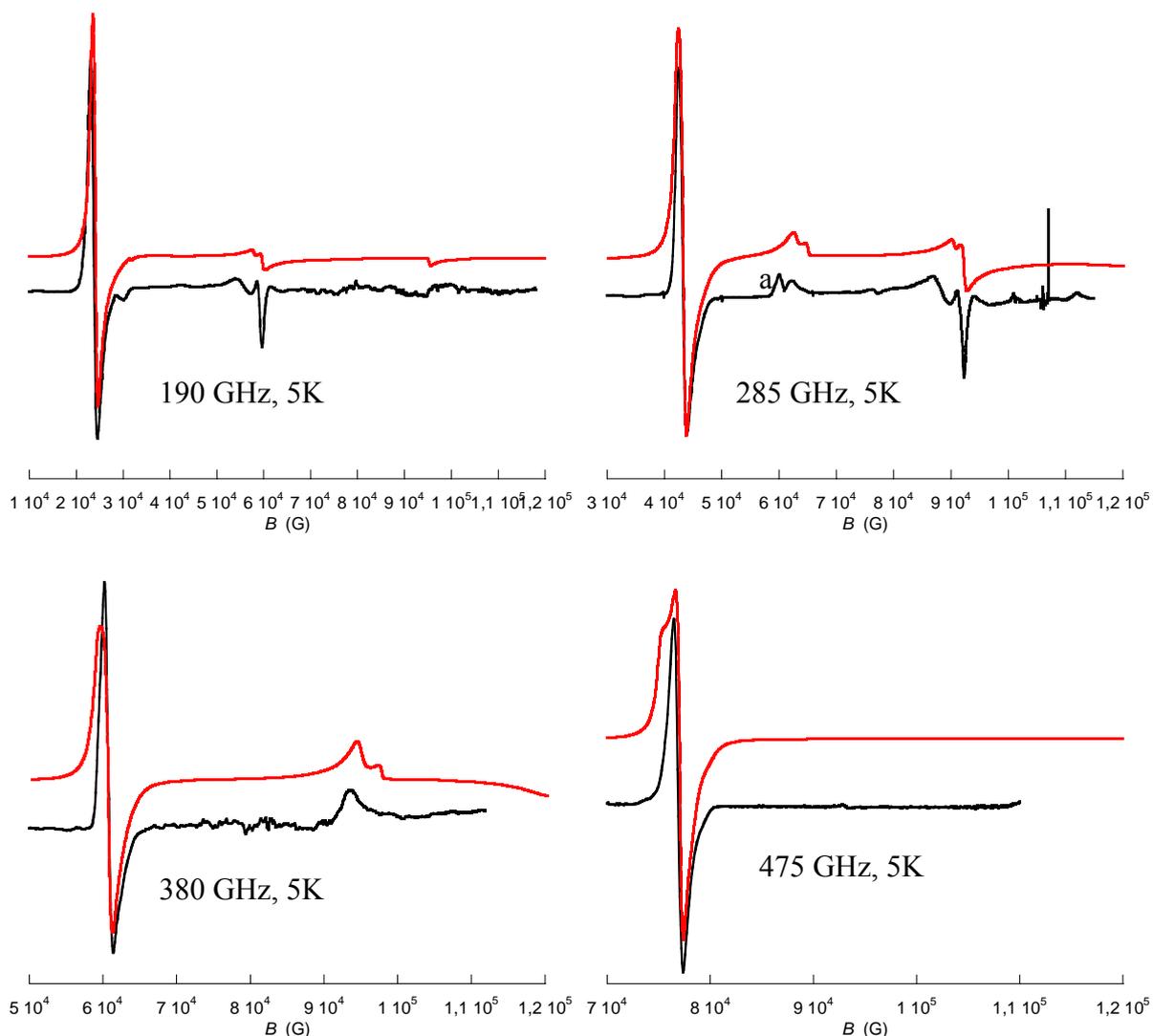


Figure VI.40 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (en haut à gauche), 285 GHz (en haut à droite), 380 GHz (en bas à gauche) et 475 GHz (en bas à droite). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,10$ ,  $g_y = 2,18$ ,  $g_z = 2,14$ ,  $D = 3,15 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,32$ .

#### vi. Conclusion :

Comme le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est rhombique avec  $E/|D|$  très proche de  $1/3$  (Tab. VI.33).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	+3,50	0,33				2,08
HFEPR	+3,15	0,32	2,10	2,18	2,14	2,14 (calculé)
« AOM »	+3,29	0,288				

Tableau VI.33 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

Cette rhombicité proche de 1/3 identique pour ces deux complexes semble confirmer le fait que l'enroulement du ligand régit la rhombicité du système. Ici le remplacement des fonctions pyridine par des fonctions imidazole a pour effet de diminuer l'anisotropie générale du système, ce qui est lié, d'un point de vue structural, au fait que les fonctions imidazole sont plus proche du métal que les fonctions pyridine.

Comme avec les ligands pydipa et pydipacH, nous avons voulu étudier le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Cette fois, il est apparu que selon que l'on utilisait ou non un excès de thiocyanate d'ammonium, on obtenait deux complexes différents tant du point de vue de la structure que de l'anisotropie magnétique :  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  et  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Nous avons alors mis au point une méthode reproductible d'obtention de ces deux complexes.

Nous avons ensuite vérifié qu'un tel phénomène ne se produisait pas avec les deux autres ligands pydipa et pydipacH [Les essais menés pour former les complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  (L = pydipa ou pydipacH) sans utiliser d'anion  $\text{PF}_6^-$  n'ont pas abouti à l'obtention d'un composé pur et bien caractérisé].

### **c. Complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :**

#### *i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :*

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  est synthétisé de manière exactement identique au complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . On prépare d'abord le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{Cl})][\text{PF}_6]$  à partir du ligand imdipa, de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  et de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , puis on ajoute une quantité stœchiométrique de thiocyanate d'ammonium à ce complexe dissous dans le méthanol et on laisse évaporer le solvant. Le complexe bleu  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  cristallise lentement avec un rendement total de 34% sur deux étapes. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  (Tab. VI.34).

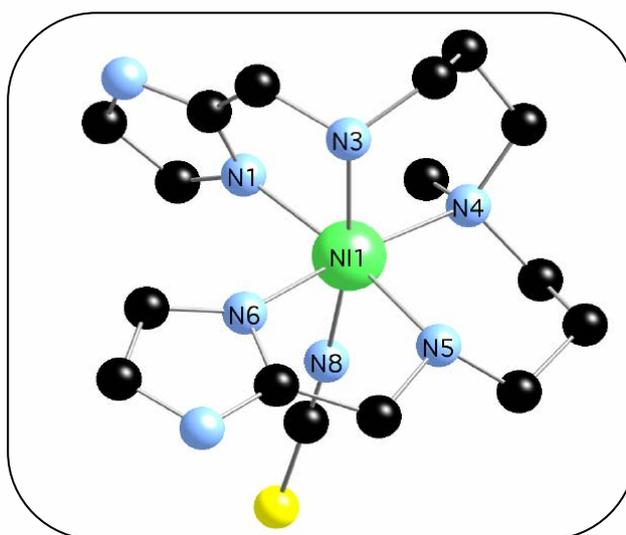
	C	H	N	F	S	Ni
% expérimental	33,98	4,79	19,74	19,01	5,72	9,58
% calculé	33,88	4,80	19,76	20,10	5,65	10,35

Tableau VI.34 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

#### *ii. Structure cristallographique du complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :*

Des cristaux suffisamment gros pour résoudre la structure du composé sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans le méthanol (Tab. VI.35 et Fig. VI.41).

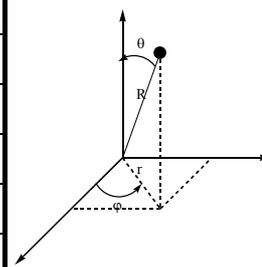
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> NiPS
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	567,20
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n
a (pm)	865,1(5)
b (pm)	1817,5(5)
c (pm)	1495,7(5)
β (°)	100,100(5)
V (nm <sup>3</sup> )	2,3153(17)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,627
Facteur R conventionnel	4,16%

Tableau VI.35 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>].Figure VI.41 : Structure du complexe [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>].

On remarque ici que le ligand imdipa s'enroule autour du centre métallique de la même manière que le ligand pydipa dans le complexe [Ni(pydipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>] : les deux groupes imidazole sont en position *cis* et les ligands imidazole et thiocyanate sont en position *fac*.

Ici, à la différence des cas précédents, il n'y a pas une liaison nettement allongée par rapport aux autres mais deux groupes de liaisons. Le fait marquant est que les liaisons Ni-N<sub>aliphatique</sub> sont toutes du même ordre de grandeur (environ 217 pm), beaucoup plus longues que les liaisons Ni-N<sub>imidazole</sub> ou Ni-NCS. Les liaisons Ni-N<sub>imidazole</sub> sont plus courtes que les liaisons Ni-N<sub>pyridine</sub> (environ 206 pm pour les liaisons Ni-N<sub>imidazole</sub> contre 210 pm pour les liaisons Ni-N<sub>pyridine</sub> dans le complexe [Ni(pydipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>]) (Tab. VI.36).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\varphi$ (°)
Nim1	205,3	129,3	39,03	297,5
N3	219,8	177,3	53,75	61,24
NMe4	218,0	207,7	72,37	172,4
N5	215,5	124,1	144,8	100,8
Nim6	208,0	191,5	112,9	355,3
NCS	205,8	173,8	122,4	250,7



**Tableau VI.36 :** Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

L'autre point important est l'angle Ni-N-C formé par le ligand thiocyanate : il est ici de  $173,8^\circ$ , contre  $148,3^\circ$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $146,4^\circ$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Cette différence peut avoir des conséquences très importantes sur les paramètres de champ de ligand à employer pour le ligand thiocyanate.<sup>35, 30</sup>

Vues ici les nombreuses différences structurales avec les complexes précédents, il est inutile d'utiliser le programme « AOM » pour essayer de prédire l'anisotropie magnétique du composé, trop de paramètres demeurant inconnus. Nous l'utiliserons donc *a posteriori* pour essayer de reproduire les résultats expérimentaux.

### *iii. Mesures d'aimantation pour le complexe*

#### $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :

Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été effectuées à 2 K, 3 K, 4 K et 6 K. Les résultats expérimentaux et les courbes calculées à partir de l'ajustement mathématique des paramètres de la loi théorique sont présentés dans la figure suivante (Fig. VI.42).

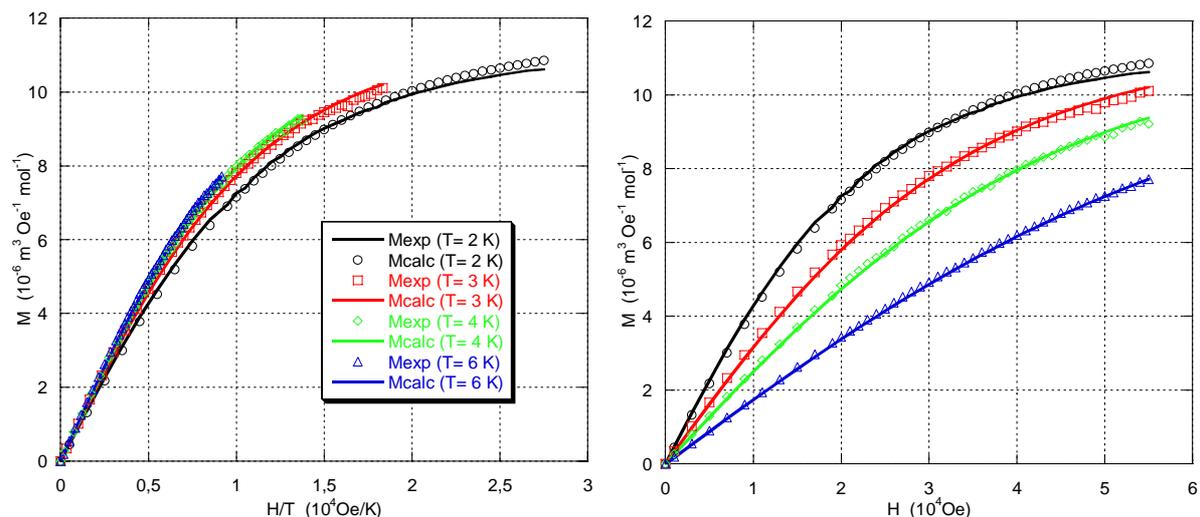


Figure VI.42 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement est assez mauvais ( $R = 1,3 \times 10^{-4}$ ), notamment à haut champ sur les courbes à 2 K. Ceci est très certainement dû au mélange des différents isomères de position du complexe, comme dans le cas du  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ . Cependant cet éventuel mélange d'isomères n'a pas été décelé en HFEPR, comme nous allons le voir.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

$$D = 2,43 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,32$$

$$g_{\text{iso}} = 2,07$$

Le système semble est donc presque parfaitement rhombique à la différence des systèmes précédents avec des ligands thiocyanate. Ceci est certainement la conséquence du fait qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans la structure de la molécule.

#### *iv. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe*

##### *$[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :*

Les spectres RPE ont été réalisés en utilisant des fréquences incidentes de 115 GHz, 190 GHz et 285 GHz. Les spectres ne présentent pas d'évolution en température et présentent le profil caractéristique d'un système rhombique. Effectivement, les paramètres de l'Hamiltonien de spin que nous avons déterminés sont (Fig. VI.43) :

$$D = 2,35 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,33$$

$$g_x = 2,16$$

$$g_y = 2,17$$

$$g_z = 2,17$$

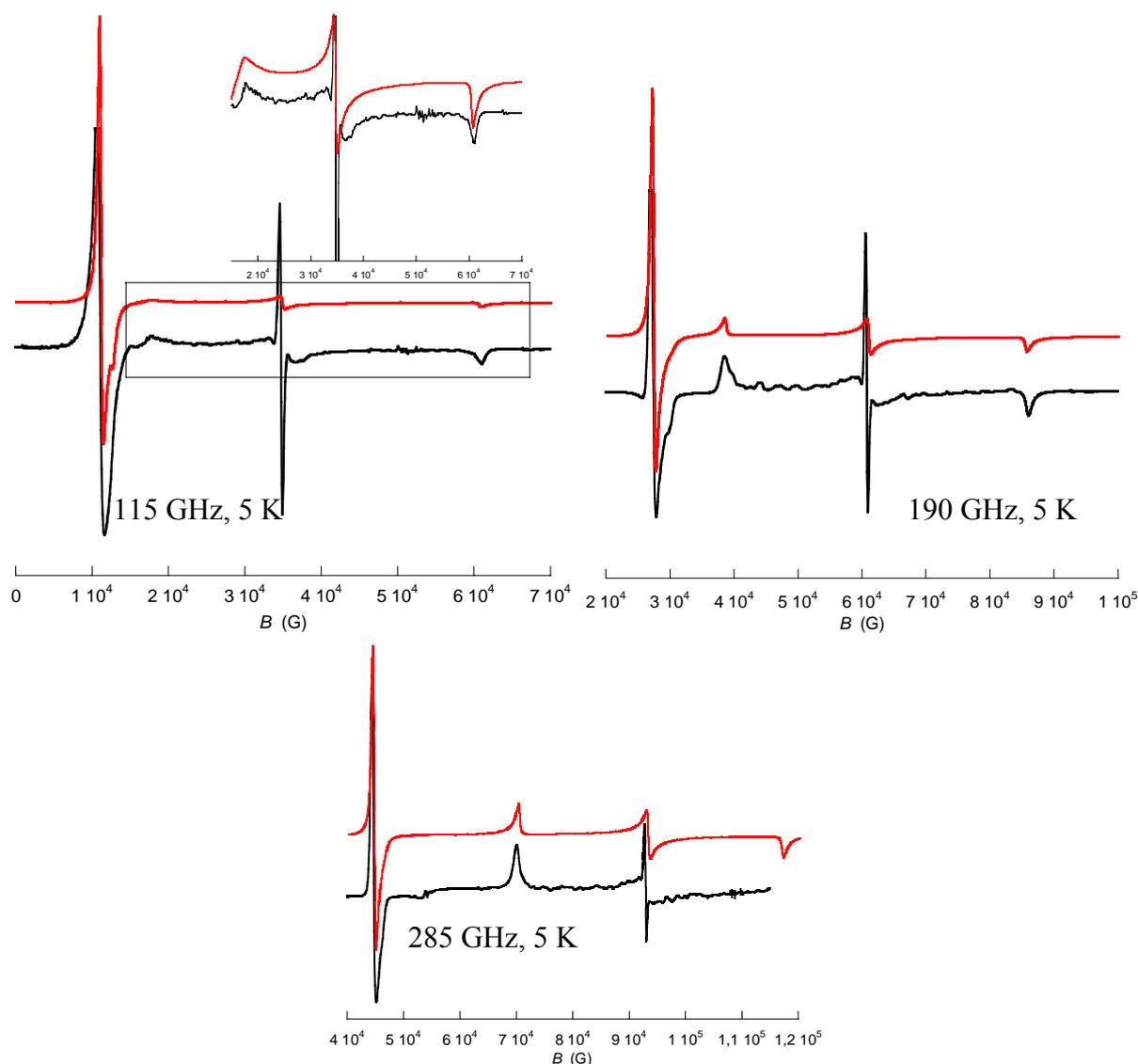


Figure VI.43 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 115 GHz (en haut à gauche), 190 GHz (en haut à droite) et 285 GHz (en bas). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,16$ ,  $g_y = 2,17$ ,  $g_z = 2,17$ ,  $D = 2,35 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,33$ .

*v. Utilisation du programme de calcul « AOM » pour le complexe*

*$[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  :*

Comme annoncé plus haut, il n'est pas envisageable ici de pouvoir prévoir le comportement magnétique du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  en utilisant les résultats obtenus pour les complexes précédents avec les ligands pydipa et pydipacH. En effet, trop de paramètres structuraux ont été modifiés sans que l'on dispose de suffisamment de données expérimentales pour pouvoir quantifier l'effet de ces modifications en termes de paramètres de champ de ligand. Notamment, la modification de l'angle Ni-N-C du ligand thiocyanate est connue pour avoir des effets très importants, mais pas réellement rationalisés.<sup>35</sup> Nous avons donc déterminé complètement un jeu de paramètres de champ de ligand pour ce complexe qui

permette de reproduire les résultats expérimentaux (sans cependant s'éloigner trop des paramètres déterminés pour les autres complexes ou fournis par la littérature). Nous avons donc surtout modifié les paramètres relatifs au ligand thiocyanate.

En utilisant :

$$\begin{aligned} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{imidazole}}) &= 4450 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N}_{\text{imidazole}}) &= 280 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{N3}) = e_{\sigma}(\text{N5}) &= 4500 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{NMe4}) &= 3800 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{NCS}) &= 2450 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{NCS}) &= -100 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

on obtient :

$$\begin{aligned} D &= 2,265 \text{ cm}^{-1} \\ E/|D| &= 0,283 \end{aligned}$$

L'accord entre les différentes mesures et le calcul est bon (Tab. VI.37), même si la rhombicité du complexe n'est pas parfaitement reproduite par le calcul.

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	2,43	0,32				2,07
HFEPR	+2,35	0,33	2,16	2,17	2,17	2,17 (calculé)
« AOM »	+2,265	0,283				

Tableau VI.37 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

#### **d. Complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ :**

##### *i. Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ :*

Nous avons obtenu le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  pour la première fois par hasard : ce complexe co-cristallise avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  lorsqu'on utilise un léger excès de thiocyanate (entre 1 et 2 équivalents). Nous avons alors cherché à synthétiser ce complexe de manière reproductible.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  est synthétisé en une seule étape, en mélangeant un équivalent de ligand imdipa à un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  dans le méthanol et on ajoute ensuite quatre équivalents de thiocyanate d'ammonium. Un précipité violet de  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  se forme alors en refroidissant le milieu réactionnel avec un rendement de 49%. L'analyse élémentaire expérimentale est comparée à une formule  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}], \text{H}_2\text{O}$  (Tab. VI.38).

	C	H	N	S	Ni
% expérimental	41,03	5,83	25,78	13,01	11,41
% calculé	41,04	5,88	25,35	12,86	12,23

Tableau VI.38 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}], \text{H}_2\text{O}$ .

*ii. Structure cristallographique du complexe [Ni(imdipa)(NCS)][NCS] :*

En recristallisant le composé dans le méthanol, on obtient des cristaux de qualité suffisante pour pouvoir résoudre la structure du composé (Tab. VI.39 et Fig. VI.44). Le complexe cristallise avec une demi molécule d'eau (deux molécules d'eau par maille).

Formule brute	$C_{17}H_{28}N_9NiO_{0,5}S_2$
Masse molaire ( $g\ mol^{-1}$ )	489,31
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a (pm)	951,0(5)
b (pm)	1701,6(5)
c (pm)	1430,9(5)
$\beta$ ( $^\circ$ )	101,530(5)
V ( $nm^3$ )	2,2688(16)
Z	4
Densité calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	1,433
Facteur R conventionnel	3,74%

Tableau VI.39 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(imdipa)(NCS)][NCS].

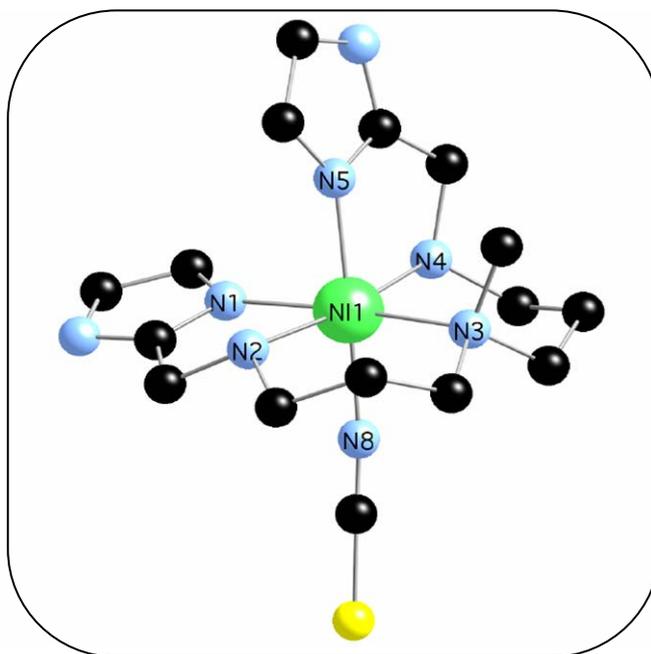


Figure VI.44 : Structure du complexe [Ni(imdipa)(NCS)][NCS].

On remarque ici que le ligand imdipa s'enroule autour du centre métallique de manière totalement différente que dans le complexe [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>] : les deux groupes imidazole sont en position *cis* et les ligands imidazole et thiocyanate sont en position *mer*. Néanmoins, il est probable qu'à l'état de poudre, amorphe, les deux types d'enroulement du ligand coexistent. La quantité de cristaux recueillie était insuffisante pour que nous puissions

effectuer les différentes mesures physiques sur une assemblée de cristaux broyés, aussi nous avons effectué les mesures sur des poudres (malheureusement, nous n'avons pas effectué de diagramme de diffraction des rayons X sur ces poudres, ce qui aurait permis de mettre en évidence l'existence des deux types d'enroulement du ligand).

Contrairement au cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  où la distorsion n'était pas nette, ici une direction se distingue nettement par rapport au cas précédent : l'axe SCN-Ni-Nim5 correspond à une direction de compression (Tab. VI.40). Du point de vue des longueurs de liaison (et donc en ne considérant que la première sphère de coordination), cet axe SCN-Ni-Nim5 définit un axe  $C_2$  pour le complexe. Nous verrons que cette caractéristique nouvelle est certainement responsable d'une anisotropie magnétique totalement modifiée.

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)
Nim1	211,0	137,6	40,71	276,5
N2	213,2	207,6	103,2	332,0
NMe3	217,6	129,2	143,6	93,86
N4	213,4	197,1	67,49	152,8
Nim5	206,9	166,0	53,35	57,82
NCS	207,1	176,8	121,40	235,5

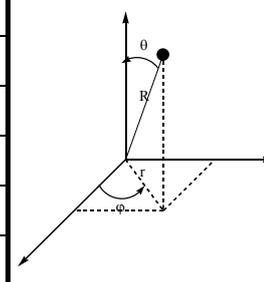


Tableau VI.40 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

Là encore, il convient de souligner que l'angle Ni-N-C formé par le ligand thiocyanate est différent de ceux rencontrés jusqu'à présent : il est ici de  $164,6^\circ$ , contre  $173,8^\circ$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ ,  $148,3^\circ$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $146,4^\circ$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipach})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ .

*iii. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  :*

A cause de cette modification importante de l'angle Ni-N-C formé par le ligand thiocyanate dont les effets ne sont pas connus, il est difficile d'envisager une prédiction fiable. Néanmoins, si on utilise les paramètres déterminés pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ , on obtient :

$$D = -2,955 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,259$$

Il semble donc que  $D$  soit cette fois négatif, mais vue la rhombicité importante ainsi déterminée, le signe de  $D$  n'est absolument pas certain.

Si on affine un peu les paramètres de champ de ligand utilisés pour tenir compte des différences de longueurs de liaisons entre les complexes  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  et  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ , on utilise alors les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} e_{\sigma}(\text{N}_{\text{imidazole}1}) &= 4350 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N}_{\text{imidazole}1}) &= 270 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{N}_{\text{imidazole}5}) &= 4450 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N}_{\text{imidazole}5}) &= 280 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{N}2) = e_{\sigma}(\text{N}4) &= 4600 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{NMe}3) &= 3800 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{NCS}) &= 2400 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{NCS}) &= -30 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

on obtient :

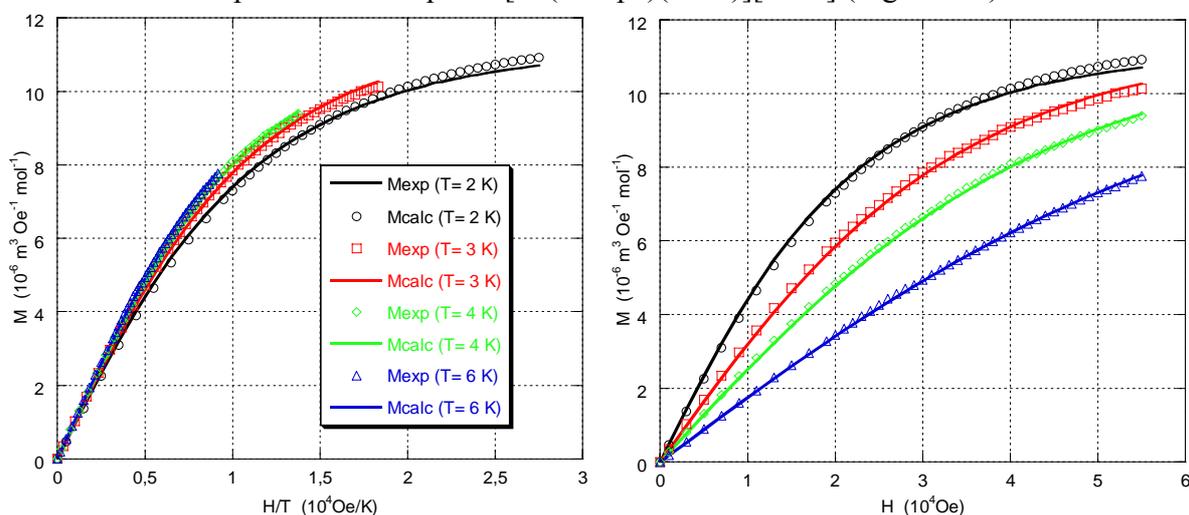
$$\begin{aligned} D &= -3,30 \text{ cm}^{-1} \\ E/|D| &= 0,24 \end{aligned}$$

Le signe négatif de  $D$  semble donc se confirmer, mais les paramètres utilisés pour le ligand thiocyanate ne reposant sur aucune base, le résultat obtenu doit être considéré avec précaution : ici encore nous déterminerons les paramètres relatifs au ligand thiocyanate *a posteriori*.

#### *iv. Mesures d'aimantation pour le complexe*

##### $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ :

La figure suivante présente les résultats des mesures d'aimantation à 2, 3, 4 et 6 K effectuées sur une poudre du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  (Fig. VI.45).



**Figure VI.45 :** Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement est assez mauvais ( $R = 1,2 \times 10^{-4}$ ), notamment à haut champ sur les courbes à 2 K. Ceci est très certainement dû au mélange des différents isomères de position du complexe, comme dans le cas du complexe précédent ou du  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$ .

Les paramètres obtenus sont les suivants :

$$D = -3,34 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,00$$

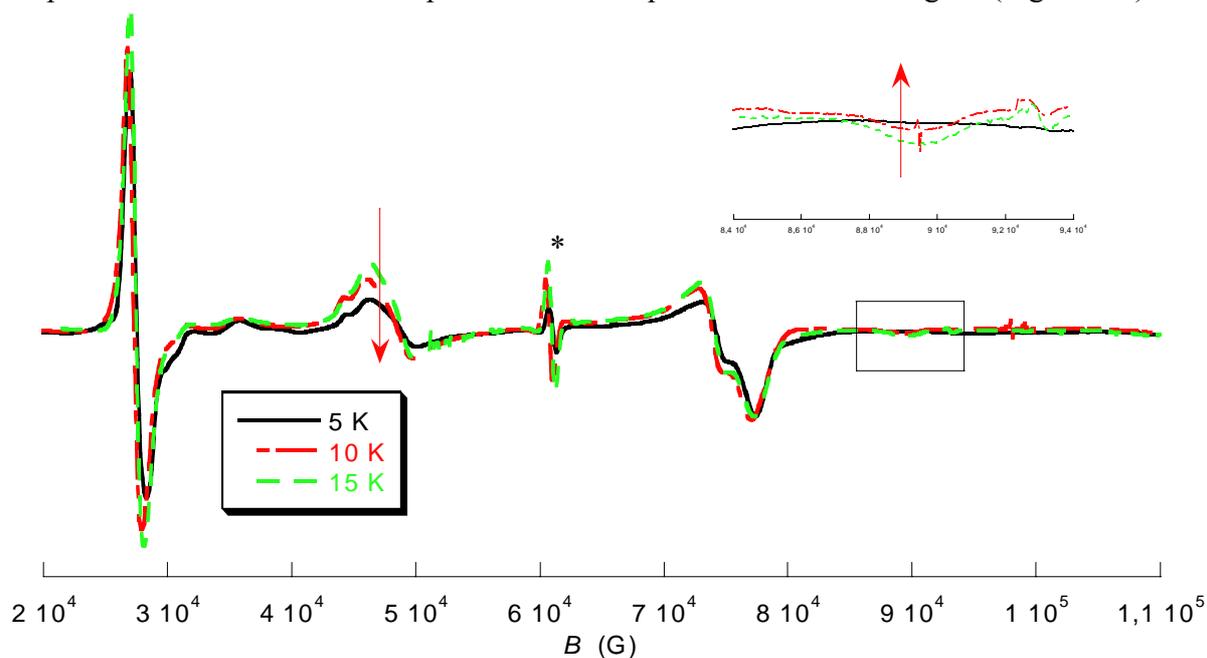
$$g_{\text{iso}} = 2,09$$

Le signe négatif de  $D$  se confirme, et on remarque également que le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  semble être parfaitement axial contrairement au complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  qui était presque totalement rhombique. Mais encore une fois c'est la HFEPR qui va nous permettre de confirmer (ou d'infirmer) ces résultats.

*v. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe*

*$[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  :*

Les spectres RPE ont été enregistrés à 190 et 285 GHz. Ils présentent tous un signal autour de la position  $g \approx 2,1$  (marqué d'un astérisque) qui a été attribué à l'existence d'une forme rhombique du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ . L'évolution en température des autres signaux du spectre montre que l'intensité des raies x1, y1 et z2 diminue lorsque la température diminue : ceci est la preuve formelle que  $D$  est cette fois négatif (Fig. VI.46).



**Figure VI.46 :** Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  à 190 GHz et à  $T = 5 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$  et  $15 \text{ K}$ . Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

Ces spectres suggèrent également que le système est très axial (les raies x et y sont très proches).

Effectivement, la meilleure simulation des spectres a été obtenue en choisissant les paramètres suivants (Fig. VI.47) :

$$D = -2,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,04$$

$$g_x = 2,16$$

$$g_y = 2,17$$

$$g_z = 2,14$$

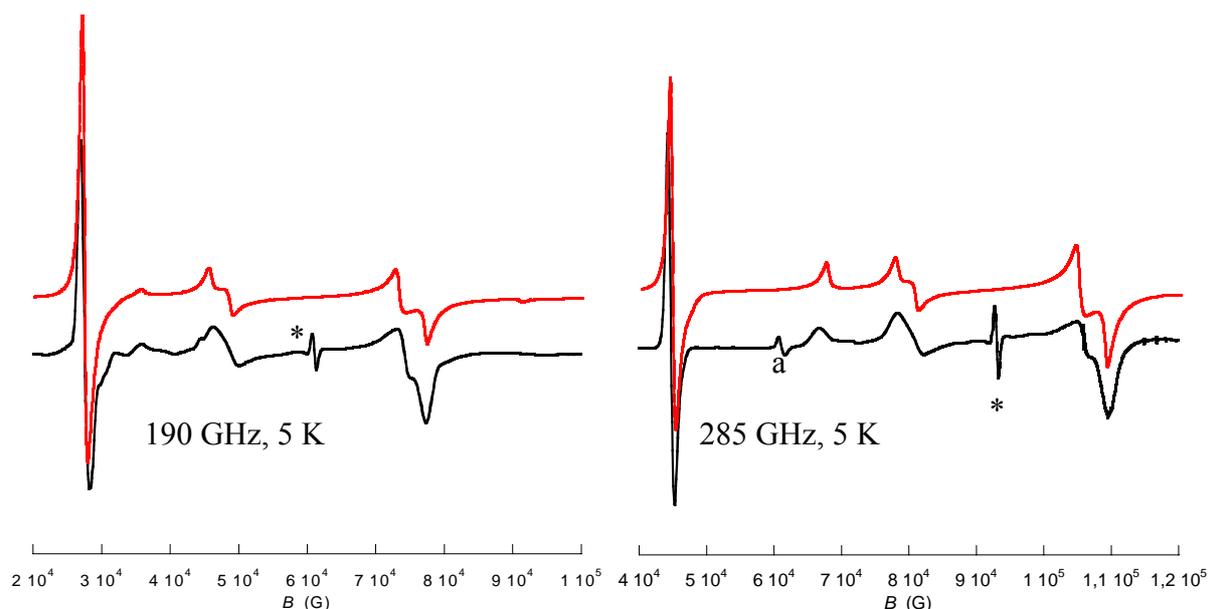


Figure VI.47 : Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (à gauche) et 285 GHz (à droite). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,16$ ,  $g_y = 2,17$ ,  $g_z = 2,14$ ,  $D = -2,75 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,04$ .

Le signal marqué « a » sur le spectre à 285 GHz correspond à la présence de l'harmonique supérieure de la radiation incidente (380 GHz).

vi. Retour sur l'utilisation du programme « AOM » pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  :

Nous avons réutilisé le programme « AOM » pour voir s'il était effectivement possible de trouver un jeu raisonnable de paramètres de champ de ligand pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ , permettant de reproduire l'anisotropie du complexe, le fait que  $D$  soit négatif et la faible rhombicité. Les principaux paramètres à modifier, de manière assez empirique sont ceux relatifs au ligand thiocyanate.

En utilisant :

$$\begin{aligned}
 e_{\sigma}(\text{N}_{\text{imidazole}1}) &= 4300 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N}_{\text{imidazole}1}) &= 260 \text{ cm}^{-1} \\
 e_{\sigma}(\text{N}_{\text{imidazole}5}) &= 4450 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N}_{\text{imidazole}5}) &= 280 \text{ cm}^{-1} \\
 e_{\sigma}(\text{N}2) = e_{\sigma}(\text{N}4) &= 4650 \text{ cm}^{-1} \\
 e_{\sigma}(\text{NMe}3) &= 3800 \text{ cm}^{-1} \\
 e_{\sigma}(\text{NCS}) &= 3200 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{NCS}) &= -100 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}
 D &= -2,685 \text{ cm}^{-1} \\
 E/|D| &= 0,088
 \end{aligned}$$

L'accord entre les différentes mesures et le calcul est satisfaisant (Tab. VI.41).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
Squid	-3,34	0,00				2,09
HFEPR	-2,75	0,04	2,16	2,17	2,14	2,16 (calculé)
« AOM »	-2,685	0,088				

Tableau VI.41 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ .

L'aspect marquant est ici que  $D$  est négatif et la rhombicité du système est très faible alors que le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  est magnétiquement parfaitement rhombique. Cette différence importante est due d'une part à la différence d'angle Ni-N-C formé par le ligand thiocyanate et d'autre part à l'enroulement du ligand imdipa autour du centre métallique qui privilégie une direction de compression dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$  (et donc  $D < 0$ ).

#### **e. Conclusion sur le ligand imdipa :**

Le remplacement des fonctions pyridine du ligand pydipa par des fonctions imidazole entraîne d'une manière générale une anisotropie magnétique du même ordre de grandeur pour les deux complexes correspondants et ce bien que les imidazoles soient beaucoup plus proches du métal que les pyridines.

On retrouve ici que l'anisotropie est plus grande pour le complexe avec le nitrate que pour le(s) complexe(s) avec le thiocyanate, ce que l'on avait déjà remarqué avec les ligands pydipa et pydipacH.

Enfin on remarque que la rhombicité du système est nettement fixée par la déformation de la sphère de coordination du métal ; dans le cas où une direction est nettement privilégiée (pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NCS})][\text{NCS}]$ ), on obtient un système très axial et puisqu'il s'agit d'une compression, on obtient un paramètre  $D < 0$ .

#### 4. Conclusion générale et perspectives :

Quelques remarques générales peuvent être faites après ces études sur les complexes obtenus avec les ligands pydipa, pydipacH et imdipa (Tab. VI.42). Nous identifions les deux types d'enroulement du ligand pentadente par A et B, A étant l'enroulement où le « sixième » ligand est en *trans* d'un cycle aromatique et B celui pour lequel le « sixième » ligand est en *trans* d'une amine aliphatique en  $\beta$  du cycle aromatique.

Complexe	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$E/ D $	Type d'enroulement
[Ni(pydipa)(NO <sub>3</sub> )] [NO <sub>3</sub> ]	4,10	0,32	A
[Ni(pydipa)(NCS)] [PF <sub>6</sub> ]	2,05	0,217	B
[Ni(pydipacH)(NO <sub>3</sub> )] [NO <sub>3</sub> ]	6,20	0,056	B
[Ni(pydipacH)(NCS)] [PF <sub>6</sub> ]	2,75	0,182	B
[Ni(imdipa)(NO <sub>3</sub> )] [NO <sub>3</sub> ]	3,15	0,32	A
[Ni(imdipa)(NCS)] [PF <sub>6</sub> ]	2,35	0,33	B
[Ni(imdipa)(NCS)] [NCS]	-2,75	0,04	A

Tableau VI.42 : Résumé des résultats obtenus par HFEPN pour les différents complexes.

Tout d'abord concernant les résultats obtenus, nous avons mis en évidence que dans tous les cas l'anisotropie du complexe est plus grande si la sixième position de coordination est occupée par un nitrate que si elle est occupée par un thiocyanate. Ceci est surtout sensible pour les ligands pydipa et pydipacH.

Mais surtout nous avons montré qu'un examen approfondi de la structure des complexes permettait de prédire quelques aspects de l'anisotropie magnétique. Ainsi deux complexes se distinguent par leur grande axialité, [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] et [Ni(imdipa)(NCS)] [NCS]. Le complexe [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] qui possède une direction privilégiée où les liaisons métal-ligand sont longues présente un paramètre  $D$  positif alors que le complexe [Ni(imdipa)(NCS)] [NCS] qui possède une direction privilégiée où les liaisons métal-ligand sont courtes présente un paramètre  $D$  négatif. Ceci rejoint l'examen théorique de ces situations effectué au chapitre précédent ou l'étude des complexes modèles [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>] et [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>].

Concernant la démarche expérimentale, nous avons montré le bon accord entre les mesures d'aimantation et la HFEPN. Les mesures d'aimantation permettent d'obtenir rapidement et facilement un bon ordre de grandeur de l'anisotropie magnétique tandis que la HFEPN permet d'affiner les résultats et au besoin de lever les incertitudes.

L'utilisation du programme « AOM » permet de prédire l'évolution de l'anisotropie lorsqu'on effectue de petites modifications des ligands. L'inconvénient est que l'on ne dispose que d'un petit nombre de données expérimentales, ce qui en limite le pouvoir véritablement prédictif. Seule une étude systématique d'un grand nombre de complexes pourra permettre d'acquérir suffisamment de données pour être à même d'effectuer des

modifications véritablement rationnelles des ligands utilisés. A titre d'exemples simples, nous pouvons envisager d'étudier des complexes formés avec les ligands suivants (Sch. VI.8) :

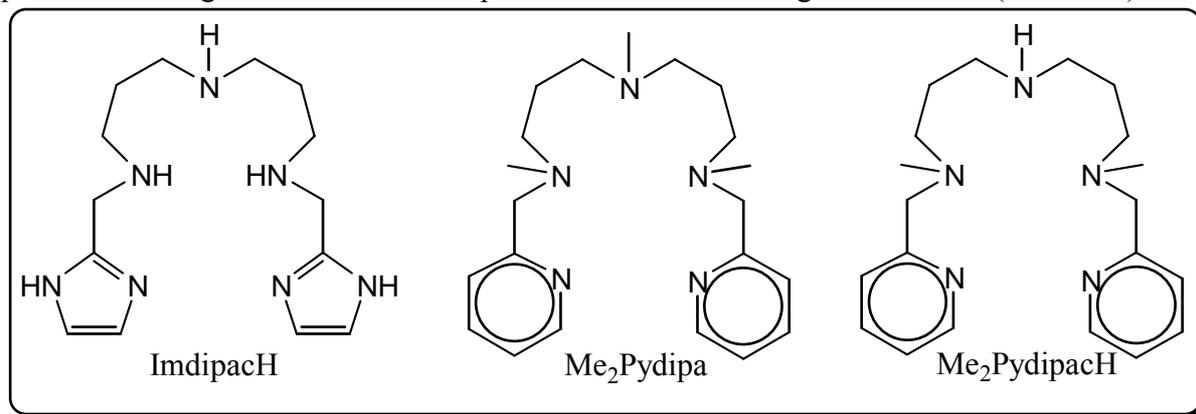


Schéma VI.8 : Ligands envisageables.

On pourrait enfin modifier les structures de manière *a priori* plus importante en synthétisant une nouvelle famille de ligands analogues mais comportant une chaîne de seulement deux atomes de carbone entre les azotes aliphatiques.

Enfin des études préliminaires ont été effectuées et seront poursuivies pour utiliser ces complexes pour former des assemblages polynucléaires. On peut ainsi envisager de synthétiser des trimères de Ni(II) ou des complexes comportant deux couches de centres paramagnétiques autour d'un complexe comme ligand central (Sch. VI.9).

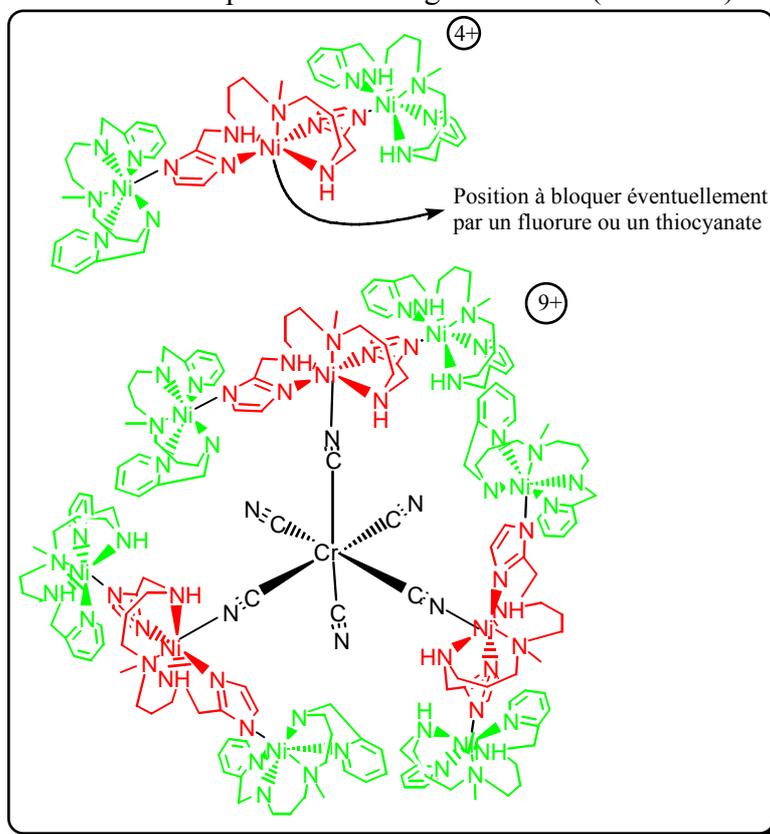


Schéma VI.9 : Complexes polynucléaires envisageables avec les complexes de Ni(II) étudiés.

Notre étude systématique des complexes de Ni(II) nous a conduit enfin à réexaminer les propriétés magnétiques d'un complexe obtenu par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse.<sup>37</sup> Nous montrons dans le paragraphe suivant que l'anisotropie magnétique axiale très importante (avec  $D < 0$ ) présentée par ce composé s'explique par une distorsion très prononcée créée par des ligands aux effets très différents.

#### **IV. Vers des complexes très anisotropes avec $D < 0$ :**

##### **1. Complexe $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ (HIM2-py = 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-hydroxy) :**

###### **a. Synthèse du ligand :**

La synthèse de ce ligand est nettement plus complexe que pour ceux décrits jusqu'à présent. Le mode opératoire que nous avons utilisé n'est pas le plus récent, mais après quelques essais, nous sommes parvenus à le rendre reproductible (Sch. VI.10). Ce protocole est plus ou moins directement adapté des travaux de M. Lamchen et T. Mittag,<sup>38</sup> de E. Ullman<sup>39</sup> et de E. Poindexter.<sup>40</sup> Néanmoins il apparaît malheureusement que chaque expérimentateur doit se « faire la main » avant que ce protocole soit véritablement efficace. Récemment, P. Rey *et coll.* ont proposé des modifications à la synthèse de E. Ullman, conduisant à des rendements élevés et reproductibles.<sup>41</sup> Nous n'avons pas eu le temps d'utiliser cette nouvelle procédure.

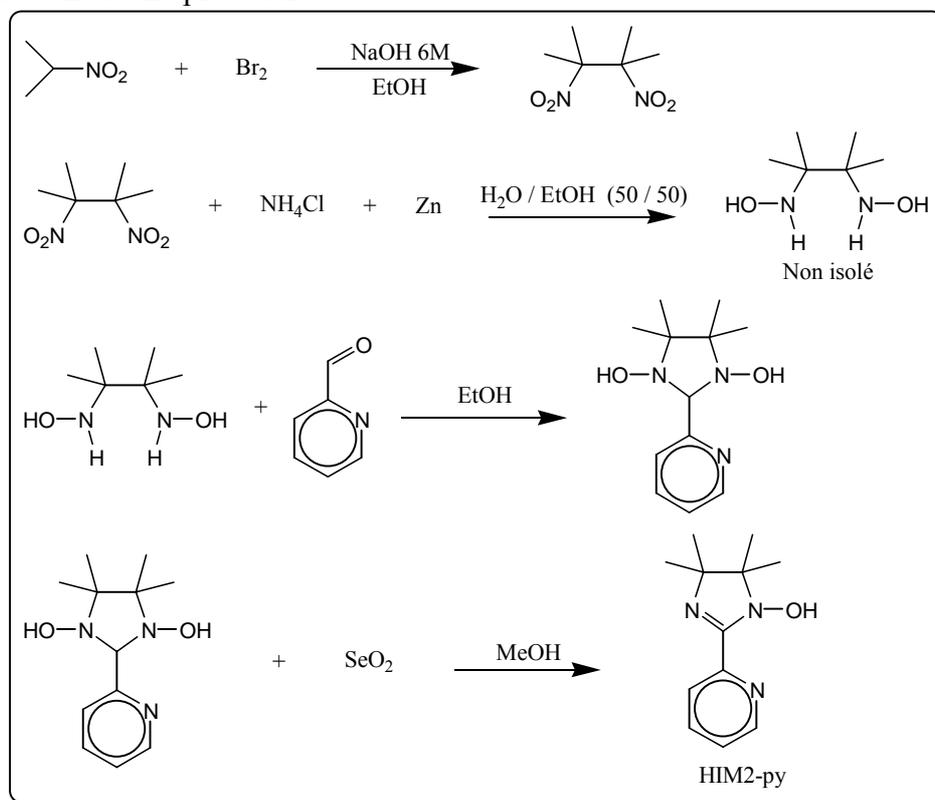


Schéma VI.10 : Synthèse du ligand HIM2-py.

Le ligand est isolé sous forme d'un solide pâteux jaune avec un rendement total de 12% sur quatre étapes. Pour éviter toute oxydation en radical imino-nitroxyde, le produit est conservé sous argon, au congélateur et à l'abri de la lumière. Dans ces conditions, le ligand est stable plusieurs mois.

**b. Synthèse du complexe [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :**

La synthèse du complexe [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] doit être effectuée sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. Nous avons remarqué que les mesures n'étaient parfaitement reproductibles que lorsqu'elles étaient effectuées sur des cristaux (broyés) du composé, mais que les mesures faites sur des poudres montraient l'oxydation partielle du ligand organique en radical imino-nitroxyde. Par conséquent nous avons isolé le complexe après cristallisation par diffusion aérienne d'éther dans une solution du composé dans un mélange acétonitrile/méthanol (50 /50), avec un rendement très faible (inférieur à 20%). L'analyse élémentaire est comparée à une formule [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] (Tab. VI.43).

	C	H	N	Ni
% expérimental	46,47	5,51	18,42	9,13
% calculé	46,40	5,51	18,03	9,44

Tableau VI.43 : Analyse élémentaire pour le composé [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

**c. Structure cristallographique du complexe [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :**

La structure du composé est présentée Tab. VI.44 et Fig. VI.48.

Formule brute	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Ni
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	621,30
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (pm)	1097,5(2)
b (pm)	1332,9(2)
c (pm)	2051,6(2)
V (nm <sup>3</sup> )	3,0013(8)
Z	4
Densité calculée (g cm <sup>-3</sup> )	1,375
Facteur R conventionnel	6,03%

Tableau VI.44 : Données cristallographiques pour le complexe [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>].

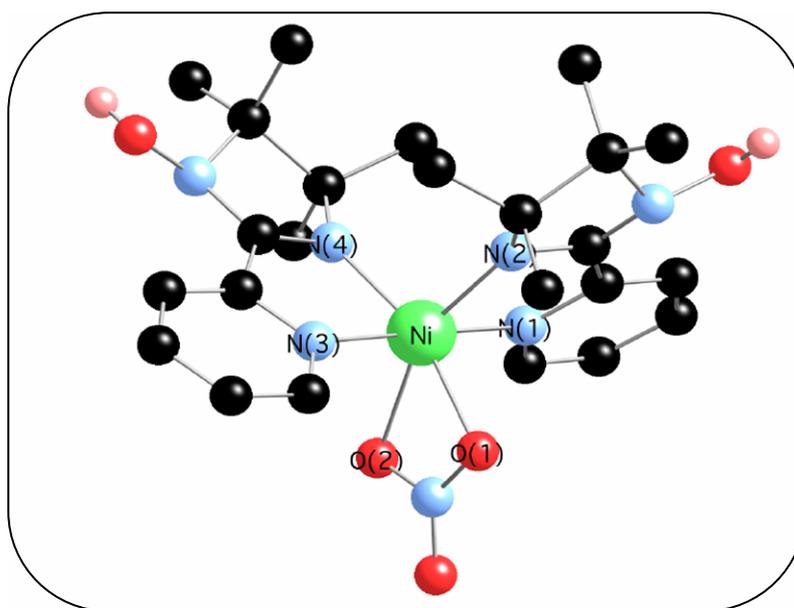


Figure VI.48 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

Le complexe étant chiral et le groupe d'espace non-centrosymétrique, chaque cristal est chiral. La résolution est spontanée lors de la cristallisation.<sup>37</sup> La sphère de coordination du Ni(II) comprend deux ligands HIM2-py en position *cis* et une molécule de nitrate fixée par les deux atomes d'oxygène en position *cis* (on parle de *O-O'*-nitrate). L'angle O1-Ni-O2 est très fermé ( $59,0^\circ$ ) et très semblable à celui qu'on peut trouver dans d'autres complexes de Ni(II) avec un ligand *O-O'*-nitrate.<sup>42</sup> Les distances Ni-N sont toutes d'environ 206 pm contre en moyenne 216 pm pour les liaisons Ni-O (Tab. VI.45). On peut donc approximer la symétrie du complexe par  $C_{2v}$ , l'axe  $C_2$  étant l'axe Ni-N<sub>NO3</sub>. Par rapport à l'arrangement pseudo-octaédrique des ligands, il s'agit donc en fait d'une élongation selon un axe  $C_2''$ , telle qu'examinée au Chapitre V (paragraphe V.5).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\varphi$ ( $^\circ$ )
Npyr1	207,6	152,0	47,04	197,0
Nim2	204,2	196,0	106,4	139,2
Npyr3	208,9	156,5	131,5	15,41
Nim4	206,0	174,0	57,63	47,93
O1	213,2	179,0	122,9	249,1
O2	219,5	217,6	82,41	292,2

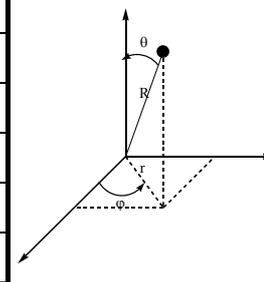


Tableau VI.45 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

**d. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe****[Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]:**

Comme dans les cas précédents, notre approche est basée sur les données de la littérature. Le ligand imino-nitroxyde peut être vu raisonnablement comme un ligand bidenté formé d'une pyridine et d'un imidazole (la partie imidazole étant un peu plus proche du métal que la partie pyridine, comme cela a déjà été remarqué pour les ligands Pydipa et Imdipa). Si les paramètres de champ de ligand ne sont connus précisément pour ce ligand bidenté, il est du moins connu que pour les polyamines aromatiques les paramètres  $e_\sigma$  et  $e_\pi$  ainsi que le rapport  $e_\sigma/e_\pi$  sont plus grands que pour la monoamine correspondante (en l'occurrence ici la pyridine).<sup>43</sup> Nous avons donc utilisé les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} e_\sigma(\text{Npyr1}) = e_\sigma(\text{Npyr3}) &= 4400 \text{ cm}^{-1} & e_\pi(\text{Npyr1}) = e_\pi(\text{Npyr3}) &= 400 \text{ cm}^{-1} \\ e_\sigma(\text{Nim2}) = e_\sigma(\text{Nim4}) &= 4600 \text{ cm}^{-1} & e_\pi(\text{Nim2}) = e_\pi(\text{Nim4}) &= 500 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Pour le ligand *O-O'*-nitrate nous avons utilisé des paramètres très proches de ceux trouvés dans la littérature pour un complexe présentant le même angle O-Ni-O' et des distances Ni-O légèrement plus courtes :<sup>42</sup>

$$\begin{aligned} e_\sigma(\text{O1}) &= 3300 \text{ cm}^{-1} & e_\pi(\text{O1}) &= 400 \text{ cm}^{-1} \\ e_\sigma(\text{O2}) &= 3200 \text{ cm}^{-1} & e_\pi(\text{O2}) &= 300 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Avec ces paramètres il vient :

$$\begin{aligned} D &= -11,1 \text{ cm}^{-1} \\ E/|D| &= 0,109 \end{aligned}$$

Il semble donc que l'on ait un système relativement peu rhombique, avec une très grande valeur de  $|D|$  et négative. Le signe de  $D$  est donc en accord avec celui que l'on attend lors d'une élancement selon un axe  $C_2''$  (cf. Chapitre V). Ce complexe est donc potentiellement très intéressant et mérite que l'on caractérise expérimentalement cette anisotropie magnétique.

**e. Mesures d'aimantation pour le complexe [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]:**

Vue la probable très grande anisotropie négative du composé, il est important ici encore plus que dans les cas précédents de s'assurer de la non orientation du composé dans le champ magnétique. Les mesures effectuées sur différents échantillons sont parfaitement reproductibles (Fig. VI.49).

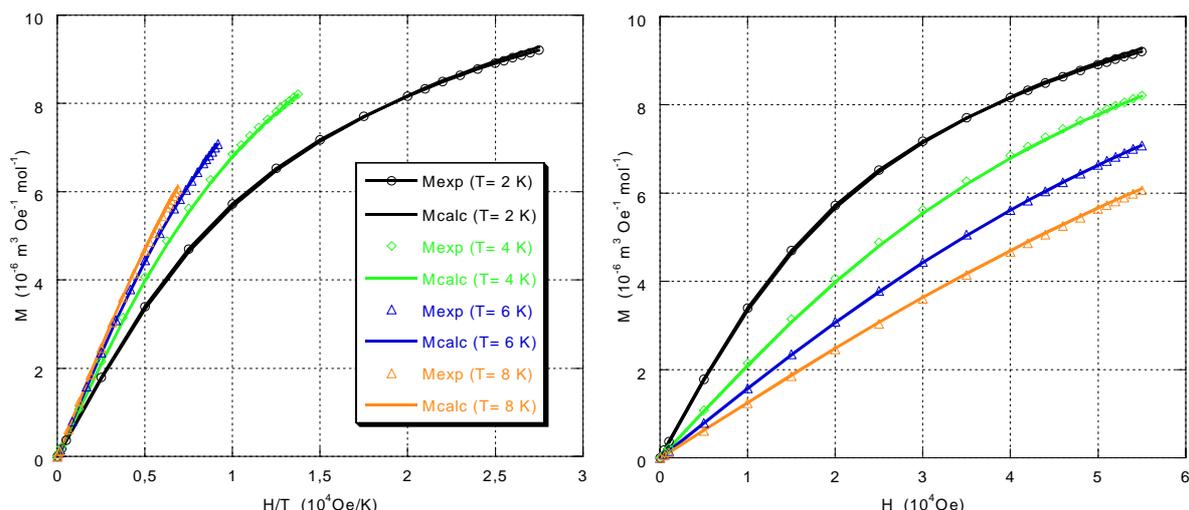


Figure VI.49 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

L'ajustement des paramètres de la loi théorique est bon ( $R = 3,7 \times 10^{-5}$ ), les paramètres obtenus sont :

$$D = -11,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,00$$

$$g_{\text{iso}} = 2,16$$

L'anisotropie du système est donc axiale ( $D < 0$  et  $E/|D|$  apparemment très proche de zéro). A notre connaissance, il s'agit d'une des plus grandes anisotropies magnétiques rencontrées pour un complexe mononucléaire de Ni(II).

#### **f. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe**

##### **$[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :**

Vue l'anisotropie très importante du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , la HFEP est absolument indispensable, mais montre également ses limites. En effet, comme dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , la levée de dégénérescence en champ nul est trop importante pour pouvoir être considérée comme une perturbation de l'effet Zeeman : même aux fréquences incidentes très élevées, on n'est jamais dans le cadre de « l'approximation champ fort » puisque nous sommes expérimentalement limités à des champs de 12 T.

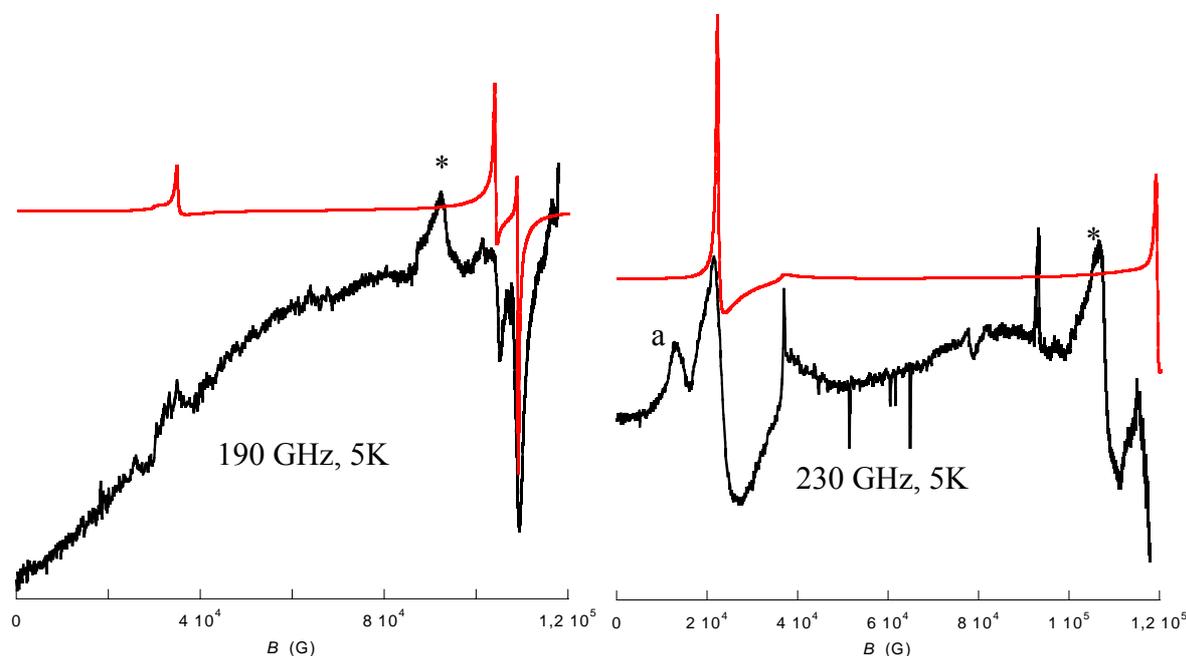
De plus ici nous avons été confrontés à d'autres difficultés expérimentales : le rapport signal/bruit est assez mauvais à cause de la faible quantité de produit disponible et de l'utilisation de fréquences incidentes très élevées (et donc de systèmes permettant de doubler, tripler, quadrupler et même quintupler la fréquence générée par la diode Gunn, ce qui entraîne nécessairement des pertes de puissance incidente).

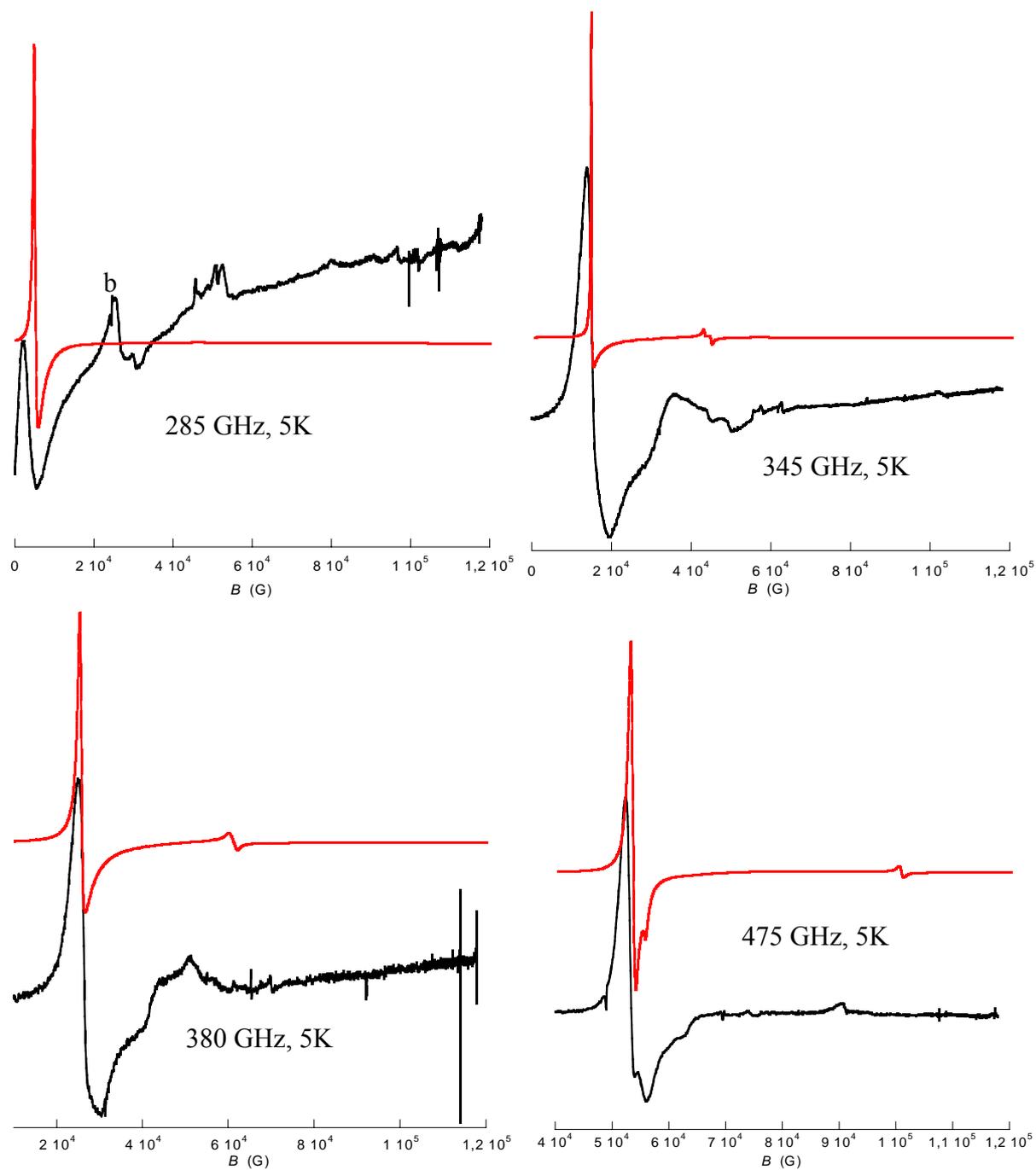
La conséquence est qu'il est très difficile d'identifier les transitions : pour les grandes fréquences incidentes, on distingue très mal (voire pas du tout !) les transitions autres que la

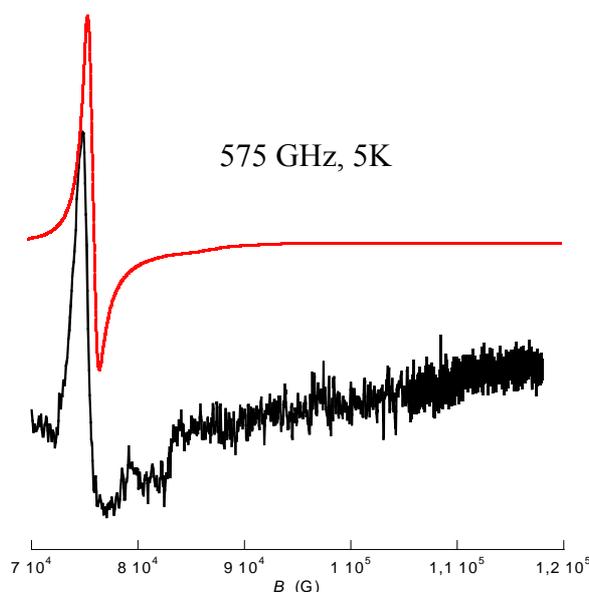
transition à champ moitié (mais qui n'existe ici que pour des fréquences supérieures à 345 GHz). Aux basses fréquences, les motifs associés aux transitions perpendiculaires ( $x_2$  et  $y_2$ ) sont visibles, mais il n'est pas possible de les associer à un seul niveau  $M_S$  puisque l'effet Zeeman n'est pas dominant.

De plus, la grande anisotropie du système fait que l'on n'observe jamais clairement deux transitions différentes sur un même spectre (il faudrait pour cela disposer de champs magnétiques plus élevés) ce qui rend impossible de caractériser l'évolution de l'intensité des transitions en fonctions de la température. Nous avons choisi  $D < 0$  d'une part d'après les résultats des mesures d'aimantation et du calcul « AOM » et d'autre part parce que les spectres à hautes fréquences ne présentent pas de signal notable associé aux transitions perpendiculaires  $x_1$  et  $y_1$  alors que ces transitions devraient être parmi les plus intenses si  $D$  était positif. Mais surtout, c'est l'examen de la structure du complexe et la présence d'une elongation très prononcée selon un axe  $C_2$ ' par rapport au repère déterminé par les directions des ligands qui nous permet de confirmer le signe de  $D$  (cf. Chapitre V).

Les spectres ont été effectués à 190, 230, 285, 345, 380, 475 et 575 GHz (Fig. VI.50). Le signal marqué « a » sur le spectre à 230 GHz correspond à la présence de l'harmonique supérieure (345 GHz) de même que le signal marqué « b » sur le spectre à 285 GHz qui correspond à la présence d'une faible radiation incidente à 380 GHz. Le signal marqué d'un astérisque visible sur les spectres à 190 GHz et 230 GHz a été attribué à un artefact.







**Figure VI.50 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz, 230 GHz, 285 GHz, 345 GHz, 380 GHz, 475 GHz et 575 GHz. Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,03$ ,  $g_y = 2,07$ ,  $g_z = 2,26$ ,  $D = -10,0 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,007$ .

La meilleure simulation de ces spectres a été réalisée avec les paramètres suivants :

$$D = -10,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,007$$

$$g_x = 2,03$$

$$g_y = 2,07$$

$$g_z = 2,26$$

La précision de l'ajustement est loin d'être parfaite. Les valeurs des différents paramètres ne pourront être déterminées exactement que lorsque nous aurons effectué des mesures à plus haut champ (jusqu'à 30 T).

### **g. Conclusion et perspectives :**

Malgré leurs limites, ces différentes mesures apportent la preuve que l'anisotropie du système est axiale et que  $D$  est négatif et très grand en valeur absolue (même si les résultats de HFEPR sont encore imprécis, l'ordre de grandeur  $D = -10,0 \text{ cm}^{-1}$  est bon). Les résultats des mesures d'aimantation, des mesures de HFEPR et du calcul préliminaire « AOM » sont en bon accord (Tab. VI.46).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$
Squid	-11,2	0,00				2,16
HFEPR	-10,0	0,007	2,03	2,07	2,26	2,12 (calculé)
« AOM »	-11,1	0,109				

Tableau VI.46 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .

Le principal point de divergence entre ces différents résultats est la valeur relativement élevée du rapport  $E/|D|$  trouvée par le calcul. Ceci est un problème général lié au fait que nous n'avons pas considéré la différence de recouvrement  $e_{\pi\perp}$  et  $e_{\pi//}$  pour les différents ligands et surtout pour les ligands pyridine (et *a fortiori* bipyridine) pour lesquels on a  $e_{\pi\perp} \neq 0$  et  $e_{\pi//} = 0$ . Les calculs préliminaires devront donc être affinés pour prendre en compte cet aspect de l'interaction métal-ligand.

Des mesures de HFEPR à plus champ devront être effectuées pour affiner la détermination expérimentale des paramètres de l'Hamiltonien de spin.

Il conviendra ensuite de déterminer les directions principales du tenseur  $[D]$ . L'examen de la structure montre clairement une direction privilégiée (un pseudo axe  $C_2$ ) et l'axe principal du tenseur  $[D]$  associé à la valeur propre  $D_{zz} = 2/3 D$  correspond certainement à cet axe. Pour vérifier cela, des mesures sur monocristal orienté seront réalisées : des mesures d'aimantation sur monocristal ou des mesures de HFEPR sur monocristal. Des mesures de couple de force (torque) sont actuellement en cours, là encore pour déterminer les directions principales du tenseur de susceptibilité magnétique, et donc du tenseur  $[D]$ .\*

Enfin, les paramètres de champ de ligand exacts pourront être déterminés en spectroscopie UV-Vis sur monocristal à basse température. Cette étude permettra également de déterminer l'énergie des états excités de multiplicité de spin différente de celle de l'état fondamental qui participent à la levée de dégénérescence en champ nul (les premiers calculs « AOM » montrent que si on ne prend en compte que les états issus du terme Russel-Saunders fondamental, on a  $D = -13,9 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $D = -11,1 \text{ cm}^{-1}$  si on prend l'ensemble des termes spectroscopiques de l'ion libre).

La distorsion imposée par les ligands conduit donc ici à une anisotropie magnétique parmi les plus importantes jamais rencontrées. Un tel phénomène a été observé très récemment par J. Telser *et coll.* sur une famille de complexes de Ni(II) tétraédriques avec des ligands phosphine ( $\pi$ -accepteurs) et halogène ( $\pi$ -donneurs) : les études par HFEPR ont montré que le complexe  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  est caractérisé par les paramètres  $D = +13,20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/|D| = 0,14$  et  $g_x = g_y = g_z = 2,20$ .<sup>44</sup>

\* Ces mesures sont effectuées en collaboration avec le Dr. C. Sangregorio de l'Université de Florence.

Pour conclure sur ce complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et afin d'étudier expérimentalement l'influence de l'ampleur de la distorsion  $C_{2v}$  sur l'anisotropie magnétique, nous avons étudié un complexe « modèle »,  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ .

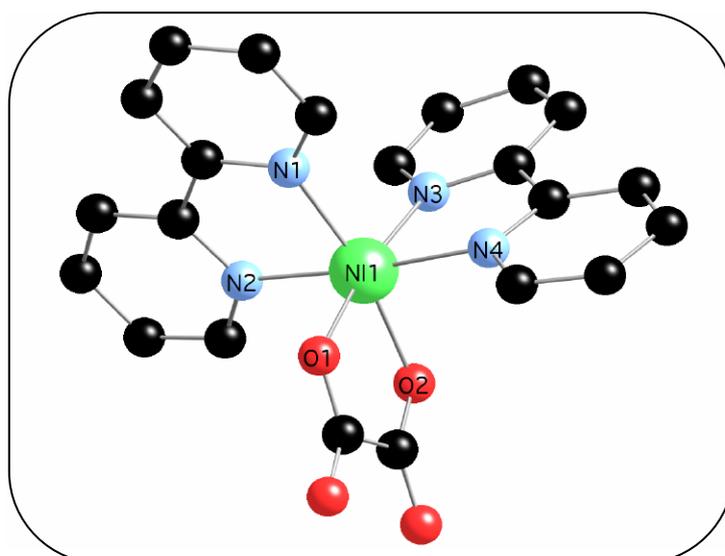
## **2. Complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ :**

### **a. Synthèse et structure cristallographique du complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ :**

La synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  est décrite dans la littérature.<sup>45</sup> On mélange, dans cet ordre, deux équivalents d'oxalate de potassium, un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  et trois équivalents de 2,2'-bipyridine dans un mélange eau-éthanol. Des cristaux roses de  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  sont recueillis après environ quinze jours avec un rendement de 34%. Le complexe cristallise avec quatre molécules d'eau par molécule, liées au groupement oxalate par liaison hydrogène. Nous avons réenregistré les données structurales sur ce complexe (Tab. VI.47 et Fig. VI.51).

Formule brute	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	531,16
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{n}$
a (pm)	955,3(5)
b (pm)	1750,9(5)
c (pm)	1417,9(5)
$\beta$ ( $^\circ$ )	97,040(5)
V ( $\text{nm}^3$ )	2,3537(16)
Z	4
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,499
Facteur R conventionnel	3,21%

Tableau VI.47 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ .

Figure VI.51 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ .

Le complexe est là encore chiral, mais cette fois le groupe d'espace est centrosymétrique et donc chaque cristal est formé des deux énantiomères.

La distorsion est de type  $C_{2v}$ , comme dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , mais nettement moins prononcée (Tab. VI.48). Le pseudo axe  $C_2$  est l'axe médiateur de l'ensemble Ni-ox (comme pour le complexe précédent, il s'agit en fait d'un axe  $C_2''$ ). L'angle  $\text{O}_1\text{-Ni-O}_2$  ( $80,8^\circ$ ) est beaucoup plus ouvert que dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  ce qui contribue à ce que la distorsion soit moins prononcée.

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\varphi$ ( $^\circ$ )
N1	207,7	186,8	64,02	125,6
N2	206,1	176,2	121,2	182,9
N3	208,3	160,7	129,5	53,37
N4	207,7	183,8	62,28	8,888
O1	206,7	154,5	48,37	244,7
O2	206,5	183,9	115,4	293,4

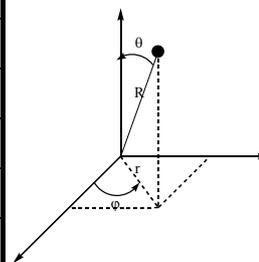


Tableau VI.48 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

### **b. Utilisation « prédictive » du programme « AOM » pour le complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ :**

En l'absence de données spectroscopiques sur ce complexe, nous ne disposons pas des paramètres de champ de ligand associés. Le premier calcul, forcément très grossier est effectué en considérant pour le ligand  $O-O'$ -oxalate les paramètres de champ de ligand déterminés pour le ligand nitrate dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$

( $e_{\sigma}(\text{O}) = 3250 \text{ cm}^{-1}$  et  $e_{\pi}(\text{O}) = 350 \text{ cm}^{-1}$ ) et pour les ligands bipyridine les paramètres suivants :  $e_{\sigma}(\text{Npyr}) = 4500 \text{ cm}^{-1}$  et  $e_{\pi}(\text{Npyr}) = 450 \text{ cm}^{-1}$ .

Avec ces paramètres il vient :

$$D = -3,36 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,102$$

Le système semble donc là encore relativement axial et surtout avec  $D < 0$ . Cet aspect commun avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  semble donc être lié à la déformation de type  $C_{2v}$ , avec le long de l'axe de distorsion deux ligands oxygénés contre quatre ligands azote d'amine aromatique pour les autres positions. Néanmoins il faut souligner que l'anisotropie semble beaucoup plus faible dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  à cause de la distorsion beaucoup moins marquée (notamment l'angle  $\text{O}_1\text{-Ni-O}_2$  plus ouvert).

On peut maintenant affiner ces calculs préliminaires en tenant compte des autres différences structurales : les longueurs de liaison Ni-O beaucoup plus courtes dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  et également le fait que le ligand oxalate est connu pour présenter un rapport  $e_{\sigma}/e_{\pi}$  plus élevé que le ligand nitrate.<sup>46</sup> En prenant donc  $e_{\sigma}(\text{O}) = 4800 \text{ cm}^{-1}$  et  $e_{\pi}(\text{O}) = 300 \text{ cm}^{-1}$ , il vient :

$$D = -1,91 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,22$$

Reste à étudier ce qu'il en est expérimentalement.

### c. Mesures d'aimantation pour le complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ :

Les résultats des mesures d'aimantation effectuées sur un monocristal broyé et bloqué dans du parafilm sont présentés ci-dessous (Fig. VI.52) ainsi que les courbes résultant de l'ajustement des paramètres de la loi théorique.

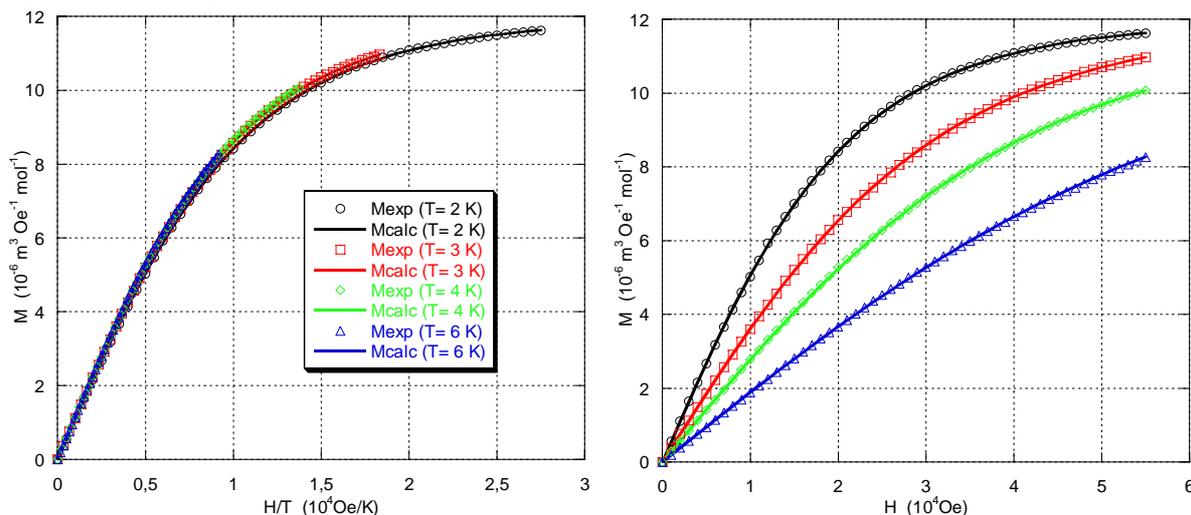


Figure VI.52 : Courbes de  $M = f(H/T)$  (à gauche) et  $M = f(H)$  (à droite) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ . Les cercles, carrés, triangles et losanges correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement de la loi théorique.

Ces courbes suggèrent une anisotropie très faible. Effectivement, l'ajustement (très bon,  $R = 2,9 \times 10^{-6}$ ) des paramètres de l'Hamiltonien de spin conduit à :

$$D = -1,49 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,00$$

$$g_{\text{iso}} = 2,14$$

#### **d. RPE à Haut Champ et à Hautes Fréquences pour le complexe**

##### **[Ni(bipy)<sub>2</sub>(ox)] :**

Les spectres de HFEPR permettent tout d'abord de déterminer sans ambiguïté le signe de  $D$  (Fig. VI.53).

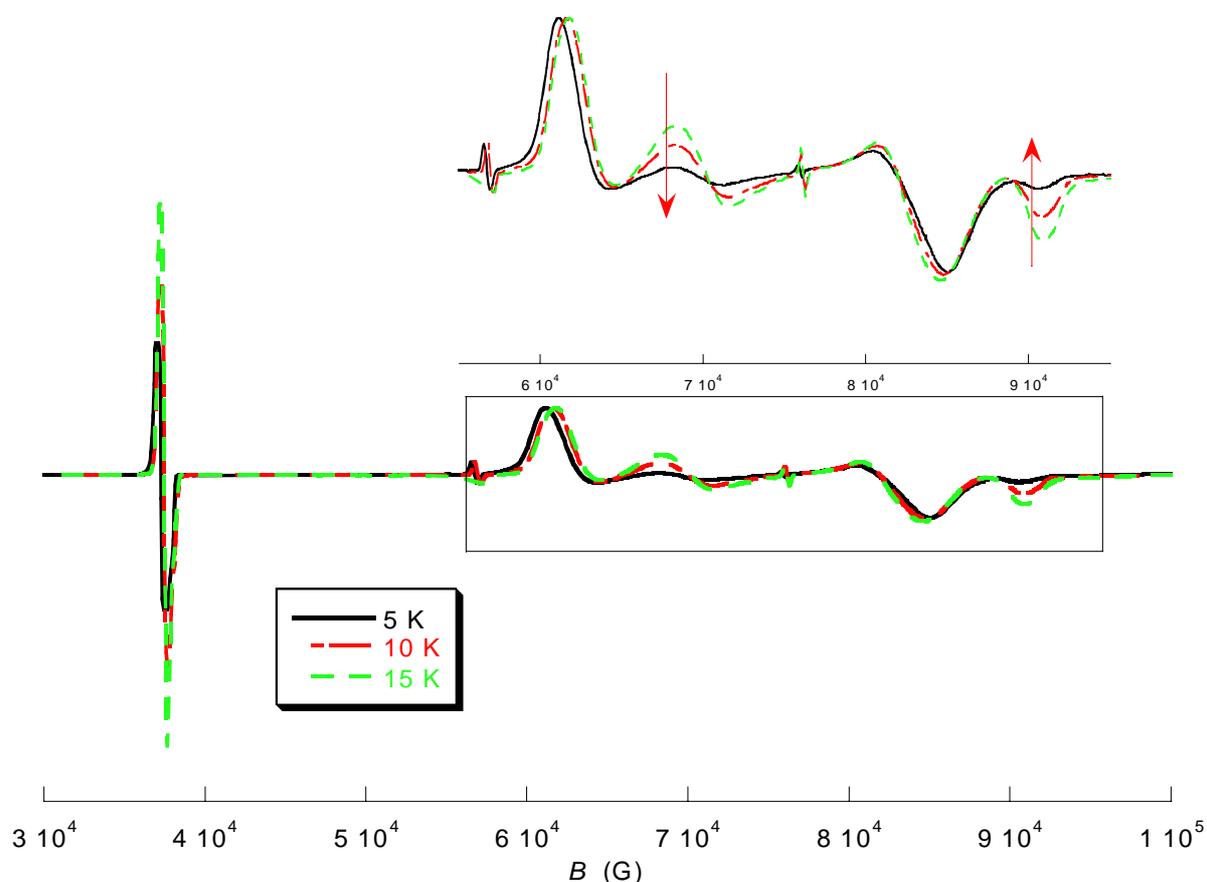


Figure VI.53 : Spectres RPE expérimentaux pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  à 230 GHz et à  $T = 5 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$  et  $15 \text{ K}$ . Les flèches rouges montrent l'évolution de l'intensité des transitions lorsque la température diminue.

L'intensité des transitions  $x_{y1}$  et  $z_2$  diminue quand la température diminue, ce qui est la preuve que  $D$  est négatif. Le profil du spectre est celui d'un système de rhombicité très faible.

Effectivement, la meilleure simulation des spectres réalisés à 190 et 230 GHz est obtenue avec les paramètres suivants (Fig. VI.54) :

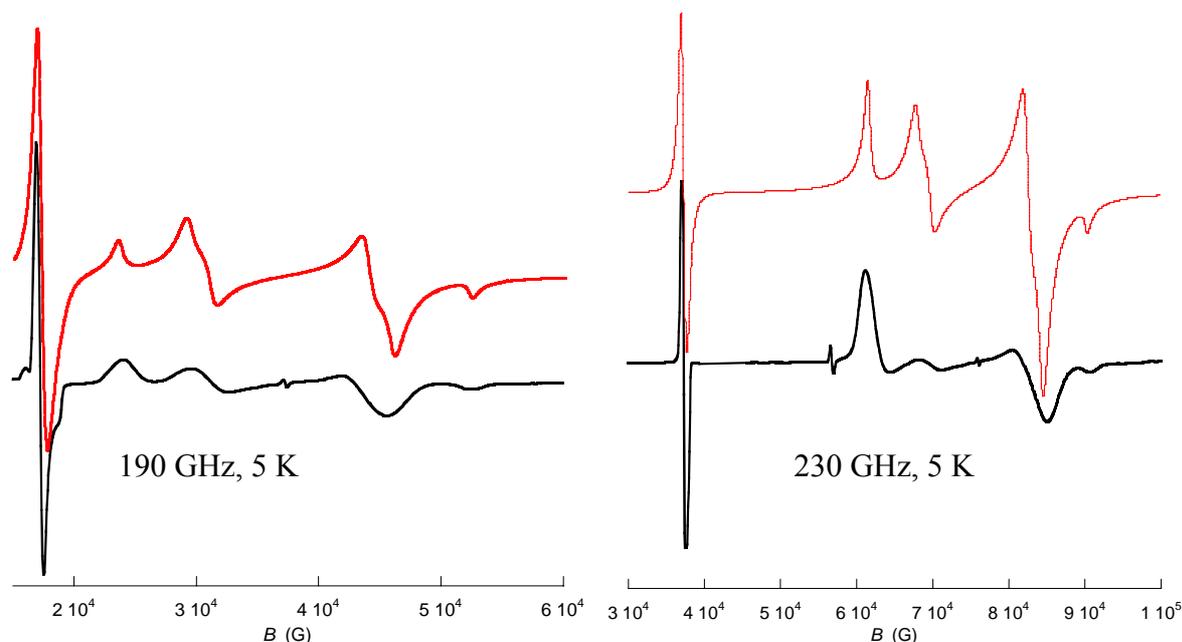
$$D = -1,44 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/|D| = 0,042$$

$$g_x = 2,15$$

$$g_y = 2,15$$

$$g_z = 2,17$$



**Figure VI.54 :** Spectres RPE expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  à  $T = 5 \text{ K}$  à 190 GHz (à gauche) et 230 GHz (à droite). Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $g_x = 2,15$ ,  $g_y = 2,15$ ,  $g_z = 2,17$ ,  $D = -1,44 \text{ cm}^{-1}$  et  $E/|D| = 0,042$ .

La difficulté à reproduire les profils des raies et leurs intensités vient ici d'un mauvais broyage des quelques monocristaux utilisés pour l'expérience. Des mesures de RPE à 35 GHz (bande Q) seront effectuées très prochainement.

### **e. Conclusion :**

L'accord entre les mesures d'aimantation et les mesures de HFEPR est très bon. Et compte tenu du fait que pour ce complexe aussi les calculs « AOM » ne sont que préliminaires et mériteront d'être affinés en tenant compte de l'anisotropie de recouvrement  $\pi$ , l'accord avec les « prédictions AOM » est également raisonnable (Tab. VI.49).

Technique	$D$	$E/ D $	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$
Squid	-1,49	0,00				2,14
HFEPR	-1,44	0,042	2,15	2,15	2,17	2,16 (calculé)
« AOM »	-1,91	0,22				

Tableau VI.49 : Résumé des résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$ .

Il est important de souligner ici que ce complexe peut servir de « modèle » pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , plus difficile à synthétiser et à étudier. Ainsi les différentes études sur monocristaux (squid, HFEPR, UV-Vis., torque...) pourront être mises au point sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  pour lequel il est facile d'obtenir des gros monocristaux.

Enfin, les résultats obtenus sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  permettent indirectement de confirmer ceux obtenus sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . La très grande valeur du paramètre  $D$  du composé  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ , le fait que ce paramètre  $D$  soit négatif et que le système soit quasi parfaitement axial fait du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  un candidat de choix pour la synthèse étape par étape de molécules-aimants. Nous présentons dans la partie suivante nos tentatives d'utilisation de ce complexe ou de ses dérivés.

- 
- <sup>1</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, **1993**
- <sup>2</sup> O. Horner, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1998**
- <sup>3</sup> J-J. Girerd, Y. Journaux, *Molecular Magnetism in Bioinorganic Chemistry in Physical Methods in Bioinorganic Chemistry, Spectroscopy and Magnetism*, éd. L. Que Jr, University Science Book, Sausalto, California, **2000**
- <sup>4</sup> a. C. Paulsen, *DC Magnetic Measurements in Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques*, éd. F. Palacio, E. Ressouche, J. Schweitzer, **2000** ; b. B. W. Petley, *La Recherche*, **1982**, 13, 604
- <sup>5</sup> a. E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb, C. Campochiaro, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 144, 369 ; b. E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 235
- <sup>6</sup> O. Horner, E. Rivière, G. Blondin, S. Un, A. W. Rutherford, J-J. Girerd, A. Boussac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7924
- <sup>7</sup> A-L. Barra, L-C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 460
- <sup>8</sup> P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Weihe, J. Bendix, A-L. Barra, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5928
- <sup>9</sup> a. L. A. Pardi, A. K. Hassan, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, A. L. Spek, L-C. Brunel, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 159 ; b. J. Mroziński, A. Skorupa, A. Pochaba, Y. Dromzée, M. Verdaguer, E. Goovaerts, H. Varcammen, B. Korybut-Daszkiewicz, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 559, 107
- <sup>10</sup> a. A-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2329 ; b. J. Krzystek, J. Telser, L. A. Pardi, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, L-C. Brunel, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6121 ; c. J. Krzystek, J. Telser, B. M. Hoffman, L-C. Brunel, S. Licoccia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7890 ; d. S. Mossin, H. Weihe, A-L. Barra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8764
- <sup>11</sup> J. Telser, L. A. Pardi, J. Krzystek, L-C. Brunel, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5769
- <sup>12</sup> M. J. Knapp, J. Krzystek, L-C. Brunel, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 281
- <sup>13</sup> Y. Alpert, Y. Couder, J. Tuchendler, H. Thome, *Biochim. Biophys. Acta*, **1973**, 322, 37
- <sup>14</sup> a. A-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1608 ; b. J. van Slageren, R. Sessoli, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A-L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 277 ; c. A. Dei, D. Gatteschi, C. A. Massa, L. A. Pardi, S. Poussereau, L. Sorace, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 4580 ; d. G. L. Abbati, L-C. Brunel, H. Casalta, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, A. K. Hassan, A. G. M. Jansen, A. L. Maniero, L. Pardi, C. Paulsen, U. Segre, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1796
- <sup>15</sup> K. A. Earle, D. S. Tipikin, J. H. Freed, *Rev. Sci. Instrum.*, **1996**, 67, 2502
- <sup>16</sup> C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, H. Weihe, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1216
- <sup>17</sup> F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**

- <sup>18</sup> E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 1763
- <sup>19</sup> W. R. Hagen, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 209
- <sup>20</sup> F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Chimie Organique Avancée, tome 2 : réactions et synthèses, 3<sup>ème</sup> édition*, De Boeck Université, Paris, **1997**
- <sup>21</sup> E. K. Barefield, F. Wagner, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2435
- <sup>22</sup> E. K. Barefield, F. Wagner, K. D. Hodges, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1370
- <sup>23</sup> B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1109
- <sup>24</sup> C. Gros, *Thèse de l'Université de Bourgogne, Dijon (France)*, **1995**
- <sup>25</sup> M. J. D'Aniello Jr., M. T. Mocella, F. Wagner, E. K. Barefield, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 192
- <sup>26</sup> A. Marvilliers, S. Parsons, E. Rivière, J-P. Audière, M. Kurmoo, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *5*, 1287
- <sup>27</sup> D. Collison, D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, B. Lippert, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2826
- <sup>28</sup> T. Ito, M. Kato, H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 2641
- <sup>29</sup> L. Y. Martin, C. R. Sperati, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2968
- <sup>30</sup> a. R. J. Deeth, M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2582 ; b. A. B. P. Lever, I. M. Walker, P. J. McCarthy, K. B. Mertes, A. Jircitano, R. Shelton, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2252 ; c. I. Bertini, D. Gatteschi, A. Scozzafava, *Inorg. Chem.*, **1975**, *15*, 203
- <sup>31</sup> S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdagner, *Chem. Commun.*, **1996**, 2481
- <sup>32</sup> a. R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1499 ; b. R. Stranger, S. C. Wallis, L. R. Gahan, C. H. L. Kennard, K. A. Byriel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2971
- <sup>33</sup> J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2268
- <sup>34</sup> I. V. Kubrakova, A. A. Formanovsky, I. V. Mikhura, *Mendeleev Commun.*, **1999**, 65
- <sup>35</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy, 2<sup>nd</sup> Edition*, Elsevier, Amsterdam, **1984**
- <sup>36</sup> E. Galeazzi, A. Guzman, J-L. Nara, Y. Lin, M. L. Maddox, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1090
- <sup>37</sup> A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999**
- <sup>38</sup> M. Lamchen, T. W. Mittag, *J. Org. Chem. (C)*, **1966**, 2300
- <sup>39</sup> a. J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1078 ; b. E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7049 ; c. E. F. Ullman, L. Call, J. H. Osiecki, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 3623
- <sup>40</sup> J. N. Helbert, P. W. Kopf, E. H. Poindexter, B. E. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 998
- <sup>41</sup> C. Hirel, K. E. Vostrikova, J. Pécaut, V. I. Ovcharenko, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2007
- <sup>42</sup> T. Astley, M. A. Hitchman, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1997**, *50*, 145
- <sup>43</sup> A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *60*, 131

- <sup>44</sup> J. Krzysteck, J-H. Park, M. W. Meisel, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, L-C. Brunel, J. Telser, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4478
- <sup>45</sup> P. Román, A. Luque, C. Guzmán-Miralles, J. I. Beita, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2863
- <sup>46</sup> K. Kurzak, *Polish. J. Chem.*, **2000**, *74*, 331



# *3<sup>ème</sup> partie*



Chapitre VII :  
*Synthèses et études de  
complexes polynucléaires  
incorporant un ligand  
radical*



## **Chapitre VII : Synthèses et études de complexes polynucléaires incorporant un ligand radical**

Nous avons souligné dans le chapitre précédent le rôle de l'anisotropie magnétique dans les propriétés des molécules-aimants. Néanmoins, il ne faut pas négliger l'importance de la valeur du spin de l'état fondamental. En effet, rappelons que parmi l'ensemble des dix-huit molécules-aimants présentées au chapitre IV (Tab. IV.1), deux seulement possèdent un état fondamental de spin  $S < 5$ . Une idée pour augmenter le spin des molécules synthétisées peut être d'augmenter le nombre d'ions métalliques en interaction. Un autre moyen est d'utiliser le ligand organique non seulement comme élément nécessaire à la réalisation de la structure moléculaire souhaitée mais aussi comme porteur de spin. Cette approche « métal-radical » a été utilisée relativement tôt pour la synthèse de chaînes magnétiques avec des ions Mn(II)<sup>1</sup> ou Y(III).<sup>2</sup> Un complexe moléculaire discret comportant six ions Mn(II) et six ligands de type nitronyl-nitroxyde formant une structure en couronne a également été préparé et étudié par P. Rey, D. Gatteschi *et coll.*<sup>3</sup> Malgré un état fondamental de spin très élevé ( $S = 12$ ), cette molécule ne présente malheureusement pas les propriétés de molécule-aimant, probablement à cause de l'absence d'anisotropie locale des éléments constituants.

Récemment, D. Gatteschi *et coll.* ont décrit la synthèse et les propriétés d'un composé unidimensionnel de formule  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$  (hfac = hexafluoroacétylacétonate, NITPhOMe = 4'-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) (Fig. VII.1). Le couplage entre les ions Co(II) et les radicaux nitronyl-nitroxyde est de nature antiferromagnétique à l'intérieur des chaînes et le couplage entre les chaînes est négligeable. A cause d'une forte anisotropie de type Ising le long des axes des chaînes, ce composé unidimensionnel présente un phénomène de relaxation lente de l'aimantation à basse température, similaire dans ses effets au comportement des molécules-aimants présenté au chapitre IV. Ce comportement de « fil-aimant »\* avait été prédit par R. J. Glauber en 1963, mais jamais encore observé expérimentalement.<sup>4</sup>

---

\* Ce comportement est un comportement dynamique, on rappelle en effet qu'aucun ordre magnétique à longue distance ne peut être observé pour un composé unidimensionnel à une température supérieure à 0 K.

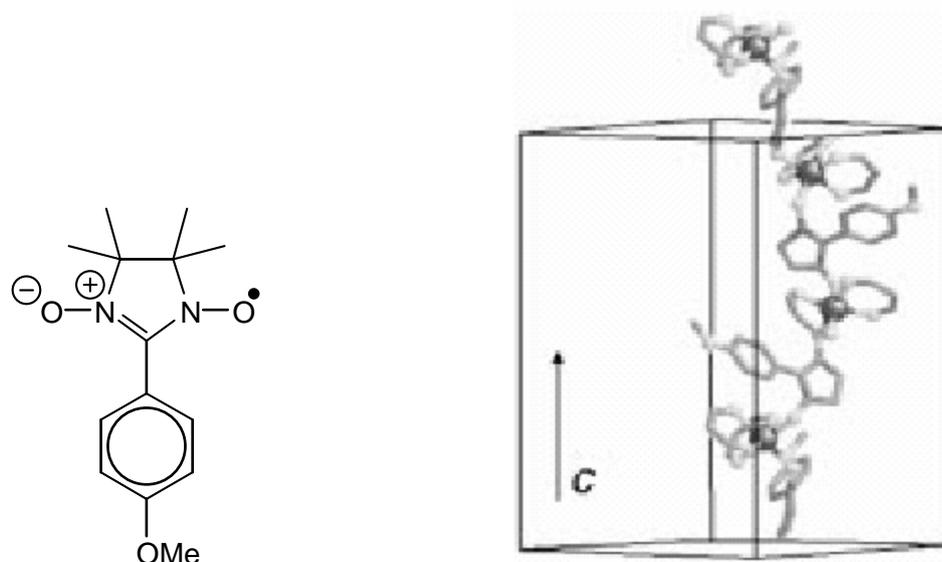


Figure VII.1 : Structure simplifiée du composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ .

Le ligand radical que nous avons choisi d'utiliser est le ligand imino nitroxyde IM2-py (IM2-py = 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy) (Sch. VII.1). Ce ligand est facilement obtenu par oxydation du ligand hydroxyl-amine HIM2-py présenté au chapitre précédent.

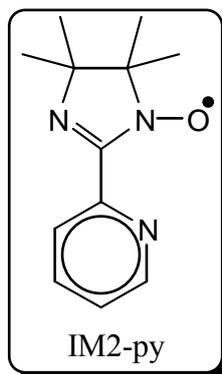


Schéma VII.1 : Ligand IM2-py.

Ce ligand bidentate a été utilisé pour bloquer deux sites de coordination autour d'un ion Ni(II) pour former par réaction avec  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  et  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  deux complexes isostructuraux  $[\text{Ni}(\text{IM-2py})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  et  $[\text{Ni}(\text{IM-2py})_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  de spin  $S = 7$  et  $S = 9$  respectivement (Fig. VII.2).<sup>5, 6</sup>

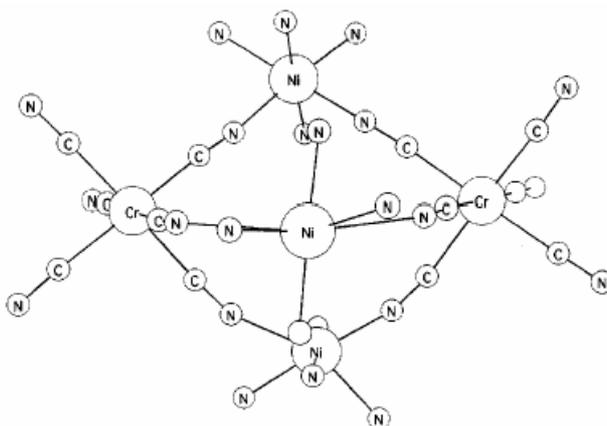


Figure VII.2 : Vue du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ .

Nous rappellerons tout d'abord les caractéristiques du complexe mononucléaire  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{q+}$ . Puis nous présenterons les différentes tentatives que nous avons menées pour obtenir des complexes polynucléaires mettant en jeu des complexes  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{q+}$  comme complexe comme métal vis-à-vis des complexes  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  ou  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  (pba = N,N'-bis-oxamate-1,3-diaminopropyle). Ces tentatives n'ont pas permis d'obtenir les produits désirés à cause de la formation d'un complexe homo-binucléaire de Ni(II) à pont oxalate. Nous présenterons donc pour finir les propriétés de ces systèmes homo-binucléaires de Ni(II) et nous montrerons l'influence du ligand pontant sur le phénomène de croisement de niveaux  $M_S$  issus de d'états de spins différents.

## I. Complexes $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{q+}$ :

### 1. Synthèse du ligand IM2-py (IM2-py = 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy) :

Ce radical imino-nitroxyde est obtenu facilement à partir de l'hydroxyl-amine correspondante HIM2-py dont la synthèse a été présentée au chapitre précédent. L'oxydation de l'hydroxyl-amine est effectuée par le tétra-oxyde de plomb dans l'éther au reflux pendant 10 jours (l'utilisation de temps de réaction plus longs n'a pas conduit à une amélioration significative du rendement) (Sch. VII.2).<sup>7</sup> Après filtration et évaporation du solvant, le résidu rouge est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  : 90/10) et le radical IM2-py est isolé sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 65% (soit un rendement total de 8% sur cinq étapes).

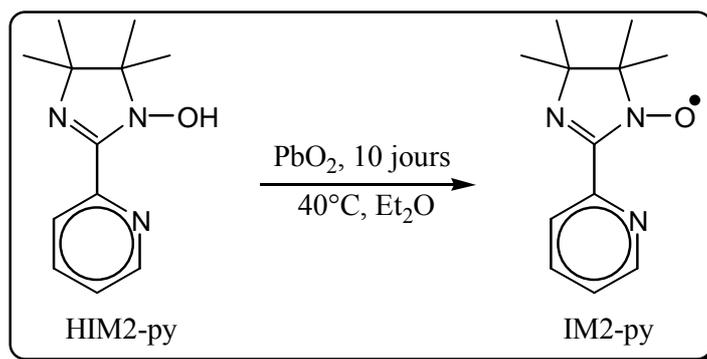


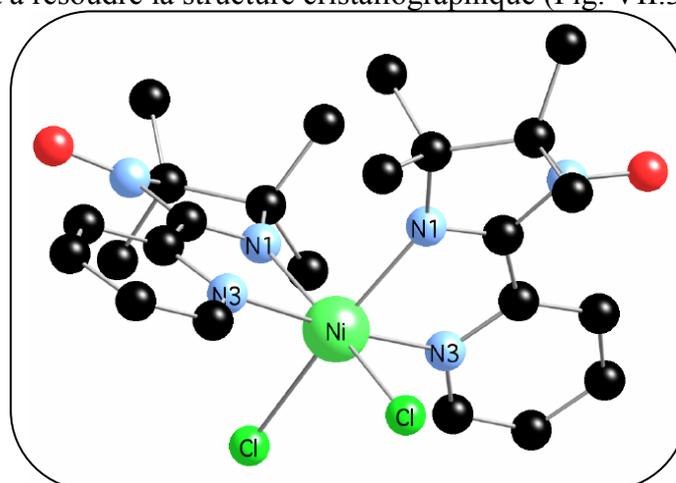
Schéma VII.2 : Synthèse du ligand IM2-py.

Bien que le ligand IM2-py soit un radical organique stable, il est préférable de le conserver à l'abri de la lumière et au congélateur.

## 2. Complexes mononucléaires de Ni(II), synthèses et structures :

Au cours de sa thèse, Arnaud Marvilliers est parvenu à isoler un complexe mononucléaire de formule  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ .<sup>8</sup> La structure cristallographique de ce complexe n'a pas pu être obtenue, mais il est vraisemblable qu'elle est analogue à celle du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  présentée au chapitre précédent.

S. Kaizaki *et coll.* sont récemment parvenus à obtenir des cristaux du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  et à résoudre la structure cristallographique (Fig. VII.3).<sup>9</sup>

Fig. VII.3 : Vue de la structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$ .

Cette structure est assez proche de celle du composé  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ . Notamment le ligand bidenté IM2-py est lié à l'ion Ni(II) par les deux atomes d'azote, comme cela avait été trouvé par P. Rey *et coll.* sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{IM2-py})]$  (hfac est le ligand hexa-fluoro-acétyl-acétonate).<sup>10</sup> La géométrie de ce complexe est ici exactement  $C_2$ , l'axe  $C_2$  étant la bissectrice de l'angle Cl-Ni-Cl. Le fait que les atomes de chlore soient situés en

position *cis* est dû à l'encombrement stérique important qui résulterait d'une configuration *trans*.

La différence structurale majeure par rapport au complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est qu'ici l'angle Cl-Ni-Cl est beaucoup moins fermé que ne l'est l'angle O-Ni-O ( $97,2^\circ$  contre  $59,0^\circ$ ). De plus les ligands IM2-py sont plus loin du métal que ne le sont les ligands HIM2-py (en outre c'est ici la partie imidazole qui est plus loin de l'ion Ni(II) que la partie pyridine alors que c'est l'inverse dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ ) (Tab. VII.1).

Nom	R (pm)	r (pm)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$\phi$ ( $^\circ$ )
Nim1	215,7	207,4	74,05	48,77
Nim1	215,7	173,1	126,6	130,8
Npyr3	211,1	168,7	127,0	348,4
Npyr4	211,1	172,3	54,67	161,9
Cl	241,3	168,5	44,27	308,7
Cl	241,3	220,6	113,9	233,6

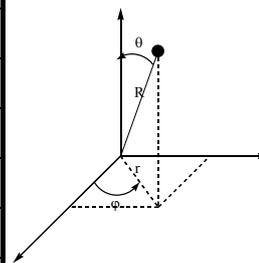


Tableau VII.1 : Coordonnées sphériques des atomes de la première sphère de coordination du Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$ . (L'ion Ni(II) est pris comme origine, l'orientation du système d'axes par rapport à la molécule est arbitraire.)

Au cours des différentes synthèses présentées dans la suite de ce travail mettant en jeu un complexe de type  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{q+}$  (avec  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  (et  $\text{NO}_3^-$  en contre ion) ou  $\text{X} = \text{solvant}$  (avec deux anions  $\text{ClO}_4^-$  en contre ions), nous n'avons pas isolé préalablement ce complexe mononucléaire, celui-ci étant synthétisé *in situ* en mélangeant les réactifs en proportions stœchiométriques.

### 3. Propriétés magnétiques :

L'interaction entre l'ion Ni(II) et le radical imino-nitroxyde IM2-py a pu être déterminée dans divers complexes mononucléaires. Dans tous les cas cette interaction est de nature ferromagnétique et l'ordre de grandeur de la constante de couplage\* est le même :

$$J_{\text{Ni-Rad}} = +182 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3],$$

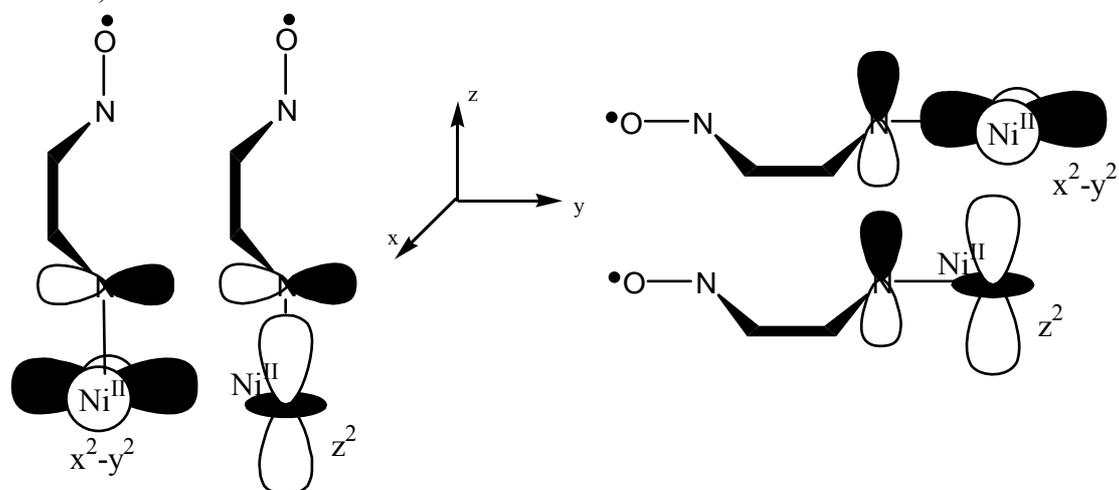
$$J_{\text{Ni-Rad}} = +134 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2],$$

$$J_{\text{Ni-Rad}} = +188 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{IM2-py})].^{10b}$$

La nature ferromagnétique de cette interaction est facilement expliquée en considérant le modèle de O. Kahn. Les orbitales magnétiques du fragment Ni(II) sont les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . L'orbitale magnétique du radical est une orbitale de type  $\pi$  perpendiculaire au plan de la

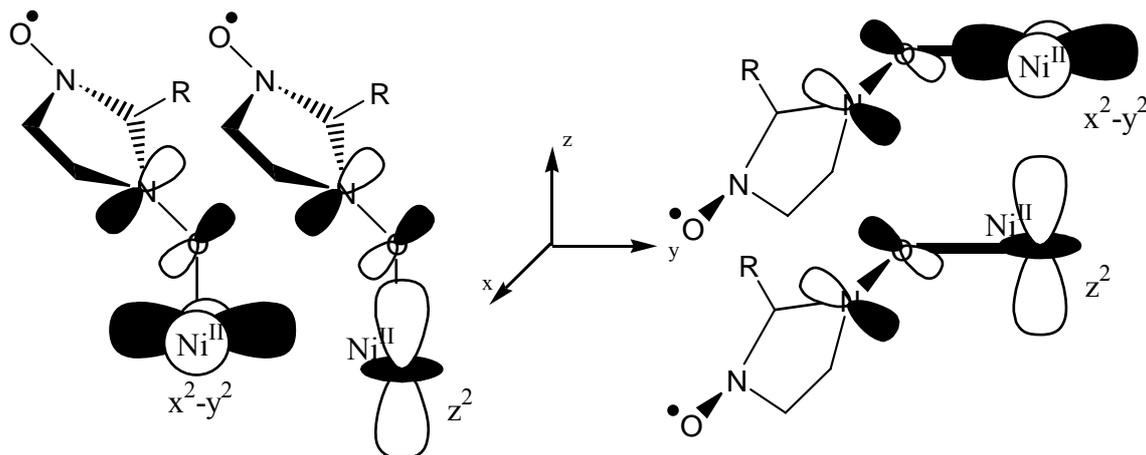
\* Les constantes d'échange sont données en considérant l'Hamiltonien d'interaction entre deux spins  $S_A$  et  $S_B$  suivant :  $\mathcal{H} = -J_{AB} S_A S_B$ .

molécule et qui comprend une contribution importante sur l'atome d'azote de la fonction imine liée au nickel. Cette orbitale est donc orthogonale aux orbitales magnétiques du Ni(II) (Sch. VII.3).



**Schéma VII.3 :** Orbitales magnétiques du Ni(II) et du ligand IM2-py coordonné par l'atome d'azote. Cas où le ligand est selon l'axe z (à gauche). Cas où le ligand est dans le plan xy (à droite).

Si le ligand radical imino-nitroxyde était coordonné par l'atome d'oxygène (ou si on utilisait un ligand de type nitronyle-nitroxyde), l'interaction Ni(II)-Rad serait de nature antiferromagnétique. En effet le plan défini par les liaisons Ni-O-N est orthogonal au plan du radical et l'angle Ni-O-N est en général proche de  $120^\circ$ , conduisant à un recouvrement important entre les orbitales magnétiques et donc à une interaction antiferromagnétique (Sch. VII.4).



**Schéma VII.4 :** Orbitales magnétiques du Ni(II) et d'un ligand nitronyle-nitroxyde. Cas où le ligand est selon l'axe z (à gauche). Cas où le ligand est dans le plan xy (à droite).

S. Kaizaki *et coll.* ont également évalué l'interaction intramoléculaire Rad-Rad (en négligeant toute contribution intermoléculaire) en étudiant un complexe  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$

isostructural au complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  :  $J_{\text{Rad-Rad}} = -19,1 \text{ cm}^{-1}$ . Dans toute la suite, nous n'avons pas pris en compte cette interaction.

La levée de dégénérescence en champ nul de ces complexes n'a encore jamais été évaluée précisément. S. Kaizaki *et coll.* invoquent une anisotropie magnétique importante pour expliquer la chute du produit  $\chi_M T$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  pour  $T < 20 \text{ K}$ . Les mesures d'aimantation réalisées sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  n'ont pas permis de déterminer la valeur de cette anisotropie magnétique probablement à cause d'interactions intermoléculaires antiferromagnétiques importantes. Nous n'avons pas réalisé d'étude en RPE à haut champ et hautes fréquences sur ce complexe.

Le tenseur d'anisotropie pour l'état de spin  $S$  peut s'exprimer en utilisant la formule suivante (présentée au chapitre IV, paragraphe IV.1) :

$$[\mathbf{D}_S] = \sum_{i=1}^N d_i(S) [\mathbf{D}_i] + \sum_{i<j}^N d_{ij}(S) [\mathbf{D}_{ij}]$$

Le premier terme du second membre décrit la contribution des tenseurs d'anisotropie locaux à l'anisotropie totale, le second décrit la contribution de l'interaction anisotrope (en général supposée d'origine dipolaire).

Pour l'état  $S = 2$  issu du couplage entre de deux spins  $S = 1/2$  avec un spin  $S = 1$ , les coefficients sont les suivants :<sup>11</sup>

$$[\mathbf{D}_{S=2}] = \frac{1}{6} [\mathbf{D}_{\text{Ni}}] + \frac{1}{6} ([\mathbf{D}_{\text{Ni-Rad1}}] + [\mathbf{D}_{\text{Ni-Rad2}}])$$

(On néglige ici le couplage entre les deux radicaux)

La contribution de l'anisotropie locale de l'ion Ni(II) à l'anisotropie de l'état  $S = 2$  peut être évaluée à l'aide du programme « AOM » présenté au chapitre V et utilisé au chapitre VI. (Nous considérons ici le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$ , pour lequel la structure cristallographique est connue.)

En utilisant des paramètres de recouvrement angulaire similaires à ceux utilisés au chapitre VI pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et pour le chlorure des paramètres en accord avec ceux trouvés dans la littérature :<sup>12</sup>

$$\begin{array}{ll} e_{\sigma}(\text{N1}) = 4300 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N1}) = 400 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{N3}) = 4600 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{N3}) = 500 \text{ cm}^{-1} \\ e_{\sigma}(\text{Cl}) = 1500 \text{ cm}^{-1} & e_{\pi}(\text{Cl}) = -200 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

il vient :

$$\begin{array}{l} D_{\text{Ni}} = -7,9 \text{ cm}^{-1} \\ E_{\text{Ni}}/|D_{\text{Ni}}| = 0,2 \end{array}$$

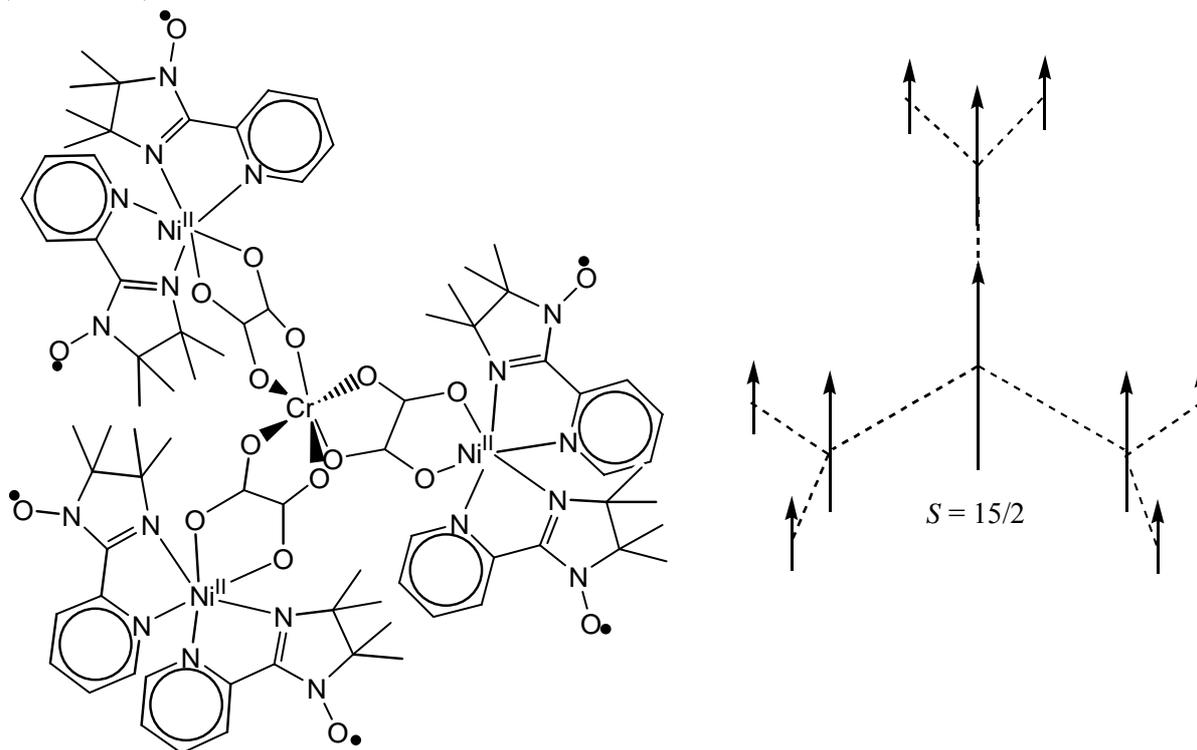
La détermination précise du tenseur l'interaction anisotrope est complexe et nous n'avons pas cherché à le déterminer. Il serait intéressant de déterminer expérimentalement l'anisotropie magnétique totale de l'état  $S = 2$ , mais les interactions intermoléculaires empêchent de réaliser des mesures sur le composé « brut ». Nous avons donc commencé à entreprendre des essais d'incorporation dans des matrices mésoporeuses de complexes

$[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  (avec comme contre ions servant éventuellement de ligands :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$ ) dans le but de supprimer les interactions intermoléculaires. Les premiers résultats semblent prometteurs...

## II. Tentatives de synthèses de complexes polynucléaires hétérométalliques :

### 1. Objectifs :

Ces complexes  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{X}_2]^{q+}$  (ou X est un ligand facilement substituable, comme une molécule de solvant (eau, méthanol ou acétonitrile)) possèdent donc deux positions substituables en *cis* l'une de l'autre. On peut donc envisager de les utiliser comme complexes comme métal vis-à-vis des complexes comme ligand  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  ou  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  (pba = N,N'-bis-oxamate-1,3-diaminopropyle). On pourrait ainsi former des complexes à deux couches de centres paramagnétiques autour d'un centre lui-même paramagnétique (Sch. VII.5).



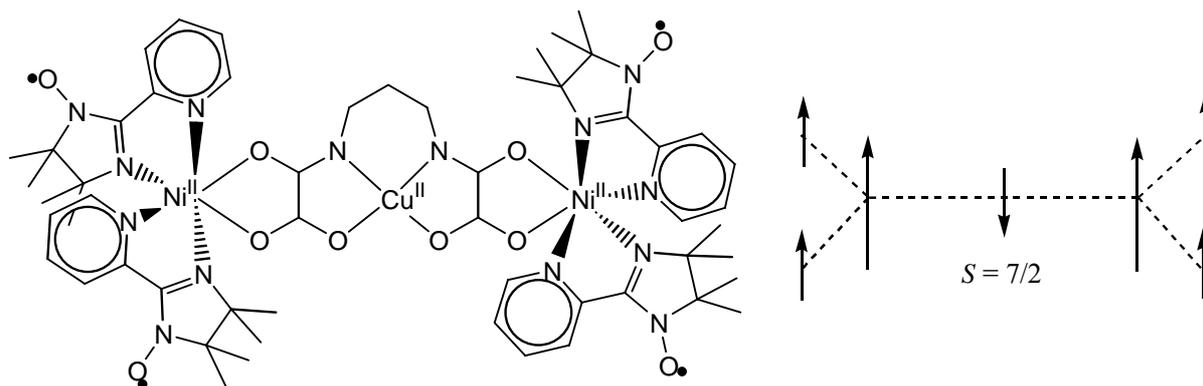


Schéma VII.5 : Systèmes hétéro-polynucléaires envisagés et topologies de spin correspondantes.

L'interaction entre le radical IM2-py et l'ion Ni(II) est ferromagnétique ( $J \approx 190 \text{ cm}^{-1}$ ). L'interaction entre un ion Ni(II) et le complexe  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  est ferromagnétique à cause de l'orthogonalité entre les orbitales magnétiques, de type  $t_{2g}$  pour le Cr(III) et de type  $e_g$  pour le Ni(II) ( $J \approx 5,3 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>13</sup> Ces interactions amèneraient donc pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{ox}(\text{Ni}(\text{IM2-py})_2)_3)]^{3+}$  que nous souhaitons synthétiser un état fondamental de spin  $S = 15/2$ .

L'interaction antiferromagnétique ( $J \approx -124,5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>14</sup> cette fois entre l'ion Ni(II) et le complexe  $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$  permettrait de polariser dans le même sens les spins des ions Ni(II) périphériques conduisant donc à un état fondamental de spin  $S = 7/2$  pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{pba})(\text{Ni}(\text{IM2-py})_2)_2]^{2+}$ .

L'utilisation d'un ligand radical permettrait donc d'obtenir des molécules de spins beaucoup plus élevés que ceux des molécules analogues déjà synthétisées mais ne possédant pas de ligand radical. Par exemple, le composé trinuécléaire  $[\text{Cu}(\text{pba})(\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4)_2)[\text{ClO}_4]_2$  ( $\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4 = (\pm)\text{-5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tétra-azacyclotétradécane}$ ) possède un spin  $S = 3/2$ .<sup>14b,c</sup> Le composé tétranuécléaire  $[\text{Cr}(\text{ox}(\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4)))_3][\text{ClO}_4]_3$  possède un état fondamental de spin  $S = 9/2$ . Il en est de même pour le composé analogue où le ligand pontant est le dithiooxalate au lieu de l'oxalate.<sup>15</sup>

Enfin, à cause de l'anisotropie présentée par le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  très faiblement rhombique et avec un paramètre  $D$  important et négatif, on peut espérer que l'anisotropie de l'état fondamental des molécules que nous voulons obtenir soit également importante et avec  $D < 0$ , ce qui en ferait des molécules-aimants...

## **2. Mais hélas... :**

Comme le titre de ce paragraphe l'indique, tous nos essais pour isoler ces molécules à deux couches de centres paramagnétiques ont échoué.

### **a. Essais avec le complexe [Cu(pba)]<sup>2-</sup> :**

On fait réagir le complexe comme ligand [Cu(pba)]<sup>2-</sup> (le sel de sodium ou le sel de tétrabutyle-ammonium) avec une solution du complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> (S = solvant, eau ou Cl<sup>-</sup> ; X = Cl<sup>-</sup> ou ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)\* dans le méthanol (d'autres essais ont été menés dans l'acétonitrile) (le complexe est préparé *in situ*). Différentes stœchiométries ont été essayées, les résultats les plus encourageants ont été obtenus en utilisant un léger excès (5% environ) de complexe de Ni(II) avec des contre-ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et le sel de sodium du [Cu(pba)]<sup>2-</sup>. Aucun complexe polynucléaire n'est isolé à ce stade (en réduisant le milieu réactionnel, un précipité est parfois obtenu, mais il ne correspond à aucune formulation attendue, il s'agit certainement d'un mélange de divers composés).

Il est alors possible de laisser évaporer lentement le milieu réactionnel pour tenter d'obtenir des cristaux. Mais le produit que l'on isole dans ce cas correspond à la formulation [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (avec Cl<sup>-</sup> ou ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> en contre-ions). Le ligand pba a donc été hydrolysé tandis que les ligands radicaux ont été réduits en ligands hydroxyl-amine. Si on laisse ce composé vert [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> exposé plusieurs jours à la lumière, le composé devient orange, signe de la réoxydation des ligands hydroxyl-amine en radicaux imino-nitroxide. Dans le cas où les contre-ions sont des ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, des cristaux du composé binucléaire [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> sont obtenus. La structure est présentée au paragraphe III.

Il est également possible de précipiter le milieu réactionnel (quand on travaille dans le méthanol et des contre ions Cl<sup>-</sup>) par ajout d'une solution concentrée de NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Dans ce cas, la pureté du produit obtenu n'a jusqu'à présent jamais été suffisante pour permettre d'étudier plus avant ses propriétés, même si grossièrement, il semble que le composé souhaité [Cu(pba)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> se forme. Les tentatives de recristallisation, menées dans l'acétonitrile n'ont pas permis d'améliorer de manière significative la pureté du produit et ont également en partie conduit à l'hydrolyse du ligand pba comme décrit plus haut.

### **b. Essais avec le complexe [Cr(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> :**

On fait réagir le complexe comme ligand [Cr(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (le sel de potassium ou le sel de tétrabutyle-ammonium) avec une solution du complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> (S = solvant, eau

---

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en petite quantité et avec précautions et ne jamais les chauffer.

ou  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{X} = \text{Cl}^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$ \*) dans l'éthanol (d'autres essais ont été menés dans l'acétonitrile). Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un léger excès (5% environ) de complexe de Ni(II) avec des contre-ions  $\text{Cl}^-$  et le sel de potassium du  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ . Aucun complexe polynucléaire n'est isolé à ce stade.

Si on laisse évaporer lentement le milieu réactionnel pour tenter d'obtenir des cristaux, on obtient effectivement très rapidement des cristaux, mais qui correspondent à la formulation  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  (la structure a pu être résolue dans le cas où les contre-ions sont des  $\text{ClO}_4^-$ ). Ce résultat n'est finalement pas tellement surprenant compte tenu de la relative labilité du Cr(III). On sait en effet que l'oxalate de Cr(III) optiquement pur ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ) se racémise très rapidement en solution ( $t_{1/2} \approx 30$  min).<sup>16</sup> Le complexe binucléaire  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  étant extrêmement stable, sa formation déplace très rapidement les équilibres d'échange de ligand autour du Cr(III).

L'autre solution est là encore de précipiter rapidement le milieu réactionnel par ajout d'une solution concentrée de  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . L'analyse élémentaire du composé qui précipite alors est proche de celle attendue pour une formulation  $[\text{Cr}(\text{ox}(\text{Ni}(\text{IM2-py})_2))_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3$  mais la pureté du produit obtenu s'est là aussi révélée insuffisante. Les essais de recristallisation du composé ont conduit à la formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$ .

Une idée était alors d'utiliser le complexe  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  au lieu du complexe  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ . L'équilibre d'échange de ligands pour le complexe  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  est en effet beaucoup plus lent. Les propriétés magnétiques du composé final seraient certes beaucoup moins intéressantes, le Co(III) (BS) étant diamagnétique, mais au moins aurions nous synthétisé selon une stratégie étape par étape une molécule à deux couches. Le complexe  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]$  est synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>17</sup> Les premiers essais de synthèse de complexes polynucléaires sont prometteurs.

Nous avons enfin cherché à utiliser des contre-ions plus « exotiques », afin de chercher à déstabiliser le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  au profit du complexe polynucléaire à cœur  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ . Ainsi nous avons utilisé un ion poly-oxométallate de formule  $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ , mais hélas sans amélioration notable.\*

### **3. Perspectives :**

Pour résoudre le problème posé par les réactions d'échange de ligands et la formation d'un complexe binucléaire très stable de formule  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  nous

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en petite quantité et avec précautions et ne jamais les chauffer.

\* Cet anion poly-oxométallate nous a été fourni par le Dr. P. Mialane de l'Institut Lavoisier (UMR 8637) de l'Université de Versailles Saint-Quentin.

pouvons envisager l'utilisation du contre-ion Trisphate<sup>-</sup> développé par J. Lacour *et coll.* (Sch. VII.6).<sup>18</sup> Ce contre-ion possédant la même symétrie D<sub>3</sub> que le complexe [Cr(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> on peut espérer qu'il favorise la formation du complexe polynucléaire [Cr(ox(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>))<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>.

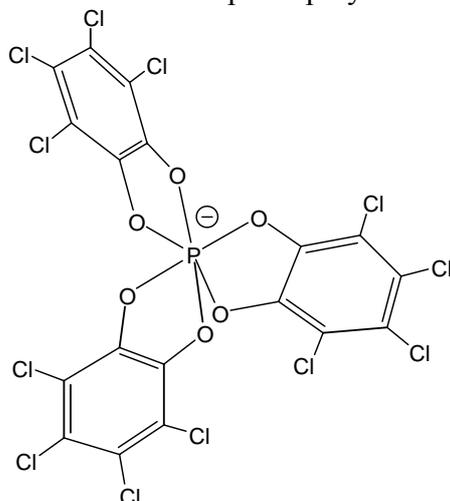


Schéma VII.6 : L'anion Trisphate<sup>-</sup>.

Une autre solution au problème d'échange de ligand peut être d'utiliser un complexe « cage » comme le complexe [Cr<sup>III</sup>(Tamox)]<sup>3-</sup> (Sch. VII.7).

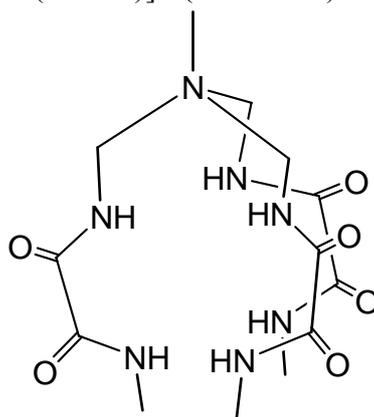


Schéma VII.7 : Ligand TamoxH<sub>6</sub>.

La constante de couplage entre le Ni(II) et le Cr(III) est deux fois plus grande dans le cas d'un pont oxamide ( $J = 10,8 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans le cas d'un pont oxalate ( $J = 5,3 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>19</sup>

Il est enfin envisagé d'utiliser le complexe [Cr(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>. La constante de couplage entre le Ni(II) et le Cr(III) est là aussi environ deux fois plus grande dans le cas d'un pont dithiooxalate ( $J = 11,8 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans le cas d'un pont oxalate. Bien que l'équilibre d'échange du ligand dithiooxalate soit aussi rapide que celui du ligand oxalate, il est vraisemblable que la stabilité du dimère à pont dithiooxalate [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> est différente de celle du dimère à pont oxalate ; on peut espérer qu'elle soit beaucoup plus faible...

Nous n'avons pas encore conduit ces différents essais mais nous sommes intéressés à étudier plus précisément les propriétés magnétiques des complexes binucléaires de Ni(II). Nous avons plus particulièrement étudié le phénomène de "transition de spin" induite par un champ magnétique extérieur sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  ainsi que sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  et montré l'influence de la nature du ligand pontant, oxalate ou 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, sur la valeur du champ auquel se produit cette "transition de spin" induite par un champ magnétique extérieur.

### **III. Complexes binucléaires de Ni(II) :**

#### **1. Complexe $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$ :**

##### **a. Synthèse et structure cristallographique :**

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$  a été obtenu pour la première fois par hasard avec des contre-ions perchlorates comme produit de la réaction entre  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  et  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]$ . Il est également possible de l'obtenir de manière plus rationnelle (mais avec un rendement très faible) à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  et d'oxalate de sodium dans l'eau (sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière). Le composé vert obtenu doit être conservé sous atmosphère inerte (même si sa manipulation à l'air libre pendant un temps limité est possible), et à l'abri de la lumière. L'analyse élémentaire correspond à une formulation  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tab. VII.2).

	C	H	N	Ni
% expérimental	47,50	5,73	15,30	9,27
% calculé	48,33	5,80	15,79	9,46

Tableau VII.2 : Analyse élémentaire pour le composé  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux du composé avec les contre-ions nitrates, par contre la structure cristallographique a pu être résolue quand les contre-ions sont des perchlorates (Tab. VII.3 et Fig. VII.4). Le complexe cristallise avec une molécule de méthanol.

Formule brute	$C_{51}H_{68}Cl_2N_{12}Ni_2O_{17}$
Masse molaire ( $g\ mol^{-1}$ )	1309,49
Système cristallin	Monoclinique, maclé selon 2[1.0.0]
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (pm)	993,2(7)
b (pm)	1692,1(11)
c (pm)	1770,2(12)
$\beta$ ( $^\circ$ )	91,643(12)
V ( $nm^3$ )	2,974(3)
Z	2
Densité calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	1,462
Facteur R conventionnel	5,94 %

Tableau VII.3 : Données cristallographiques pour le complexe  $[Ni(HIM2-py)_2(C_2O_4)Ni(HIM2-py)_2][ClO_4]_2 \cdot MeOH$ .

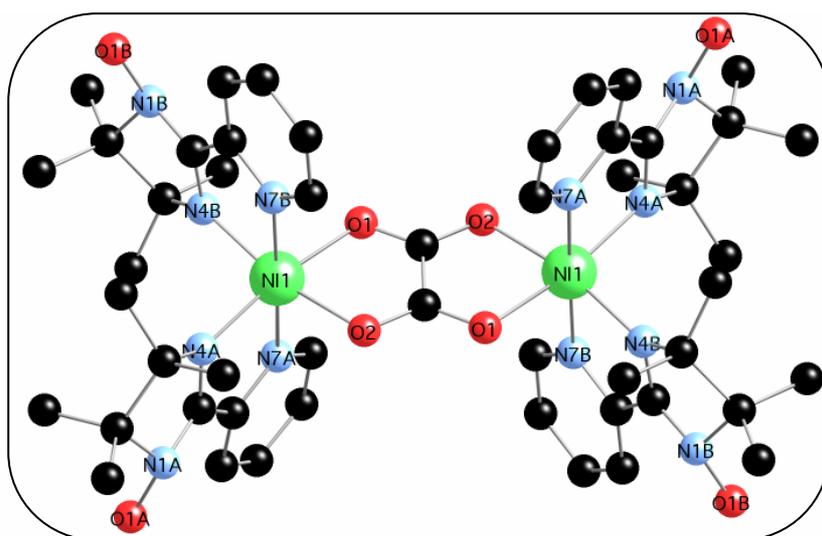


Figure VII.4 : Structure du complexe  $[Ni(HIM2-py)_2(C_2O_4)Ni(HIM2-py)_2][ClO_4]_2$ .

On vérifie ici que le ligand est bien présent sous forme d'hydroxyl-amine (ce que suggère d'ailleurs la couleur verte du composé par opposition à la couleur orange des composés comportant le ligand sous forme de radical) :

(i) l'environnement de l'atome d'azote N1A (et des autres atomes d'azote chimiquement équivalents) n'est pas plan,

(ii) la liaison N1A-O1A est longue (141,0 pm) et du même ordre de grandeur que dans le complexe  $[Ni(HIM2-py)_2(NO_3)][NO_3]$  (138,6 pm) alors que la liaison N-O équivalente dans le complexe  $[Ni(IM2-py)_2Cl_2]$  est beaucoup plus courte (127,1 pm).

Les longueurs de liaisons Ni-N sont similaires à celles rencontrées dans le complexe mononucléaire  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (cf. Tab. VI.45) et les longueurs de liaisons Ni-O sont similaires à celles rencontrées dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  (cf. Tab. VI.48).

	Ni-N <sub>« pyridine »</sub>	Ni-N <sub>« imidazole »</sub>	Ni-O <sub>« oxalate »</sub>	Ni-O <sub>« nitrate »</sub>
$[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$	208,3-210,7	205,7-205,8	205,6-209,0	
$[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$	207,6-208,9	204,2-206,0		213,2-219,5
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{Ox})]$	206,1-208,3		206,5-206,7	

Tableau VII.4 : Comparaison des distances Ni-Ligand (en pm).

### **b. Propriétés magnétiques :**

Les mesures d'aimantation en fonction de la température entre 300 et 2 K sous un champ magnétique extérieur de 5000 Oe montrent que l'interaction entre les deux ions Ni(II) est de nature antiferromagnétique, comme prévu dans le modèle de O. Kahn par le recouvrement des orbitales magnétiques (Fig. VII.5).

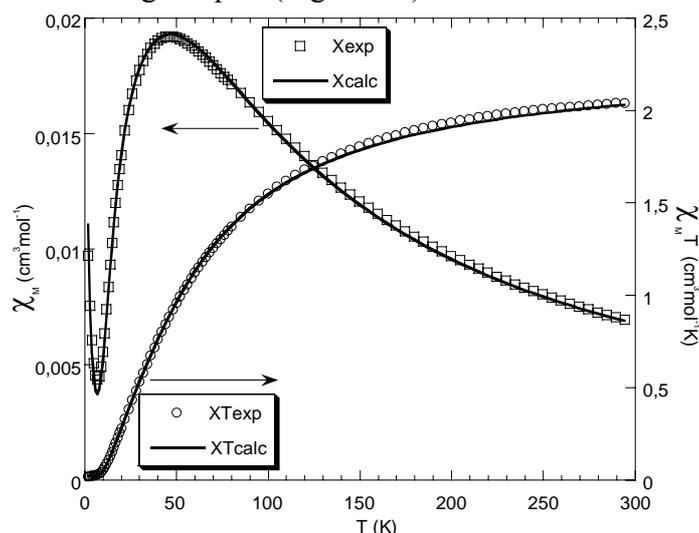


Figure VII.5 :  $\chi_M = f(T)$  et  $\chi_M T = f(T)$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2][\text{NO}_3]_2$ . Les cercles et carrés correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement des paramètres d'une loi théorique.

L'ajustement des paramètres d'une loi théorique établie à partir de l'hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = -J \mathbf{S}_{\text{Ni1}} \mathbf{S}_{\text{Ni2}} + g \mu_B B (\mathbf{S}_{\text{Ni1}} + \mathbf{S}_{\text{Ni2}})$$

aux valeurs de  $\chi_M$  et de  $\chi_M T$  simultanément, donne  $J = -32,8 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2,14$  ( $R = 3 \times 10^{-4}$ ). Les données montrent également la présence d'une impureté paramagnétique (0,97 %, si on considère qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire de spin  $S = 1$ ).

## 2. Complexe $[\text{Cu}(\text{HIM2-py})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{HIM2-py})]^{2+}$ :

Nous avons parallèlement tenté la synthèse d'un complexe formé de deux ions Cu(II) portant un ligand radical et pontés par un oxalate. La synthèse est conduite dans le méthanol, et on utilise un seul équivalent de ligand radical, puisque les ions Cu(II) sont souvent tétra-coordinés. Après addition de l'oxalate de sodium, la solution initialement orange (couleur du radical) devient rapidement (en l'espace d'une journée) verte (couleur caractéristique d'un complexe coordonné au ligand HIM2-py) et des cristaux verts sont recueillis. La structure cristallographique confirme la présence du ligand non-radical (l'environnement de l'atome d'azote N3 n'est pas plan et la distance N3-O3 est longue (140,7 pm)) (Tab. VII.5 et Fig. VII.6).

Formule brute	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{14}$
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	813,72
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
a (pm)	974,0(3)
b (pm)	1895,5(8)
c (pm)	1018,2(4)
$\beta$ ( $^\circ$ )	115,46(2)
V ( $\text{nm}^3$ )	1,6974(11)
Z	2
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,592
Facteur R conventionnel	4,14 %

Tableau VII.5 : Données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HIM2-py})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{HIM2-py})][\text{NO}_3]_2$ .

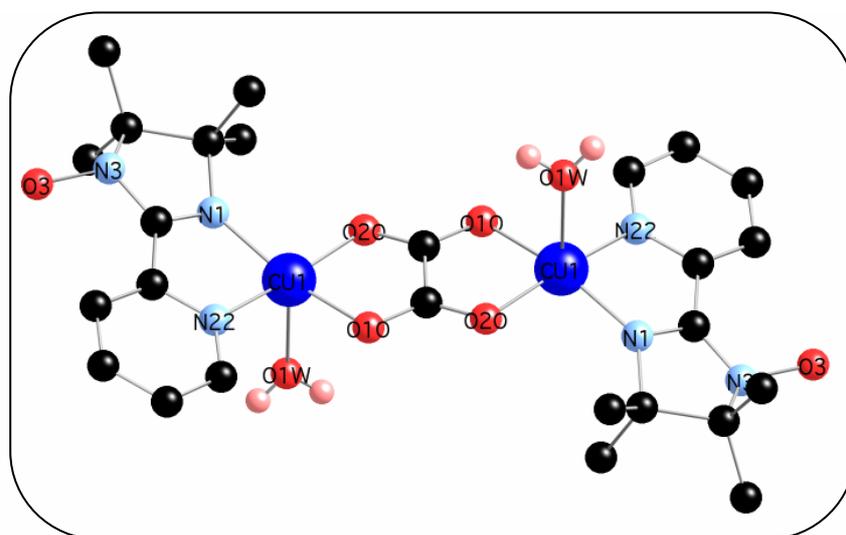


Figure VII.6 : Structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{HIM2-py})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{HIM2-py})][\text{NO}_3]_2$ .

Le Cu(II) est dans un environnement pyramide à base carrée, la position axiale étant occupée par une molécule d'eau. Les distances Cu-Ligand sont données dans le tableau suivant (Tab. VII.6) :

Cu-O10	Cu-O20	CuN1	Cu-N22	Cu-O1W
199,7	196,7	196,3	199,1	220,4

Tableau VII.6 : Distances Cu-Ligand (en pm) dans le complexe  
[Cu(HIM2-py)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu(HIM2-py)][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

La réduction à l'air du ligand radical IM2-py en ligand non-radical HIM2-py est assez surprenante ici. Il semble qu'il s'agisse d'une réduction par l'oxalate (un dégagement gazeux, attribué à du CO<sub>2</sub>, a été remarqué) catalysée par les ions Cu(II). Pour l'instant, nos tentatives pour synthétiser le complexe binucléaire analogue mais avec le ligand radical ont échoué.

### 3. Complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>:

#### a. Synthèse et structure cristallographique :

Bien que le complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ait été obtenu de très nombreuses fois comme produit de la réaction entre le complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et le trisoxalate de chrome (III), nous l'avons synthétisé de manière plus « normale » à partir d'une solution aqueuse du complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (non isolé) et d'un demi-équivalent d'oxalate de sodium dissous dans l'eau. Le complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> précipite immédiatement. Une recristallisation dans le méthanol est indispensable pour obtenir le produit pur. Le complexe [Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> est finalement obtenu sous forme de cristaux oranges avec un rendement de 62% (Tab. VII.7).\*

	C	H	N	Cl	Ni
% expérimental	46,67	5,52	12,98	5,42	9,38
% calculé	47,01	5,01	13,16	5,56	9,20

Tableau VII.7 : Analyse élémentaire pour le composé  
[Ni(IM2-py)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ni(IM2-py)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

\* Nous avons également utilisé d'autres contre-ions : avec Cl<sup>-</sup> il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux du composé, avec NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nous avons pu obtenir des cristaux du composé mais le désordre cristallographique était plus important qu'avec les perchlorates. Nous rappelons néanmoins que les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en petite quantité et avec précautions et ne jamais les chauffer.

La structure cristallographique a été résolue à partir de monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du complexe dans le méthanol (Tab. VII.8 et Fig. VII.7). Le complexe cristallise avec 0,5 molécule d'eau et une molécule de méthanol.

Formule brute	$C_{51}H_{69}N_{12}Cl_2Ni_2O_{17,50}$
Masse molaire ( $g\ mol^{-1}$ )	1318,50
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (pm)	1069,6(9)
b (pm)	1867,9(8)
c (pm)	1572,9(6)
$\beta$ ( $^\circ$ )	93,63(7)
V ( $nm^3$ )	3,136(3)
Z	2
Densité calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	1,396
Facteur R conventionnel	12,66 %

Tableau VII.8 : Données cristallographiques pour le complexe  $[Ni(IM2-py)_2(C_2O_4)Ni(IM2-py)_2][ClO_4]_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 1MeOH$ .

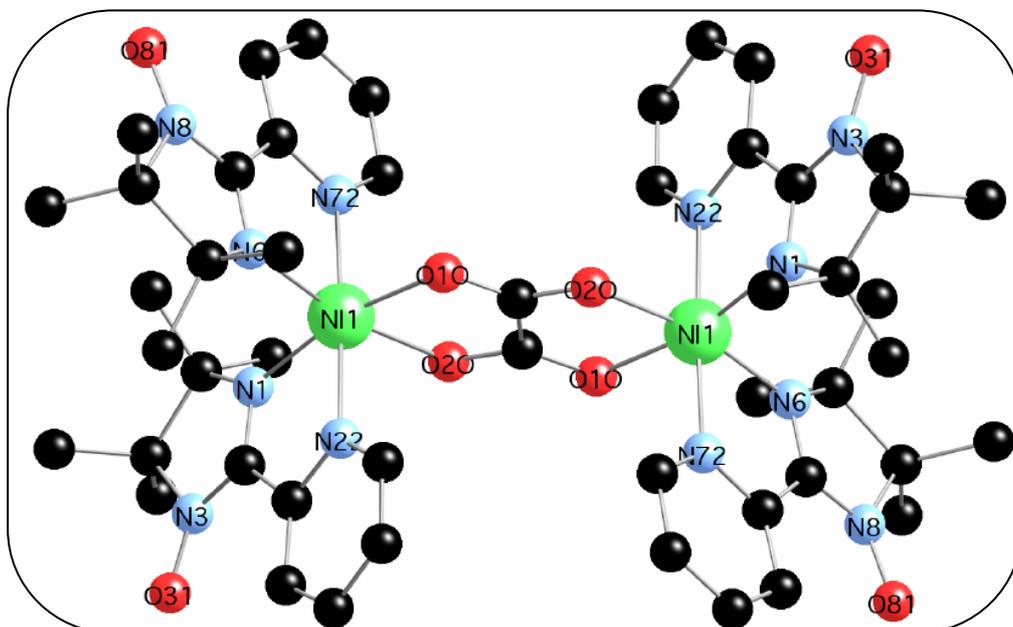


Figure VII.7 : Structure du complexe  $[Ni(IM2-py)_2(C_2O_4)Ni(IM2-py)_2][ClO_4]_2$ .

Les ions perchlorates sont relativement désordonnés ce qui conduit à un facteur R élevé. Nous détaillerons plus loin l'arrangement relatif des molécules dans la maille cristalline.

Le complexe possède un centre d'inversion, il n'est donc pas chiral, les deux complexes de nickel liés par le pont oxalate sont énantiomères.

On vérifie ici que le ligand est bien présent sous forme de radical (ce que suggère d'ailleurs la couleur orange du composé) :

(i) l'environnement de l'atome d'azote N3 (et des autres atomes d'azote chimiquement équivalents) est rigoureusement plan,

(ii) la liaison N3-O31 est courte (126,4 pm) et du même ordre de grandeur que dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  (127,1 pm) alors que la liaison N-O équivalente dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  est beaucoup plus longue (138,6 pm).

Dans le tableau suivant (Tab. VII.9), nous comparons les distances métal-ligand dans ce complexe et les complexes  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$  (cf. Tab. VII.4),  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  (cf. Tab. VII.1),  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  (cf. Tab. VI.45) et  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$  (cf. Tab. VI.48).

	Ni-N « pyridine »	Ni-N « imidazole »	Ni-O « oxalate »	Ni-O « nitrate »	Ni-Cl
$[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$	208,6-210,5	207,2-208,8	206,0-206,3		
$[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$	208,3-210,7	205,7-205,8	205,6-209,0		
$[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$	211,1	215,7			241,3
$[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$	207,6-208,9	204,2-206,0		213,2-219,5	
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{ox})]$	206,1-208,3		206,5-206,7		

Tableau VII.9 : Comparaison des distances Ni-Ligand (en pm).

Ce tableau montre que les distances Ni-N dans ce complexe binucléaire sont presque identiques à celles du complexe analogue avec le ligand non radical  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2]^{2+}$ . En revanche, les liaisons Ni-N dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2]$  sont beaucoup plus longues que dans les autres complexes, ce qui peut être dû à l'effet *trans* plus important pour le chlorure que pour des ligands oxygénés, comme le nitrate ou l'oxalate.<sup>20</sup>

### **b. Propriétés magnétiques :**

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées sous un champ extérieur de 10000 Oe. Au sein de ce complexe, deux types d'interactions peuvent être identifiées : l'une ferromagnétique entre les ions Ni(II) et les radicaux organiques, l'autre antiferromagnétique entre les ions Ni(II) à travers le pont oxalate. La courbe  $\chi_{\text{MT}} = f(T)$  présente un maximum lié à la présence de ces deux interactions compétitives (Fig. VII.8).

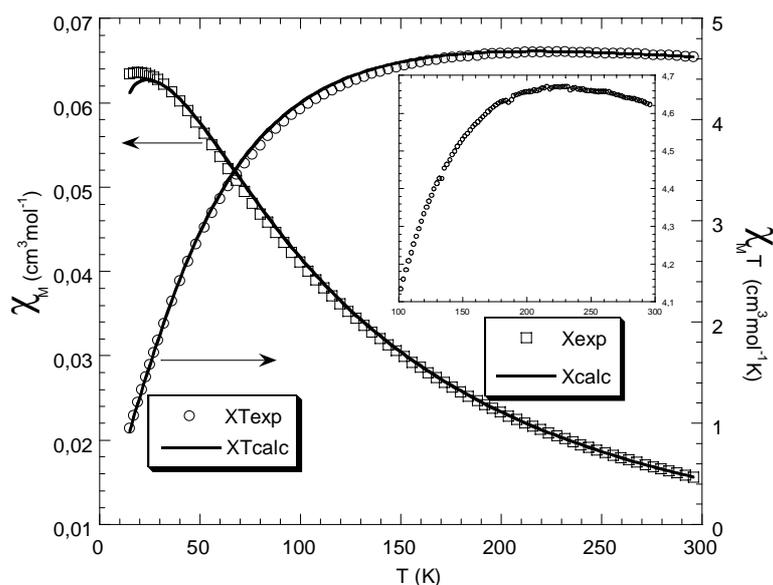


Figure VII.8 :  $\chi_M = f(T)$  et  $\chi_M T = f(T)$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les cercles et carrés correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement des paramètres  $J_{\text{Ni-Rad}}$ ,  $J_{\text{Ni-Ni}}$  et  $g_{\text{Ni}}$  (pour  $g_{\text{Rad}} = 2,0$ ).

Les constantes d'échange  $J_{\text{Ni-Rad}}$  et  $J_{\text{Ni-Ni}}$  et le facteur  $g_{\text{Ni}}$  sont déterminés à l'aide d'un programme qui calcule la valeur de  $\chi_M T = f(T)$  par diagonalisation exacte de la matrice énergie.\* Le meilleur accord est obtenu pour les paramètres suivants :

$$J_{\text{Ni-Rad}} = 195,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{\text{Ni-Ni}} = -44,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_{\text{Ni}} = 2,06$$

$$R = 1,5 \times 10^{-4} \text{ (} g_{\text{Rad}} \text{ est fixé à } 2,0 \text{)}.$$

L'interaction Ni-Rad est du même ordre de grandeur que dans les autres complexes de Ni(II) avec le ligand imino-nitroxyde IM2-py :

$$J_{\text{Ni-Rad}} = +182 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3],$$

$$J_{\text{Ni-Rad}} = +134 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{IM2-py})_2\text{Cl}_2],$$

$$J_{\text{Ni-Rad}} = +188 \text{ cm}^{-1} \text{ pour le complexe } [\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{IM2-py})].^{10b}$$

L'interaction antiferromagnétique Ni-Ni est un peu plus grande que dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2][\text{NO}_3]_2$  (où elle est égale à  $J_{\text{Ni-Ni}} = -32,84 \text{ cm}^{-1}$ ). Les simulations conduites en fixant  $J_{\text{Ni-Ni}} = -32,8 \text{ cm}^{-1}$  sont beaucoup plus mauvaises, ou conduisent à des valeurs aberrantes pour les autres paramètres.

\* Ce programme a été développé au laboratoire par le Dr. Joan Cano-Boquera.

A partir de ces valeurs des différents paramètres on peut calculer l'énergie des premiers états excités. En champ nul il vient (par rapport à l'état fondamental de spin  $S = 0$ ) :

$$E_{S=1} = 9,581 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=2} = 29,64 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=3} = 62,23 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=4} = 111,1 \text{ cm}^{-1}$$

Ces états correspondent à ceux qui seraient obtenus dans le cas d'un système de deux spins  $S = 2$  couplés avec une constante d'échange  $J \approx -10 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut ensuite calculer l'énergie des différents niveaux  $m_S$  de chaque état en fonction du champ magnétique appliqué. Dans le cas où l'on suppose que l'anisotropie des états excités est nulle (ce qui n'est probablement pas le cas), on obtient le diagramme suivant (on prend  $g_S = 2,0$  quel que soit  $S$ ) (Fig. VII.9) :\*

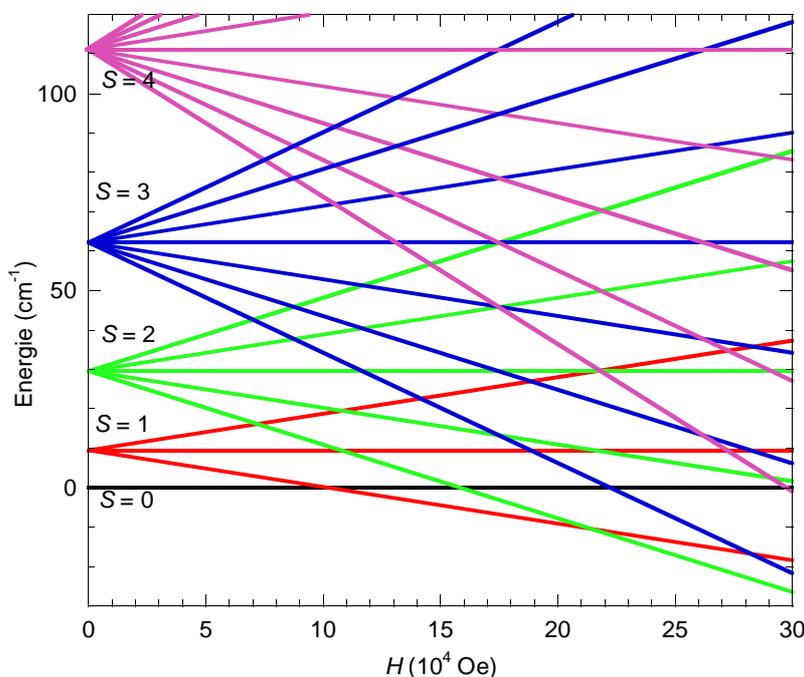


Figure VII.9 : Diagramme d'énergie des différents niveaux des quatre premiers états de spin pour le système  $[\text{Ni}(\text{IM}2\text{-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM}2\text{-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

On peut donc prévoir un phénomène de "transition de spin" induite par le champ magnétique extérieur pour  $H \approx 100 \text{ kOe}$  (correspondant à la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$ ) et  $H \approx 220 \text{ kOe}$  (correspondant à la transition  $S = 1 \rightarrow S = 2$ ). L'un des exemples les plus spectaculaires de transition de spin induite par le champ est présenté par une « roue » formée par dix ions  $\text{Fe}(\text{III})$  de formule  $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$  : une étude en champ pulsé jusqu'à  $500 \text{ kOe}$  a permis de mettre en évidence neuf transitions successives.<sup>21</sup> Ce phénomène a été

\* On suppose ici que  $M$  est suffisamment petit devant  $H$  pour pouvoir écrire  $B = \mu_0 H$ , ce qui conduit en uem-cgs à l'expression de  $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B H [g] S$ .

également été mis à profit pour déterminer la constante d'échange  $Mn^{II}-Mn^{II}$  dans un complexe trinuécléaire linéaire  $Mn^{II}_3(CH_3CO_2)_6(bpy)_2$ .<sup>22</sup>

Néanmoins, pour observer les effets de ces transitions sur la courbe  $M = f(H)$ , il est nécessaire ici non seulement d'utiliser des champs magnétiques élevés, mais aussi de travailler à des températures suffisamment basses comme le montrent les courbes simulées à partir du diagramme d'énergie précédent (Fig. VII.10).

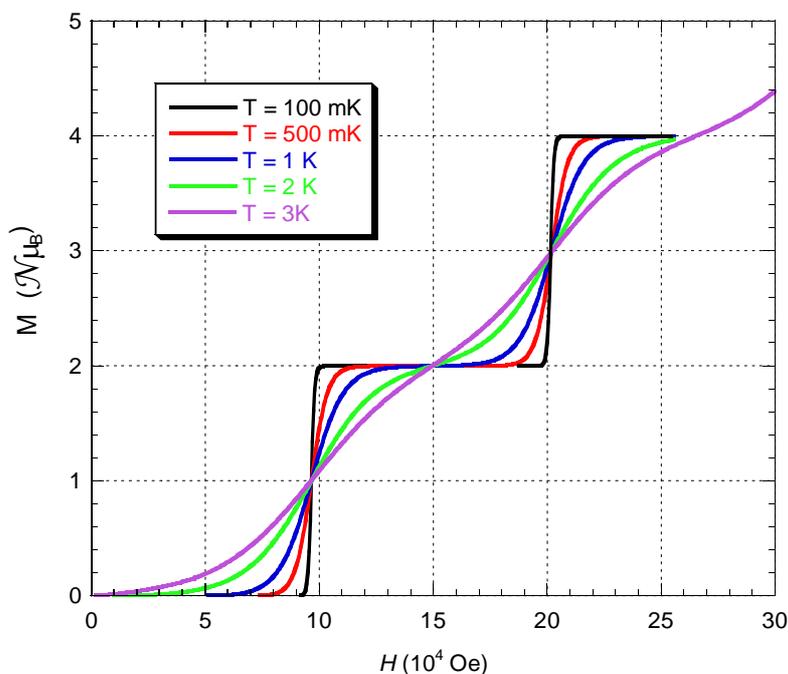


Figure VII.10 : Courbes  $M = f(H)$  calculées pour le système  $[Ni(IM2-py)_2(C_2O_4)Ni(IM2-py)_2][ClO_4]_2$ .

On voit qu'il est nécessaire de descendre à des températures inférieures à 1 K et d'appliquer des champs supérieurs à 100 kOe pour observer les transitions de manière non ambiguë.

Nous avons donc réalisé des mesures d'aimantation à haut champ et à basses températures sur ce composé, malheureusement, pour des raisons d'appareillage, les mesures à basses températures n'ont pu être réalisées que jusqu'à 80 kOe tandis que les mesures jusqu'à 120 kOe n'ont pu être réalisées qu'à 1,5 K (Fig. VII.11).

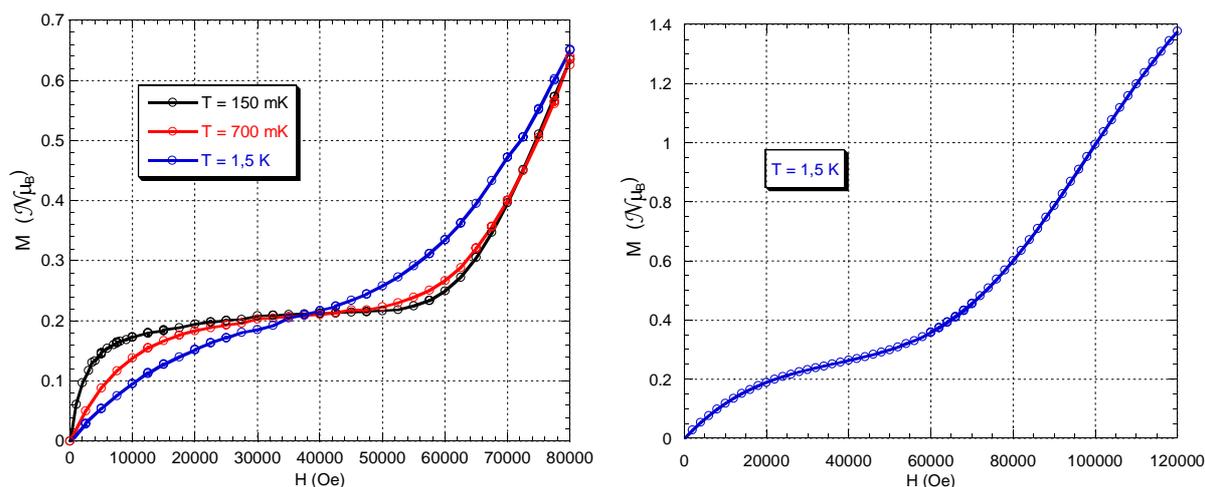


Figure VII.11 : Courbes  $M = f(H)$  expérimentales pour le système  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les traits pleins servent de guide de lecture.

La forme de ces courbes à bas champ est différente de celle attendue. Nous avons attribué ceci à la présence d'une impureté paramagnétique atteignant son aimantation à saturation. Cette impureté n'est pas décelable dans les analyses élémentaires réalisées. Les mesures ont été réalisées sur des monocristaux broyés. Il peut donc s'agir d'une impureté qui co-cristallise avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  et qui correspond à un composé binucléaire de même structure mais où un, deux ou trois ligands radicaux ont été réduits, ce qui conduit pour cette impureté à un état fondamental de spin non-nul. Il peut également s'agir d'espèces  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  mononucléaires. Si on suppose que le spin de l'état fondamental de cette impureté est  $S = 2$ , on peut estimer la quantité d'impureté à environ 4 % (quantité sensiblement identique quel que soit l'échantillon).

La courbe  $M = f(H)$  réalisée à 1,5 K jusqu'à 120 kOe présente, comme attendu, une « marche » : le point d'inflexion se situe comme prévu vers 100 kOe. On retrouve cette allure, plus nettement marquée, dans les courbes réalisées à plus basses températures. Pour observer convenablement ces marches dans l'aimantation, il faut donc travailler à très basses températures et jusqu'à un champ magnétique très élevé.

L'utilisation de mesures de couple de force se développe actuellement pour déterminer les écarts énergétiques entre états de multiplicité de spin différentes dans les systèmes polynucléaires anisotropes. Cette technique permet de déterminer également les paramètres de l'hamiltonien de spin pour ces états excités. La possibilité de réaliser « facilement » des mesures à haut champ et à très basses températures nous a conduit à étudier par cette méthode le phénomène de "transition de spin" induite par le champ magnétique extérieur dans le composé  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Nous présentons dans le paragraphe suivant le principe de ces mesures et les premiers résultats obtenus sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

**c. Mesures de couple de force à très haut champ et à très basses****températures :***i. Principe général des mesures.*<sup>23, 26b</sup>

Les mesures magnétiques de type cantilever (en porte-à-faux) consistent en la détermination du couple de force et/ou de la force ressentis par un échantillon paramagnétique monté sur un support flexible et plongé dans un champ magnétique extérieur quasi-statique (les mesures de couple de force sous champ magnétique pulsé sont en théorie possible, en pratique beaucoup plus difficilement réalisables). La force et le couple de force (torque) subis par l'échantillon sont reliés à son aimantation par les relations suivantes :

$$F = M \cdot \overrightarrow{\text{grad}B}$$

$$\tau = M \wedge B$$

En champ homogène  $F = \vec{0}$ .  $\tau$  est nul si le champ magnétique est dirigé selon l'une des directions principales du tenseur de susceptibilité magnétique car dans ce cas  $M$  et  $B$  sont colinéaires. Notamment  $\tau$  est nul si l'échantillon est magnétiquement isotrope. Si l'échantillon est anisotrope, les mesures de couple de force sont beaucoup plus sensibles que les mesures de force, aussi les mesures magnétiques de type cantilever sont souvent appelées simplement mesures de couple de force.

La déformation du support flexible peut être déterminée par des mesures optiques, de résistance (effet piezo)<sup>24</sup> ou de capacité.

Nous avons utilisé un cantilever Cu/Be et nous avons mesuré les variations de capacité du condensateur ainsi formé (Sch. VII.8). On mesure en fait la différence entre la capacité du système cantilever et un pont de capacités (ajusté pour que cette différence soit nulle en l'absence de champ magnétique). La différence de capacité est mesurée par une différence de potentiel, aussi on trouvera dans les courbes expérimentales  $\Delta C$  en  $\mu V$ .

Dans toute la suite, le repère associé au cantilever sera noté XYZ. Le repère défini par les axes propres du tenseur d'anisotropie du complexe est noté xyz. Le support est parallèle à l'axe Y tandis que  $B$  est appliqué dans le plan XZ et forme un angle  $\theta$  avec l'axe Z. Une fois le cristal posé sur le support, il est possible de tourner celui-ci autour de l'axe Y, et donc de faire varier l'angle  $\theta$ .

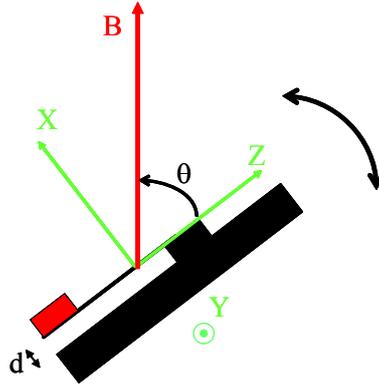


Schéma VII.8 : Schéma du magnétomètre à couple de force selon une projection parallèle à l'axe Y.

Avec les axes définis dans le schéma VII.8, la déformation du cantilever n'est sensible qu'à la composante  $\tau_Y$  du couple de force subi par l'échantillon. Les variations de capacités mesurées étant faibles devant la capacité en champ nul ( $\Delta C \approx 0,5\% C_0$ ), nous pouvons considérer que  $\Delta C$  est proportionnel à la composante selon Y du couple de force  $\tau_Y$ .

Dans le cas où les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  (axes propres du tenseur de susceptibilité magnétique du composé) sont confondus avec les axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  du cantilever, on obtient pour la composante Y du couple de force : \*

$$\tau_Y = B^2 (\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin\theta \cos\theta$$

Dans le cas plus général d'une orientation quelconque du tenseur de susceptibilité magnétique par rapport aux axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  du cantilever, il vient :

$$\tau_Y = B^2 [(\chi_{ZZ} - \chi_{XX}) \sin\theta \cos\theta + \chi_{ZX} \sin^2\theta - \chi_{XZ} \cos^2\theta]$$

La détermination de l'orientation du tenseur de susceptibilité magnétique consiste donc en la détermination de l'ensemble des paramètres  $\chi_{XX}$ ,  $\chi_{YY}$ ,  $\chi_{ZZ}$ ,  $\chi_{XY}$ ,  $\chi_{XZ}$  et  $\chi_{YZ}$ , ou, ce qui revient au même, en la détermination des valeurs propres du tenseur de susceptibilité magnétique  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  et  $\chi_{zz}$  et des angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  permettant de passer du repère du cantilever ( $XYZ$ ) au repère des axes propres du tenseur de susceptibilité magnétique ( $xyz$ ).

On passe du repère  $XYZ$  au repère  $xyz$  en effectuant tout d'abord une rotation d'angle  $\gamma$  autour de l'axe  $Z$ , puis une rotation d'angle  $\beta$  autour de l'axe  $Y$  et enfin une rotation d'angle  $\alpha$  autour de l'axe  $Z$  (les axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  étant fixes). Le même résultat peut être obtenu en considérant que les axes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  ne sont pas fixes : on effectue une rotation d'angle  $\alpha$  autour de l'axe  $Z$ , conduisant à un repère  $X'Y'Z'$ , puis une rotation d'angle  $\beta$  autour de l'axe  $Y'$ , ce qui conduit à un repère  $X''Y''Z''$  et enfin une rotation d'angle  $\gamma$  autour de l'axe  $Z''$  ce qui amène le repère  $xyz$  (Sch. VII.9).<sup>25</sup>

\* On suppose ici que  $M$  est suffisamment petit devant  $H$  pour pouvoir écrire  $B = \mu_0 H$ , ce qui conduit en uem-cgs à la relation  $B = H$ .

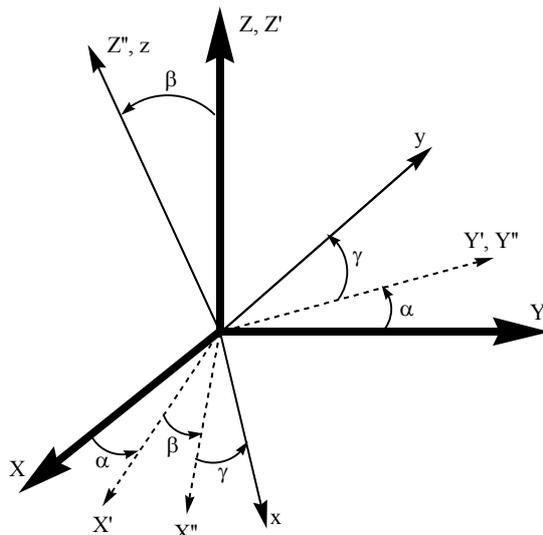


Schéma VII.9 : Angles d'Euler (passage du repère XYZ au repère xyz).

L'expression générale du vecteur torque  $\tau$  subi par le système est donc (exprimé dans le repère XYZ) :

$$\begin{pmatrix} \tau_X \\ \tau_Y \\ \tau_Z \end{pmatrix} = \left\{ [U]^{-1} \times \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix} \times [U] \times \begin{pmatrix} B \sin \theta \\ 0 \\ B \cos \theta \end{pmatrix} \right\} \wedge \begin{pmatrix} B \sin \theta \\ 0 \\ B \cos \theta \end{pmatrix}$$

où [U] est la matrice de changement de repère :

$$[U] = \begin{bmatrix} (\cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha) & (\cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \sin \gamma \cos \alpha) & (-\cos \gamma \sin \beta) \\ (-\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma \sin \alpha) & (-\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha) & (\sin \gamma \sin \beta) \\ (\sin \beta \cos \alpha) & (\sin \beta \sin \alpha) & (\cos \beta) \end{bmatrix}$$

En négligeant l'anisotropie de  $[g]$  ( $[D_S]$  et  $[\chi]$  sont alors colinéaires), et dans la limite où l'on considère que l'effet Zeeman est dominant ( $B \gg |D_S|/g\mu_B$ ), le couple de force subi par l'échantillon devient indépendant du champ magnétique et simplement lié au tenseur  $[D]$  et à l'orientation du champ par rapport à ce tenseur :<sup>23b</sup>

$$\begin{pmatrix} \tau_X \\ \tau_Y \\ \tau_Z \end{pmatrix} = \left\{ [U]^{-1} \times \begin{bmatrix} (D_{xx}(2S^2 - S)) & 0 & 0 \\ 0 & (D_{yy}(2S^2 - S)) & 0 \\ 0 & 0 & (D_{zz}(2S^2 - S)) \end{bmatrix} \times [U] \times \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \right\} \wedge \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

Pour un système de spin  $S$ , de rhombicité nulle et placé de telle façon que  $z = Z$  (la matrice [U] est alors la matrice unité) il vient alors:

$$\tau_Y = D_S S (S - 1/2) \sin(2\theta)$$

*ii. Cas d'une "transition de spin" induite par le champ :*

Dans le cas d'un composé présentant une "transition de spin" induite par le champ, le signal torque mesuré présente une variation abrupte lors de la transition.<sup>23b, 26</sup> Considérons le cas où les états de spin non nul possèdent une anisotropie uni-axiale d'axe z. Le champ critique auquel se produit la transition  $(S - 1) \rightarrow S$  dépend de l'angle  $\psi$  entre la direction du champ et l'axe principal d'anisotropie :<sup>27</sup>

$$B_c(\psi) = \frac{\Delta_S + (\cos^2 \psi - 1/3)[D_S S(S-1/2) - D_{S-1}(S-1)(S-3/2)]}{g \mu_B}$$

$\Delta_S$  étant l'écart énergétique entre l'état  $(S-1)$  et l'état  $S$  en champ nul (on suppose ici que le « tenseur »  $[g]$  est isotrope et identique quel que soit l'état de spin  $S$  considéré et que les axes principaux des tenseurs  $[D_S]$  sont identiques quel que soit l'état de spin. De plus nous n'avons pas considéré les termes d'ordre supérieur à 2 en  $\cos\psi$ ).

Les mesures de couple de force réalisées par A. Cornia *et coll.* sur des systèmes de type « roues ferriques » (comportant 6 ou 10 ions Fe(III) couplés de manière antiferromagnétique) ont ainsi permis de déterminer les écarts énergétiques entre les états de spin ainsi que les paramètres d'anisotropie des états de spin non nul jusqu'à  $S = 2$  pour le système « Fe<sub>6</sub> » (Fig. VII.12) et jusqu'à  $S = 5$  pour le système « Fe<sub>10</sub> ».

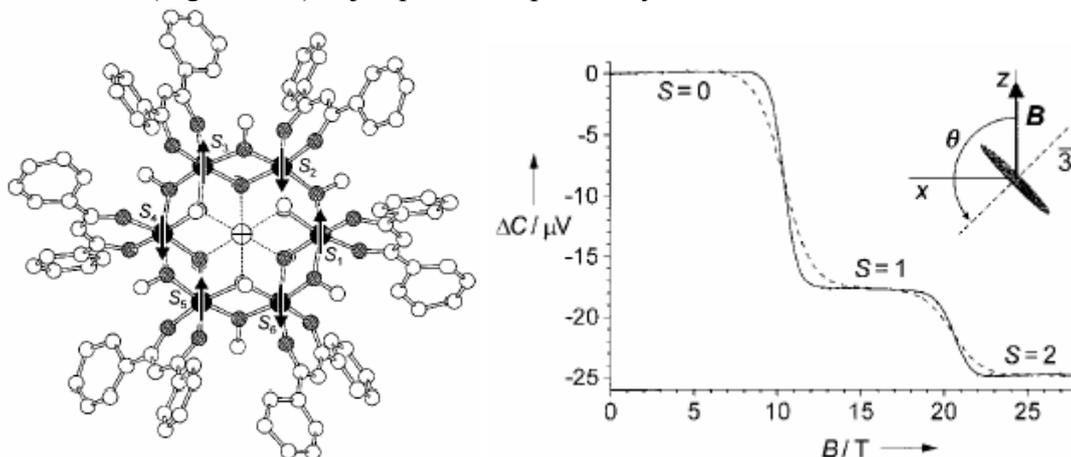
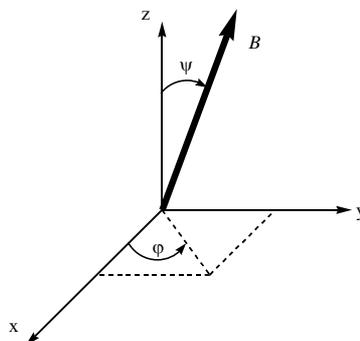


Figure VII.12 : Structure du complexe  $[\text{LiFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{dbm})_6]^+$  (Hdbm = 1,3-diphényl-propane-1,3-dione) et mesures de torque pour  $\psi = 3\pi/4$  (l'axe  $\bar{3}$  est l'axe unique du tenseur  $[D]$ ).<sup>26a</sup>

Dans le cas plus général d'un système de rhombicité non nulle, la dépendance en angle du champ critique est plus complexe :

$$B_c(\psi, \varphi) = \frac{\Delta_S + (\cos^2 \psi - 1/3)[D_S S(S-1/2) - D_{S-1}(S-1)(S-3/2)]}{g \mu_B} + \frac{(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)[E_S S(S-1/2) - E_{S-1}(S-1)(S-3/2)]}{g \mu_B}$$



Les angles  $\psi$  et  $\varphi$  sont définis dans le repère des axes propres du tenseur d'anisotropie magnétique  $[D]$  du complexe (supposé colinéaire au tenseur  $[\chi]$ ).

### iii. Conditions expérimentales :

Nous avons réalisé les mesures sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble en collaboration avec le Dr. A. G. M. Jansen. Les champs appliqués (de 0 à 28 T) sont produits par un aimant résistif formé d'une bobine polyhélice (consommant 20 MW de puissance électrique à 30 T !). Les vitesses de balayage utilisées sont d'environ  $40 \text{ mT s}^{-1}$ , ce qui annule presque complètement les effets d'hystérésis éventuellement présentés par l'aimant. Les mesures ont été effectuées à très basses températures (entre 2 K et 300 mK) en utilisant un cryostat  $^3\text{He}$ .

Nous avons réalisé cette étude sur des monocristaux de dimensions environ  $0,5 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}$  que nous avons fixés sur le support à l'aide de graisse silicone. Selon les mesures, pour augmenter la sensibilité, nous avons été amené à utiliser plusieurs monocristaux (trois ou quatre) disposés de manière identique sur le support du cantilever. L'orientation des cristaux par rapport aux axes du cantilever a été réalisée manuellement à l'aide d'un microscope binoculaire. La précision d'un tel alignement est estimée à  $\pm 5^\circ$ .

Nous avons utilisé trois orientations différentes des cristaux par rapport aux axes du cantilever. Ici, contrairement au cas des complexes  $\text{Fe}_6$  ou  $\text{Fe}_{10}$ , l'orientation des molécules par rapport aux axes cristallographiques n'est pas simple. De plus, nous n'avons *a priori* aucune indication quant à l'orientation du tenseur  $[D_S]$  par rapport à la molécule. Enfin les deux molécules  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  se correspondent par l'axe  $2_1$  dirigé selon l'axe  $b$  ; leurs projections sur les plans  $[001]$  et  $[100]$  sont donc différentes. Le choix des orientations utilisées a donc été essentiellement dicté par la forme des cristaux.

Nous avons tout d'abord posé la face [010] sur le support (on aligne donc l'axe  $b^*$  avec l'axe  $x$  du torque) et nous avons placé l'axe  $a^*$  dans le plan  $xz$  du torque. Le champ magnétique  $B$  est donc appliqué dans ce plan ( $a^*b^*$ ), c'est à dire dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$  (orientation n°1) (Fig. VII.13).

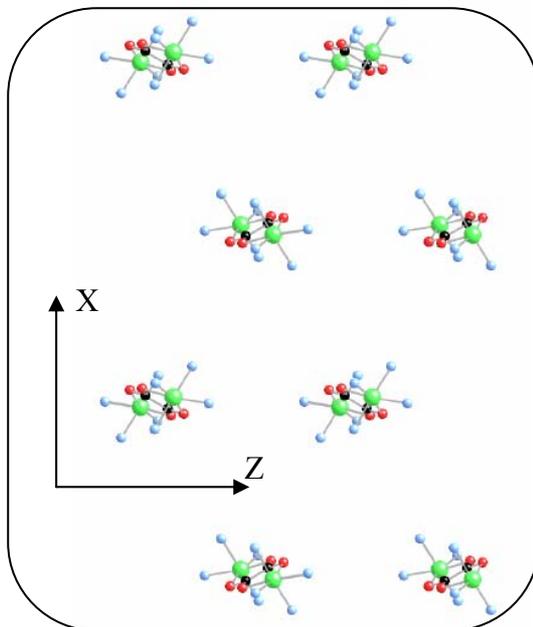


Figure VII.13 : Vue du plan perpendiculaire à l'axe  $c$ . (Les axes  $X$  et  $Y$  sont les axes du cantilever.)

Tout en conservant la face [010] posée sur le support, nous avons ensuite placé l'axe  $c^*$  dans le plan  $xz$  du torque. Le champ magnétique  $B$  est donc appliqué dans le plan ( $c^*b^*$ ) c'est à dire dans le plan perpendiculaire à l'axe  $a$  (orientation n°2) (Fig. VII.14).

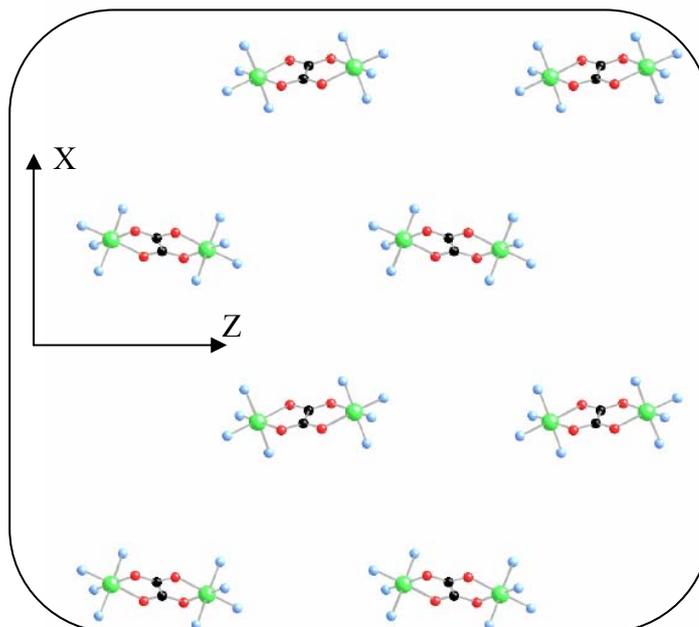


Figure VII.14 : Vue du plan perpendiculaire à l'axe a. (Les axes X et Y sont les axes du cantilever.)

Enfin nous avons posé l'échantillon sur la face [0.0.1] et nous avons placé l'axe  $a^*$  dans le plan xz du torque. Le champ magnétique  $B$  est donc appliqué dans le plan  $(a^* c^*)$  c'est à dire dans le plan perpendiculaire à l'axe b (orientation n°3) (Fig. VII.15).

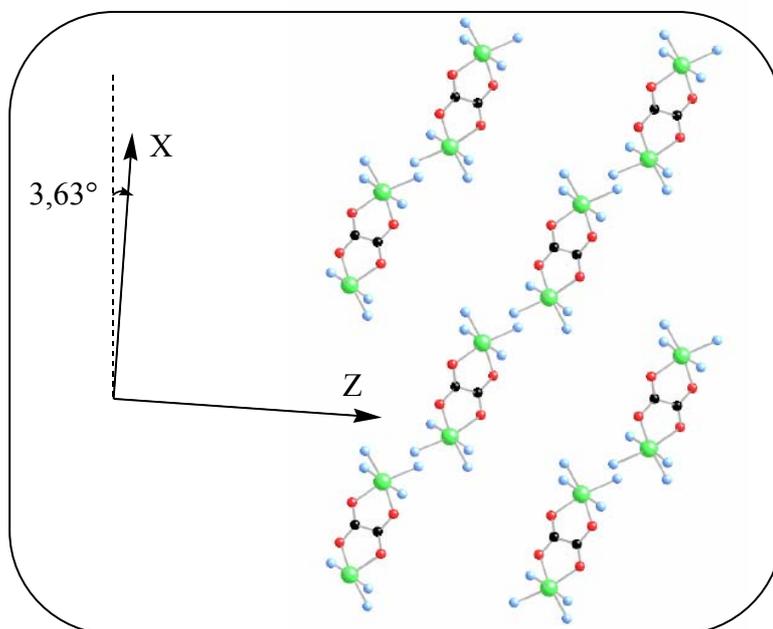


Figure VII.15 : Vue du plan perpendiculaire à l'axe b. (Les axes X et Y sont les axes du cantilever.)

*iv. Résultats :*

En raison de la complexité du traitement nécessaire, les mesures réalisées sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  n'ont pas encore permis de déterminer l'ensemble des paramètres que l'on peut en attendre : l'écart énergétique entre les différents états de spin et les valeurs propres et axes propres du tenseur d'anisotropie de chacun des états de spin accessibles. Néanmoins les premiers résultats confirment et précisent le phénomène de "transition de spin" induite par le champ magnétique extérieur.

Les mesures jusqu'à un champ très élevé (28 T) permettent de mettre en évidence deux « sauts » dans la courbe  $\Delta C = f(B)$  associés aux transitions  $S = 0 \rightarrow S = 1$  et  $S = 1 \rightarrow S = 2$ . Ces transitions ont lieu pour les champs prévus d'après l'ajustement des courbes d'aimantation ( $B \approx 11,1$  T pour la première transition et  $B \approx 23,6$  T pour la deuxième transition), ce qui confirme l'écart entre les états de spin. L'évolution en température est également en accord avec ce qui est attendu pour une "transition de spin" induite par le champ : plus la température diminue, plus la dépopulation des états excités est importante et donc plus la transition est étroite (Fig. VII.16).

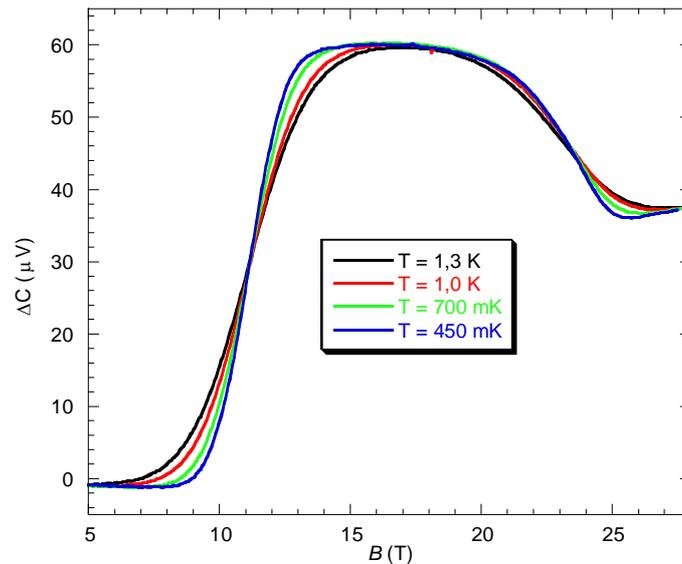
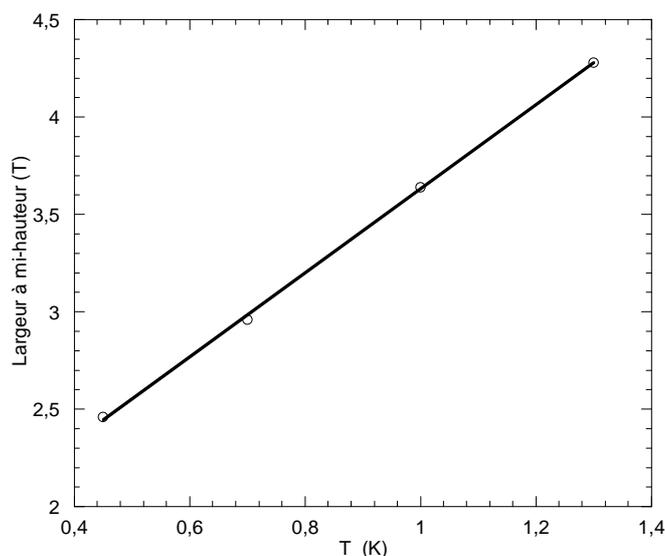


Figure VII.16 : Evolution selon la température des courbes de torque (orientation n°1,  $\theta = 135^\circ$ ).

Néanmoins, même si l'évolution de la largeur de ces transitions est conforme à celle qui est attendue, il apparaît que celles-ci sont anormalement larges. Pour la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$ , il a été montré que la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) (déterminée sur la courbe dérivée  $\frac{d\Delta C}{dB} = f(B)$ ) doit être proportionnelle à la température : <sup>23b</sup>

$$\text{FWHM} = (kT/a) \ln \left( \frac{3 + 2\sqrt{2}}{3 - 2\sqrt{2}} \right)$$

où  $a$  est la pente du niveau  $M_S = -1$  de l'état  $S = 1$  pour  $B = B_c(\theta)$  (soit  $a = 0,934 \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-1}$  pour  $g = 2,0$ ).



**Figure VII.17 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur de la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$  (orientation n°1,  $\theta = 135^\circ$ ). Les cercles représentent les points expérimentaux, la courbe en trait plein représente l'ajustement de la droite théorique.

L'ajustement d'une droite aux points expérimentaux conduit à la relation :

$$\text{FWHM} = 2,16 T + 1,48 \quad (R = 0,99)$$

La valeur de  $a$  ainsi déterminée est de  $0,88 \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-1}$ , en bon accord avec la valeur théorique. Par contre ces données montrent une largeur de raie résiduelle à  $T = 0 \text{ K}$  de  $1,48 \text{ T}$ . Une explication de cette largeur résiduelle peut être un mauvais alignement entre les domaines cristallins (mosaïcité), et le fait que les deux molécules présentes dans la maille cristalline n'ont pas la même orientation.

Enfin l'évolution des courbes de torque en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe  $Z$  du cantilever et le champ appliqué a été mesurée. Comme prévu, le champ critique des deux transitions dépend de cet angle  $\theta$ . Pour l'orientation n°2, l'évolution du champ critique de la transition la plus nette ( $S = 0 \rightarrow S = 1$ ) est reportée dans la figure suivante (Fig. VII.18).

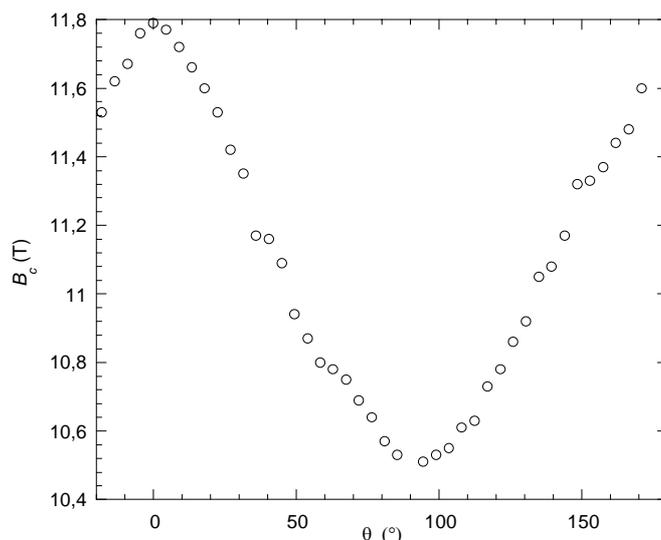
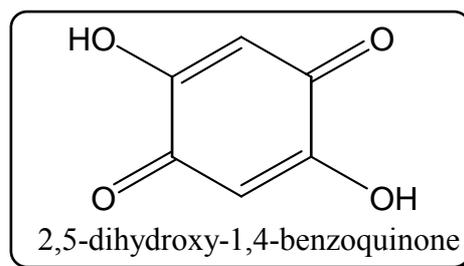


Figure VII.18 : Evolution du champ critique associé à la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$  (orientation  $n^\circ 2$ ,  $T = 400$  mK)

Ces données ne nous ont pas encore permis de déterminer l'orientation du tenseur d'anisotropie de l'état  $S = 1$  à cause, d'une part, de l'orientation non triviale des molécules par rapport aux axes cristallographiques, d'autre part, de la présence de deux molécules d'orientations différentes (et donc de la présence en fait de deux champs critiques pour la même transition apparente).

#### **4. Complexe $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$ :**

Afin de pouvoir étudier le même phénomène mais dans le cas où l'interaction antiferromagnétique Ni-Ni est plus faible, nous avons choisi de remplacer le ligand pontant oxalate par le dianion de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone.<sup>28</sup>



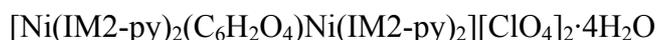
##### **a. Synthèse et structure cristallographique :**

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  est synthétisé dans l'eau à partir de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_2$ , de deux équivalents de ligand radical IM2-py et d'un demi-équivalent de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. La solution devient orange foncé et un solide rouge précipite, on le recristallise dans l'acétonitrile. L'analyse élémentaire correspond à une formulation  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Tab. VII.10).\*

\* Les sels de perchlorate sont potentiellement explosifs. Il faut les utiliser en petite quantité et avec précautions et ne jamais les chauffer.

	C	H	N	Cl	Ni
% expérimental	46,01	5,29	11,94	5,0	7,87
% calculé	46,36	5,29	12,01	5,07	8,39

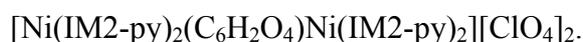
Tableau VII.10 : Analyse élémentaire pour le composé



Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée du complexe dans un mélange acétonitrile/méthanol (50/50). Malheureusement, il est apparu que le complexe était assez désordonné et que les cristaux sont de plus maclés. La résolution de la structure obtenue est donc très mauvaise (Tab. VII.11 et Fig. VII.19). Néanmoins, cette étude cristallographique confirme bien la structure postulée par analogie avec les systèmes à pont oxalate. Elle confirme aussi que le ligand est bien demeuré sous forme de radical ( $d_{\text{Ni100-O99}} = 128(2)$  pm).

Formule brute	$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{O}_{16}$ (?)
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1326,28 (?)
Système cristallin	Monoclinique (?)
Groupe d'espace	P2/c (?) (?)
a (pm)	1757,1(5) (?)
b (pm)	1933,8(5) (?)
c (pm)	1862,3(5) (?)
$\beta$ (°)	96,14(5) (?)
V ( $\text{nm}^3$ )	6,292(3) (?)
Z	2 (?)
Densité calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	?
Facteur R conventionnel	?

Tableau VII.11 : Données cristallographiques pour le complexe



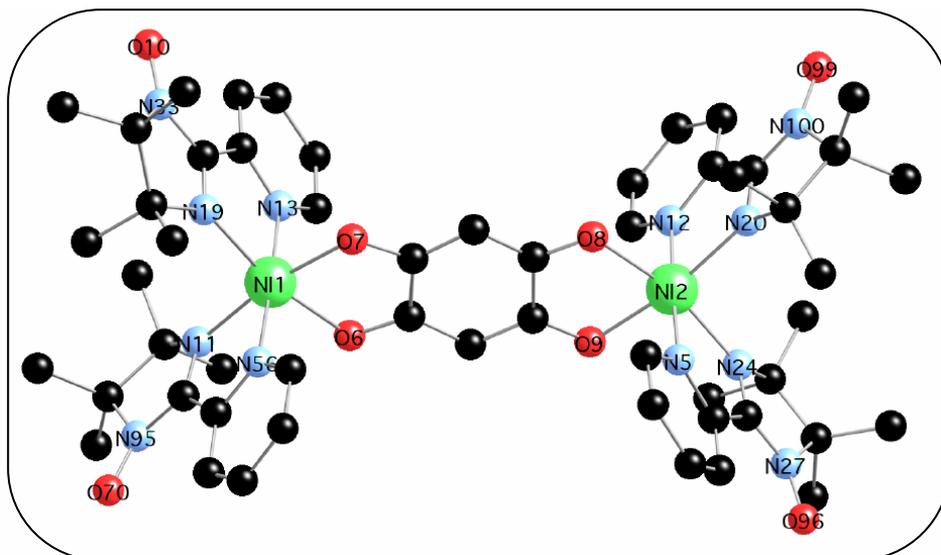


Figure VII.19 : Structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

### **b. Propriétés magnétiques :**

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées sous un champ extérieur de 5000 Oe. Comme prévu, l'interaction antiferromagnétique entre les deux ions Ni(II) *via* le pont dihydroxy-benzoquinone est plus faible que *via* le pont oxalate : le maximum de la courbe  $\chi_M T = f(T)$  présente un maximum est nettement plus prononcé que dans le cas du ligand pontant oxalate (Fig. VII.20).

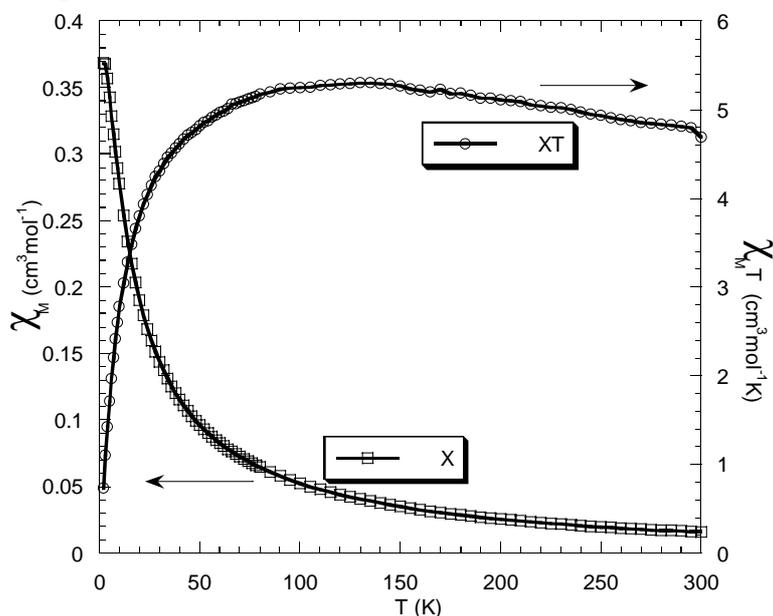


Figure VII.20 :  $\chi_M = f(T)$  et  $\chi_M T = f(T)$  pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les cercles et carrés correspondent aux points expérimentaux, les traits pleins correspondent à l'ajustement des paramètres  $J_{\text{Ni-Rad}}$ ,  $J_{\text{Ni-Ni}}$  et  $g_{\text{Ni}}$  (pour  $g_{\text{Rad}} = 2,0$ ).

Les constantes d'échange  $J_{Ni-Rad}$  et  $J_{Ni-Ni}$  et le facteur  $g_{Ni}$  déterminés sont les suivants :

$$J_{Ni-Rad} = 155,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{Ni-Ni} = -14,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_{Ni} = 2,06$$

$$R = 9 \times 10^{-6} \text{ (} g_{Rad} \text{ est fixé à } 2,0\text{)}.$$

Le couplage ferromagnétique entre le Ni(II) et le ligand radical est un peu plus faible que celui trouvé dans le cas du système à pont oxalate, néanmoins du même ordre de ceux trouvés dans la littérature.<sup>8,9,10b</sup> Les simulations conduites en fixant  $J_{Ni-Rad} = -195,8 \text{ cm}^{-1}$  (ou une valeur très proche) sont beaucoup plus mauvaises, ou conduisent à des valeurs aberrantes pour les autres paramètres. Le couplage antiferromagnétique *via* le pont dihydroxybenzoquinone est environ 3 fois plus petit que *via* le pont oxalate.

A partir de ces valeurs des différents paramètres on peut calculer l'énergie des premiers états excités. En champ nul il vient (par rapport à l'état fondamental de spin  $S = 0$ ) :

$$E_{S=1} = 1,699 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=2} = 5,124 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=3} = 10,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{S=4} = 17,40 \text{ cm}^{-1}$$

Ces états correspondent à ceux qui seraient obtenus dans le cas d'un système de deux spins  $S = 2$  couplés avec une constante d'échange  $J \approx -1,7 \text{ cm}^{-1}$ .

On peut alors calculer de la même façon que précédemment l'énergie des différents niveaux  $m_S$  de chaque état en fonction du champ magnétique appliqué (chaque état de spin est ici supposé isotrope et on prend  $g_S = 2,0$  quel que soit  $S$ ) (Fig. VII.21).\*

---

\* On suppose ici que  $M$  est suffisamment petit devant  $H$  pour pouvoir écrire  $B = \mu_0 H$ , ce qui conduit en uem-cgs à l'expression de  $\mathcal{H}_{Zeeman} = \mu_B H [g] S$ .

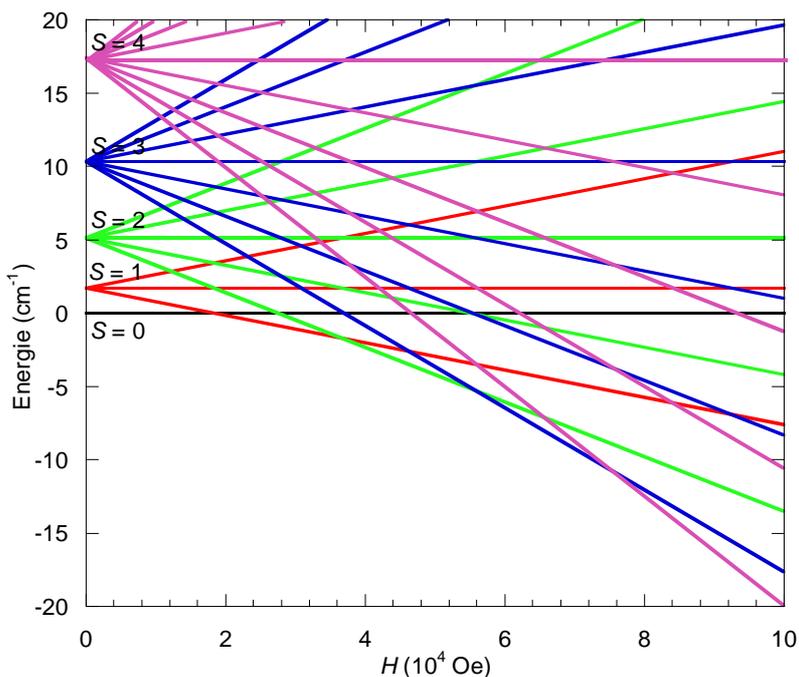


Figure VII.21 : Diagramme d'énergie des différents niveaux des quatre premiers états de spin pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

On peut donc prévoir un phénomène de "transition de spin" induite par le champ magnétique extérieur pour  $H \approx 18$  kOe (correspondant à la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$ ),  $H \approx 37$  kOe (correspondant à la transition  $S = 1 \rightarrow S = 2$ ),  $H \approx 56$  kOe (correspondant à la transition  $S = 2 \rightarrow S = 3$ ),  $H \approx 76$  kOe (correspondant à la transition  $S = 3 \rightarrow S = 4$ ). Ces transitions se produisent donc pour des champs beaucoup plus faibles et sur une gamme beaucoup plus restreinte car les différents états de spin sont beaucoup plus proches en énergie les uns des autres. Néanmoins, pour observer les effets de ces transitions sur la courbe  $M = f(H)$ , il est nécessaire de travailler à des températures extrêmement basses comme le montrent les courbes simulées à partir du diagramme d'énergie précédent (Fig. VII.22). En effet, les différents états étant beaucoup plus proches en énergie, les effets de dépopulation ne sont vraiment sensibles qu'à très basse température.

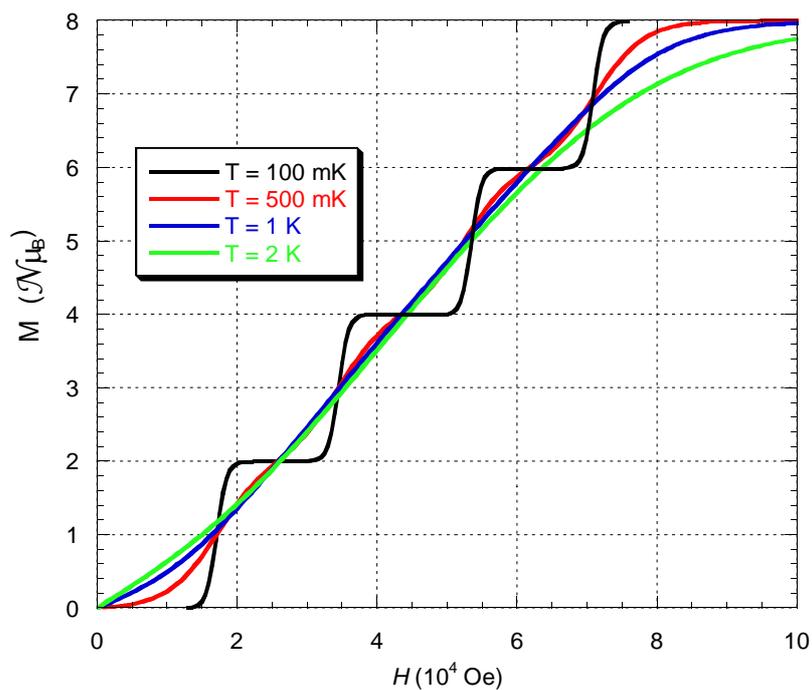


Figure VII.22 : Courbes  $M = f(H)$  calculées pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

Nous n'avons pu réaliser pour l'instant que des mesures à  $T = 2 \text{ K}$ . La courbe  $M = f(H)$  présente effectivement un point d'inflexion (visible lorsque l'on trace la courbe dérivée  $dM/dH = f(H)$ ) pour un champ appliqué de 14,5 kOe (Fig. VII.23).

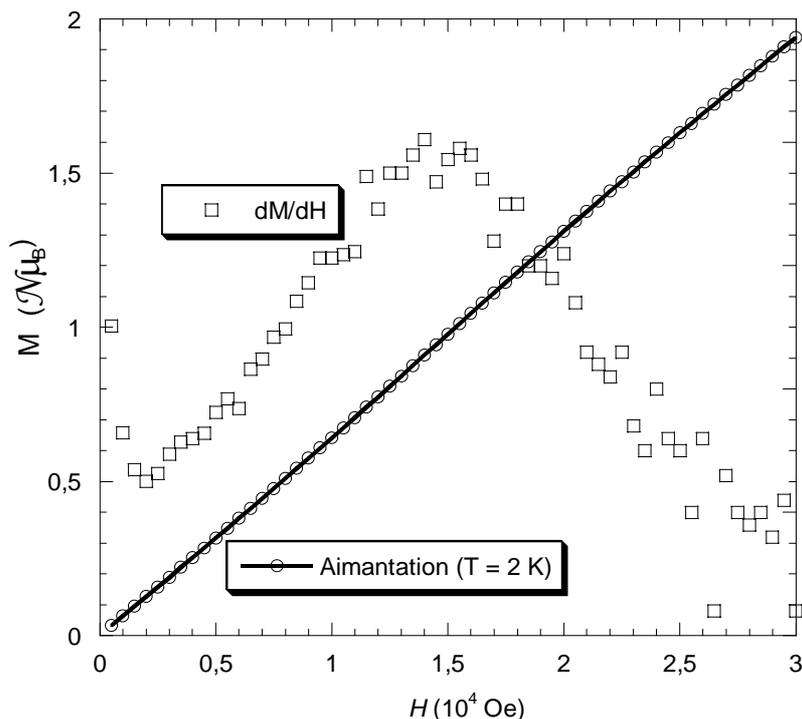


Figure VII.23 : Courbes expérimentales  $M = f(H)$  et  $dM/dH = f(H)$  à  $T = 2$  K pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$ . Les traits pleins servent de guide de lecture.

La « marche » ainsi mise en évidence correspond à la transition  $S = 0 \rightarrow S = 1$ . Elle a lieu pour un champ appliqué de 14,5 kOe ce qui est en bon accord avec la valeur déterminée précédemment (18 kOe avec  $g = 2$  pour l'état  $S = 1$ ). Une détermination plus précise de l'écart entre ces états nécessiterait d'une part des mesures à plus basses températures (qui seront réalisées prochainement), d'autre part la prise en compte de l'anisotropie des états de spin excités.

Enfin la courbe  $M = f(H)$  (et sa dérivée) à 2 K jusqu'à 50 kOe ne montrent pas d'autres « marches », alors que celle correspondant à la transition  $S = 1 \rightarrow S = 2$  devrait avoir lieu vers 37 kOe (c'est à dire pour un champ extérieur facilement accessible au laboratoire). Cette difficulté à observer cette transition est due à la température relativement élevée à laquelle ont été réalisées les mesures. Là encore des mesures à plus basses températures (100 mK) et jusqu'à 100 kOe devraient permettre de mettre en évidence l'ensemble des "transitions de spin" induites par le champ et donc de déterminer expérimentalement l'écart énergétique entre ces états (du moins pour les quatre premiers états excités).

## **IV. Conclusions et perspectives :**

Malgré l'échec à obtenir les complexes hétéro-polynucléaires souhaités, les composés binucléaires décrits dans ce chapitre ouvrent des perspectives intéressantes. En effet le phénomène de "transition de spin" induite par le champ magnétique présenté par les complexes binucléaires  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  et  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  permet de déterminer les paramètres d'anisotropie des premiers états excités. La mesure de couple de force se révèle une technique parfaitement adaptée à une telle étude en ce qu'elle permet facilement de travailler à haut champ et à très basse température, et surtout que les mesures peuvent être réalisées sur des monocristaux de taille raisonnable (pour un chimiste, ce dernier point revêt une grande importance !).

Le traitement des données obtenues sur le composé  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  est complexe en raison de l'orientation non triviale des molécules par rapport aux axes cristallographiques. Néanmoins, le traitement complet permettra de déterminer entièrement le tenseur d'anisotropie (au moins pour le premier état excité, de spin  $S = 1$ ).

En complément de ces résultats, et pour faciliter le traitement des mesures, d'autres techniques d'études peuvent être envisagées, telles que des mesures de RPE (qui n'ont néanmoins pas donné de résultats probants pour l'instant) ou des mesures de diffusion inélastique de neutrons.

Nous avons montré également que l'écart énergétique entre les différents états de spin pouvait être contrôlé par la nature du ligand pontant les deux ions Ni(II) : l'utilisation du ligand pontant 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone au lieu du ligand oxalate permet de déplacer à beaucoup plus bas champ la "transition de spin" induite par le champ. Cependant, à cause de ce changement de ligand, l'observation nette du phénomène (et donc l'extraction des paramètres d'anisotropie) nécessite de travailler à très basses températures : les mesures seront effectuées prochainement.

A terme, ces complexes binucléaires pourront servir de modèles lors de l'étude de l'anisotropie magnétique de complexes hétéro-binucléaires comportant le motif  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2]^{2+}$  : nous ne désespérons pas en effet de parvenir à synthétiser de tels complexes, candidats potentiellement très intéressants au rôle de molécule-aimant.

- <sup>1</sup> a. A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1756 ; b. A. Caneschi, D. Gatteschi, J-P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3314
- <sup>2</sup> C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3230
- <sup>3</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2795
- <sup>4</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760
- <sup>5</sup> K. E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 718
- <sup>6</sup> a. A. Marvilliers, Y. Pei, J. Cano-Boquera, K. E. Vostrikova, C. Paulsen, E. Rivière, J-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **1999**, 1951 ; b. A. Marvilliers, C. Hortholary, G. Rogez, J-P. Audière, E. Rivière, J. Cano-Boquera, C. Paulsen, V. Villar, T. Mallah, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 302-307
- <sup>7</sup> a. E. F. Ullman, L. Call, J. H. Osiecki, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3623 ; b. E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7049
- <sup>8</sup> A. Marvilliers, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1999**
- <sup>9</sup> Y. Yamamoto, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1566
- <sup>10</sup> a. P. Rey, D. Luneau, A. Cogne, *Coordination chemistry of the imino nitroxydes. Ferromagnetic behaviour of some first row transition metal complexes.* in *Magnetic Molecular Materials*, eds. D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, **1991**, 203 ; b. D. Luneau, P. Rey, J. Laugier, E. Belorizky, A. Cogne, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3578
- <sup>11</sup> A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**
- <sup>12</sup> a. A. B. P. Lever, B. R. Hollebone, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2183 ; b. J. E. Davies, M. Gerloch, D. J. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1836 ; c. P. J. McCarthy, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 40, 239 ; d. R. G. Swisher, J. P. Dayhuff, D. J. Stuehr, E. L. Blinn, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1336
- <sup>13</sup> Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 100
- <sup>14</sup> a. Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1300 ; b. Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 399 ; c. J. Ribas, C. Diaz, R. Costa, Y. Journaux, C. Mathonière, O. Kahn, A. Gleizes, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2042
- <sup>15</sup> M. Mitsumi, H. Okawa, H. Sakiyama, M. Ohba, N. Matsumoto, T. Kurisaki, H. Wakita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2991
- <sup>16</sup> a. C. H. Johnson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1935**, 31, 1612 ; b. M. Brissard, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*, **2002**

- <sup>17</sup> Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, **1954**, 550
- <sup>18</sup> J. Lacour, C. Ginglinger, C. Grivet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 608
- <sup>19</sup> Y. Journaux, R. Ruiz, A. Aukauloo, Y. Pei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, *305*, 193
- <sup>20</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimie Inorganique*, De Boeck Université, **1996**
- <sup>21</sup> K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 823
- <sup>22</sup> S. Ménage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Coddjovi, O. Kahn, J-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2666
- <sup>23</sup> a. D. Hall, <http://hallmac.magnet.fsu.edu/magnet/instruments/cantilever/> ; b. A. Cornia, A. G. M. Jansen, M. Affronte, *Phys. Rev. B.*, **1999**, *60*, 12177
- <sup>24</sup> C. Rossel, P. Bauer, D. Zech, J. Hofer, M. Willemin, H. Keller, *J. App. Phys.*, **1996**, *79*, 8166
- <sup>25</sup> M. Tinckham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New-York, **1964**
- <sup>26</sup> a. A. Cornia, M. Affronte, A. G. M. Jansen, G. L. Abbati, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2264 ; b. G. L. Abbati, L-C. Brunel, H. Casalta, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, A. K. Hassan, A. G. M. Jansen, A. L. Maniero, L. Pardi, C. Paulsen, U. Segre, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 1796 ; c. O. Waldmann, J. Schülein, R. Koch, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfranck, H. P. Andres, H. U. Güdel, P. Allenspach, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5879
- <sup>27</sup> F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**, 448-457
- <sup>28</sup> F. Tinti, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, **1987**

# *Conclusion générale*



## Conclusion générale et perspectives

Nous avons montré au cours de la première partie de ce travail la possibilité de moduler les propriétés électroniques de complexes polynucléaires qui sont des modèles du bleu de Prusse. Nous ne sommes pas parvenus pour l'instant à trouver les conditions expérimentales qui permettraient d'étudier les propriétés électrochimiques en solution des complexes polynucléaires à valence mixte. Nous envisageons par la suite de réaliser des études en phase solide.

Un modèle pour l'interaction ferromagnétique au sein de ces complexes a été proposé. Ce modèle repose sur l'idée que l'interaction entre un ion Fe(III) (BS) et un ion Fe(III) (HS) est de nature ferromagnétique. Cependant, à cause de la faiblesse des interactions magnétiques intermoléculaires et de la présence d'interactions intermoléculaires importantes, nous n'avons pas pu déterminer précisément ces interactions ni caractériser l'état fondamental de ces complexes : la vérification quantitative de ce modèle n'a donc pas pu être réalisée.

Les différents essais réalisés jusqu'à présent pour espacer les molécules et ainsi éliminer ces interactions n'ont pas abouti : il sera nécessaire de les poursuivre pour être à même de mesurer les propriétés magnétiques d'une assemblée de molécules véritablement isolées.

La compréhension de l'origine de l'anisotropie magnétique au sein de complexes polynucléaires et surtout la modulation de cette anisotropie est l'un des défis en magnétisme moléculaire. Nous avons montré dans la deuxième partie de ce travail qu'il est possible de « contrôler » l'anisotropie de complexes mononucléaires de Ni(II) grâce à la nature des ligands chélatants.

Cette étude a permis également de dégager sur des exemples expérimentaux les grandes lignes de corrélation entre la structure et l'anisotropie magnétique. Nous avons montré que l'utilisation d'un programme fondé sur le modèle du recouvrement angulaire pouvait permettre facilement de déterminer un ordre de grandeur des paramètres d'anisotropie d'un complexe. Ainsi le chimiste peut être à même de diriger ses synthèses en vue de l'obtention de complexes possédant les propriétés magnétiques voulues. Mais ceci nécessite de disposer d'un grand nombre d'exemples...d'autres complexes devront donc être étudiés...

Enfin nous avons étudié dans la troisième partie deux complexes binucléaires de Ni(II) d'état fondamental de spin  $S = 0$ . Sous l'action d'un champ magnétique relativement faible (du moins accessible expérimentalement), ces composés présentent une transition de spin. Nous avons pu mettre en évidence ces transitions et déterminer l'écart énergétique entre les premiers états de spin. Nous avons également montré l'utilisation de mesures de couples de

force pour déterminer les paramètres de levée de dégénérescence en champ nul des états excités. Bien que le traitement de ces mesures soit complexe et pas encore achevé pour l'exemple présenté, la technique est pratique d'utilisation et peut facilement être mise en œuvre dans l'étude d'autres complexes polynucléaires en complément par exemple de techniques spectroscopiques comme la RPE.

Ces trois parties sont liées en ce qu'elles montrent toutes les trois des exemples de possibilités de contrôle des propriétés de complexes polynucléaires et mononucléaires *via* le ligand organique utilisé. Dans une optique plus ou moins lointaine, on peut envisager d'utiliser le ligand organique dans un but plus large. Par exemple, il est possible de synthétiser des complexes analogues de bleu de Prusse tels que ceux présentés dans la première partie, mais cette fois en utilisant un ligand chiral.<sup>1</sup> A terme, à l'aide de ligands plus élaborés, on pourra envisager d'associer les propriétés magnétiques de complexes polymétalliques à haut spin (et pourquoi pas des molécules-aimants ?) à celles d'autres complexes par exemple possédant des propriétés photochimiques (transfert d'électron photo-induit ou transition de spin photo-induite).

---

<sup>1</sup> M. Moragues-Cánovas, *Thèse de l'Université Paris-Sud*, travail en cours

# *Annexes*



*Annexe 1 :*  
*Partie expérimentale*



# **Annexe 1 : Partie expérimentale**

## **I. Appareillages courants :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 200 (200 MHz) et AC 250 (250 MHz).

Les spectres infra-rouge ont été réalisés sur des pastilles contenant le composé broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ). Le spectrophotomètre utilisé est de type Perkin-Elmer Spectrum 1000.

Les spectres UV-Vis. ont été réalisés sur des spectrophotomètres Varian Cary 300 et Varian Cary 5E dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique.

Les mesures d'aimantation ont été réalisées avec un magnétomètre à SQUID MPMS5 (Quantum Design Inc.). La calibration de l'appareil a été effectuée à 298 K sur une référence de palladium fournie par Quantum Design. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons en poudre ou sous forme de cristaux broyés, éventuellement bloqués dans du parafilm.

Les expériences de cyclovoltamétrie ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat galvanostat EGG PAR (Modèle 273 A). Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes : une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), une électrode de travail en carbone vitreux que l'on polit avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte constituée de poudre de diamant et une contre-électrode d'or. Le sel de fond utilisé est du perchlorate de tétraéthyleammonium (TEAP) à 0,1 M. Le solvant est de l'acétonitrile fraîchement distillé. La concentration typique utilisée est de  $3 \times 10^{-3}$  M. La vitesse de balayage est classiquement de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . La cellule d'électrochimie est thermostatée à  $20^\circ\text{C}$  à l'aide d'un cryostat Julabo FP50 (circulation d'isopropanol).

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif sur Yvette pour C, H, N et S et au Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison pour les autres éléments.

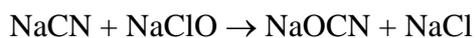
## **II. Remarques importantes :**

Les sels de perchlorates sont potentiellement explosifs. Il faut utiliser de faibles quantités et éviter leur manipulation à l'état solide. TOUT CHAUFFAGE EST À PROSCRIRE ABSOLUMENT.

Les cyanures de sodium et de potassium sont des produits qui s'hydrolysent lentement et partiellement au contact de l'eau avec émission de faibles quantités d'acide cyanhydrique, gaz inflammable et très toxique. Cette hydrolyse dépend du pH ; en milieu acide en particulier, l'émission d'acide cyanhydrique peut être très importante. IL NE FAUT JAMAIS ACIDIFIER DES SOLUTIONS DE CYANURES. Les complexes de métaux de transition sont en général beaucoup plus stables. Néanmoins leur utilisation doit s'accompagner des mêmes précautions que celle des sels de cyanure (éviter toute manipulation en milieu trop acide). Notamment une attention toute particulière doit être portée lors de la vaisselle de la verrerie utilisée. Il importe également de prévenir de l'utilisation de cyanures les personnes présentes dans l'espace de travail.

Les cyanures se fixent très rapidement sur les protéines à fer hémique (essentiellement les cytochromes P450, également sur l'hémoglobine selon la voie d'intoxication). L'inhalation d'une quantité modérée d'acide cyanhydrique ( $300 \text{ mg m}^{-3}$  soit 270 ppm) est mortelle en 5 min. L'acide cyanhydrique est facilement absorbé par les muqueuses ou la peau lésée. De même l'ingestion de 50 à 100 mg de cyanure alcalin entraîne rapidement l'anoxie et la mort ( $DL_{50} = 15 \text{ mg kg}^{-1}$  de NaCN et  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  de KCN chez le rat).

Les cyanures (sels et complexes de métaux de transition) sont facilement oxydés par traitement par une SOLUTION D'HYPOCHLORITE DE SODIUM EN MILIEU BASIQUE :



Les cyanates formés, peu toxiques, sont éliminés dans un récipient réservé à cet effet et soigneusement étiqueté.\*

---

\* A. Picot, P. Grenouillet, *La Sécurité en laboratoire de Chimie et de Biochimie*, Technique et Documentation-Lavoisier, 1989

### **III. Ligands de la partie I :**

#### **1. N,N'-bis-(2-méthylphénol)-N-(2-méthylpyridine)-1,2-diaminoéthane (bisphenpy) :**

(Ce composé a été synthétisé par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse.)

##### **a. N,N'-bis-salicylidene-1,2-diaminoéthane (H<sub>2</sub>salen) :**

On ajoute 1,35 mL (20,3 mmol) de 1,2-diaminoéthane, dilués dans 10 mL d'éthanol absolu, à une solution de 4,2 mL (39,6 mmol) de salicyaldéhyde dilués dans 40 mL d'éthanol absolu. Un précipité jaune se forme immédiatement. On laisse agiter le milieu réactionnel à 60°C pendant 30 min, puis on refroidit dans un bain de glace, on filtre et on lave à l'éthanol froid.

Solide jaune (r = 80%).

##### **b. N,N'-bis-(2-méthylphénol)-1,2-diaminoéthane (H<sub>2</sub>salen réduit) :**

On mélange 10 g (26,8 mmol) de H<sub>2</sub>salen dans 100 mL de méthanol. Puis on ajoute de l'acide trifluoroacétique jusqu'à dissolution complète. Puis on ajoute NaBH<sub>4</sub> sous forme solide jusqu'à décoloration complète de la solution. On évapore le méthanol et on rajoute 60 mL d'eau. On extrait avec 4×100 mL de dichlorométhane. Après séchage et évaporation, on obtient le H<sub>2</sub>salen réduit.

Solide crème (r = 86%).

##### **c. N,N'-bis-(2-méthylphénol)-N-(2-méthylpyridine)-1,2-diaminoéthane (bisphenpy) :**

On dissout sous forte agitation et léger chauffage, 8,8 g (32,2 mmol) de H<sub>2</sub>Salen réduit dans 100 mL de méthanol. Puis on ajoute goutte à goutte une solution de 3,06 mL (32 mmol) de 2-carboxaldéhyde pyridine dilués dans 10 mL de méthanol. Après quelques heures, on filtre le précipité blanc d'aminal formé et on le lave à l'éther. 7,3 g (20 mmol) de cet aminal sont mélangés dans 50 mL de méthanol et on ajoute de l'acide trifluoroacétique jusqu'à dissolution complète. Puis on ajoute sous forme solide 2,5 g (40 mmol) de cyanoborohydrure de sodium et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 15 h. La solution est ensuite filtrée, on ajoute 50 mL d'eau et on évapore le méthanol. Puis on extrait par 4×100 mL de dichlorométhane. Puis on sèche et on évapore le solvant.

Huile jaune (r = 49%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,9 ppm (s, 4H) ; 3,7 ppm (s, 2H) ; 3,8 ppm (s, 2H) ; 3,9 ppm (s, 2H) ; 7,0 ppm (m, 12H) ; 7,65 ppm (td, 1H) ; 8,4 ppm (dd, 1H).

## **2. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-méthylamine (salmeten) :**

On ajoute goutte à goutte 12,21 g (0,1 mol) de salicyaldéhyde dans 100 mL d'éthanol absolu contenant 7,26 g (0,05 mol) de bis(3-aminopropyl)-méthylamine. On porte à reflux pendant 30 min, et on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif.

Huile jaune ( $r = 100\%$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1,83 ppm (q,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 2,20 ppm (s, 3H) ; 2,41 ppm (t,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 3,60 ppm (t,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 6,85 ppm (m, 4H) ; 7,84 ppm (m, 4H) ; 8,31 (s, 2H).

## **3. Bis-(3-salicylideneaminopropyl)-amine (salten) :**

On ajoute goutte à goutte 10,74 g (0,088 mol) de salicyaldéhyde dans 100 mL de méthanol contenant 5,77 g (0,044 mol) de bis(3-aminopropyl)-amine. On porte à reflux pendant 30 min, et on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif.

Huile jaune ( $r = 93\%$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1,83 ppm (q,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 2,41 ppm (t,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 3,60 ppm (t,  $J = 6,96$  Hz, 4H) ; 6,85 ppm (m, 4H) ; 7,84 ppm (m, 4H) ; 8,31 (s, 2H).

## **4. N,N-bis-(2-méthylpyridine)-N'-salicylidene-1,2-diaminoéthane (bispyphen) :**

### **a. N,N-bis-(2-méthyl-pyridine)-amine (DmPA) :**

5,2 mL (50 mmol) de 2-aminométhyl-pyridine sont dissous dans 40 mL de méthanol et ajoutés goutte à goutte sur 4,75 mL (50 mmol) de 2-carboxaldéhyde pyridine dissous dans 40 mL de méthanol. La solution est chauffée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min, puis refroidie à température ambiante. On ajoute 600 mg de Pd sur charbon activé à 10% de Pd et le mélange est réduit pendant 3 h sous une pression de 10 bars de  $\text{H}_2$ . On filtre sur célite pour éliminer le Pd/C. On lave abondamment la célite au méthanol. On évapore le méthanol à l'évaporateur rotatif.

Huile jaune ( $r = 100\%$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2,65 ppm (s large, 1H) ; 3,95 ppm (s, 4H) ; 7,10 ppm (m, 2H), 7,3 ppm (m, 2H) ; 7,6 ppm (m, 2H) ; 8,55 ppm (m, 2H).

### **b. N,N-bis-(2-méthyl-pyridine)-N-éthylphthalate-amine (DmPA-éthylphthalate) :**

On mélange 6,32 g (31,76 mmol) de DmPA, 22,12 g (160 mmol) de carbonate de potassium, 8,85 g (34,8 mmol) de bromoéthyl-phthalimide et 2,21 g (13,32 mmol) de iodure de

potassium dans 200 mL d'acétonitrile et on chauffe à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, la solution est filtrée et le solvant est évaporé. On rajoute un excès d'éther diéthylique et on triture dans l'éther le produit brun pâteux qui se forme alors jusqu'à obtention d'une poudre brune que l'on filtre et que l'on sèche au dessiccateur.

Solide brun ( $r = 48\%$ ).

#### **c. N,N-bis-(2-methylpyridine)-1,2-diaminoéthane :**

3 g (8,06 mmol) de DmPA-éthylphatalate sont dissous dans 50 mL d'éthanol absolu, on ajoute alors 0,39 mL (8,06 mmol) d'hydrazine et le mélange est porté à 60°C pendant 3h. On ajoute alors 13 mL (0,16 mol) d'acide chlorhydrique concentré. On filtre le précipité blanc qui se forme alors et on évapore le filtrat à sec. La poudre noire obtenue alors est redissoute en ajoutant une solution aqueuse de NaOH (2 M) jusqu'à ce que le pH atteigne 9. On extrait alors avec 3×100 mL de dichlorométhane et on sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On filtre et on évapore le solvant.

Huile jaune ( $r = 62\%$ ).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,4 ppm (s large, 2H) ; 2,70 ppm (dt,  $J = 28$  Hz,  $J = 5,6$  Hz, 4H) ; 3,80 ppm (s, 4H) ; 7,10 ppm (m, 2H) ; 7,45 ppm (m, 2H) ; 7,60 ppm (m, 2H) ; 8,5 (m, 2H).

#### **d. N,N-bis-(2-methylpyridine)-N'-salicylidene-1,2-diaminoéthane :**

1,9 g (7,89 mmol) de N,N-bis-(2-methylpyridine)-1,2-diaminoéthane sont dissous dans 80 mL de méthanol. On ajoute goutte à goutte cette solution sur une solution de 0,84 mL (7,85 mmol) de salicyaldéhyde dans 50 mL de méthanol. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 1 h, puis le solvant est enlevé à l'évaporateur rotatif. L'huile obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant CHCl<sub>3</sub>/MeOH : 90/10).

Huile jaune ( $r = 37\%$ ).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,91 ppm (t, 2H) ; 3,73 ppm (t, 2H) ; 3,90 ppm (s, 4H) ; 6,95 ppm (m, 2H) ; 7,25 ppm (m, 4H) ; 7,53 ppm (m, 4H) ; 8,26 ppm (s, 1H) ; 8,51 ppm (d, 2H).

## **IV. Complexes de la partie I :**

### **1. [Fe(bisphenpy)Cl] :**

(Ce composé a été obtenu par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse.)

On dissout 2 g (5,8 mmol) de bisphenpy dans 10 mL d'éthanol absolu. Puis on ajoute une solution de 1,49 g (5,5 mmol) de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> dissous dans 10 ml d'éthanol absolu.

Enfin on ajoute 1,6 mL (10 mmol) de triéthylamine diluée dans 10 mL d'éthanol absolu. Après 3 h à température ambiante, un précipité violet foncé se forme. Il est filtré, lavé à l'éthanol froid et recristallisé dans l'acétonitrile.

Solide violet foncé (r = 65%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Fe}(\text{bisphenpy})\text{Cl}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  :  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{ClFe}$ , C, 57,31 (57,70) ; H, 5,73 (5,80) ; N, 8,47 (8,42) ; Cl, 7,30 (7,10) ; Fe, 10,60 (11,20).

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'acétonitrile.

## **2. [Fe(salmeten)Cl] :**

On dissout 7,76 g (22 mmol) de salmeten dans 30 mL d'éthanol absolu. Puis on ajoute une solution de 5,42 g (20 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  dissous dans 50 ml d'éthanol absolu. Enfin on ajoute 7,0 mL (44 mmol) de triéthylamine diluée dans 10 mL d'éthanol. On porte ensuite la solution à 60°C pendant 20 min. Après refroidissement, le précipité formé est essoré, lavé à l'éthanol froid et recristallisé dans l'acétonitrile.

Solide violet très foncé (r = 60%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  :  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClFe}$ , C, 56,79 (56,96) ; H, 5,68 (5,65) ; N, 9,41 (9,49) ; Cl, 8,01 (8,06) ; Fe, 12,60 (12,51).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2924, 1619, 1598, 1541, 1467, 1444, 1303, 1147, 760, 597.

Des cristaux sont obtenus par diffusion aérienne d'éther dans une solution du composé dans l'acétonitrile.

## **3. [Fe(salten)Cl] :**

On dissout 4,56 g (13,5 mmol) de salten dans 30 mL d'éthanol absolu. Puis on ajoute une solution de 3,66 g (13,5 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  dissous dans 50 ml d'éthanol absolu. Enfin on ajoute 4,3 mL (27 mmol) de triéthylamine diluée dans 10 mL d'éthanol. On porte ensuite la solution à 60°C pendant 20 min. Après refroidissement, le précipité formé est essoré, lavé à l'éthanol froid et recristallisé dans l'acétonitrile.

Solide violet très foncé (r = 63%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Cl}]$  :  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClFe}$ , C, 55,86 (56,02) ; H, 5,51 (5,37) ; N, 9,65 (9,80) ; Cl, 8,40 (8,27) ; Fe, 13,16 (13,07).

**4. [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] :**

687 mg (1,98 mmol) de bispyphen sont dissous dans 15 mL de méthanol. Puis on ajoute goutte à goutte 20 mL d'une solution méthanolique contenant 536,6 mg (1,98 mmol) de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, puis 275 µL (1,98 mmol) de triéthylamine dilués dans 10 mL de méthanol. On laisse agiter à température ambiante pendant 30 min. Puis on ajoute 2,58 g (7,56 mmol) de NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> dissous dans 10 mL de méthanol. On refroidit le mélange dans un bain de glace, et on filtre le précipité violet qui apparaît. Ce précipité est lavé au méthanol et recristallisé dans l'acétonitrile.

Solide violet (r = 73%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] : C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>O<sub>1</sub>ClBFe, C, 71,05 (71,50) ; H, 5,52 (5,47) ; N, 7,29 (7,42) ; Cl, 4,70 (4,63) ; B, 1,46 (1,46) ; Fe, 7,18 (7,41).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 3053, 1606, 1549, 1480, 1446, 736, 707, 613.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'acétonitrile.

**5. [Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>] :**

(Ce composé a été obtenu par Arnaud Marvilliers au cours de sa thèse.)

On dissout 0,8 g (1,76 mmol) de [Fe(bisphenpy)Cl] dans 30 mL d'eau. Puis on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse (20 mL) contenant 188 mg (0,446 mmol) de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 3H<sub>2</sub>O. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau distillée et séché sous pression réduite.

Solide violet (r = 65%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Fe(CN)<sub>2</sub>(CN(Fe(bisphenpy)))<sub>4</sub>].6H<sub>2</sub>O : C<sub>138</sub>H<sub>150</sub>N<sub>24</sub>O<sub>18</sub>Fe<sub>5</sub>, C, 57,68 (57,75) ; H, 5,09 (5,12) ; N, 12,87 (12,90) ; Fe, 14,16 (14,30).

**6. [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :**

On dissout 1,33 g (3 mmol) de [Fe(salmeten)Cl] dans 50 mL de méthanol. On ajoute alors goutte à goutte une solution méthanol/eau (4/1 en volume, 40 mL) contenant 211 mg (0,5 mmol) de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 3H<sub>2</sub>O. Le précipité formé est filtré, lavé au méthanol froid puis à l'eau distillée et séché sous pression réduite.

Solide bleu-violet (r = 83%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_6)\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  :  $\text{C}_{132}\text{H}_{162}\text{N}_{24}\text{O}_{18}\text{Cl}_2\text{Fe}_7$ , C, 55,89 (55,92) ; H, 5,79 (5,76) ; N, 11,93 (11,86) ; Cl, 2,50 (2,50) ; Fe, 13,65 (13,79).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2858, 2079, 1622, 1597, 1542, 1467, 1444, 1397, 1301, 759, 591.

Des cristaux sont obtenus par diffusion lente des deux réactifs dans un tube en H.

### **7. $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_3)]$ :**

On dissout 1,33 g (3 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{salmeten})\text{Cl}]$  dans 50 mL de méthanol. On ajoute alors goutte à goutte une solution méthanol/eau (4/1 en volume, 40 mL) contenant 166 mg (0,5 mmol) de  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Le précipité formé est filtré, lavé au méthanol froid puis à l'eau distillée et séché sous pression réduite.

Solide violet ( $r = 73\%$ ).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}(\text{Fe}(\text{salmeten}))_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  :  $\text{C}_{69}\text{H}_{87}\text{N}_{15}\text{O}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}$ , C, 53,65 (53,62) ; H, 5,59 (5,68) ; N, 13,26 (13,60) ; Fe, 10,80 (10,87) ; Co 3,69 (3,82).

### **8. $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Ga}(\text{salmeten}))_6)\text{Cl}_2]$ :**

On pèse 851 mg (4,83 mmol) de  $\text{GaCl}_3$  en boîte à gants et, toujours en boîte à gants on le place dans un Schlenk. Sous une rampe à vide, on le dissout dans 25 mL de méthanol distillé et dégazé. Puis on y ajoute avec une canule de transfert 1,708 g (4,83 mmol) de salmeten, dissous dans 25 mL de méthanol distillé et dégazé. On rajoute alors 1,34 mL (9,66 mmol) de triéthylamine dilués dans 10 mL de méthanol. On laisse agiter 30 min à température ambiante. A partir de ce moment, il n'est plus nécessaire de travailler sous atmosphère inerte. On ajoute alors goutte à goutte une solution méthanol/eau (4/1 en volume, 20 mL) contenant 340 mg (0,81 mmol) de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . On plonge dans un bain de glace, on filtre le précipité jaunâtre formé et on le lave au méthanol et à l'eau.

Solide jaune ( $r = 64\%$ ).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Ga}(\text{salmeten}))_6)\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  :  $\text{C}_{132}\text{H}_{166}\text{N}_{24}\text{O}_{20}\text{Cl}_2\text{Ga}_6\text{Fe}$ , C, 53,11 (53,67) ; H, 5,55 (5,63) ; N, 11,23 (11,39) ; Cl, 2,47 (2,40) ; Ga 13,80 (14,17) ; Fe, 1,85 (1,90).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2923, 2084, 1633, 1601, 1543, 1473, 1450, 1312, 761, 592.

### **9. $[\text{Fe}(\text{CN}(\text{Fe}(\text{bispyphen}))_6)[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_8]$ :**

On dissout 800 mg (1,06 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{bispyphen})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  dans 50 mL d'acétonitrile. On ajoute alors goutte à goutte une solution aqueuse (10 mL) contenant

74,3 mg (0,176 mmol) de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ . On laisse agiter à température ambiante pendant 10 min, puis on ajoute 240,6 mg (0,704 mmol) de  $NaB(C_6H_5)_4$  dissous dans 10 mL d'acétonitrile. Le précipité bleu qui se forme après refroidissement du milieu réactionnel dans un bain de glace est filtré et lavé avec un peu d'acétonitrile froide.

Solide bleu foncé (rendement non calculé < 10%)

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[Fe(CN(Fe(bispyphen)))_6][B(C_6H_5)_4]_8$  :  $C_{324}H_{286}N_{30}O_6B_8Fe_7$ , C, 74,77 (75,18) ; H, 5,45 (5,57) ; N, 8,33 (8,12) ; B, 1,90 (1,70) ; Fe, 8,01 (7,57).

## **V. Ligands de la partie II :**

### **1. 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclam) :**

A 23,8 g (0,1 mol) de  $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$  dissous dans 60 mL d'eau distillée, on ajoute goutte à goutte 17,3 g (0,1 mol) de N,N'-bis(3-amino-propyl)-1,2-diamino-éthane. On refroidit à 5°C et on ajoute, sous agitation vigoureuse, 9,12g (0,12 mol) de glyoxal. On laisse ensuite agiter à température ambiante pendant 4 heures. On ajoute ensuite doucement 7,6 g (0,2 mol) de  $NaBH_4$  et on laisse agiter à température ambiante pendant 10 h. On filtre le milieu réactionnel et on ajoute ensuite 15 g (0,3 mol) de KCN en poudre. On porte alors au reflux du solvant pendant 2 h. On basifie alors le milieu en ajoutant 8 g ( 0,2 mol) de NaOH, on laisse sous agitation pendant 30 min et on filtre. On extrait alors par 4×150 mL de chloroforme (ou dichlorométhane), On sèche sur  $MgSO_4$ , on filtre et on évapore le solvant à sec. Le brut réactionnel est alors recristallisé dans 700 mL de chlorobenzène. (Il est également possible de purifier le cyclam en le mettant en suspension dans l'acétonitrile.)

Solide blanc d'aspect cotonneux (r = 42%).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 1,73 ppm (quintuplet, 4H) ; 2,68 ppm (s, 8H) ; 2,75 ppm (t, 8H).

### **2. N,N',N'',N'''-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (TMC) :**

A un mélange de 4 g (20 mmol) de cyclam et de 3 mL d'eau distillée on ajoute 22 mL d'acide formique (98-100%) et 18 mL de formaldéhyde (40%). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24 h. On ajoute alors une solution de NaOH 7,5 M jusqu'à atteindre un pH supérieur à 12. On extrait alors le milieu réactionnel par 3×50 mL de chloroforme, on sèche sur  $Na_2SO_4$ , on filtre et on évapore le solvant. On distille l'huile obtenue sous pression réduite (120°C, 0,1 mm de Hg). On obtient une huile blanche qui cristallise au congélateur où on la conserve.

Cristaux blanc (r = 47%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1,44 ppm (quintuplet, 4H) ; 2,0 ppm (s, 12H) ; 2,21 ppm (s, 8H) ; 2,8 ppm (t, 8H).

### **3. 1,4,7-triazacyclononane (tacn) :**

#### **a. 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine :**

A 60 g (0,58 mol) de diéthylènetriamine dans 100 mL d'eau et 69,8 g (1,75 mol) d'hydroxyde de sodium dans 200 mL d'eau, on ajoute lentement (3 heures) une solution de 332,6 g (1,2 mol) de chlorure de paratoluènesulfonyle dans 1 L d'éther. On laisse agiter à température ambiante pendant 15 heures sous agitation mécanique. Le solide blanc formé est filtré sur fritté et repris dans 1 L de méthanol porté à reflux pendant 2 heures. On filtre et on sèche au dessiccateur pendant une nuit.

Solide blanc (r = 62%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2,43 ppm (s, 9H) ; 3,20 ppm (2t qui coalescent, 8H) ; 7,35 ppm (2d qui coalescent, 6H) ; 7,60 ppm (d, 2H) ; 7,80 ppm (d, 4H).

#### **b. ditosyléthylène glycol :**

A 62,1 g (1,0 mol) d'éthylène glycol dans 75 mL de pyridine refroidis à  $-5^\circ\text{C}$  sont additionnés, par un lent goutte à goutte (6 heures), 381,3 g (2,0 mol) de chlorure de paratoluènesulfonyle dissous dans 400 mL de pyridine. Agitation à température ambiante 16 heures. On filtre les sels de pyridinium. Le filtrat est versé dans 2 L d'eau glacée. On filtre rapidement le précipité formé. On lave avec 1,5 L d'eau distillée glacée, 1 L d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,05M), 1 L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M, et de nouveau 1 L d'eau distillée.

Solide crème (r = 80%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2,45 ppm (s, 6H) ; 4,18 ppm (s, 4H) ; 7,38 ppm (d, 4H) ; 7,72 ppm (d, 4H).

Un mode opératoire plus simple (et qui évite l'utilisation de pyridine) peut être utilisé. On prépare une solution contenant 30 g d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau glacée. On dissout 55 g de chlorure de paratoluènesulfonyle dans 60 mL d'acétone. On ajoute 9 g d'éthylène glycol et on additionne goutte à goutte la solution de soude. Dès le début de la réaction, il faut placer la réaction dans un bain de glace de façon à maintenir une température de  $15^\circ\text{C}$ . On note le début de la réaction par une brusque élévation de température ; si cela n'a pas lieu, on peut amorcer le processus par une pastille de soude. En aucun cas la température ne devra dépasser  $20^\circ\text{C}$ . On laisse agiter pendant deux heures à température ambiante, puis on filtre le produit, on la lave avec de l'eau et un peu d'acétone.

**c. Sel disodique de 1,4,7 tritosyldiéthylènetriamine :**

L'éthanolate de sodium est préparé par addition de 23 g (1,0 mol) de sodium solide dans 1 L d'éthanol absolu. Puis on ajoute rapidement par petites portions 200 g (0,354 mol) de 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine. On chauffe à reflux (80°C) pendant 2 heures. On laisse agiter ensuite à température ambiante pendant 10 heures sous agitation mécanique. On filtre et on sèche la pâte blanche obtenue à l'éther.

Solide blanc (r = 100%).

**d. 1,4,7-tritosyl-1,4,7-triazacyclononane :**

Dans 1 L de DMF on dissout 71,9 g (0,118 mol) de sel disodique de 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine. On chauffe à 105°C et on ajoute par petites portions 50 g (0,135 mol) de ditosyléthylène glycol. On chauffe à 105°C pendant 22 heures. On laisse revenir à température ambiante et on verse dans 3 L d'eau + glace. On laisse agiter 30 min. On filtre. Le solide crème est repris dans 2 L d'eau distillée à 50°C (30 min). On filtre et on laisse sécher au dessiccateur pendant une nuit.

Solide rosâtre (r = 76,7%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,43 ppm (s, 9H) ; 3,40 ppm (s, 12H) ; 7,38 ppm (d, 6H) ; 7,72 ppm (d, 6H).

**e. 1,4,7-triazacyclononane :**

69,8 g (0,118 mol) de 1,4,7-tritosyl-1,4,7-triazacyclononane sont ajoutés à 150 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%. On chauffe à reflux pendant 4 jours. On verse goutte à goutte à 0°C le milieu réactionnel dans 350 mL d'éthanol et 90 mL d'éther. Agitation 3 heures à 0°C. On filtre. Le précipité formé est repris dans 100 mL de HBr 1 nuit. On filtre sur fritté, on lave à l'éthanol et à l'éther. On sèche à l'étuve (60°C). Le solide est repris dans 140 mL de toluène avec 9,68 g de soude dans 18 mL d'eau. On enlève l'eau grâce à un montage Dean Stark. Les sels de NaBr sont lavés avec du toluène chaud. On évapore le filtrat.

Solide blanc (r = 42,7%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,72 ppm (s, 12H) ; 9,5-10 ppm (s large, 3H).

**4. N-méthyl N,N-bis{3-[(2-pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipa) :**

A 7,28 g (0,068 mol) de 2-carboxaldéhyde pyridine dans 50 mL de méthanol, on ajoute goutte à goutte 5 g (0,034 mol) de méthyl-di-(3-aminopropyl)-amine dans 50 mL de méthanol. On laisse à reflux (70°C) pendant 30 min. Puis on ajoute doucement à cette solution refroidie environ 300 mg de Pd sur charbon activé à 10% de Pd et on agite pendant une nuit à température dans une « bombe » sous une pression de 40 bars de H<sub>2</sub>. On filtre le

Pd/C sur célite. On lave abondamment la célite au méthanol. On évapore le méthanol à l'évaporateur rotatif.

Huile orange (r = 95%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ): 1,55 ppm (m, 4H); 2,1 ppm (s, 3H); 2,3 ppm (t, 4H); 2,6 ppm (t, 4H); 3,85 ppm (s, 4H); 7,1-7,3 ppm (m, 6H); 7,6 ppm (m, 2H); 8,5 ppm (d, 2H).

### **5. N,N-bis{3-[(2- pyridyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (pydipacH) :**

A 4,10 g (0,0383 mol) de 2-carboxaldéhyde pyridine dans 60 mL de méthanol, on ajoute goutte à goutte 2,51 g (0,0192 mol) de méthyl-di-(3-aminopropyl)-amine dans 60 mL de méthanol. On laisse à reflux (70°C) pendant 30 min. Puis on ajoute doucement à cette solution refroidie environ 300 mg de Pd sur charbon activé à 10% de Pd et on agite pendant une nuit à température dans une « bombe » sous une pression de 40 bars de  $\text{H}_2$ . On filtre le Pd/C sur célite. On lave abondamment la célite au méthanol. On évapore le méthanol à l'évaporateur rotatif.

Huile jaune (r = 99%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,65 ppm (m, 4H); 2,7 ppm (2t qui coalescent, 8H); 3,85 ppm (s, 4H); 7,1-7,3 ppm (m, 6H); 7,6 ppm (m, 2H); 8,5 ppm (d, 2H).

### **6. N-méthyl N,N-bis{3-[(2-imidazolyl-méthyl)-amino]-propyl}-amine (imdipa) :**

A 1,5 g (0,0156 mol) de 2-carboxaldéhyde imidazole dissous dans 45 mL de méthanol à chaud, on ajoute goutte à goutte 1,09 g (0,0075 mol) de méthyl-di(3-aminopropyl)-amine dans 20 mL de méthanol. On laisse à reflux (70°C) pendant 15 min. Puis on ajoute doucement à cette solution refroidie environ 300 mg de Pd sur charbon activé à 10% de Pd et on agite pendant une nuit à température ambiante dans une « bombe » sous une pression de 40 bars de  $\text{H}_2$ . On filtre le Pd/C sur célite. On lave abondamment la célite au méthanol. On évapore le méthanol à l'évaporateur rotatif.

Huile jaune (r = 98%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,55 ppm (m, 4H); 2,1 ppm (s, 3H); 2,3 ppm (t, 4H); 2,6 ppm (t, 4H); 3,85 ppm (s, 4H); 6-6,5 ppm (s très large, 4H); 6,9 ppm (s, 4H).

## **7. 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-hydroxy (HIM2-py) :**

### **a. 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane :**

Une solution de 80 g (0,5 mol) de dibrome dans 330 mL d'éthanol absolu (attention pour préparer cette solution, le mélange est exothermique), est ajoutée goutte à goutte (pendant 1 h) sur 170 mL d'une solution aqueuse de NaOH (6M) dans laquelle on a préalablement dissous 90 g (1,01 mol) de 2-nitropropane. Le mélange est porté à reflux pendant 15 h. Après refroidissement dans un bain de glace, des cristaux blancs se forment, on les récupère par filtration. Le filtrat est réduit à un volume de 150 mL à l'évaporateur rotatif, puis refroidi dans un bain de glace et de nouveaux cristaux se forment. Les deux fractions de solide sont regroupées et lavées avec 4×50 mL d'éthanol absolu. Le solide est séché sous vide pendant une nuit.

Solide blanc (r = 49,3%).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 1,8 ppm (s, 12H).

### **b. 1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthyl-2-(2-pyridyl)-1,3-diazacyclopentane :**

17,5 g (0,1 mol) de 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane et 10 g (0,187 mol) de chlorure d'ammonium sont agités dans 200 mL d'un mélange 50/50 H<sub>2</sub>O / EtOH. Le mélange est porté à une température inférieure à 15°C. 40 g (0,62 mol) de Zn en poussière sont ajoutés en petites portions sur une période de 3 h. (Attention, à ce stade, le contrôle de la température est crucial, T doit être maintenu en dessous de 15°C, les meilleurs résultats ont été obtenus avec 5°C < T < 10°C. L'addition doit se faire sur 3 h, des temps d'addition beaucoup plus courts ou beaucoup plus longs ont conduit à l'échec, ou à des rendements beaucoup plus faibles.) Le mélange est alors agité à température ambiante pendant 4 h. Après filtration, le solide est lavé avec 4×50 mL d'éthanol à 95%. Le filtrat et les solutions de lavages sont rassemblés et on y ajoute 9,6 mL (0,1 mol) de 2-carboxaldéhyde pyridine. La solution est chauffée à 70°C pendant 45 min puis agitée à température ambiante pendant 15 h. Un précipité blanc se forme, il est récupéré par filtration, lavé avec 3×50 mL d'eau et séché sous vide.

Solide blanc (r = 46%)

RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO) : 1,1 ppm (s, 12H) ; 4,6 ppm (s, 1H) ; 7,2-8,5 ppm (m, 4H).

### **c. 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-hydroxy (HIM2-py) :**

8,55 g (0,0361 mol) de 1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthyl-2-(2-pyridyl)-1,3-diazacyclopentane sont dissous dans 300 mL de méthanol dans un bicol de 1 L avec un montage de reflux (il faut un peu chauffer pour dissoudre). Puis on ajoute 1,8 g (0,0162 mol) de SeO<sub>2</sub> (ATTENTION : ce composé est très toxique ; gants, lunettes et poubelle spéciale

pour les déchets sont indispensables), le mélange est porté à reflux pendant 10 jours (des temps de réaction plus longs ne permettent pas d'augmenter le rendement). Puis le mélange réactionnel est filtré pour éliminer les restes de sélénium et le solvant est évaporé. On obtient un solide jaune pâteux, que l'on fait sécher sous vide (rampe à vide) pendant 12 h.

Solide jaune pâteux ( $r = 52,5\%$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1,36 ppm (s, 6H) ; 1,42 ppm (s, 6H) ; 7,4 (m, 1H) ; 7,8 (m, 1H) ; 8,6 (m, 1H) ; 9,3 (d, 1H).

## **VI. Complexes de la partie II :**

### **1. [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>]:**

#### **a. [Ni(cyclam)]Cl<sub>2</sub>:**

Première méthode : A 23,8 g (0,1 mol) de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  dissous dans 60 mL d'eau distillée, on ajoute goutte à goutte 17,3 g (0,1 mol) de N,N'-bis(3-amino-propyl)-1,2-diamino-éthane. On refroidit à 5°C et on ajoute, sous agitation vigoureuse, 9,12g (0,12 mol) de glyoxal. On laisse ensuite agiter à température ambiante pendant 4 heures. On ajoute ensuite doucement 7,6 g (0,2 mol) de  $\text{NaBH}_4$  et on laisse agiter à température ambiante pendant 10 h. On réduit ensuite le milieu réactionnel et on reprend dans le méthanol. On refroidit, on filtre le précipité obtenu et on lave au méthanol froid.

Solide violet ( $r = 73\%$ ).

Deuxième méthode : On dissout 1,08 g (4,6 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  dans 20 mL de méthanol et on ajoute goutte à goutte 910 mg (4,6 mmol) de cyclam dissous dans 30 mL de méthanol. On laisse agiter dans un bain de glace pendant 15 min. Puis on filtre et on lave au méthanol froid.

Solide violet ( $r = 64\%$ ).

#### **b. [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>]:**

On dissout 3 g (9,13 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2$  dans 40 mL d'éthanol et 10 mL d'eau. On ajoute goutte à goutte 3,24 g (40 mmol) de  $\text{NaNCS}$  dissous dans 30 mL d'éthanol. On filtre le précipité qui se forme immédiatement, on lave avec un peu d'éthanol froid. On recristallise dans le méthanol.

Solide violet ( $r = 48\%$ )

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})_2]$  :  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$ , C, 38,43 (38,49) ; H, 6,44 (6,47) ; N, 23,07 (22,46) ; S, 17,02 (17,09) ; Ni, 14,50 (15,49).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3292, 3211, 2922, 2866, 2070, 1419, 1110, 1097, 1000, 943, 878, 870, 734, 416.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans le méthanol.

## **2. [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]:**

### **a. [Ni(TMC)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>:**

On dissout 711 mg (2,8 mmol) de TMC dans 40 mL d'éthanol et on ajoute goutte à goutte 1,45 g (3,97 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 40 mL d'eau. La solution vire progressivement au rouge sombre. On laisse agiter à température ambiante pendant 4 h. Puis on réduit le milieu réactionnel, on filtre le précipité formé et on lave avec un peu d'éthanol.

Solide rouge (r = 91%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(TMC)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> : C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ni, C, 32,14 (32,71) ; H, 6,22 (6,27) ; N, 10,91 (10,9) ; Cl, 13,82 (13,79) ; Ni, 10,66 (11,42).

### **b. [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]:**

On ajoute une solution composée de 309 mg (3,81 mmol) de NaNCS dissous dans 20 mL d'eau sur une solution de 934 mg (1,82 mmol) de [Ni(TMC)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 75 mL d'eau. On filtre le précipité bleu qui apparaît immédiatement et on le lave à l'eau. On recristallise le composé dans le méthanol.

Solide bleu (r = 88%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>] : C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ni, C, 43,81 (44,56) ; H, 7,55 (7,48) ; N, 19,22 (19,49) ; S, 14,11 (14,87) ; Ni, 12,59 (13,61).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 2994, 2853, 2079, 1466, 1114, 1064, 997, 961, 804, 715.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans le méthanol.

## **3. [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>:**

On dissout 416 mg (3,23 mmol) de TACN dans 30 mL d'éthanol absolu. On y ajoute goutte à goutte 574,6 mg (1,57 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 30 mL d'éthanol absolu. On filtre le précipité rose qui apparaît, on le lave à l'éthanol absolu et on le recristallise dans l'eau.

Solide rose (r = 84%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(tacn)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O : C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ni, C, 27,38 (26,98) ; H, 5,61 (5,99) ; N, 15,51 (15,74) ; Cl, 12,55 (13,28) ; Ni, 11,21 (10,99).

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'eau.

**4. [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :**

On prépare une solution de 730 mg (2,5 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> dans 20 mL de méthanol. On y ajoute goutte à goutte une solution formée de 823 mg (2,5 mmol) de pydipa dans 25 mL de méthanol. Après filtration pour éliminer les éventuelles impuretés insolubles, on laisse évaporer.

Solide bleu (r = 38%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] : C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Ni, C, 44,81 (44,78) ; H, 5,61 (5,74) ; N, 19,38 (19,25) ; Ni, 11,18 (11,38).

**5. [Ni(pydipa)(NCS)] [PF<sub>6</sub>] :****a. [Ni(pydipa)Cl] [PF<sub>6</sub>] :**

On dissout 953 mg (2,91 mmol) de pydipa dans 20 mL d'éthanol et on ajoute cette solution goutte à goutte sur une solution éthanolique (20 mL) contenant 692 mg (2,91 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. Puis on ajoute 2,38 g (14,6 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> dissous dans 20 mL d'éthanol. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éthanol froid et séché sous pression réduite.

Solide bleu (r = 58%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(pydipa)Cl] [PF<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O : C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>OClPF<sub>6</sub>Ni, C, 39,62 (39,03) ; H, 5,31 (5,31) ; N, 11,70 (11,98) ; Cl, 6,20 (6,07) ; F, 19,42 (19,51) ; Ni, 9,98 (10,04).

**b. [Ni(pydipa)(NCS)] [PF<sub>6</sub>] :**

On dissout 500 mg (0,88 mmol) de [Ni(pydipa)Cl] [PF<sub>6</sub>] dans 20 mL d'un mélange 50/50 acétonitrile/méthanol. On ajoute goutte à goutte à cette solution une solution de 67 mg (0,883 mmol) de NH<sub>4</sub>NCS dans 10 mL du même mélange de solvant. On laisse évaporer. On recueille les cristaux formés.

Cristaux violet (r = 64%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(pydipa)(NCS)] [PF<sub>6</sub>] : C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>SPF<sub>6</sub>Ni, C, 40,71 (40,77) ; H, 5,05 (4,93) ; N, 14,33 (14,27) ; S, 5,51 (5,44) ; Ni, 10,02 (9,84).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 3333, 3224, 2937, 2879, 2083, 1607, 1573, 1431, 840, 558.

**6. [Ni(pydipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :**

On dissout 1,258 g (4,02 mmol) de pydipacH dans 30 mL d'éthanol absolu. On ajoute goutte à goutte 1,11 g (3,82 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 30 mL d'éthanol absolu. On laisse agiter 30 min à température ambiante. On ajoute un gros excès d'éther pour précipiter le composé, on filtre et on lave abondamment à l'éther. On reprend alors la poudre

dans l'éthanol absolu, laisse agiter 1 h à température ambiante, on filtre le précipité et on le sèche au dessiccateur.

Solide violet (r = 57%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  :  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_6\text{Ni}$ , C, 43,64 (43,62) ; H, 5,64 (5,5) ; N, 19,62 (19,8) ; Ni, 11,65 (11,70).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3231, 2933, 2871, 1606, 1504, 1300 (très large), 1030, 1021, 776, 762.

Des cristaux sont obtenus par diffusion aérienne d'éther dans une solution du composé dans l'éthanol.

### **7. $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$ :**

On dissout 994 mg (3,18 mmol) de pydipach dans 30 mL de méthanol. On ajoute cette solution goutte à goutte sur une solution méthanolique (30 mL) contenant 755 mg (3,18 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ . Puis on ajoute 241,4 mg (3,18 mmol) de  $\text{NH}_4\text{NCS}$  dissous dans 10 mL de méthanol. Enfin, on ajoute 517,6 mg (3,18 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  dissous dans 10 mL de méthanol. On laisse évaporer lentement. On recueille les cristaux formés.

Solide violet (r = 31%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Ni}(\text{pydipacH})(\text{NCS})][\text{PF}_6]$  :  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{SPF}_6\text{Ni}$ , C, 39,66 (39,71) ; H, 4,76 (4,74) ; N, 14,81 (14,63) ; F, 20,03 (19,86) ; S, 5,63 (5,57) ; Ni, 9,96 (10,09).

IR  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3330, 3307, 3207, 2928, 2080, 1608, 1573, 1435, 1024, 800 (très large), 558.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans l'acétonitrile.

### **8. $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$ :**

On prépare une solution de 744,7 mg (3,13 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_2$  dans 20 mL de méthanol. On y ajoute goutte à goutte une solution formée de 956 mg (3,13 mmol) de Imdipa dans 25 mL de méthanol. Après filtration pour éliminer les éventuelles impuretés insolubles, on laisse évaporer.

Solide bleu (r = 46%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  $[\text{Ni}(\text{imdipa})(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  :  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_6\text{Ni}$ , C, 36,38 (36,91) ; H, 5,74 (5,54) ; N, 26,09 (25,84) ; Ni, 11,28 (12,03).

**9. [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:****a. [Ni(imdipa)Cl][PF<sub>6</sub>]:**

On dissout 1,9 g (6,23 mmol) de imdipa dans 30 mL d'éthanol absolu. On ajoute cette solution goutte à goutte sur une solution de 1,48 g (6,23 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> dissous dans 20 mL d'éthanol absolu. Enfin on ajoute 5,07 g (31,2 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> dissous dans 20 mL d'éthanol absolu. On laisse agiter 3 h en refroidissant dans un bain de glace. On filtre le précipité que l'on lave avec un peu d'éthanol froid.

Solide bleu (r = 61%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(imdipa)Cl][PF<sub>6</sub>].H<sub>2</sub>O : C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>ClONi, C, 32,70 (32,02) ; H, 5,08 (5,16) ; N, 17,32 (17,43) ; F, 20,73 (20,28) ; Ni, 11,60 (10,44).

**b. [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:**

On dissout 500 mg (0,919 mmol) de [Ni(imdipa)Cl][PF<sub>6</sub>] dans 30 mL de méthanol. On ajoute ensuite 139,7 mg (1,84 mmol) de NH<sub>4</sub>NCS dissous dans 20 mL de méthanol. On laisse évaporer lentement. On recueille la poudre microcristalline qui se forme.

Solide bleu (r = 56%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>] : C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N<sub>8</sub>SPF<sub>6</sub>Ni, C, 33,98 (33,88) ; H, 4,79 (4,8) ; N, 19,74 (19,76) ; F, 19,01 (20,1) ; S, 5,72 (5,65) ; Ni, 9,58 (10,35).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 3430, 2114, 1568, 845, 557.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente du milieu réactionnel.

**10. [Ni(imdipa)(NCS)][NCS]:**

On dissout 681 mg (2,23 mmol) de imdipa dans 30 mL de méthanol, on rajoute 504 mg (2,12 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> dissous dans 20 mL de méthanol. Puis on rajoute 646 mg (8,51 mmol) de NH<sub>4</sub>NCS dissous dans 30 mL de méthanol. On agite pendant 1 h dans un bain de glace et on filtre le précipité formé, on lave avec un peu de méthanol glacé et on sèche sous pression réduite.

Solide violet (r = 49%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(imdipa)(NCS)][NCS].H<sub>2</sub>O : C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>9</sub>S<sub>2</sub>ONi, C, 41,03 (41,04) ; H, 5,83 (5,88) ; N, 25,78 (25,35) ; S 13,01 (12,86) ; Ni, 11,41 (12,23).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 2100, 2050, 1560, 1460, 1095, 763, 672.

**11. [Ni(HIM2-py)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :**

Les manipulations avec le ligand HIM2-py doivent être effectuées dans la mesure du possible sous argon et surtout à l'abri de la lumière.

On dissout 2,081 g (9,5 mmol) de HIM2-py dans le minimum (environ 50 mL) d'un mélange dégazé méthanol/acétonitrile 30/70. On ajoute par une canule de transfert une solution dégazée du même mélange de solvant (40 mL) contenant 1,381 g (4,8 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. On laisse agiter 10 min à température ambiante et on répartit rapidement le milieu réactionnel dans des piluliers en filtrant sur plissé. On réalise alors une diffusion aérienne d'éther dans ces piluliers en restant à l'abri de la lumière. On récupère les cristaux formés et on les conserve au congélateur.

Cristaux verts (rendement non calculé < 20%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [Ni(HIM2-py)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] : C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ni, C, 46,47 (46,40) ; H, 5,51 (5,51) ; N, 18,42 (18,03) ; Ni, 9,13 (9,44).

**12. [Ni(bipy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] :**

On dissout 1,039 g (5,64 mmol) d'oxalate de potassium dans 15 mL d'eau. On y ajoute goutte à goutte une solution de 670 mg (2,82 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> dissous dans 10 mL d'eau. Puis on ajoute 1,32 g (8,45 mmol) de 2,2'-bipyridine dissous dans 15 mL d'éthanol. On laisse évaporer et on recueille les cristaux qui apparaissent après environ 15 jours.

Cristaux rouges-roses (r = 34%).

Le produit étant obtenu sous forme de gros cristaux dont l'examen à la binoculaire montre qu'ils ont la même forme, nous n'avons pas effectué d'analyse élémentaire. L'étude cristallographique montre nettement la présence de 4 molécules d'eau, comme indiqué dans la littérature.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente du mélange réactionnel.

**VII. Ligands de la partie III :****1. 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl (IM2-py) :**

On dissout 8,96 g (40,9 mmol) de HIM2-py dans 200 mL d'un mélange éthanol absolu/éther 50/50. On ajoute alors 3 spatules de PbO<sub>2</sub>, le milieu réactionnel prend

rapidement une teinte rouge sang. On laisse sous agitation à 40°C pendant 10 jours. Puis, on filtre le milieu réactionnel, on évapore le solvant au maximum et on purifie le résidu sur une colonne de gel de silice, avec pour éluant un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  90/10. Après évaporation et séchage, on obtient le radical IM2-py sous forme d'un solide rouge. On le conserve à l'abri de la lumière et au congélateur.

Solide rouge ( $r = 65\%$ ).

## **VIII. Complexes de la partie III :**

### **1. $[(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)][\text{NO}_3]_2$ :**

Les manipulations doivent être effectuées sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. On dissout 210 mg (0,34 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2(\text{NO}_3)][\text{NO}_3]$  dans 20 mL d'eau. On y ajoute avec une canule de transfert et sous forte agitation 20 mg (0,149 mmol) d'oxalate de sodium. On laisse agiter à température ambiante pendant une nuit, on filtre le précipité vert qu'on lave avec un peu d'eau et de méthanol.

Solide vert (rendement non calculé).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour  
 $[(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)][\text{NO}_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_{16}\text{Ni}_2$ , C, 47,50 (48,33) ;  
 H, 5,73 (5,80) ; N, 15,30 (15,79) ; Ni, 9,27 (9,46).

Des cristaux d'un composé analogue, mais avec des contre-ions perchlorates, de formule  $[(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)][\text{ClO}_4]_2$ , ont pu être obtenus, mais comme sous produit de la réaction entre  $[\text{Ni}(\text{IM2-py})_2][\text{ClO}_4]_2$  et  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]$ .

### **2. $[(\text{Cu}(\text{HIM2-py}))(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Cu}(\text{HIM2-py}))][\text{NO}_3]_2$ :**

On dissout 190 mg (0,87 mmol) de ligand IM2-py dans 15 mL de méthanol. On ajoute alors une solution de 170 mg (0,70 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  dissous dans 15 mL de méthanol, puis 36 mg (0,32 mmol) d'oxalate de sodium dissous dans 5 mL de méthanol. La solution, initialement rouge, devient verte et au bout d'une journée à température ambiante, on isole des cristaux verts correspondant à un dimère avec le ligand non radical.

Solide vert (rendement non calculé).

Le produit a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal, l'analyse élémentaire n'a pas été effectuée.

**3. [(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> :**

On dissout 344,7 mg (1,58 mmol) de IM2-py dans 20 mL d'eau distillée, puis on ajoute 289 mg (0,791 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 20 mL d'eau distillée. Enfin, on ajoute 53 mg (0,4 mmol) d'oxalate de sodium dissous dans 10 mL d'eau distillée. On laisse agiter 15 min dans un bain de glace, on filtre, on lave avec de l'eau glacée et on recristallise dans le méthanol.

Cristaux oranges (r = 62%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> : C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>, C, 46,67 (47,01) ; H, 5,52 (5,01) ; N, 12,98 (13,16) ; Cl, 5,42 (5,56) ; Ni, 9,38 (9,20).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 1644, 1345.

**4. [(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (NiRadQui) :**

On dissout 441,8 mg (2,03 mmol) de IM2-py dans 20 mL d'eau. On ajoute goutte à goutte 370,5 mg (1,01 mmol) de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> dissous dans 20 mL d'eau. Puis on ajoute 71 mg (0,506 mmol) de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. On filtre le solide orange qui apparaît. On lave à l'eau. On recristallise dans l'acétonitrile.

Solide cristallin rouge (r = 56%).

Analyse élémentaire, [exp. (calc.)] pour [(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O : C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>N<sub>12</sub>O<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>, C, 46,01 (46,36) ; H, 5,29 (5,29) ; N, 11,94 (12,01) ; Cl, 5,0 (5,07) ; Ni, 7,87 (8,39).

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 1532, 1379, 1256, 705.

Des cristaux sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans un mélange acétonitrile/méthanol 50/50.



*Annexe 2 :*  
*Données*  
*crystallographiques*



## **Annexe 2 : Données cristallographiques**

### **I. [Fe(bisphenpy)Cl] :**

Les données cristallographiques relatives à ce complexe ont été déposées à la Base de Données Cristallographiques de Cambridge sous la référence 182432. Les fichiers .cif sont disponibles sur <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b202288e> comme Supporting Information de la communication suivante : G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2002**, 1460.

### **II. [Fe(salmeten)Cl] :**

Les données cristallographiques relatives à ce complexe ont été déposées à la Base de Données Cristallographiques de Cambridge sous la référence 182433. Les fichiers .cif sont disponibles sur <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b202288e> comme Supporting Information de la communication suivante : G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2002**, 1460.

### **III. [Fe(CN(Fe(salmeten)))<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> :**

Les fichiers .cif sont disponibles sur <http://pubs.acs.org> comme Supporting Information de la communication suivante : G. Rogez, S. Parsons, C. Paulsen, V. Villar, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3836.

### **IV. [Fe(bispyphen)Cl][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] :**

Les données cristallographiques relatives à ce complexe ont été déposées à la Base de Données Cristallographiques de Cambridge sous la référence 182434. Les fichiers .cif sont disponibles sur <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b202288e> comme Supporting Information de la communication suivante : G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2002**, 1460.

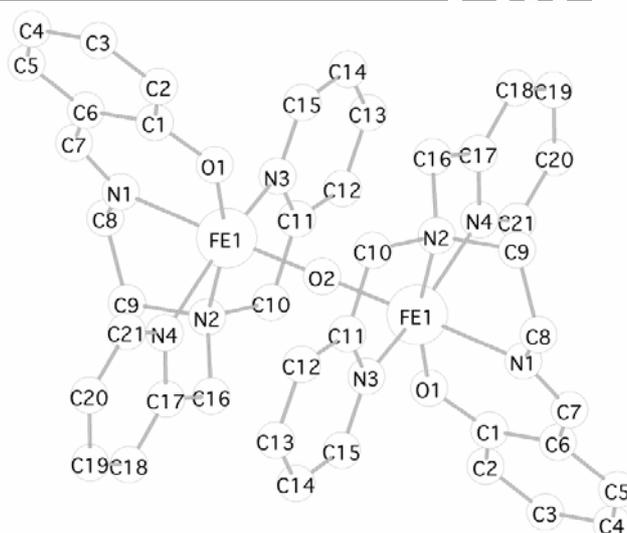
**V. [Fe(bispyphen)OFe(bispyphen)][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> :**

Table 1. Crystal data and structure refinement for felgpb.

Contact	Bob Coxall, R.A.Coxall@ed.ac.uk
<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>90</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
	[{FeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> [B(Ph) <sub>4</sub> ]
Formula weight	1456.96
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.9995(9) Å    alpha = 65.033(4) deg. b = 13.2340(11) Å    beta = 66.912(4) deg. c = 14.1402(10) Å    gamma = 75.302(4) deg.
Volume	1862.1(2) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	6312 (5 < theta < 52 deg.)
Z	1
Density (calculated)	1.299 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.448 mm <sup>-1</sup>
F(000)	764
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	Red Block
Crystal size	0.27 x 0.22 x 0.17 mm
Theta range for data collection	1.68 to 26.44 deg.
Index ranges	-14 < h <= 15, -16 <= k <= 16, -17 <= l <= 17
Reflections collected	16699
Independent reflections	7472 [R(int) = 0.0343]
Scan type	phi and omega scans
Absorption correction	Empirical (Tmin=0.562, Tmax=0.928)
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	Patterson (SHELXS-97 (Sheldrick, 1990))
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	geom
Hydrogen atom treatment	riding
Data / restraints / parameters	7472/0/476
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.950
Conventional R [F > 4sigma(F)]	R1 = 0.0373 [5980 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR2 = 0.0901
Extinction coefficient	0.0015(9)
Final maximum delta/sigma	0.001
Weighting scheme	
calc w=1/[sigma <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0457P) <sup>2</sup> +0.0000P] where P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	
Largest diff. peak and hole	0.376 and -0.388 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for felgpb. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	9327(1)	9173(1)	6415(1)	23(1)
O(2)	10000	10000	5000	26(1)
O(1)	8126(1)	8501(1)	6356(1)	29(1)
C(1)	7252(2)	7880(1)	7132(1)	28(1)
C(2)	6346(2)	7711(2)	6835(2)	33(1)
C(3)	5422(2)	7063(2)	7600(2)	36(1)
C(4)	5359(2)	6551(2)	8700(2)	39(1)
C(5)	6230(2)	6705(2)	9014(2)	35(1)
C(6)	7184(2)	7362(1)	8260(1)	28(1)
C(7)	8066(2)	7450(2)	8685(1)	30(1)
N(1)	8927(1)	8089(1)	8113(1)	26(1)
C(8)	9807(2)	8073(2)	8608(1)	31(1)
C(9)	10117(2)	9263(2)	8187(1)	31(1)
N(2)	10447(1)	9784(1)	6956(1)	26(1)
C(10)	11738(2)	9497(2)	6365(2)	37(1)
C(11)	11940(2)	8410(2)	6180(1)	37(1)
C(12)	13089(2)	7846(2)	5882(2)	56(1)
C(13)	13195(3)	6902(2)	5646(2)	69(1)
C(14)	12188(3)	6535(2)	5725(2)	61(1)
C(15)	11081(2)	7119(2)	6034(2)	46(1)
N(3)	10960(1)	8046(1)	6251(1)	34(1)
C(16)	10122(2)	11013(1)	6619(1)	28(1)
C(17)	8753(2)	11270(1)	6901(1)	26(1)
C(18)	8125(2)	12191(2)	7160(2)	33(1)
C(19)	6873(2)	12376(2)	7379(2)	39(1)
C(20)	6290(2)	11634(2)	7334(2)	36(1)
C(21)	6975(2)	10723(2)	7075(1)	30(1)
N(4)	8184(1)	10539(1)	6861(1)	24(1)
B(1)	1829(2)	13011(2)	7657(2)	25(1)
C(1A)	2674(2)	11808(1)	7959(1)	26(1)
C(2A)	2928(2)	11302(2)	8956(2)	32(1)
C(3A)	3610(2)	10271(2)	9245(2)	39(1)
C(4A)	4081(2)	9694(2)	8531(2)	42(1)
C(5A)	3855(2)	10153(2)	7542(2)	41(1)
C(6A)	3164(2)	11185(2)	7266(2)	34(1)
C(1B)	373(2)	12825(1)	8280(1)	24(1)
C(2B)	-53(2)	11785(2)	9000(1)	25(1)
C(3B)	-1284(2)	11656(2)	9584(1)	30(1)
C(4B)	-2145(2)	12572(2)	9482(1)	34(1)
C(5B)	-1776(2)	13618(2)	8759(1)	32(1)
C(6B)	-549(2)	13728(2)	8159(1)	28(1)
C(1C)	2173(2)	13859(1)	8078(1)	24(1)
C(2C)	1317(2)	14521(1)	8642(1)	27(1)
C(3C)	1630(2)	15260(2)	8938(1)	31(1)
C(4C)	2833(2)	15378(2)	8678(1)	33(1)
C(5C)	3719(2)	14718(2)	8144(1)	31(1)
C(6C)	3390(2)	13973(2)	7871(1)	28(1)
C(1D)	2135(2)	13592(1)	6303(1)	25(1)
C(2D)	3298(2)	13897(2)	5594(1)	34(1)
C(3D)	3587(2)	14395(2)	4456(2)	40(1)
C(4D)	2719(2)	14606(2)	3963(2)	35(1)
C(5D)	1566(2)	14303(2)	4626(2)	36(1)
C(6D)	1292(2)	13805(2)	5767(2)	31(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for felgpb.

Fe(1)-O(2)	1.7852(3)	C(7)-N(1)	1.283(2)	C(17)-C(18)	1.372(2)
Fe(1)-O(1)	1.9187(12)	N(1)-C(8)	1.471(2)	C(18)-C(19)	1.387(3)
Fe(1)-N(4)	2.1374(14)	C(8)-C(9)	1.519(2)	C(19)-C(20)	1.377(3)
Fe(1)-N(3)	2.1385(15)	C(9)-N(2)	1.499(2)	C(20)-C(21)	1.377(2)
Fe(1)-N(1)	2.1422(14)	N(2)-C(16)	1.481(2)	C(21)-N(4)	1.339(2)
Fe(1)-N(2)	2.2185(14)	N(2)-C(10)	1.483(2)	B(1)-C(1A)	1.641(3)
O(2)-Fe(1)#1	1.7852(3)	C(10)-C(11)	1.512(3)	B(1)-C(1B)	1.649(3)
O(1)-C(1)	1.324(2)	C(11)-N(3)	1.334(2)	B(1)-C(1D)	1.656(2)
C(1)-C(2)	1.403(2)	C(11)-C(12)	1.387(3)	B(1)-C(1C)	1.665(3)
C(1)-C(6)	1.423(2)	C(12)-C(13)	1.388(4)	C(1A)-C(6A)	1.402(2)
C(2)-C(3)	1.377(3)	C(13)-C(14)	1.362(4)	C(1A)-C(2A)	1.403(2)
C(3)-C(4)	1.389(3)	C(14)-C(15)	1.365(3)	C(2A)-C(3A)	1.387(3)
C(4)-C(5)	1.370(3)	C(15)-N(3)	1.346(2)	C(3A)-C(4A)	1.382(3)
C(5)-C(6)	1.403(2)	C(16)-C(17)	1.513(2)	C(4A)-C(5A)	1.376(3)
C(6)-C(7)	1.454(2)	C(17)-N(4)	1.348(2)	C(5A)-C(6A)	1.391(3)

C(1B)-C(2B)	1.400(2)	C(1C)-C(2C)	1.396(2)	C(1D)-C(6D)	1.398(2)
C(1B)-C(6B)	1.408(2)	C(1C)-C(6C)	1.407(2)	C(1D)-C(2D)	1.401(2)
C(2B)-C(3B)	1.394(2)	C(2C)-C(3C)	1.388(2)	C(2D)-C(3D)	1.388(2)
C(3B)-C(4B)	1.376(3)	C(3C)-C(4C)	1.376(2)	C(3D)-C(4D)	1.381(3)
C(4B)-C(5B)	1.385(3)	C(4C)-C(5C)	1.385(2)	C(4D)-C(5D)	1.379(3)
C(5B)-C(6B)	1.390(2)	C(5C)-C(6C)	1.384(2)	C(5D)-C(6D)	1.393(2)
O(2)-Fe(1)-O(1)	102.38(4)	C(16)-N(2)-C(10)	111.52(14)	C(1D)-B(1)-C(1C)	108.59(14)
O(2)-Fe(1)-N(4)	95.45(4)	C(16)-N(2)-C(9)	109.73(13)	C(6A)-C(1A)-C(2A)	114.68(16)
O(1)-Fe(1)-N(4)	99.07(5)	C(10)-N(2)-C(9)	113.57(13)	C(6A)-C(1A)-B(1)	123.17(16)
O(2)-Fe(1)-N(3)	87.06(4)	C(16)-N(2)-Fe(1)	105.78(10)	C(2A)-C(1A)-B(1)	122.12(15)
O(1)-Fe(1)-N(3)	106.50(6)	C(10)-N(2)-Fe(1)	106.62(11)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	123.25(18)
N(4)-Fe(1)-N(3)	153.15(6)	C(9)-N(2)-Fe(1)	109.25(10)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.92(19)
O(2)-Fe(1)-N(1)	167.33(4)	N(2)-C(10)-C(11)	112.62(16)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	119.04(18)
O(1)-Fe(1)-N(1)	87.09(5)	N(3)-C(11)-C(12)	120.8(2)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.38(19)
N(4)-Fe(1)-N(1)	91.27(5)	N(3)-C(11)-C(10)	116.65(16)	C(5A)-C(6A)-C(1A)	122.82(19)
N(3)-Fe(1)-N(1)	82.13(5)	C(12)-C(11)-C(10)	122.4(2)	C(2B)-C(1B)-C(6B)	114.47(16)
O(2)-Fe(1)-N(2)	92.39(4)	C(11)-C(12)-C(13)	118.3(2)	C(2B)-C(1B)-B(1)	123.66(15)
O(1)-Fe(1)-N(2)	164.85(5)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(2)	C(6B)-C(1B)-B(1)	121.83(15)
N(4)-Fe(1)-N(2)	75.93(5)	C(13)-C(14)-C(15)	118.5(2)	C(3B)-C(2B)-C(1B)	123.88(16)
N(3)-Fe(1)-N(2)	77.26(6)	N(3)-C(15)-C(14)	122.0(2)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.48(17)
N(1)-Fe(1)-N(2)	78.82(5)	C(11)-N(3)-C(15)	119.92(18)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	118.94(17)
Fe(1)-O(2)-Fe(1)#1	180.000(1)	C(11)-N(3)-Fe(1)	115.62(12)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	119.86(17)
C(1)-O(1)-Fe(1)	132.60(11)	C(15)-N(3)-Fe(1)	123.47(15)	C(5B)-C(6B)-C(1B)	123.22(17)
O(1)-C(1)-C(2)	118.86(16)	N(2)-C(16)-C(17)	109.40(14)	C(2C)-C(1C)-C(6C)	113.93(16)
O(1)-C(1)-C(6)	123.39(16)	N(4)-C(17)-C(18)	121.70(16)	C(2C)-C(1C)-B(1)	124.62(15)
C(2)-C(1)-C(6)	117.75(16)	N(4)-C(17)-C(16)	115.30(15)	C(6C)-C(1C)-B(1)	121.45(15)
C(3)-C(2)-C(1)	121.71(18)	C(18)-C(17)-C(16)	122.99(16)	C(3C)-C(2C)-C(1C)	123.39(17)
C(2)-C(3)-C(4)	120.52(18)	C(17)-C(18)-C(19)	118.98(17)	C(4C)-C(3C)-C(2C)	120.61(17)
C(5)-C(4)-C(3)	118.98(18)	C(20)-C(19)-C(18)	119.48(18)	C(3C)-C(4C)-C(5C)	118.29(17)
C(4)-C(5)-C(6)	122.19(18)	C(21)-C(20)-C(19)	118.50(18)	C(6C)-C(5C)-C(4C)	120.26(17)
C(5)-C(6)-C(1)	118.83(17)	N(4)-C(21)-C(20)	122.45(17)	C(5C)-C(6C)-C(1C)	123.44(17)
C(5)-C(6)-C(7)	117.30(16)	C(21)-N(4)-C(17)	118.90(15)	C(6D)-C(1D)-C(2D)	114.37(16)
C(1)-C(6)-C(7)	123.85(16)	C(21)-N(4)-Fe(1)	125.08(12)	C(6D)-C(1D)-B(1)	124.25(15)
N(1)-C(7)-C(6)	124.08(16)	C(17)-N(4)-Fe(1)	116.01(11)	C(2D)-C(1D)-B(1)	121.38(15)
C(7)-N(1)-C(8)	119.62(15)	C(1A)-B(1)-C(1B)	110.34(14)	C(3D)-C(2D)-C(1D)	123.11(17)
C(7)-N(1)-Fe(1)	127.11(12)	C(1A)-B(1)-C(1D)	109.19(14)	C(4D)-C(3D)-C(2D)	120.49(18)
C(8)-N(1)-Fe(1)	113.18(11)	C(1B)-B(1)-C(1D)	110.54(14)	C(5D)-C(4D)-C(3D)	118.51(17)
N(1)-C(8)-C(9)	107.92(14)	C(1A)-B(1)-C(1C)	108.90(14)	C(4D)-C(5D)-C(6D)	120.18(17)
N(2)-C(9)-C(8)	110.98(14)	C(1B)-B(1)-C(1C)	109.25(14)	C(5D)-C(6D)-C(1D)	123.33(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+2,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for felgpb. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	25(1)	24(1)	19(1)	-7(1)	-7(1)	-4(1)
O(2)	27(1)	29(1)	20(1)	-7(1)	-6(1)	-5(1)
O(1)	37(1)	31(1)	20(1)	-6(1)	-7(1)	-15(1)
C(1)	33(1)	22(1)	26(1)	-10(1)	-6(1)	-4(1)
C(2)	41(1)	32(1)	30(1)	-10(1)	-11(1)	-10(1)
C(3)	35(1)	34(1)	40(1)	-14(1)	-10(1)	-10(1)
C(4)	35(1)	34(1)	38(1)	-8(1)	-3(1)	-13(1)
C(5)	41(1)	31(1)	26(1)	-5(1)	-7(1)	-8(1)
C(6)	33(1)	25(1)	25(1)	-7(1)	-7(1)	-6(1)
C(7)	39(1)	26(1)	21(1)	-5(1)	-8(1)	-3(1)
N(1)	32(1)	26(1)	22(1)	-9(1)	-10(1)	-2(1)
C(8)	36(1)	34(1)	23(1)	-7(1)	-14(1)	-2(1)
C(9)	34(1)	39(1)	22(1)	-9(1)	-13(1)	-6(1)
N(2)	24(1)	30(1)	23(1)	-8(1)	-9(1)	-3(1)
C(10)	25(1)	51(1)	35(1)	-13(1)	-11(1)	-4(1)
C(11)	34(1)	45(1)	23(1)	-9(1)	-12(1)	10(1)
C(12)	38(1)	75(2)	39(1)	-16(1)	-18(1)	18(1)
C(13)	68(2)	66(2)	42(1)	-21(1)	-17(1)	42(2)
C(14)	82(2)	43(1)	38(1)	-14(1)	-16(1)	22(1)
C(15)	66(2)	31(1)	29(1)	-10(1)	-11(1)	4(1)
N(3)	39(1)	30(1)	25(1)	-9(1)	-10(1)	5(1)
C(16)	31(1)	31(1)	26(1)	-9(1)	-11(1)	-10(1)
C(17)	31(1)	27(1)	20(1)	-7(1)	-8(1)	-7(1)
C(18)	40(1)	29(1)	31(1)	-13(1)	-8(1)	-8(1)
C(19)	41(1)	29(1)	40(1)	-16(1)	-6(1)	1(1)
C(20)	26(1)	34(1)	39(1)	-11(1)	-5(1)	0(1)
C(21)	25(1)	31(1)	32(1)	-9(1)	-7(1)	-5(1)

N(4)	24(1)	26(1)	22(1)	-9(1)	-6(1)	-6(1)
B(1)	23(1)	25(1)	24(1)	-9(1)	-6(1)	-3(1)
C(1A)	19(1)	26(1)	31(1)	-8(1)	-4(1)	-7(1)
C(2A)	24(1)	31(1)	31(1)	-6(1)	-5(1)	-5(1)
C(3A)	28(1)	34(1)	40(1)	3(1)	-11(1)	-8(1)
C(4A)	23(1)	23(1)	67(2)	-7(1)	-12(1)	-3(1)
C(5A)	29(1)	34(1)	65(2)	-28(1)	-13(1)	2(1)
C(6A)	28(1)	33(1)	45(1)	-18(1)	-13(1)	-1(1)
C(1B)	25(1)	29(1)	21(1)	-11(1)	-8(1)	-3(1)
C(2B)	26(1)	30(1)	23(1)	-9(1)	-10(1)	-3(1)
C(3B)	31(1)	37(1)	23(1)	-7(1)	-8(1)	-12(1)
C(4B)	21(1)	53(1)	28(1)	-16(1)	-4(1)	-8(1)
C(5B)	24(1)	40(1)	36(1)	-21(1)	-11(1)	4(1)
C(6B)	29(1)	29(1)	28(1)	-11(1)	-9(1)	-4(1)
C(1C)	26(1)	24(1)	17(1)	-3(1)	-6(1)	-5(1)
C(2C)	27(1)	28(1)	22(1)	-8(1)	-6(1)	-5(1)
C(3C)	36(1)	28(1)	24(1)	-11(1)	-5(1)	-2(1)
C(4C)	45(1)	31(1)	25(1)	-8(1)	-8(1)	-15(1)
C(5C)	30(1)	39(1)	23(1)	-7(1)	-4(1)	-15(1)
C(6C)	27(1)	30(1)	23(1)	-11(1)	-5(1)	-5(1)
C(1D)	25(1)	22(1)	25(1)	-11(1)	-6(1)	1(1)
C(2D)	26(1)	48(1)	26(1)	-13(1)	-7(1)	-2(1)
C(3D)	29(1)	53(1)	27(1)	-14(1)	0(1)	-4(1)
C(4D)	40(1)	35(1)	22(1)	-9(1)	-7(1)	-1(1)
C(5D)	36(1)	43(1)	31(1)	-12(1)	-16(1)	-2(1)
C(6D)	28(1)	36(1)	29(1)	-11(1)	-6(1)	-7(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for felgbp.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6371	8053	6087	40
H(3A)	4821	6964	7373	43
H(4A)	4723	6102	9227	46
H(5A)	6187	6354	9766	42
H(7A)	8002	7007	9432	36
H(8A)	10553	7575	8398	37
H(8B)	9450	7788	9422	37
H(9A)	9408	9718	8527	37
H(9B)	10808	9257	8406	37
H(10A)	12249	9434	6797	45
H(10B)	12004	10110	5643	45
H(12A)	13786	8099	5840	67
H(13A)	13975	6510	5428	82
H(14A)	12255	5886	5569	74
H(15A)	10373	6863	6099	55
H(16A)	10520	11377	5816	34
H(16B)	10412	11310	7007	34
H(18A)	8540	12695	7190	39
H(19A)	6422	13010	7558	46
H(20A)	5434	11747	7478	43
H(21A)	6576	10207	7046	36
H(2AA)	2618	11686	9459	38
H(3AA)	3752	9962	9933	47
H(4AA)	4555	8990	8719	51
H(5AA)	4172	9763	7045	50
H(6AA)	3018	11481	6581	41
H(2BA)	521	11138	9096	31
H(3BA)	-1529	10930	10055	36
H(4BA)	-2980	12489	9901	41
H(5BA)	-2359	14259	8673	38
H(6BA)	-321	14447	7642	33
H(2CA)	477	14464	8833	32
H(3CA)	1008	15687	9324	37
H(4CA)	3051	15899	8859	40
H(5CA)	4556	14776	7965	38
H(6CA)	4017	13516	7526	33
H(2DA)	3918	13756	5907	41
H(3DA)	4389	14593	4013	48
H(4DA)	2911	14953	3185	42
H(5DA)	957	14433	4304	43
H(6DA)	492	13600	6202	38

**VI. [Ni(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>]:**

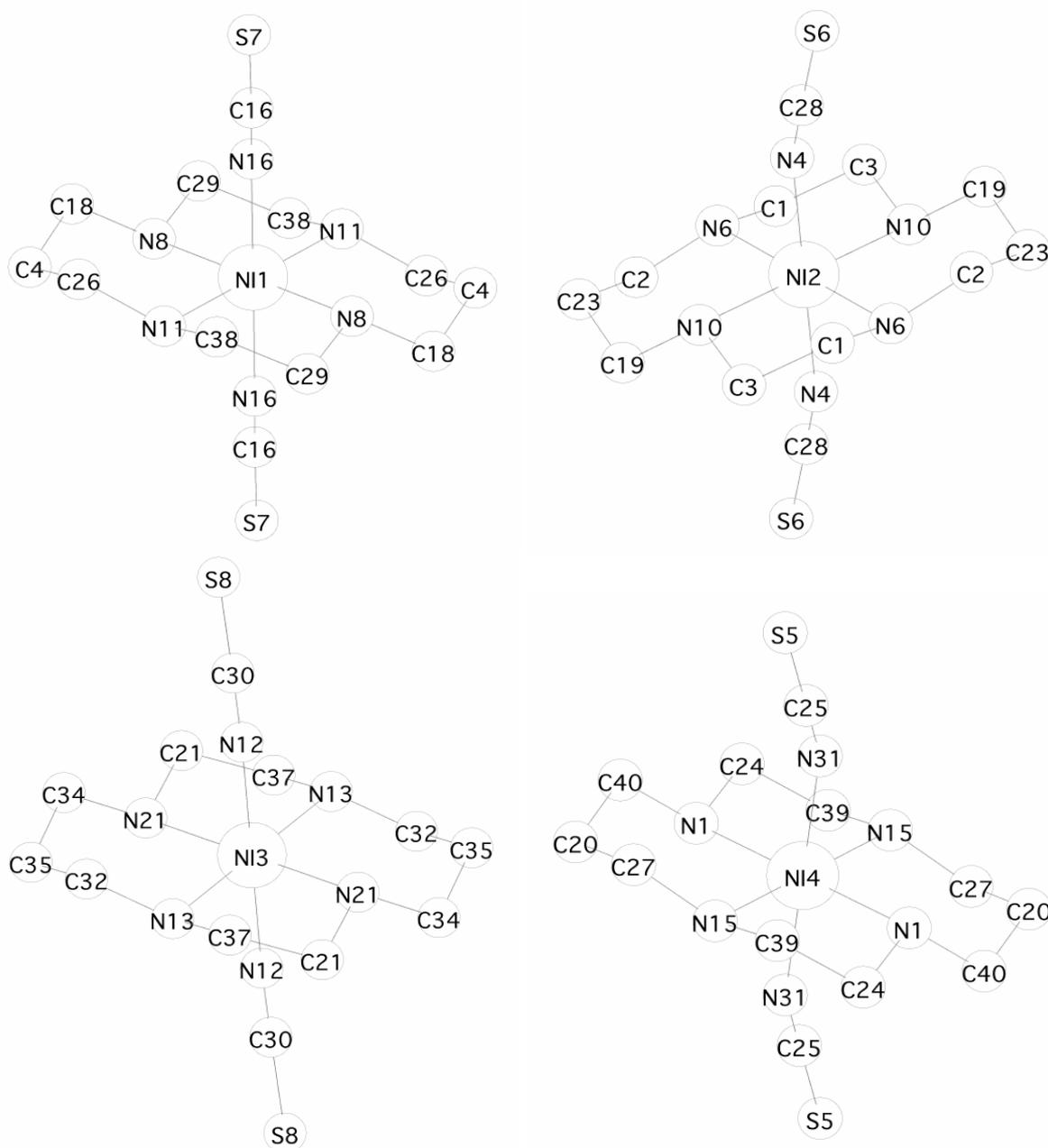


Table 1. Crystal data and structure refinement for nicyclam.

Compound	nicyclam
Molecular formula	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> NiS <sub>2</sub>
Molecular weight	373.19
Crystal habit	pink plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	8.334(5)
b(Å)	14.067(5)
c(Å)	15.080(5)
α(°)	90.030(5)
β(°)	100.350(5)
γ(°)	103.170(5)
V(Å <sup>3</sup> )	1691.8(13)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.465
F <sub>000</sub>	784
(cm <sup>-1</sup> )	1.396
Absorption corrections	multiple scans ; 0.7677 min, 0.8730 max

Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum	23.25
HKL ranges	-8 9 ; -12 15 ; -16 16
Reflections measured	6532
Unique data	4533
Rint	0.0290
Reflections used	2992
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	385
Reflections / parameter	7
wR2	0.1196
R1	0.0440
Weights a, b	0.0458 ; 0.0000
GoF	1.028
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.796(0.083) / -0.552(0.083)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for nicyclam. U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	0	0	5000	17(1)
Ni(2)	0	0	0	17(1)
Ni(3)	0	5000	0	17(1)
Ni(4)	0	-5000	5000	18(1)
S(5)	2334(2)	-7088(1)	3360(1)	28(1)
S(6)	3348(2)	-1960(1)	1794(1)	33(1)
S(7)	-2989(2)	-7987(1)	3033(1)	36(1)
S(8)	2096(2)	2818(1)	-1784(1)	29(1)
N(21)	964(5)	4273(3)	1092(2)	21(1)
N(16)	-1479(5)	645(3)	4001(3)	24(1)
N(6)	789(5)	866(3)	1175(2)	24(1)
N(12)	964(5)	4196(3)	-867(3)	23(1)
N(13)	-2103(5)	3861(3)	-143(2)	21(1)
N(15)	-183(5)	-4444(3)	3718(2)	20(1)
N(10)	2014(5)	674(3)	-585(2)	20(1)
C(16)	-2086(6)	-8782(4)	3600(3)	21(1)
N(8)	-1961(5)	-1196(3)	5022(3)	25(1)
C(18)	-3549(6)	-980(4)	5151(4)	38(2)
C(19)	3636(6)	957(4)	27(3)	28(1)
C(20)	2810(6)	-3539(4)	3964(3)	29(1)
C(21)	-130(6)	3270(4)	1001(3)	26(1)
N(1)	-2358(5)	-5866(3)	4522(2)	22(1)
C(23)	3589(6)	1628(4)	805(3)	29(1)
C(24)	-3006(6)	-5419(4)	3683(3)	27(1)
C(25)	1560(6)	-6513(4)	4073(3)	20(1)
C(26)	2394(6)	-695(4)	4005(4)	36(2)
C(27)	1380(6)	-4205(4)	3335(3)	25(1)
C(28)	2142(6)	-1427(4)	1075(3)	22(1)
C(29)	-2097(7)	-1795(4)	4198(3)	35(1)
C(30)	1406(6)	3609(4)	-1242(3)	20(1)
N(31)	-1035(5)	-3895(3)	5423(3)	24(1)
C(32)	3735(6)	5878(4)	400(3)	27(1)
N(11)	593(5)	-798(3)	4007(3)	27(1)
C(34)	2766(6)	4285(4)	1199(3)	26(1)
C(35)	3835(6)	5323(4)	1264(3)	30(1)
N(4)	1311(5)	-1039(3)	565(3)	27(1)
C(37)	-1936(6)	3329(4)	704(3)	29(1)
C(38)	-352(7)	-1815(4)	4066(3)	33(1)
C(39)	-1598(6)	-5143(4)	3150(3)	25(1)
C(40)	3521(6)	-3981(4)	4828(3)	25(1)
C(1)	-187(6)	366(4)	1834(3)	30(1)
C(2)	2606(6)	1143(4)	1520(3)	27(1)
C(3)	2005(7)	19(4)	-1359(3)	32(1)
C(4)	-3310(7)	-366(4)	6016(4)	41(2)

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for nicyclam

Annexe 2 : Données cristallographiques

Ni(1)-N(11)#2	2.065(4)	Ni(1)-N(11)	2.065(4)
Ni(1)-N(8)#2	2.067(4)	Ni(1)-N(8)	2.067(4)
Ni(1)-N(16)#2	2.111(4)	Ni(1)-N(16)	2.111(4)
Ni(2)-N(6)	2.066(4)	Ni(2)-N(6)#2	2.066(4)
Ni(2)-N(10)	2.074(3)	Ni(2)-N(10)#2	2.074(3)
Ni(2)-N(4)#2	2.110(4)	Ni(2)-N(4)	2.110(4)
Ni(3)-N(13)	2.067(4)	Ni(3)-N(13)#2	2.067(4)
Ni(3)-N(21)#2	2.075(4)	Ni(3)-N(21)	2.075(4)
Ni(3)-N(12)	2.104(4)	Ni(3)-N(12)#2	2.104(4)
Ni(4)-N(1)	2.065(4)	Ni(4)-N(1)#2	2.065(4)
Ni(4)-N(15)#2	2.079(3)	Ni(4)-N(15)	2.079(3)
Ni(4)-N(31)#2	2.091(4)	Ni(4)-N(31)	2.091(4)
S(5)-C(25)	1.647(5)	S(6)-C(28)	1.643(6)
S(7)-C(16)	1.645(6)	S(8)-C(30)	1.642(5)
N(21)-C(34)	1.477(6)	N(21)-C(21)	1.486(6)
N(16)-C(16)#1	1.160(6)	N(6)-C(2)	1.471(6)
N(6)-C(1)	1.474(5)	N(12)-C(30)	1.161(6)
N(13)-C(32)#2	1.475(6)	N(13)-C(37)	1.481(6)
N(15)-C(39)	1.483(6)	N(15)-C(27)	1.488(5)
N(10)-C(19)	1.465(6)	N(10)-C(3)	1.484(6)
C(16)-N(16)#1	1.160(6)	N(8)-C(18)	1.469(6)
N(8)-C(29)	1.474(6)	C(18)-C(4)	1.521(7)
C(19)-C(23)	1.517(6)	C(20)-C(27)	1.512(6)
C(20)-C(40)	1.525(6)	C(21)-C(37)	1.512(7)
N(1)-C(40)#2	1.481(5)	N(1)-C(24)	1.483(6)
C(23)-C(2)	1.537(6)	C(24)-C(39)	1.519(6)
C(25)-N(31)#2	1.154(5)	C(26)-N(11)	1.475(6)
C(26)-C(4)#2	1.516(7)	C(28)-N(4)	1.162(6)
C(29)-C(38)	1.509(7)	N(31)-C(25)#2	1.154(5)
C(32)-N(13)#2	1.475(6)	C(32)-C(35)	1.520(6)
N(11)-C(38)	1.479(6)	C(34)-C(35)	1.519(7)
C(40)-N(1)#2	1.481(5)	C(1)-C(3)#2	1.529(7)
C(3)-C(1)#2	1.529(7)	C(4)-C(26)#2	1.516(7)
N(11)-Ni(1)#2-N(11)	179.999(1)	N(11)-Ni(1)#2-N(8)#2	85.2(2)
N(11)-Ni(1)-N(8)#2	94.8(2)	N(11)-Ni(1)#2-N(8)	94.8(2)
N(11)-Ni(1)-N(8)	85.2(2)	N(8)-Ni(1)#2-N(8)	179.999(1)
N(11)-Ni(1)#2-N(16)#2	89.8(2)	N(11)-Ni(1)-N(16)#2	90.2(2)
N(8)-Ni(1)#2-N(16)#2	91.7(2)	N(8)-Ni(1)-N(16)#2	88.3(2)
N(11)-Ni(1)#2-N(16)	90.2(2)	N(11)-Ni(1)-N(16)	89.8(2)
N(8)-Ni(1)#2-N(16)	88.3(2)	N(8)-Ni(1)-N(16)	91.7(2)
N(16)-Ni(1)#2-N(16)	179.999(1)	N(6)-Ni(2)-N(6)#2	180.0
N(6)-Ni(2)-N(10)	94.6(1)	N(6)-Ni(2)#2-N(10)	85.4(1)
N(6)-Ni(2)-N(10)#2	85.4(1)	N(6)-Ni(2)#2-N(10)#2	94.6(1)
N(10)-Ni(2)-N(10)#2	180.0	N(6)-Ni(2)-N(4)#2	88.9(2)
N(6)-Ni(2)#2-N(4)#2	91.1(2)	N(10)-Ni(2)-N(4)#2	89.2(2)
N(10)-Ni(2)#2-N(4)#2	90.8(2)	N(6)-Ni(2)-N(4)	91.1(2)
N(6)-Ni(2)#2-N(4)	88.9(2)	N(10)-Ni(2)-N(4)	90.8(2)
N(10)-Ni(2)#2-N(4)	89.2(2)	N(4)-Ni(2)#2-N(4)	180.0
N(13)-Ni(3)-N(13)#2	180.0	N(13)-Ni(3)-N(21)#2	94.2(2)
N(13)-Ni(3)#2-N(21)#2	85.8(2)	N(13)-Ni(3)-N(21)	85.8(2)
N(13)-Ni(3)#2-N(21)	94.2(2)	N(21)-Ni(3)#2-N(21)	180.0
N(13)-Ni(3)-N(12)	88.1(2)	N(13)-Ni(3)#2-N(12)	91.9(2)
N(21)-Ni(3)#2-N(12)	89.9(2)	N(21)-Ni(3)-N(12)	90.1(2)
N(13)-Ni(3)-N(12)#2	91.9(2)	N(13)-Ni(3)#2-N(12)#2	88.1(2)
N(21)-Ni(3)#2-N(12)#2	90.1(2)	N(21)-Ni(3)-N(12)#2	89.9(2)
N(12)-Ni(3)-N(12)#2	179.999(1)	N(1)-Ni(4)-N(1)#2	179.999(1)
N(1)-Ni(4)-N(15)#2	94.6(1)	N(1)-Ni(4)#2-N(15)#2	85.4(1)
N(1)-Ni(4)-N(15)	85.4(1)	N(1)-Ni(4)#2-N(15)	94.6(1)
N(15)-Ni(4)#2-N(15)	179.999(1)	N(1)-Ni(4)-N(31)#2	88.8(2)
N(1)-Ni(4)#2-N(31)#2	91.2(2)	N(15)-Ni(4)#2-N(31)#2	89.4(2)
N(15)-Ni(4)-N(31)#2	90.6(2)	N(1)-Ni(4)-N(31)	91.2(2)
N(1)-Ni(4)#2-N(31)	88.8(2)	N(15)-Ni(4)#2-N(31)	90.6(2)
N(15)-Ni(4)-N(31)	89.4(2)	N(31)-Ni(4)#2-N(31)	180.0
C(34)-N(21)-C(21)	113.2(4)	C(34)-N(21)-Ni(3)	115.8(3)
C(21)-N(21)-Ni(3)	105.4(3)	C(16)-N(16)#1-Ni(1)	161.7(4)
C(2)-N(6)-C(1)	113.6(4)	C(2)-N(6)-Ni(2)	116.8(3)
C(1)-N(6)-Ni(2)	106.0(3)	C(30)-N(12)-Ni(3)	167.1(4)
C(32)-N(13)#2-C(37)	113.8(4)	C(32)-N(13)#2-Ni(3)	116.4(3)
C(37)-N(13)-Ni(3)	105.9(3)	C(39)-N(15)-C(27)	114.3(3)
C(39)-N(15)-Ni(4)	105.2(3)	C(27)-N(15)-Ni(4)	116.9(3)
C(19)-N(10)-C(3)	114.0(4)	C(19)-N(10)-Ni(2)	115.8(3)
C(3)-N(10)-Ni(2)	106.0(3)	N(16)-C(16)#1-S(7)	178.7(5)
C(18)-N(8)-C(29)	114.2(4)	C(18)-N(8)-Ni(1)	116.0(3)
C(29)-N(8)-Ni(1)	106.0(3)	N(8)-C(18)-C(4)	111.0(4)
N(10)-C(19)-C(23)	112.2(4)	C(27)-C(20)-C(40)	116.3(4)

N(21)-C(21)-C(37)	109.2(4)	C(40)-N(1)#2-C(24)	113.3(4)
C(40)-N(1)#2-Ni(4)	115.5(3)	C(24)-N(1)-Ni(4)	105.6(3)
C(19)-C(23)-C(2)	115.5(4)	N(1)-C(24)-C(39)	108.0(4)
N(31)-C(25)#2-S(5)	179.3(5)	N(11)-C(26)-C(4)#2	112.0(4)
N(15)-C(27)-C(20)	112.2(4)	N(4)-C(28)-S(6)	178.9(5)
N(8)-C(29)-C(38)	108.5(4)	N(12)-C(30)-S(8)	177.5(4)
C(25)-N(31)#2-Ni(4)	155.1(4)	N(13)-C(32)#2-C(35)	111.8(4)
C(26)-N(11)-C(38)	114.4(4)	C(26)-N(11)-Ni(1)	116.4(3)
C(38)-N(11)-Ni(1)	105.6(3)	N(21)-C(34)-C(35)	111.5(4)
C(34)-C(35)-C(32)	116.2(4)	C(28)-N(4)-Ni(2)	161.1(4)
N(13)-C(37)-C(21)	109.5(4)	N(11)-C(38)-C(29)	108.5(4)
N(15)-C(39)-C(24)	108.1(4)	N(1)-C(40)#2-C(20)	112.2(4)
N(6)-C(1)-C(3)#2	108.7(4)	N(6)-C(2)-C(23)	112.2(4)
N(10)-C(3)-C(1)#2	108.1(4)	C(26)-C(4)#2-C(18)	115.7(4)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators : 1: x, y, z 2: -x, -y, -z

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nicyclam

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	18(1)	15(1)	18(1)	5(1)	4(1)	4(1)
Ni(2)	21(1)	18(1)	17(1)	3(1)	8(1)	7(1)
Ni(3)	21(1)	15(1)	17(1)	1(1)	6(1)	4(1)
Ni(4)	20(1)	17(1)	18(1)	1(1)	5(1)	5(1)
S(5)	36(1)	27(1)	25(1)	2(1)	15(1)	11(1)
S(6)	39(1)	32(1)	31(1)	4(1)	-1(1)	16(1)
S(7)	37(1)	25(1)	41(1)	9(1)	-7(1)	11(1)
S(8)	36(1)	24(1)	31(1)	-2(1)	13(1)	10(1)
N(21)	24(3)	14(3)	21(2)	-2(2)	3(2)	1(2)
N(16)	24(3)	29(3)	21(2)	6(2)	3(2)	10(2)
N(6)	32(3)	19(3)	25(2)	3(2)	12(2)	10(2)
N(12)	23(3)	23(3)	25(2)	-2(2)	8(2)	5(2)
N(13)	22(3)	21(3)	19(2)	0(2)	3(2)	6(2)
N(15)	25(2)	12(2)	24(2)	3(2)	5(2)	6(2)
N(10)	23(3)	19(3)	20(2)	4(2)	6(2)	8(2)
C(16)	11(3)	29(4)	19(3)	-5(3)	3(2)	-4(3)
N(8)	17(2)	25(3)	31(3)	9(2)	-2(2)	4(2)
C(18)	20(3)	30(4)	61(4)	23(3)	10(3)	1(3)
C(19)	24(3)	33(4)	31(3)	4(3)	13(3)	7(3)
C(20)	32(3)	18(3)	26(3)	15(3)	-4(3)	-8(3)
C(21)	33(3)	21(3)	24(3)	7(2)	8(3)	6(3)
N(1)	24(2)	23(3)	20(2)	0(2)	4(2)	6(2)
C(23)	35(3)	19(3)	30(3)	-4(2)	16(3)	-10(3)
C(24)	28(3)	26(3)	23(3)	1(3)	0(3)	2(3)
C(25)	19(3)	17(3)	19(3)	7(2)	0(2)	1(2)
C(26)	41(4)	41(4)	40(3)	10(3)	19(3)	27(3)
C(27)	33(3)	29(3)	20(3)	11(2)	11(3)	13(3)
C(28)	23(3)	15(3)	29(3)	-4(3)	10(3)	4(3)
C(29)	40(4)	21(4)	34(3)	3(3)	-5(3)	-5(3)
C(30)	17(3)	20(3)	19(3)	4(2)	2(2)	-1(2)
N(31)	27(3)	22(3)	27(2)	-2(2)	9(2)	7(2)
C(32)	18(3)	28(3)	35(3)	-1(3)	11(3)	1(3)
N(11)	37(3)	27(3)	22(2)	9(2)	9(2)	16(2)
C(34)	26(3)	29(4)	24(3)	5(3)	1(3)	9(3)
C(35)	29(3)	34(4)	19(3)	3(3)	-10(2)	3(3)
N(4)	28(3)	27(3)	27(3)	5(2)	5(2)	11(2)
C(37)	37(4)	17(3)	31(3)	6(3)	14(3)	-1(3)
C(38)	52(4)	20(3)	26(3)	0(3)	2(3)	11(3)
C(39)	26(3)	29(3)	14(3)	2(2)	-2(2)	1(3)
C(40)	15(3)	24(3)	35(3)	-3(3)	6(3)	-1(2)
C(1)	40(4)	35(4)	17(3)	-3(3)	10(3)	8(3)
C(2)	25(3)	29(4)	27(3)	-2(3)	5(3)	5(3)
C(3)	38(4)	34(4)	29(3)	1(3)	16(3)	11(3)
C(4)	43(4)	42(4)	49(4)	19(3)	29(3)	13(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nicyclam

atom	x	y	z	U(eq)
H(21)	811	4571	1611	25
H(6)	445	1444	1054	28
H(13)	-2023	3440	-600	25
H(15)	-525	-3862	3757	24
H(10)	1773	1245	-825	24
H(8)	-1624	-1557	5508	30
H(18A)	-4385	-1600	5177	45
H(18B)	-3986	-624	4631	45
H(19A)	4495	1293	-315	34
H(19B)	3968	363	70	34
H(20)	3243	-2881	3829	34
H(21A)	4	2951	1586	31
H(21B)	195	2874	550	31
H(1)	-2222	-6477	4360	26
H(23)	4130	2302	848	35
H(24A)	-3386	-4831	3832	33
H(24B)	-3970	-5890	3322	33
H(26A)	2525	-1060	3472	43
H(26B)	2904	-983	4552	43
H(27A)	1159	-3886	2755	31
H(27B)	1708	-4819	3210	31
H(29A)	-2685	-1513	3671	42
H(29B)	-2745	-2468	4258	42
H(32A)	4642	6481	483	32
H(32B)	3910	5470	-94	32
H(11)	137	-580	3458	33
H(34A)	2958	3926	677	32
H(34B)	3109	3946	1751	32
H(35)	4526	5608	1814	36
H(37A)	-2667	2662	605	35
H(37B)	-2291	3674	1180	35
H(38A)	217	-2127	4579	39
H(38B)	-410	-2197	3504	39
H(39A)	-1233	-5733	2990	30
H(39B)	-1989	-4838	2585	30
H(40A)	3750	-4615	4674	31
H(40B)	4597	-3542	5114	31
H(1A)	-137	827	2339	36
H(1B)	289	-183	2082	36
H(2A)	3003	552	1720	33
H(2B)	2832	1601	2051	33
H(3A)	2505	-533	-1143	38
H(3B)	2673	383	-1782	38
H(4)	-3708	-630	6537	50

---

## VII. [Ni(TMC)(NCS)<sub>2</sub>]:

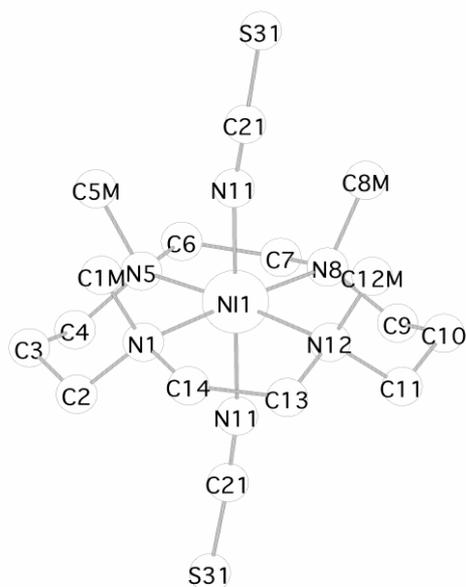


Table 1. Crystal data and structure refinement for tmtwin.

Contact	Simon Parsons, s.parsons@ed.ac.uk
<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> NiS <sub>2</sub> [Ni(NCS) <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> )]
Formula weight	431.31
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnn2
Unit cell dimensions	a = 8.4687(14) Å alpha = 90 deg. b = 9.8294(16) Å beta = 90 deg. c = 12.456(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1036.8(3) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	3340 (2.5 < theta < 28 deg.)
Z	2
Density (calculated)	1.381 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.149 mm <sup>-1</sup>
F(000)	460
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	Blue plate
Crystal size	0.34 x 0.33 x 0.12 mm
Instrument	Bruker SMART APEX
Theta range for data collection	2.64 to 28.87 deg.
Index ranges	-11 < h <= 11, -13 <= k <= 13, -17 <= l <= 16
Reflections collected	8420
Independent reflections	2504 [R(int) = 0.0540]
Scan type	phi and omega scans
Absorption correction	Sadabs
(Tmin= 0.674, Tmax=1)	
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	direct (DIRDIF)
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	geometric
Hydrogen atom treatment	riding
Data / restraints / parameters	2504/52/91
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103
Conventional R [F > 4sigma(F)]	R1 = 0.0887 [2227 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR2 = 0.2269
Absolute structure parameter	0.47(4)
Final maximum delta/sigma	0.066
Weighting scheme	
calc w=1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.1111P) <sup>2</sup> +3.0494P] where P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	
Largest diff. peak and hole	1.210 and -0.892 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>), equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) and site occupancies for tmtwin. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occ
Ni(1)	0	0	82(1)	27(1)	1
N(1)	1513(4)	1321(3)	-746(2)	42(1)	0.50
C(2)	1530(10)	2715(4)	-375(3)	59(1)	0.50
C(3)	2017(7)	2717(7)	817(2)	59(1)	0.50
C(4)	882(7)	2151(4)	1689(4)	59(1)	0.50
N(5)	777(4)	703(3)	1557(2)	42(1)	0.50
C(6)	-108(6)	34(6)	2427(3)	59(1)	0.50
C(7)	-1599(6)	-769(6)	2042(3)	59(1)	0.50
N(8)	-1595(4)	-1248(4)	911(2)	42(1)	0.50
C(9)	-3233(5)	-1238(8)	552(3)	59(1)	0.50
C(10)	-3197(8)	-1716(6)	-633(2)	59(1)	0.50
C(11)	-2620(5)	-715(6)	-1506(4)	59(1)	0.50
N(12)	-920(4)	-580(4)	-1401(3)	42(1)	0.50
C(13)	-429(6)	465(5)	-2186(4)	59(1)	0.50
C(14)	1067(7)	1309(6)	-1893(3)	59(1)	0.50
C(1M)	3225(9)	824(12)	-869(11)	85(2)	0.50
C(5M)	2340(10)	109(11)	1983(10)	85(2)	0.50
C(8M)	-1080(14)	-2757(8)	1062(11)	85(2)	0.50
C(12M)	-299(14)	-1934(9)	-1848(10)	85(2)	0.50
N(11)	1656(3)	-1503(2)	70(4)	38(1)	1
C(21)	2428(3)	-2472(3)	24(3)	34(1)	1
S(31)	3477(1)	-3860(1)	78(2)	59(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for tmtwin.

Ni(1)-N(11)#1	2.037(2)	N(1)-C(2)	1.446(5)	N(8)-C(9)	1.458(5)
Ni(1)-N(11)	2.037(2)	N(1)-C(14)	1.478(5)	N(8)-C(8M)	1.557(8)
Ni(1)-N(5)	2.070(3)	N(1)-C(1M)	1.537(8)	C(9)-C(10)	1.549(5)
Ni(1)-N(5)#1	2.070(3)	C(2)-C(3)	1.542(5)	C(10)-C(11)	1.546(6)
Ni(1)-N(12)	2.085(4)	C(3)-C(4)	1.553(6)	C(11)-N(12)	1.451(5)
Ni(1)-N(12)#1	2.085(4)	C(4)-N(5)	1.436(4)	N(12)-C(13)	1.478(5)
Ni(1)-N(1)#1	2.096(3)	N(5)-C(6)	1.473(5)	N(12)-C(12M)	1.535(9)
Ni(1)-N(1)	2.096(3)	N(5)-C(5M)	1.541(9)	C(13)-C(14)	1.557(7)
Ni(1)-N(8)#1	2.097(3)	C(6)-C(7)	1.564(7)	N(11)-C(21)	1.156(3)
Ni(1)-N(8)	2.097(3)	C(7)-N(8)	1.485(5)	C(21)-S(31)	1.630(3)
N(11)#1-Ni(1)-N(11)	179.1(3)	N(11)-Ni(1)-N(8)	91.31(13)		
N(11)#1-Ni(1)-N(5)	89.06(16)	N(5)-Ni(1)-N(8)	87.87(13)		
N(11)-Ni(1)-N(5)	91.72(16)	N(5)#1-Ni(1)-N(8)	33.15(12)		
N(11)#1-Ni(1)-N(5)#1	91.72(16)	N(12)-Ni(1)-N(8)	92.04(12)		
N(11)-Ni(1)-N(5)#1	89.06(16)	N(12)#1-Ni(1)-N(8)	146.88(13)		
N(5)-Ni(1)-N(5)#1	54.90(17)	N(1)#1-Ni(1)-N(8)	59.07(11)		
N(11)#1-Ni(1)-N(12)	86.23(16)	N(1)-Ni(1)-N(8)	177.27(15)		
N(11)-Ni(1)-N(12)	92.99(16)	N(8)#1-Ni(1)-N(8)	120.97(18)		
N(5)-Ni(1)-N(12)	175.29(14)	C(2)-N(1)-C(14)	108.6(4)		
N(5)#1-Ni(1)-N(12)	125.19(12)	C(2)-N(1)-C(1M)	108.9(6)		
N(11)#1-Ni(1)-N(12)#1	92.99(16)	C(14)-N(1)-C(1M)	98.2(6)		
N(11)-Ni(1)-N(12)#1	86.23(16)	C(2)-N(1)-Ni(1)	115.9(3)		
N(5)-Ni(1)-N(12)#1	125.19(12)	C(14)-N(1)-Ni(1)	108.3(3)		
N(5)#1-Ni(1)-N(12)#1	175.29(14)	C(1M)-N(1)-Ni(1)	115.4(5)		
N(12)-Ni(1)-N(12)#1	55.20(17)	N(1)-C(2)-C(3)	108.1(4)		
N(11)#1-Ni(1)-N(1)#1	91.42(13)	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(5)		
N(11)-Ni(1)-N(1)#1	88.15(13)	N(5)-C(4)-C(3)	108.3(4)		
N(5)-Ni(1)-N(1)#1	146.93(13)	C(4)-N(5)-C(6)	112.9(4)		
N(5)#1-Ni(1)-N(1)#1	92.04(12)	C(4)-N(5)-C(5M)	106.4(5)		
N(12)-Ni(1)-N(1)#1	33.46(12)	C(6)-N(5)-C(5M)	90.8(5)		
N(12)#1-Ni(1)-N(1)#1	87.82(13)	C(4)-N(5)-Ni(1)	116.9(3)		
N(11)#1-Ni(1)-N(1)	88.15(13)	C(6)-N(5)-Ni(1)	110.0(3)		
N(11)-Ni(1)-N(1)	91.42(13)	C(5M)-N(5)-Ni(1)	116.9(5)		
N(5)-Ni(1)-N(1)	92.04(12)	N(5)-C(6)-C(7)	114.2(3)		
N(5)#1-Ni(1)-N(1)	146.93(13)	N(8)-C(7)-C(6)	116.7(4)		
N(12)-Ni(1)-N(1)	87.82(13)	C(9)-N(8)-C(7)	106.7(3)		
N(12)#1-Ni(1)-N(1)	33.46(12)	C(9)-N(8)-C(8M)	108.1(6)		
N(1)#1-Ni(1)-N(1)	121.03(17)	C(7)-N(8)-C(8M)	100.9(6)		
N(11)#1-Ni(1)-N(8)#1	91.31(13)	C(9)-N(8)-Ni(1)	117.2(3)		
N(11)-Ni(1)-N(8)#1	89.12(13)	C(7)-N(8)-Ni(1)	106.4(3)		
N(5)-Ni(1)-N(8)#1	33.15(12)	C(8M)-N(8)-Ni(1)	115.8(5)		
N(5)#1-Ni(1)-N(8)#1	87.87(13)	N(8)-C(9)-C(10)	105.8(4)		
N(12)-Ni(1)-N(8)#1	146.88(13)	C(11)-C(10)-C(9)	118.9(5)		
N(12)#1-Ni(1)-N(8)#1	92.04(12)	N(12)-C(11)-C(10)	108.0(4)		
N(1)#1-Ni(1)-N(8)#1	177.27(15)	C(11)-N(12)-C(13)	106.5(4)		
N(1)-Ni(1)-N(8)#1	59.07(11)	C(11)-N(12)-C(12M)	103.2(5)		
N(11)#1-Ni(1)-N(8)	89.12(13)	C(13)-N(12)-C(12M)	105.4(5)		

C(11)-N(12)-Ni(1)	118.4(3)	N(1)-C(14)-C(13)	116.0(4)
C(13)-N(12)-Ni(1)	106.9(3)	C(21)-N(11)-Ni(1)	170.7(2)
C(12M)-N(12)-Ni(1)	115.5(5)	N(11)-C(21)-S(31)	174.6(4)
N(12)-C(13)-C(14)	116.4(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for tmtwin. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	27(1)	30(1)	24(1)	0	0	2(1)
N(11)	38(1)	38(1)	38(1)	-17(2)	-4(2)	12(1)
C(21)	38(1)	48(1)	15(1)	-15(2)	5(2)	4(1)
S(31)	77(1)	59(1)	42(1)	-1(1)	-13(1)	42(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for tmtwin.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	491	3117	-457	71
H(2B)	2276	3245	-794	71
H(3A)	2258	3651	1010	71
H(3B)	2996	2210	872	71
H(4A)	1282	2367	2399	71
H(4B)	-154	2559	1612	71
H(6A)	-437	720	2940	71
H(6B)	593	-590	2797	71
H(7A)	-1729	-1555	2505	71
H(7B)	-2516	-192	2144	71
H(9A)	-3674	-330	604	71
H(9B)	-3866	-1851	984	71
H(10A)	-2533	-2519	-669	71
H(10B)	-4258	-1998	-824	71
H(11A)	-2886	-1058	-2213	71
H(11B)	-3123	164	-1412	71
H(13A)	-1302	1091	-2287	71
H(13B)	-241	20	-2869	71
H(14A)	1951	956	-2303	71
H(14B)	897	2241	-2122	71
H(1M1)	3225	-106	-1105	128
H(1M2)	3756	889	-190	128
H(1M3)	3762	1378	-1388	128
H(5M1)	2324	-864	1912	128
H(5M2)	2463	347	2726	128
H(5M3)	3206	473	1577	128
H(8M1)	2	-2788	1291	128
H(8M2)	-1188	-3233	393	128
H(8M3)	-1735	-3179	1595	128
H(12A)	832	-1949	-1801	128
H(12B)	-614	-2026	-2585	128
H(12C)	-727	-2673	-1437	128

## VIII. [Ni(pydipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]:

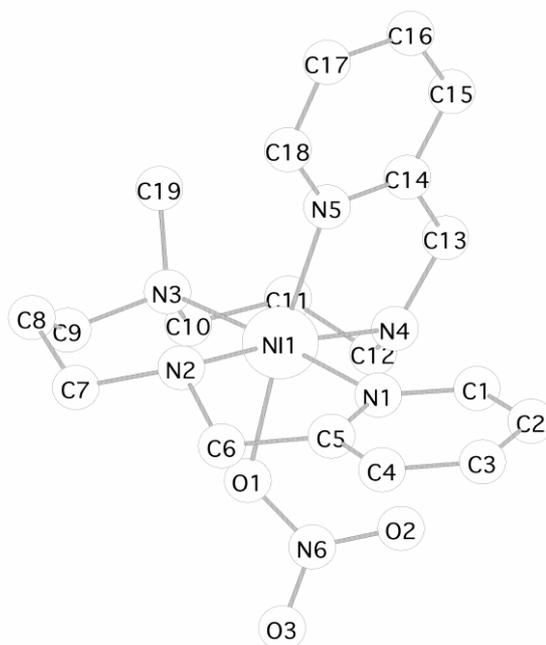


Table 1. Crystal data and structure refinement for nin.

Compound	nin
Molecular formula	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>6</sub>
Molecular weight	508.19
Crystal habit	lilac cube
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	'Monoclinic'
Space group	'P21/c
a(Å)	8.3821(2)
b(Å)	16.4169(4)
c(Å)	16.2575(3)
a(°)	90.00
b(°)	90.6550(10)
g(°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	2237.02(9)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.509
F000	1064
m(cm <sup>-1</sup> )	0.919
Absorbion corrections	? ; 0.8376 min, 0.8376 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode'phi	
Maximum q	30.02
HKL ranges	-11 11 ; -20 23 ; -22 22
Reflections measured	10806
Independant reflections	6485
Rint	0.0263
Reflections used	4861
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	299
Reflections / parameter	16
wR2	0.1041
R1	0.0365
Flack's parameter	not applicable
Weighs a, b1	0.0469 ; 0.9307
GoF	1.042
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	.837(.067) / -.480(.067)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for nin

atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

Ni(1)	9732(1)	2487(1)	6223(1)	17(1)
O(1)	11164(2)	1714(1)	5499(1)	23(1)
O(2)	9896(2)	1912(1)	4329(1)	30(1)
O(3)	11412(2)	864(1)	4493(1)	48(1)
O(4)	5989(2)	1179(1)	7830(1)	47(1)
O(5)	7882(2)	1446(1)	8696(1)	39(1)
O(6)	5531(2)	1129(1)	9135(1)	45(1)
N(1)	7629(2)	1909(1)	5755(1)	22(1)
N(2)	9536(2)	1485(1)	7030(1)	22(1)
N(3)	11930(2)	2982(1)	6786(1)	22(1)
N(4)	9632(2)	3386(1)	5319(1)	22(1)
N(5)	8242(2)	3319(1)	6833(1)	20(1)
N(6)	10805(2)	1492(1)	4757(1)	24(1)
N(7)	6455(2)	1247(1)	8553(1)	29(1)
C(1)	6500(2)	2219(1)	5249(1)	27(1)
C(2)	5146(2)	1794(1)	5025(1)	32(1)
C(3)	4919(2)	1019(1)	5338(1)	36(1)
C(4)	6075(2)	694(1)	5849(1)	32(1)
C(5)	7419(2)	1150(1)	6045(1)	24(1)
C(6)	8740(2)	820(1)	6572(1)	27(1)
C(7)	10995(2)	1161(1)	7439(1)	28(1)
C(8)	11990(2)	1820(1)	7833(1)	30(1)
C(9)	12882(2)	2340(1)	7212(1)	29(1)
C(10)	13027(2)	3315(1)	6151(1)	30(1)
C(11)	12351(3)	3975(1)	5590(1)	32(1)
C(12)	11164(2)	3656(1)	4961(1)	27(1)
C(13)	8621(3)	4081(1)	5559(1)	30(1)
C(14)	7838(2)	3975(1)	6380(1)	20(1)
C(15)	6791(2)	4567(1)	6662(1)	25(1)
C(16)	6199(2)	4500(1)	7447(1)	30(1)
C(17)	6637(2)	3840(1)	7920(1)	32(1)
C(18)	7635(2)	3256(1)	7593(1)	25(1)
C(19)	11612(2)	3636(1)	7393(1)	29(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U<sub>ij</sub> tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for nin

Ni(1)-N(4)	2.083(1)	Ni(1)-N(5)	2.107(1)
Ni(1)-N(2)	2.112(1)	Ni(1)-O(1)	2.114(1)
Ni(1)-N(1)	2.134(2)	Ni(1)-N(3)	2.204(2)
O(1)-N(6)	1.293(2)	O(2)-N(6)	1.235(2)
O(3)-N(6)	1.230(2)	O(4)-N(7)	1.240(2)
O(5)-N(7)	1.259(2)	O(6)-N(7)	1.245(2)
N(1)-C(5)	1.344(2)	N(1)-C(1)	1.347(2)
N(2)-C(6)	1.477(2)	N(2)-C(7)	1.483(2)
N(3)-C(19)	1.483(2)	N(3)-C(9)	1.489(3)
N(3)-C(10)	1.494(2)	N(4)-C(13)	1.476(2)
N(4)-C(12)	1.484(2)	N(5)-C(14)	1.346(2)
N(5)-C(18)	1.346(2)	C(1)-C(2)	1.377(3)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(3)-C(4)	1.377(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)	C(5)-C(6)	1.494(3)
C(7)-C(8)	1.505(3)	C(8)-C(9)	1.525(3)
C(10)-C(11)	1.521(3)	C(11)-C(12)	1.512(3)
C(13)-C(14)	1.505(2)	C(14)-C(15)	1.391(2)
C(15)-C(16)	1.379(3)	C(16)-C(17)	1.376(3)
C(17)-C(18)	1.382(3)		
N(4)-Ni(1)-N(5)	81.57(5)	N(4)-Ni(1)-N(2)	170.86(6)
N(5)-Ni(1)-N(2)	99.28(6)	N(4)-Ni(1)-O(1)	92.96(5)
N(5)-Ni(1)-O(1)	174.22(5)	N(2)-Ni(1)-O(1)	85.82(5)
N(4)-Ni(1)-N(1)	92.16(6)	N(5)-Ni(1)-N(1)	87.99(6)
N(2)-Ni(1)-N(1)	78.80(6)	O(1)-Ni(1)-N(1)	90.38(5)
N(4)-Ni(1)-N(3)	93.33(6)	N(5)-Ni(1)-N(3)	93.56(6)
N(2)-Ni(1)-N(3)	95.70(6)	O(1)-Ni(1)-N(3)	88.59(5)
N(1)-Ni(1)-N(3)	174.46(6)	N(6)-O(1)-Ni(1)	124.1(1)
C(5)-N(1)-C(1)	118.1(2)	C(5)-N(1)-Ni(1)	113.5(1)
C(1)-N(1)-Ni(1)	128.4(1)	C(6)-N(2)-C(7)	109.0(1)
C(6)-N(2)-Ni(1)	107.4(1)	C(7)-N(2)-Ni(1)	119.2(1)
C(19)-N(3)-C(9)	107.6(2)	C(19)-N(3)-C(10)	108.2(2)
C(9)-N(3)-C(10)	104.4(1)	C(19)-N(3)-Ni(1)	112.8(1)
C(9)-N(3)-Ni(1)	111.9(1)	C(10)-N(3)-Ni(1)	111.5(1)
C(13)-N(4)-C(12)	112.0(2)	C(13)-N(4)-Ni(1)	112.3(1)
C(12)-N(4)-Ni(1)	117.4(1)	C(14)-N(5)-C(18)	117.9(2)
C(14)-N(5)-Ni(1)	114.1(1)	C(18)-N(5)-Ni(1)	128.0(1)

O(3)-N(6)-O(2)	121.8(2)	O(3)-N(6)-O(1)	117.9(2)
O(2)-N(6)-O(1)	120.2(1)	O(4)-N(7)-O(6)	121.0(2)
O(4)-N(7)-O(5)	119.1(2)	O(6)-N(7)-O(5)	119.9(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(2)
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2)
N(1)-C(5)-C(4)	122.0(2)	N(1)-C(5)-C(6)	116.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.0(2)	N(2)-C(6)-C(5)	110.4(2)
N(2)-C(7)-C(8)	112.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	113.2(2)
N(3)-C(9)-C(8)	116.1(2)	N(3)-C(10)-C(11)	116.5(2)
C(12)-C(11)-C(10)	113.4(2)	N(4)-C(12)-C(11)	113.8(1)
N(4)-C(13)-C(14)	113.8(1)	N(5)-C(14)-C(15)	122.3(2)
N(5)-C(14)-C(13)	117.9(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.0(2)	C(17)-C(16)-C(15)	118.9(2)
C(16)-C(17)-C(18)	119.3(2)	N(5)-C(18)-C(17)	122.4(2)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nin

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	20(1)	15(1)	16(1)	0(1)	0(1)	2(1)
O(1)	24(1)	25(1)	19(1)	-5(1)	-1(1)	4(1)
O(2)	37(1)	32(1)	22(1)	-2(1)	-5(1)	6(1)
O(3)	57(1)	41(1)	45(1)	-24(1)	-14(1)	23(1)
O(4)	39(1)	75(1)	27(1)	-7(1)	-7(1)	-7(1)
O(5)	31(1)	58(1)	27(1)	1(1)	-2(1)	-17(1)
O(6)	40(1)	62(1)	33(1)	-8(1)	9(1)	-24(1)
N(1)	22(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
N(2)	27(1)	18(1)	21(1)	3(1)	-2(1)	3(1)
N(3)	23(1)	24(1)	20(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
N(4)	31(1)	17(1)	19(1)	3(1)	5(1)	3(1)
N(5)	22(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
N(6)	25(1)	24(1)	24(1)	-6(1)	1(1)	0(1)
N(7)	31(1)	31(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
C(1)	25(1)	30(1)	25(1)	-3(1)	-1(1)	5(1)
C(2)	23(1)	46(1)	28(1)	-13(1)	-3(1)	8(1)
C(3)	24(1)	43(1)	42(1)	-21(1)	3(1)	-4(1)
C(4)	32(1)	27(1)	37(1)	-10(1)	6(1)	-6(1)
C(5)	26(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
C(6)	33(1)	18(1)	30(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(7)	31(1)	36(1)	22(1)	3(1)	-6(1)	8(1)
C(9)	22(1)	39(1)	26(1)	-2(1)	-3(1)	5(1)
C(10)	25(1)	37(1)	28(1)	-5(1)	3(1)	-8(1)
C(11)	40(1)	29(1)	27(1)	0(1)	6(1)	-11(1)
C(12)	37(1)	22(1)	21(1)	3(1)	7(1)	-2(1)
C(13)	43(1)	21(1)	25(1)	5(1)	6(1)	10(1)
C(14)	22(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(15)	23(1)	18(1)	33(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
C(16)	27(1)	26(1)	38(1)	-8(1)	7(1)	3(1)
C(17)	33(1)	35(1)	27(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
C(18)	28(1)	25(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(19)	30(1)	32(1)	24(1)	-10(1)	-1(1)	-2(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^* b^* U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{Å} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nin

atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	6642	2753	5037	32
H(2)	4379	2029	4661	39
H(3)	3985	717	5202	44
H(4)	5953	161	6067	38
H(6A)	8305	418	6964	33
H(6B)	9527	538	6222	33
H(7A)	11645	871	7027	34
H(7B)	10682	763	7865	34
H(8A)	12773	1566	8215	36
H(8B)	11289	2177	8161	36
H(9A)	13789	2605	7500	35
H(9B)	13331	1974	6789	35
H(10A)	13387	2857	5802	36
H(10B)	13981	3538	6436	36
H(11A)	11824	4393	5931	38
H(11B)	13241	4241	5299	38
H(12A)	10942	4090	4552	32

H(12B)	11648	3192	4666	32
H(13A)	7781	4160	5133	35
H(13B)	9284	4580	5575	35
H(15)	6488	5011	6319	30
H(16)	5500	4903	7658	36
H(17)	6257	3786	8466	38
H(18)	7902	2793	7917	30
H(19A)	12625	3852	7605	43
H(19B)	10994	3412	7849	43
H(19C)	11005	4074	7126	43

## **IX. [Ni(pydipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:**

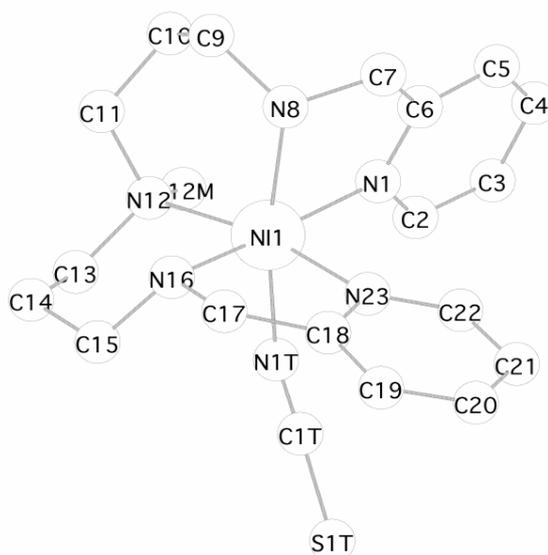


Table 1. Crystal data and structure refinement for nitrim.

Contact	Simon Parsons, S.Parsons@ed.ac.uk
<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Ni P S
	[Ni(NCS)LH <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]
Formula weight	589.23
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 16.1360(14) Å alpha = 90 deg. b = 10.6112(9) Å beta = 118.7690(10) deg. c = 16.6384(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	2497.2(4) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	5907 (2.5 < theta < 29 deg.)
Z	4
Density (calculated)	1.567 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.991 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	Purple block
Crystal size	0.44 x 0.32 x 0.12 mm
Instrument	CCD area detector
Theta range for data collection	2.37 to 29.06 deg.
Index ranges	-16 <= h <= 21, -13 <= k <= 14, -22 <= l <= 17
Reflections collected	15575
Independent reflections	6098 [R(int) = 0.0156]
Scan type	phi and omega scans
Absorption correction	Sadabs
(T <sub>min</sub> = 0.676, T <sub>max</sub> = 0.928)	
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	Patterson (DIRDIF)
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>

Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	difmap/geometric
Hydrogen atom treatment	riding
Data / restraints / parameters	6098/0/316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073
Conventional R [F>4sigma(F)]	R1 = 0.0256 [5322 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR2 = 0.0728
Final maximum delta/sigma	0.001
Weighting scheme	
calc w=1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0437P) <sup>2</sup> +0.0000P] where P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.285 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for nitrim. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2313(1)	2223(1)	1864(1)	20(1)
N(1T)	1635(1)	1806(1)	470(1)	29(1)
C(1T)	1234(1)	2160(1)	-272(1)	25(1)
S(1T)	631(1)	2689(1)	-1325(1)	33(1)
N(1)	3644(1)	1969(1)	1969(1)	21(1)
C(2)	3839(1)	1434(1)	1340(1)	25(1)
C(3)	4736(1)	1399(1)	1439(1)	29(1)
C(4)	5473(1)	1924(2)	2215(1)	36(1)
C(5)	5280(1)	2474(2)	2858(1)	33(1)
C(6)	4365(1)	2491(1)	2714(1)	23(1)
C(7)	4104(1)	3199(1)	3347(1)	29(1)
N(8)	3184(1)	2823(1)	3258(1)	23(1)
C(9)	3274(1)	1993(1)	4015(1)	32(1)
C(10)	3305(1)	599(1)	3818(1)	35(1)
C(11)	2350(1)	65(1)	3125(1)	32(1)
N(12)	2087(1)	304(1)	2150(1)	26(1)
C(12M)	2646(1)	-569(1)	1901(1)	36(1)
C(13)	1077(1)	-78(1)	1551(1)	33(1)
C(14)	323(1)	708(1)	1623(1)	33(1)
C(15)	232(1)	2068(1)	1321(1)	30(1)
N(16)	1091(1)	2811(1)	1915(1)	23(1)
C(17)	939(1)	4191(1)	1748(1)	26(1)
C(18)	1497(1)	4752(1)	1325(1)	23(1)
C(19)	1255(1)	5918(1)	888(1)	29(1)
C(20)	1805(1)	6422(1)	541(1)	31(1)
C(21)	2575(1)	5753(1)	623(1)	30(1)
C(22)	2772(1)	4597(1)	1059(1)	28(1)
N(23)	2248(1)	4103(1)	1414(1)	23(1)
P(1)	7056(1)	3831(1)	5814(1)	23(1)
F(1)	6466(1)	2566(1)	5669(1)	42(1)
F(2)	7634(1)	5114(1)	5952(1)	39(1)
F(3)	8011(1)	3048(1)	6235(1)	49(1)
F(4)	6094(1)	4623(1)	5391(1)	45(1)
F(5)	6952(1)	3685(1)	4815(1)	46(1)
F(6)	7153(1)	4010(1)	6807(1)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nitrim.

Ni(1)-N(1T)	2.0813(12)	C(5)-C(6)	1.377(2)	C(17)-C(18)	1.5071(18)
Ni(1)-N(1)	2.0866(11)	C(6)-C(7)	1.5087(19)	C(18)-N(23)	1.3389(17)
Ni(1)-N(16)	2.1086(11)	C(7)-N(8)	1.4749(18)	C(18)-C(19)	1.3917(19)
Ni(1)-N(23)	2.1152(11)	N(8)-C(9)	1.4850(18)	C(19)-C(20)	1.379(2)
Ni(1)-N(8)	2.1503(11)	C(9)-C(10)	1.522(2)	C(20)-C(21)	1.379(2)
Ni(1)-N(12)	2.1619(11)	C(10)-C(11)	1.522(2)	C(21)-C(22)	1.3814(19)
N(1T)-C(1T)	1.1458(19)	C(11)-N(12)	1.4876(18)	C(22)-N(23)	1.3495(17)
C(1T)-S(1T)	1.6416(15)	N(12)-C(12M)	1.4851(18)	P(1)-F(3)	1.5859(10)
N(1)-C(6)	1.3448(17)	N(12)-C(13)	1.4990(18)	P(1)-F(6)	1.5943(9)
N(1)-C(2)	1.3543(16)	C(13)-C(14)	1.527(2)	P(1)-F(5)	1.5959(9)
C(2)-C(3)	1.376(2)	C(14)-C(15)	1.512(2)	P(1)-F(1)	1.5959(9)
C(3)-C(4)	1.384(2)	C(15)-N(16)	1.4832(17)	P(1)-F(4)	1.6005(9)
C(4)-C(5)	1.379(2)	N(16)-C(17)	1.4889(17)	P(1)-F(2)	1.6027(9)
N(1T)-Ni(1)-N(1)	91.96(4)	N(1T)-Ni(1)-N(8)	170.26(5)	N(16)-Ni(1)-N(12)	90.53(4)
N(1T)-Ni(1)-N(16)	96.15(5)	N(1)-Ni(1)-N(8)	80.57(4)	N(23)-Ni(1)-N(12)	168.85(5)
N(1)-Ni(1)-N(16)	168.41(4)	N(16)-Ni(1)-N(8)	90.40(4)	N(8)-Ni(1)-N(12)	97.67(4)
N(1T)-Ni(1)-N(23)	84.04(5)	N(23)-Ni(1)-N(8)	89.88(4)	C(1T)-N(1T)-Ni(1)	148.41(11)
N(1)-Ni(1)-N(23)	91.47(4)	N(1T)-Ni(1)-N(12)	89.49(5)	N(1T)-C(1T)-S(1T)	177.94(13)
N(16)-Ni(1)-N(23)	81.18(4)	N(1)-Ni(1)-N(12)	97.83(4)	C(6)-N(1)-C(2)	117.73(12)

C(6)-N(1)-Ni(1)	115.04(9)	C(11)-N(12)-C(13)	109.11(11)	C(18)-N(23)-C(22)	118.38(11)
C(2)-N(1)-Ni(1)	126.99(9)	C(12M)-N(12)-Ni(1)	109.62(9)	C(18)-N(23)-Ni(1)	114.42(9)
N(1)-C(2)-C(3)	122.77(13)	C(11)-N(12)-Ni(1)	114.26(8)	C(22)-N(23)-Ni(1)	125.93(9)
C(2)-C(3)-C(4)	118.85(13)	C(13)-N(12)-Ni(1)	110.68(8)	F(3)-P(1)-F(6)	90.90(6)
C(5)-C(4)-C(3)	118.73(14)	N(12)-C(13)-C(14)	116.88(12)	F(3)-P(1)-F(5)	90.11(6)
C(6)-C(5)-C(4)	119.61(14)	C(15)-C(14)-C(13)	116.68(12)	F(6)-P(1)-F(5)	178.65(6)
N(1)-C(6)-C(5)	122.29(13)	N(16)-C(15)-C(14)	112.09(12)	F(3)-P(1)-F(1)	90.52(5)
N(1)-C(6)-C(7)	116.06(12)	C(15)-N(16)-C(17)	112.41(11)	F(6)-P(1)-F(1)	90.59(5)
C(5)-C(6)-C(7)	121.45(12)	C(15)-N(16)-Ni(1)	114.11(8)	F(5)-P(1)-F(1)	90.29(5)
N(8)-C(7)-C(6)	113.72(11)	C(17)-N(16)-Ni(1)	110.92(8)	F(3)-P(1)-F(4)	179.88(8)
C(7)-N(8)-C(9)	113.11(11)	N(16)-C(17)-C(18)	113.21(11)	F(6)-P(1)-F(4)	89.05(5)
C(7)-N(8)-Ni(1)	106.91(8)	N(23)-C(18)-C(19)	121.84(12)	F(5)-P(1)-F(4)	89.94(6)
C(9)-N(8)-Ni(1)	119.06(9)	N(23)-C(18)-C(17)	117.16(11)	F(1)-P(1)-F(4)	89.59(5)
N(8)-C(9)-C(10)	113.17(12)	C(19)-C(18)-C(17)	120.96(12)	F(3)-P(1)-F(2)	90.44(5)
C(9)-C(10)-C(11)	113.51(12)	C(20)-C(19)-C(18)	119.17(13)	F(6)-P(1)-F(2)	89.41(5)
N(12)-C(11)-C(10)	114.57(12)	C(19)-C(20)-C(21)	119.34(13)	F(5)-P(1)-F(2)	89.69(5)
C(12M)-N(12)-C(11)	107.78(11)	C(20)-C(21)-C(22)	118.50(13)	F(1)-P(1)-F(2)	179.04(5)
C(12M)-N(12)-C(13)	104.94(11)	N(23)-C(22)-C(21)	122.76(13)	F(4)-P(1)-F(2)	89.45(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nitrim. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	22(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
N(1T)	31(1)	33(1)	28(1)	-4(1)	17(1)	-2(1)
C(1T)	24(1)	25(1)	31(1)	-7(1)	19(1)	-4(1)
S(1T)	35(1)	41(1)	29(1)	6(1)	19(1)	5(1)
N(1)	24(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	13(1)	2(1)
C(2)	29(1)	23(1)	25(1)	-2(1)	16(1)	1(1)
C(3)	34(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	22(1)	4(1)
C(4)	26(1)	44(1)	42(1)	-4(1)	20(1)	2(1)
C(5)	27(1)	39(1)	33(1)	-8(1)	13(1)	-2(1)
C(6)	26(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
C(7)	29(1)	31(1)	28(1)	-10(1)	16(1)	-6(1)
N(8)	27(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	16(1)	1(1)
C(9)	37(1)	40(1)	21(1)	1(1)	16(1)	-1(1)
C(10)	39(1)	35(1)	31(1)	12(1)	17(1)	6(1)
C(11)	40(1)	25(1)	37(1)	7(1)	24(1)	1(1)
N(12)	31(1)	21(1)	32(1)	-2(1)	20(1)	-2(1)
C(12M)	45(1)	21(1)	54(1)	-5(1)	33(1)	-1(1)
C(13)	37(1)	26(1)	39(1)	-6(1)	22(1)	-8(1)
C(14)	30(1)	33(1)	39(1)	-4(1)	20(1)	-9(1)
C(15)	22(1)	36(1)	32(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
N(16)	24(1)	25(1)	23(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(17)	27(1)	26(1)	30(1)	1(1)	18(1)	4(1)
C(18)	24(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
C(19)	29(1)	27(1)	31(1)	3(1)	14(1)	5(1)
C(20)	38(1)	24(1)	28(1)	5(1)	14(1)	1(1)
C(21)	38(1)	28(1)	30(1)	3(1)	21(1)	-4(1)
C(22)	31(1)	26(1)	33(1)	2(1)	21(1)	2(1)
N(23)	26(1)	22(1)	24(1)	1(1)	15(1)	1(1)
P(1)	27(1)	20(1)	24(1)	0(1)	16(1)	0(1)
F(1)	44(1)	28(1)	53(1)	0(1)	24(1)	-10(1)
F(2)	51(1)	29(1)	48(1)	-8(1)	33(1)	-14(1)
F(3)	35(1)	46(1)	69(1)	17(1)	27(1)	14(1)
F(4)	37(1)	40(1)	53(1)	6(1)	19(1)	14(1)
F(5)	74(1)	42(1)	34(1)	-9(1)	36(1)	-7(1)
F(6)	52(1)	66(1)	29(1)	-5(1)	26(1)	-14(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nitrim.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3335	1067	808	29
H(3)	4847	1021	982	35
H(4)	6100	1906	2303	43
H(5)	5775	2839	3396	40
H(7A)	4602	3059	3988	34
H(7B)	4088	4112	3217	34
H(8)	2910	3563	3318	28
H(9A)	2732	2147	4126	38
H(9B)	3859	2218	4582	38

H(10A)	3542	122	4398	41
H(10B)	3759	473	3584	41
H(11A)	2355	-857	3220	38
H(11B)	1857	432	3246	38
H(12A)	2491	-424	1262	54
H(12B)	2495	-1441	1973	54
H(12C)	3322	-417	2302	54
H(13A)	1007	-964	1696	39
H(13B)	947	-55	906	39
H(14A)	-296	292	1252	39
H(14B)	457	694	2269	39
H(15A)	117	2101	681	36
H(15B)	-320	2451	1336	36
H(16)	1212	2678	2514	28
H(17A)	1120	4620	2338	32
H(17B)	258	4350	1338	32
H(19)	717	6361	830	35
H(20)	1656	7222	249	37
H(21)	2961	6079	384	36
H(22)	3298	4132	1111	34

## X. [Ni(pyddipacH)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>] :

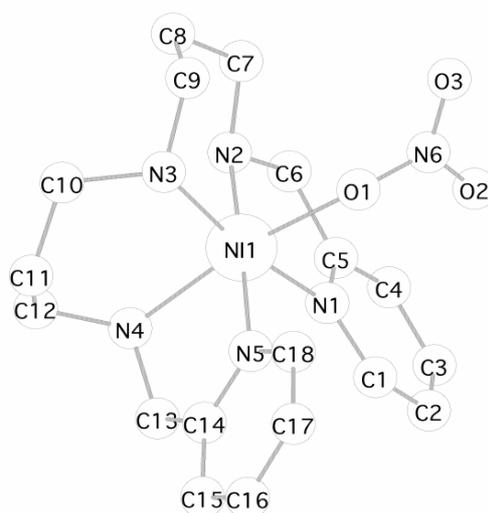


Table 1. Crystal data and structure refinement for nino3.

Compound	nino3
Molecular formula	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>6</sub>
Molecular weight	496.15
Crystal habit	lilac cube
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.22x0.22
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	7.690(5)
b(Å)	14.030(5)
c(Å)	19.539(5)
α(°)	90.000(5)
β(°)	100.230(5)
γ(°)	90.000(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2074.6(16)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.579
F000	1028
(cm <sup>-1</sup> )	0.988
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8120 min, 0.8120 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum	30.03

HKL ranges	-10 10 ; -19 17 ; -27 27
Reflections measured	9484
Unique data	6020
Rint	0.0199
Reflections used	4619
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	289
Reflections / parameter	15
wR2	0.1201
R1	0.0409
Weights a, b	0.0576 ; 0.9748
GoF	1.055
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.847(0.076) / -0.642(0.076)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for nino3

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2787(1)	2460(1)	8922(1)	17(1)
O(1)	5612(2)	2563(1)	9317(1)	28(1)
O(2)	6169(2)	1846(1)	10322(1)	48(1)
O(3)	7952(2)	1691(1)	9595(1)	40(1)
O(4)	-99(4)	-584(1)	7412(1)	91(1)
O(5)	-947(2)	534(1)	8018(1)	38(1)
O(6)	-1873(2)	464(2)	6910(1)	60(1)
N(1)	2278(2)	2133(1)	9903(1)	18(1)
N(2)	2693(2)	973(1)	8830(1)	22(1)
N(3)	3567(2)	2592(1)	7944(1)	24(1)
N(4)	7(2)	2703(1)	8567(1)	22(1)
N(5)	2667(2)	3942(1)	9044(1)	19(1)
N(6)	6584(2)	2023(1)	9755(1)	25(1)
N(7)	-974(2)	137(1)	7439(1)	26(1)
C(1)	2134(2)	2751(1)	10415(1)	22(1)
C(2)	1764(3)	2476(1)	11049(1)	27(1)
C(3)	1526(3)	1514(1)	11169(1)	30(1)
C(4)	1740(2)	870(1)	10658(1)	26(1)
C(5)	2117(2)	1201(1)	10031(1)	20(1)
C(6)	2452(3)	514(1)	9483(1)	35(1)
C(7)	4139(3)	503(1)	8555(1)	34(1)
C(8)	4319(3)	855(2)	7837(1)	38(1)
C(9)	4918(3)	1888(1)	7818(1)	34(1)
C(10)	2190(3)	2691(2)	7311(1)	35(1)
C(11)	646(3)	3302(1)	7419(1)	31(1)
C(12)	-637(3)	2803(1)	7806(1)	28(1)
C(13)	-430(2)	3550(1)	8954(1)	25(1)
C(14)	1019(2)	4278(1)	9029(1)	22(1)
C(15)	691(3)	5242(1)	9097(1)	28(1)
C(16)	2079(3)	5881(1)	9170(1)	30(1)
C(17)	3758(3)	5538(1)	9170(1)	28(1)
C(18)	4004(2)	4568(1)	9106(1)	23(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U<sub>ij</sub> tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for nino3

Ni(1)-N(1)	2.075(1)	Ni(1)-N(2)	2.095(2)
Ni(1)-N(5)	2.097(2)	Ni(1)-N(3)	2.110(2)
Ni(1)-N(4)	2.155(2)	Ni(1)-O(1)	2.177(2)
O(1)-N(6)	1.279(2)	O(2)-N(6)	1.231(2)
O(3)-N(6)	1.240(2)	O(4)-N(7)	1.221(2)
O(5)-N(7)	1.258(2)	O(6)-N(7)	1.226(2)
N(1)-C(5)	1.341(2)	N(1)-C(1)	1.344(2)
N(2)-C(6)	1.471(2)	N(2)-C(7)	1.474(2)
N(3)-C(9)	1.485(3)	N(3)-C(10)	1.485(3)
N(4)-C(13)	1.479(2)	N(4)-C(12)	1.487(2)
N(5)-C(18)	1.341(2)	N(5)-C(14)	1.347(2)
C(1)-C(2)	1.375(2)	C(2)-C(3)	1.388(3)
C(3)-C(4)	1.377(3)	C(4)-C(5)	1.388(2)
C(5)-C(6)	1.496(3)	C(7)-C(8)	1.516(3)
C(8)-C(9)	1.524(3)	C(10)-C(11)	1.509(3)
C(11)-C(12)	1.516(3)	C(13)-C(14)	1.500(3)
C(14)-C(15)	1.387(3)	C(15)-C(16)	1.381(3)
C(16)-C(17)	1.378(3)	C(17)-C(18)	1.382(3)

N(1)-Ni(1)-N(2)	81.35(6)	N(1)-Ni(1)-N(5)	95.48(6)
N(2)-Ni(1)-N(5)	174.95(6)	N(1)-Ni(1)-N(3)	170.62(6)
N(2)-Ni(1)-N(3)	91.17(6)	N(5)-Ni(1)-N(3)	92.36(6)
N(1)-Ni(1)-N(4)	89.61(6)	N(2)-Ni(1)-N(4)	96.45(6)
N(5)-Ni(1)-N(4)	79.55(6)	N(3)-Ni(1)-N(4)	96.88(6)
N(1)-Ni(1)-O(1)	91.54(6)	N(2)-Ni(1)-O(1)	96.51(5)
N(5)-Ni(1)-O(1)	87.46(5)	N(3)-Ni(1)-O(1)	83.66(6)
N(4)-Ni(1)-O(1)	167.01(5)	N(6)-O(1)-Ni(1)	128.7(1)
C(5)-N(1)-C(1)	117.9(2)	C(5)-N(1)-Ni(1)	115.3(1)
C(1)-N(1)-Ni(1)	126.8(1)	C(6)-N(2)-C(7)	109.9(2)
C(6)-N(2)-Ni(1)	111.7(1)	C(7)-N(2)-Ni(1)	117.4(1)
C(9)-N(3)-C(10)	109.9(2)	C(9)-N(3)-Ni(1)	114.3(1)
C(10)-N(3)-Ni(1)	119.2(1)	C(13)-N(4)-C(12)	111.7(1)
C(13)-N(4)-Ni(1)	105.3(1)	C(12)-N(4)-Ni(1)	118.2(1)
C(18)-N(5)-C(14)	118.4(2)	C(18)-N(5)-Ni(1)	127.7(1)
C(14)-N(5)-Ni(1)	113.9(1)	O(2)-N(6)-O(3)	121.2(2)
O(2)-N(6)-O(1)	120.4(2)	O(3)-N(6)-O(1)	118.4(2)
O(4)-N(7)-O(6)	120.4(2)	O(4)-N(7)-O(5)	119.0(2)
O(6)-N(7)-O(5)	120.6(2)	N(1)-C(1)-C(2)	123.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(2)	N(1)-C(5)-C(4)	122.1(2)
N(1)-C(5)-C(6)	117.5(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(2)
N(2)-C(6)-C(5)	113.8(2)	N(2)-C(7)-C(8)	113.0(2)
C(7)-C(8)-C(9)	114.2(2)	N(3)-C(9)-C(8)	113.9(2)
N(3)-C(10)-C(11)	113.5(2)	C(10)-C(11)-C(12)	114.0(2)
N(4)-C(12)-C(11)	114.3(2)	N(4)-C(13)-C(14)	111.4(1)
N(5)-C(14)-C(15)	121.7(2)	N(5)-C(14)-C(13)	116.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.5(2)
C(17)-C(16)-C(15)	118.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.1(2)
N(5)-C(18)-C(17)	122.5(2)		

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nino3

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	18(1)	16(1)	17(1)	0(1)	6(1)	0(1)
O(1)	19(1)	26(1)	37(1)	12(1)	2(1)	1(1)
O(2)	42(1)	67(1)	37(1)	20(1)	15(1)	10(1)
O(3)	29(1)	42(1)	53(1)	15(1)	17(1)	13(1)
O(4)	168(2)	58(1)	67(1)	31(1)	76(2)	73(1)
O(5)	50(1)	32(1)	30(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
O(6)	54(1)	84(1)	34(1)	-5(1)	-8(1)	24(1)
N(1)	18(1)	18(1)	19(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(2)	26(1)	17(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
N(3)	29(1)	26(1)	21(1)	-4(1)	11(1)	-9(1)
N(4)	20(1)	19(1)	25(1)	5(1)	3(1)	-4(1)
N(5)	21(1)	16(1)	20(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(6)	20(1)	22(1)	32(1)	4(1)	4(1)	-3(1)
N(7)	29(1)	18(1)	32(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(1)	25(1)	21(1)	21(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(2)	34(1)	29(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
C(3)	34(1)	35(1)	21(1)	9(1)	8(1)	2(1)
C(4)	26(1)	24(1)	27(1)	8(1)	6(1)	0(1)
C(5)	18(1)	20(1)	23(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(6)	58(1)	18(1)	33(1)	-1(1)	20(1)	-5(1)
C(7)	34(1)	24(1)	48(1)	-6(1)	18(1)	3(1)
C(8)	49(1)	29(1)	45(1)	-10(1)	29(1)	-2(1)
C(9)	39(1)	32(1)	38(1)	-6(1)	24(1)	-5(1)
C(10)	43(1)	43(1)	19(1)	-2(1)	7(1)	-11(1)
C(11)	37(1)	29(1)	25(1)	8(1)	-3(1)	-9(1)
C(12)	27(1)	27(1)	27(1)	5(1)	-2(1)	-7(1)
C(13)	21(1)	25(1)	32(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(14)	23(1)	22(1)	20(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(15)	30(1)	23(1)	30(1)	1(1)	6(1)	6(1)
C(16)	43(1)	18(1)	29(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(17)	35(1)	20(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-7(1)
C(18)	24(1)	24(1)	22(1)	2(1)	4(1)	-3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2a^{*2}U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{Å} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nino3

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	1671	840	8512	26
H(3)	4164	3171	7973	29
H(4)	-590	2188	8716	26
H(1)	2297	3411	10335	27
H(2)	1673	2936	11399	32
H(3)	1222	1303	11594	35
H(4)	1630	206	10734	31
H(6A)	3523	138	9667	42
H(6B)	1446	65	9384	42
H(7A)	3926	-193	8535	41
H(7B)	5265	618	8879	41
H(8A)	3164	784	7524	46
H(8B)	5179	444	7655	46
H(9A)	5995	1978	8173	41
H(9B)	5235	2018	7357	41
H(10A)	1750	2050	7156	42
H(10B)	2734	2974	6935	42
H(11A)	-1	3510	6960	38
H(11B)	1104	3880	7682	38
H(12A)	-1760	3165	7733	33
H(12B)	-891	2161	7603	33
H(13A)	-625	3352	9421	30
H(13B)	-1540	3838	8705	30
H(15)	-480	5462	9093	34
H(16)	1879	6544	9220	37
H(17)	4734	5963	9213	34
H(18)	5165	4336	9106	28

## XI. [Ni(pydipacH)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:

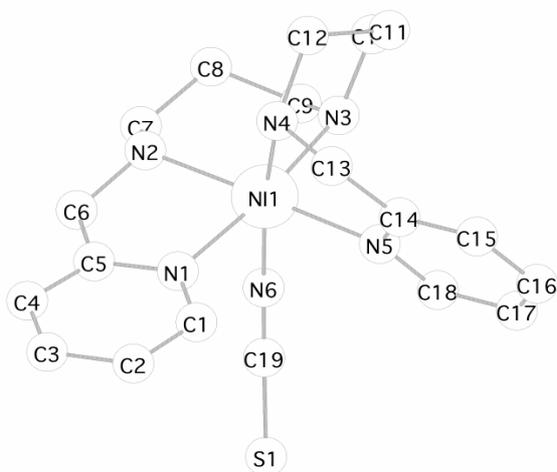


Table 1. Crystal data and structure refinement for nin5.

Compound	nin5
Molecular formula	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> NiPS
Molecular weight	575.21
Crystal habit	mauve plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.14x0.10
Crystal system	'Monoclinic'
Space group	'P21/c'
a(Å)	12.818(5)
b(Å)	12.322(5)
c(Å)	15.640(5)
a(°)	90.000(5)
b(°)	107.390(5)
g(°)	90.000(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2357.3(15)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.621
F000	1184
m(cm <sup>-1</sup> )	1.048
Absorbion corrections	? ; 0.8023 min, 0.9025 max
Diffractometer	KappaCCD

X-ray source	MoKa
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi
Maximum $\theta$	27.45
HKL ranges	-16 16 ; -14 15 ; -20 20
Reflections measured	9647
Independent reflections	5348
Rint	0.0420
Reflections used	3825
Criterion	>2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	307
Reflections / parameter	12
wR2	0.1430
R1	0.0500
Flack's parameter	not applicable
Weights a, b1	0.0846 ; 0.0000
GoF	1.014
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.616(0.088) / -0.874(0.088)

TABLE 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nin5

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	7487(1)	675(1)	1639(1)	27(1)
S(1)	6470(1)	-342(1)	-1379(1)	55(1)
P(1)	8513(1)	5625(1)	802(1)	35(1)
F(1)	9523(2)	6393(2)	1284(1)	62(1)
F(2)	7813(2)	6653(2)	389(2)	71(1)
F(3)	8918(2)	5547(2)	-65(1)	57(1)
F(4)	9232(2)	4587(2)	1210(2)	75(1)
F(5)	8102(2)	5684(2)	1654(1)	67(1)
F(6)	7523(2)	4838(2)	321(1)	63(1)
N(1)	8787(2)	1159(2)	1134(2)	32(1)
N(2)	8634(2)	-549(2)	2209(2)	36(1)
N(3)	6308(2)	42(2)	2222(2)	35(1)
N(4)	8064(2)	1904(2)	2660(2)	35(1)
N(5)	6428(2)	1958(2)	1079(1)	29(1)
N(6)	6880(2)	-240(2)	482(2)	34(1)
C(1)	8877(2)	2074(3)	703(2)	36(1)
C(2)	9797(2)	2323(3)	458(2)	41(1)
C(3)	10660(2)	1604(3)	662(2)	43(1)
C(4)	10571(3)	654(3)	1091(2)	42(1)
C(5)	9617(2)	448(2)	1313(2)	33(1)
C(6)	9438(3)	-612(2)	1719(2)	43(1)
C(7)	8202(3)	-1651(3)	2281(2)	45(1)
C(8)	7324(3)	-1692(3)	2743(2)	47(1)
C(9)	6264(3)	-1167(3)	2220(2)	45(1)
C(10)	6201(3)	441(3)	3093(2)	44(1)
C(11)	6533(3)	1600(3)	3315(2)	45(1)
C(12)	7751(3)	1799(3)	3493(2)	44(1)
C(13)	7745(2)	2972(2)	2234(2)	36(1)
C(14)	6676(2)	2922(2)	1501(2)	32(1)
C(15)	5990(2)	3803(2)	1262(2)	37(1)
C(16)	5017(3)	3707(3)	583(2)	39(1)
C(17)	4762(2)	2717(3)	156(2)	38(1)
C(18)	5484(2)	1872(2)	417(2)	33(1)
C(19)	6719(2)	-280(2)	-286(2)	35(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for nin5

Ni(1)-N(6)	2.075(2)	Ni(1)-N(5)	2.098(2)
Ni(1)-N(2)	2.108(2)	Ni(1)-N(1)	2.131(2)
Ni(1)-N(3)	2.133(2)	Ni(1)-N(4)	2.164(2)
S(1)-C(19)	1.643(3)	P(1)-F(5)	1.574(2)
P(1)-F(2)	1.575(2)	P(1)-F(4)	1.593(2)
P(1)-F(3)	1.594(2)	P(1)-F(6)	1.595(2)
P(1)-F(1)	1.599(2)	N(1)-C(1)	1.336(4)
N(1)-C(5)	1.342(4)	N(2)-C(6)	1.458(4)
N(2)-C(7)	1.483(4)	N(3)-C(9)	1.491(4)
N(3)-C(10)	1.491(4)	N(4)-C(13)	1.477(4)

N(4)-C(12)	1.479(4)	N(5)-C(18)	1.341(4)
N(5)-C(14)	1.350(4)	N(6)-C(19)	1.158(4)
C(1)-C(2)	1.379(4)	C(2)-C(3)	1.379(5)
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(4)-C(5)	1.390(4)
C(5)-C(6)	1.499(4)	C(7)-C(8)	1.509(4)
C(8)-C(9)	1.506(5)	C(10)-C(11)	1.500(5)
C(11)-C(12)	1.522(4)	C(13)-C(14)	1.503(4)
C(14)-C(15)	1.376(4)	C(15)-C(16)	1.381(4)
C(16)-C(17)	1.382(4)	C(17)-C(18)	1.372(4)
N(6)-Ni(1)-N(5)	91.0(1)	N(6)-Ni(1)-N(2)	90.7(1)
N(5)-Ni(1)-N(2)	176.4(1)	N(6)-Ni(1)-N(1)	87.7(1)
N(5)-Ni(1)-N(1)	96.6(1)	N(2)-Ni(1)-N(1)	80.4(1)
N(6)-Ni(1)-N(3)	92.6(1)	N(5)-Ni(1)-N(3)	90.0(1)
N(2)-Ni(1)-N(3)	93.0(1)	N(1)-Ni(1)-N(3)	173.4(1)
N(6)-Ni(1)-N(4)	168.4(1)	N(5)-Ni(1)-N(4)	79.4(1)
N(2)-Ni(1)-N(4)	98.5(1)	N(1)-Ni(1)-N(4)	86.8(1)
N(3)-Ni(1)-N(4)	94.0(1)	F(5)-P(1)-F(2)	90.9(1)
F(5)-P(1)-F(4)	89.9(1)	F(2)-P(1)-F(4)	179.1(1)
F(5)-P(1)-F(3)	179.1(1)	F(2)-P(1)-F(3)	89.4(1)
F(4)-P(1)-F(3)	89.8(1)	F(5)-P(1)-F(6)	90.4(1)
F(2)-P(1)-F(6)	91.2(1)	F(4)-P(1)-F(6)	89.1(1)
F(3)-P(1)-F(6)	88.8(1)	F(5)-P(1)-F(1)	90.1(1)
F(2)-P(1)-F(1)	89.9(1)	F(4)-P(1)-F(1)	89.8(1)
F(3)-P(1)-F(1)	90.7(1)	F(6)-P(1)-F(1)	178.8(1)
C(1)-N(1)-C(5)	118.2(2)	C(1)-N(1)-Ni(1)	128.2(2)
C(5)-N(1)-Ni(1)	113.5(2)	C(6)-N(2)-C(7)	109.2(2)
C(6)-N(2)-Ni(1)	109.2(2)	C(7)-N(2)-Ni(1)	117.2(2)
C(9)-N(3)-C(10)	108.6(2)	C(9)-N(3)-Ni(1)	113.2(2)
C(10)-N(3)-Ni(1)	122.7(2)	C(13)-N(4)-C(12)	111.3(2)
C(13)-N(4)-Ni(1)	107.7(2)	C(12)-N(4)-Ni(1)	117.8(2)
C(18)-N(5)-C(14)	118.2(2)	C(18)-N(5)-Ni(1)	125.8(2)
C(14)-N(5)-Ni(1)	115.5(2)	C(19)-N(6)-Ni(1)	146.3(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.1(3)
N(1)-C(5)-C(4)	122.0(3)	N(1)-C(5)-C(6)	116.4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(3)	N(2)-C(6)-C(5)	113.4(2)
N(2)-C(7)-C(8)	114.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	114.0(3)
N(3)-C(9)-C(8)	113.6(3)	N(3)-C(10)-C(11)	115.3(2)
C(10)-C(11)-C(12)	113.6(3)	N(4)-C(12)-C(11)	112.7(2)
N(4)-C(13)-C(14)	111.9(2)	N(5)-C(14)-C(15)	121.6(3)
N(5)-C(14)-C(13)	115.9(2)	C(15)-C(14)-C(13)	122.5(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.5(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.0(3)	N(5)-C(18)-C(17)	122.9(3)
N(6)-C(19)-S(1)	179.1(3)		

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nin5

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	24(1)	27(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
S(1)	34(1)	93(1)	36(1)	-4(1)	10(1)	4(1)
P(1)	30(1)	32(1)	41(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
F(1)	48(1)	63(1)	67(1)	-5(1)	7(1)	-23(1)
F(2)	64(1)	59(1)	84(2)	15(1)	14(1)	30(1)
F(3)	62(1)	57(1)	60(1)	-4(1)	33(1)	-10(1)
F(4)	85(2)	48(1)	84(2)	20(1)	11(1)	18(1)
F(5)	79(2)	79(2)	53(1)	-17(1)	34(1)	-30(1)
F(6)	58(1)	77(2)	53(1)	-12(1)	16(1)	-32(1)
N(1)	26(1)	35(1)	32(1)	2(1)	6(1)	0(1)
N(2)	33(1)	34(1)	36(1)	4(1)	7(1)	3(1)
N(3)	30(1)	40(2)	34(1)	4(1)	8(1)	-4(1)
N(4)	27(1)	40(2)	35(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
N(5)	26(1)	26(1)	34(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
N(6)	33(1)	30(1)	35(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
C(1)	34(2)	40(2)	34(2)	4(1)	8(1)	0(1)
C(2)	38(2)	47(2)	37(2)	2(1)	10(1)	-9(2)
C(3)	31(2)	59(2)	40(2)	-4(2)	12(1)	-7(2)
C(4)	29(2)	54(2)	42(2)	-5(1)	10(1)	3(1)
C(5)	28(1)	40(2)	30(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
C(6)	38(2)	36(2)	55(2)	2(1)	15(2)	11(1)
C(7)	53(2)	28(2)	52(2)	7(1)	12(2)	3(2)
C(8)	56(2)	36(2)	49(2)	9(1)	14(2)	-6(2)
C(9)	45(2)	40(2)	47(2)	7(2)	13(2)	-10(2)
C(10)	39(2)	63(2)	33(2)	7(2)	14(1)	-6(2)

C(11)	43(2)	57(2)	36(2)	-2(2)	14(1)	1(2)
C(12)	44(2)	52(2)	32(2)	-3(1)	7(1)	-3(2)
C(13)	32(2)	33(2)	40(2)	-4(1)	8(1)	-4(1)
C(14)	28(1)	32(2)	37(2)	-2(1)	13(1)	-2(1)
C(15)	38(2)	30(2)	46(2)	-4(1)	17(1)	2(1)
C(16)	39(2)	34(2)	47(2)	5(1)	18(2)	9(1)
C(17)	31(2)	41(2)	40(2)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(18)	29(1)	31(2)	36(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(19)	21(1)	34(2)	47(2)	-4(1)	8(1)	2(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2a^2U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $A \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for nin5

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	9006	-326	2788	43
H(3)	5644	237	1813	42
H(4)	8824	1878	2829	42
H(1)	8284	2572	560	44
H(2)	9835	2982	153	50
H(3)	11306	1764	507	52
H(4)	11152	143	1235	50
H(6A)	9193	-1159	1236	51
H(6B)	10142	-864	2132	51
H(7A)	8816	-2121	2613	54
H(7B)	7903	-1955	1671	54
H(8A)	7180	-2460	2855	57
H(8B)	7598	-1327	3331	57
H(9A)	6066	-1426	1592	54
H(9B)	5681	-1402	2475	54
H(10A)	6651	-26	3578	53
H(10B)	5430	357	3084	53
H(11A)	6325	1817	3851	54
H(11B)	6124	2067	2811	54
H(12A)	7959	2471	3850	53
H(12B)	8164	1190	3852	53
H(13A)	8323	3231	1982	43
H(13B)	7684	3500	2694	43
H(15)	6186	4476	1564	44
H(16)	4534	4307	413	47
H(17)	4096	2623	-312	46
H(18)	5308	1197	115	40

## XII. [Ni(imdipa)(NO<sub>3</sub>)] [NO<sub>3</sub>]:

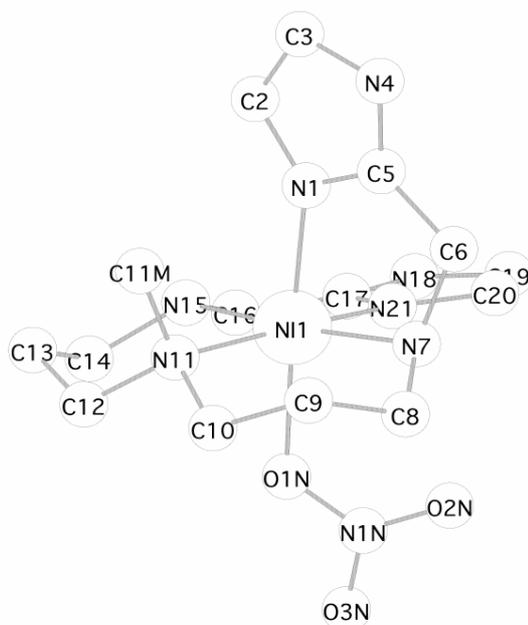


Table 1. Crystal data and structure refinement for t2anin.

<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>28.50</sub> N <sub>9</sub> Ni O <sub>6.75</sub> [Ni(T2A)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·0.75H <sub>2</sub> O
Formula weight	501.68
Wavelength	1.54184 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 9.7742(12) Å alpha = 90 deg. b = 15.1317(19) Å beta = 106.239(10) deg. c = 15.2154(19) Å gamma = 90 deg.
Volume	2160.6(5) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	66 (20 < theta < 22 deg.)
Z	4
Density (calculated)	1.542 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.803 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1054
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	Blue-purple block
Crystal size	0.51 x 0.47 x 0.31 mm
Theta range for data collection	4.21 to 70.28 deg.
Index ranges	-11 <= h <= 11, 0 <= k <= 17, 0 <= l <= 18
Reflections collected	4007
Independent reflections	3904 [R(int) = 0.0369]
Scan type	Omega-theta
Absorption correction	Optimised numerical
(Tmin= 0.641, Tmax=0.795)	
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	Patterson (DIRDIF)
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	geometric; not placed on part-wt H <sub>2</sub> O
Hydrogen atom treatment	riding/rotating group (Me)
Data / restraints / parameters	3904/32/318
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069
Conventional R [F > 4sigma(F)]	R1 = 0.0588 [3533 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR2 = 0.1649
Final maximum delta/sigma	0.004
Weighting scheme	calc w = 1/[s <sup>2</sup> (F <sup>2</sup> ) + (0.0959P) <sup>2</sup> + 2.6839P] where P = (F <sup>2</sup> + 2Fc <sup>2</sup> )/3
Largest diff. peak and hole	0.621 and -0.559 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>), equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) and site occupancies for t2anin. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occ
Ni(1)	1722(1)	322(1)	2961(1)	33(1)	1
N(1)	1957(3)	-616(2)	2032(2)	34(1)	1
C(2)	1156(3)	-1097(2)	1299(2)	37(1)	1
C(3)	2033(3)	-1509(2)	883(2)	40(1)	1
N(4)	3396(3)	-1286(2)	1369(2)	39(1)	1
C(5)	3304(3)	-754(2)	2052(2)	35(1)	1
C(6)	4519(3)	-329(2)	2745(2)	43(1)	1
N(7)	3983(3)	376(2)	3242(2)	38(1)	1
C(8)	4649(3)	1243(3)	3169(2)	43(1)	1
C(9)	3990(4)	1709(3)	2275(3)	49(1)	1
C(10)	2494(4)	2046(2)	2180(2)	45(1)	1
N(11)	1325(3)	1379(2)	1944(2)	39(1)	1
C(11M)	1191(4)	1067(2)	1001(2)	45(1)	1
C(12)	7(4)	1884(2)	1926(3)	46(1)	1
C(13)	-1364(4)	1347(3)	1761(3)	50(1)	1
C(14)	-1483(3)	845(3)	2597(3)	45(1)	1
N(15)	-488(3)	83(2)	2813(2)	35(1)	1
C(16)	-687(3)	-387(2)	3621(2)	40(1)	1
C(17)	651(3)	-865(2)	4083(2)	34(1)	1
N(18)	810(3)	-1520(2)	4696(2)	38(1)	1
C(19)	2243(3)	-1718(2)	4996(2)	40(1)	1
C(20)	2894(3)	-1165(2)	4546(2)	40(1)	1
N(21)	1886(2)	-630(2)	3963(2)	34(1)	1
N(1N)	2455(3)	1360(2)	4765(2)	38(1)	1
O(1N)	1628(2)	1304(2)	3949(2)	40(1)	1
O(2N)	3592(2)	949(2)	4988(2)	49(1)	1
O(3N)	2082(2)	1849(2)	5315(2)	46(1)	1
N(2N)	3008(3)	1599(2)	8442(2)	61(1)	1
O(4N)	1797(8)	1866(8)	8188(10)	93(4)	0.55(1)
O(5N)	4057(12)	2072(9)	8746(8)	53(3)	0.55(1)
O(6N)	3094(9)	766(5)	8438(10)	124(6)	0.55(1)
O(4N')	1879(12)	1587(14)	8554(12)	137(9)	0.45(1)
O(5N')	4081(15)	1895(12)	9035(9)	61(4)	0.45(1)
O(6N')	3274(7)	1337(10)	7743(6)	99(6)	0.45(1)
O(1W)	5000	0	0	194(9)	0.50
O(2W)	4200(30)	400(16)	302(17)	128(7)	0.25
O(3W)	5130(20)	543(13)	518(13)	103(5)	0.25

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for t2anin.

Ni(1)-N(1)	2.061(3)	C(9)-C(10)	1.517(5)	N(1N)-O(3N)	1.246(4)
Ni(1)-N(21)	2.070(3)	C(10)-N(11)	1.491(4)	N(1N)-O(1N)	1.281(3)
Ni(1)-N(7)	2.132(3)	N(11)-C(11M)	1.481(4)	N(2N)-O(4N')	1.163(9)
Ni(1)-O(1N)	2.133(2)	N(11)-C(12)	1.491(4)	N(2N)-O(4N)	1.208(8)
Ni(1)-N(15)	2.139(2)	C(12)-C(13)	1.526(5)	N(2N)-O(5N)	1.229(9)
Ni(1)-N(11)	2.184(3)	C(13)-C(14)	1.514(5)	N(2N)-O(6N')	1.230(7)
N(1)-C(5)	1.325(4)	C(14)-N(15)	1.484(4)	N(2N)-O(5N')	1.259(10)
N(1)-C(2)	1.378(4)	N(15)-C(16)	1.481(4)	N(2N)-O(6N)	1.263(8)
C(2)-C(3)	1.350(5)	C(16)-C(17)	1.487(4)	O(1W)-O(3W)	1.12(2)
C(3)-N(4)	1.373(4)	C(17)-N(21)	1.319(4)	O(1W)-O(3W)#1	1.12(2)
N(4)-C(5)	1.337(4)	C(17)-N(18)	1.340(4)	O(1W)-O(2W)	1.18(2)
C(5)-C(6)	1.495(4)	N(18)-C(19)	1.379(4)	O(1W)-O(2W)#1	1.18(2)
C(6)-N(7)	1.486(4)	C(19)-C(20)	1.349(5)	O(2W)-O(3W)	0.91(3)
N(7)-C(8)	1.482(4)	C(20)-N(21)	1.387(4)		
C(8)-C(9)	1.507(5)	N(1N)-O(2N)	1.236(4)		
N(1)-Ni(1)-N(21)	91.44(11)	C(2)-N(1)-Ni(1)	140.5(2)		
N(1)-Ni(1)-N(7)	81.69(10)	C(3)-C(2)-N(1)	109.4(3)		
N(21)-Ni(1)-N(7)	90.96(10)	C(2)-C(3)-N(4)	106.4(3)		
N(1)-Ni(1)-O(1N)	176.21(9)	C(5)-N(4)-C(3)	107.5(3)		
N(21)-Ni(1)-O(1N)	88.63(10)	N(1)-C(5)-N(4)	111.1(3)		
N(7)-Ni(1)-O(1N)	94.51(10)	N(1)-C(5)-C(6)	122.4(3)		
N(1)-Ni(1)-N(15)	96.56(10)	N(4)-C(5)-C(6)	126.5(3)		
N(21)-Ni(1)-N(15)	80.14(10)	N(7)-C(6)-C(5)	110.1(3)		
N(7)-Ni(1)-N(15)	170.91(11)	C(8)-N(7)-C(6)	111.9(3)		
O(1N)-Ni(1)-N(15)	87.19(10)	C(8)-N(7)-Ni(1)	118.1(2)		
N(1)-Ni(1)-N(11)	92.86(11)	C(6)-N(7)-Ni(1)	111.34(19)		
N(21)-Ni(1)-N(11)	173.32(10)	N(7)-C(8)-C(9)	113.3(3)		
N(7)-Ni(1)-N(11)	94.71(11)	C(8)-C(9)-C(10)	113.6(3)		
O(1N)-Ni(1)-N(11)	87.42(10)	N(11)-C(10)-C(9)	116.7(3)		
N(15)-Ni(1)-N(11)	94.28(10)	C(11M)-N(11)-C(10)	107.6(3)		
C(5)-N(1)-C(2)	105.7(3)	C(11M)-N(11)-C(12)	107.7(3)		
C(5)-N(1)-Ni(1)	113.2(2)	C(10)-N(11)-C(12)	105.0(3)		

C(11M)-N(11)-Ni(1)	113.8(2)	O(4N')-N(2N)-O(4N)	33.5(12)
C(10)-N(11)-Ni(1)	110.7(2)	O(4N')-N(2N)-O(5N)	132.9(11)
C(12)-N(11)-Ni(1)	111.7(2)	O(4N)-N(2N)-O(5N)	124.5(10)
N(11)-C(12)-C(13)	116.4(3)	O(4N')-N(2N)-O(6N')	124.0(9)
C(14)-C(13)-C(12)	113.5(3)	O(4N)-N(2N)-O(6N')	104.8(7)
N(15)-C(14)-C(13)	112.1(3)	O(5N)-N(2N)-O(6N')	99.1(7)
C(16)-N(15)-C(14)	109.1(3)	O(4N')-N(2N)-O(5N')	122.4(11)
C(16)-N(15)-Ni(1)	110.87(18)	O(4N)-N(2N)-O(5N')	131.1(12)
C(14)-N(15)-Ni(1)	118.2(2)	O(5N)-N(2N)-O(5N')	23.6(9)
N(15)-C(16)-C(17)	108.9(3)	O(6N')-N(2N)-O(5N')	113.6(8)
N(21)-C(17)-N(18)	111.3(3)	O(4N')-N(2N)-O(6N)	93.0(10)
N(21)-C(17)-C(16)	121.4(3)	O(4N)-N(2N)-O(6N)	113.1(8)
N(18)-C(17)-C(16)	127.1(3)	O(5N)-N(2N)-O(6N)	122.2(8)
C(17)-N(18)-C(19)	107.5(3)	O(6N')-N(2N)-O(6N)	69.1(7)
C(20)-C(19)-N(18)	106.1(3)	O(5N')-N(2N)-O(6N)	108.4(10)
C(19)-C(20)-N(21)	109.6(3)	O(3W)-O(1W)-O(3W)#	1180(3)
C(17)-N(21)-C(20)	105.5(3)	O(3W)-O(1W)-O(2W)	46.4(13)
C(17)-N(21)-Ni(1)	113.8(2)	O(3W)#1-O(1W)-O(2W)	133.6(13)
C(20)-N(21)-Ni(1)	140.5(2)	O(3W)-O(1W)-O(2W)#1	133.6(13)
O(2N)-N(1N)-O(3N)	121.6(3)	O(3W)#1-O(1W)-O(2W)#1	46.4(13)
O(2N)-N(1N)-O(1N)	120.6(3)	O(2W)-O(1W)-O(2W)#1	180(3)
O(3N)-N(1N)-O(1N)	117.8(3)	O(3W)-O(2W)-O(1W)	63(2)
N(1N)-O(1N)-Ni(1)	126.1(2)	O(2W)-O(3W)-O(1W)	70(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for t2anin. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	20(1)	41(1)	35(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
N(1)	24(1)	40(1)	37(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(2)	25(1)	42(2)	41(2)	2(1)	4(1)	0(1)
C(3)	34(2)	41(2)	41(2)	-1(1)	5(1)	2(1)
N(4)	26(1)	45(2)	46(2)	-1(1)	10(1)	4(1)
C(5)	26(1)	42(2)	39(2)	5(1)	10(1)	2(1)
C(6)	23(1)	56(2)	49(2)	-4(2)	7(1)	2(1)
N(7)	22(1)	52(2)	39(1)	-5(1)	5(1)	-6(1)
C(8)	27(2)	59(2)	51(2)	0(2)	12(2)	-14(2)
C(10)	40(2)	43(2)	47(2)	3(2)	6(1)	-9(2)
N(11)	32(1)	43(2)	39(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
C(11M)	46(2)	48(2)	37(2)	5(1)	3(1)	-4(2)
C(12)	38(2)	43(2)	54(2)	6(2)	6(2)	2(2)
C(13)	30(2)	58(2)	58(2)	8(2)	3(2)	8(2)
C(14)	23(2)	54(2)	56(2)	2(2)	7(1)	6(1)
N(15)	21(1)	43(2)	39(1)	-4(1)	6(1)	-2(1)
C(16)	23(1)	53(2)	45(2)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(17)	26(1)	40(2)	36(2)	-3(1)	7(1)	-2(1)
N(18)	28(1)	44(2)	44(1)	2(1)	13(1)	-3(1)
C(19)	28(2)	48(2)	44(2)	5(1)	6(1)	3(1)
C(20)	22(1)	52(2)	44(2)	1(1)	5(1)	1(1)
N(21)	22(1)	41(2)	36(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(1N)	27(1)	47(2)	40(1)	-4(1)	9(1)	-10(1)
O(1N)	31(1)	46(1)	38(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
O(2N)	25(1)	73(2)	46(1)	-5(1)	4(1)	1(1)
O(3N)	38(1)	59(2)	43(1)	-10(1)	17(1)	-10(1)
N(2N)	44(2)	64(2)	73(2)	-28(2)	16(2)	-4(2)
O(4N)	25(3)	103(7)	146(10)	-47(6)	16(4)	14(4)
O(5N)	32(3)	54(4)	81(6)	-8(4)	27(4)	-9(3)
O(6N)	82(5)	78(6)	173(13)	-38(6)	-28(6)	-10(4)
O(4N')	62(8)	230(20)	144(13)	-126(13)	77(8)	-96(10)
O(5N')	38(4)	76(10)	81(8)	-38(7)	38(5)	-24(5)
O(6N')	40(4)	174(13)	79(6)	-66(8)	10(4)	-4(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for t2anin.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	146	-1134	1114	44
H(3)	1760	-1879	359	48
H(4)	4186	-1462	1253	46
H(6A)	5036	-780	3186	52
H(6B)	5193	-73	2436	52
H(7)	4326	223	3856	46
H(8A)	5676	1153	3237	52
H(8B)	4562	1626	3678	52

H(9A)	3962	1296	1765	59
H(9B)	4603	2214	2218	59
H(10A)	2485	2330	2764	54
H(10B)	2278	2510	1702	54
H(11A)	386	658	811	68
H(11B)	2069	764	985	68
H(11C)	1030	1574	584	68
H(12A)	-137	2339	1442	56
H(12B)	167	2196	2518	56
H(13A)	-2188	1752	1559	61
H(13B)	-1412	921	1259	61
H(14A)	-1274	1251	3129	54
H(14B)	-2472	629	2490	54
H(15)	-788	-306	2324	42
H(16A)	-1485	-812	3428	48
H(16B)	-918	41	4050	48
H(18)	126	-1777	4875	46
H(19)	2682	-2155	5432	49
H(20)	3891	-1145	4617	48

### XIII. [Ni(imdipa)(NCS)][PF<sub>6</sub>]:

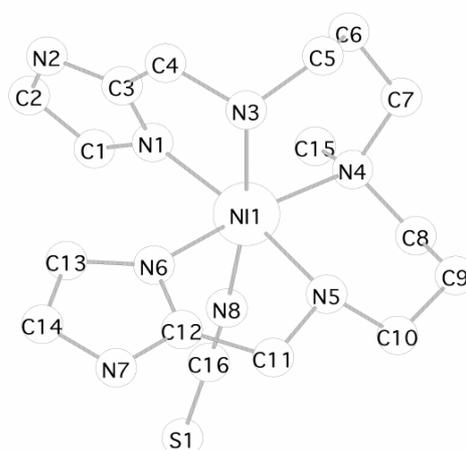


Table 1. Crystal data and structure refinement for niscn.

Compound	niscn
Molecular formula	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> NiPS
Molecular weight	567.20
Crystal habit	lilac plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.12
Crystal system	'Monoclinic'
Space group	'P21/n
a(Å)	8.651(5)
b(Å)	18.175(5)
c(Å)	14.957(5)
a(°)	90.000(5)
b(°)	100.100(5)
g(°)	90.000(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2315.3(17)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.627
F000	1168
m(cm <sup>-1</sup> )	1.067
Absorbion corrections	? ; 0.8149 min, 0.8826 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
l(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	'phi
Maximum q	28.70
HKL ranges	-11 11 ; -24 22 ; -20 19
Reflections measured	10214
Independant reflections	5974

Rint	0.0282
Reflections used	4568
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	299
Reflections / parameter	15
wR2	0.1115
R1	0.0416
Flack's parameter	not applicable
Weights a, b1	0.0504 ; 1.0404
GoF	1.051
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.803(0.080) / -0.614(0.080)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for niscn

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2638(1)	1721(1)	6878(1)	18(1)
S(1)	-2813(1)	1311(1)	5520(1)	30(1)
P(1)	7157(1)	-304(1)	8435(1)	30(1)
F(1)	8272(3)	282(2)	8978(2)	117(1)
F(2)	6528(3)	283(1)	7686(2)	101(1)
F(3)	5821(2)	-90(1)	8997(1)	57(1)
F(4)	7802(3)	-889(2)	9173(1)	106(1)
F(5)	8494(2)	-515(1)	7871(1)	42(1)
F(6)	6031(3)	-889(1)	7899(1)	85(1)
N(1)	2539(2)	2790(1)	6424(1)	22(1)
N(2)	3727(2)	3669(1)	5808(1)	29(1)
N(3)	5130(2)	2027(1)	7229(1)	23(1)
N(4)	2075(2)	1961(1)	8212(1)	23(1)
N(5)	2932(2)	558(1)	7130(1)	23(1)
N(6)	3172(2)	1377(1)	5641(1)	21(1)
N(7)	3204(2)	476(1)	4667(1)	27(1)
N(8)	298(2)	1537(1)	6380(1)	27(1)
C(1)	1424(3)	3256(1)	5953(2)	26(1)
C(2)	2145(3)	3802(1)	5575(2)	31(1)
C(3)	3915(3)	3058(1)	6325(2)	24(1)
C(4)	5430(3)	2689(1)	6710(2)	30(1)
C(5)	5806(3)	2104(2)	8206(2)	33(1)
C(6)	4755(3)	2557(2)	8709(2)	33(1)
C(7)	3409(3)	2118(2)	8965(2)	30(1)
C(8)	1132(3)	1356(1)	8523(2)	27(1)
C(9)	1890(3)	597(1)	8583(2)	30(1)
C(10)	1856(3)	214(1)	7678(2)	29(1)
C(11)	2813(3)	146(1)	6260(2)	32(1)
C(12)	3095(3)	659(1)	5530(2)	23(1)
C(13)	3357(3)	1670(1)	4816(2)	23(1)
C(14)	3375(3)	1115(1)	4207(2)	28(1)
C(15)	1049(3)	2623(1)	8102(2)	31(1)
C(16)	-981(3)	1433(1)	6024(2)	22(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U<sub>ij</sub> tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for niscn

Ni(1)-N(1)	2.053(2)	Ni(1)-N(8)	2.058(2)
Ni(1)-N(6)	2.080(2)	Ni(1)-N(5)	2.155(2)
Ni(1)-N(4)	2.179(2)	Ni(1)-N(3)	2.199(2)
S(1)-C(16)	1.647(2)	P(1)-F(4)	1.564(2)
P(1)-F(1)	1.565(2)	P(1)-F(6)	1.566(2)
P(1)-F(2)	1.572(2)	P(1)-F(3)	1.592(2)
P(1)-F(5)	1.593(2)	N(1)-C(3)	1.319(3)
N(1)-C(1)	1.381(3)	N(2)-C(3)	1.347(3)
N(2)-C(2)	1.373(3)	N(3)-C(4)	1.480(3)
N(3)-C(5)	1.482(3)	N(4)-C(15)	1.488(3)
N(4)-C(8)	1.492(3)	N(4)-C(7)	1.493(3)
N(5)-C(10)	1.483(3)	N(5)-C(11)	1.489(3)
N(6)-C(12)	1.315(3)	N(6)-C(13)	1.378(3)
N(7)-C(12)	1.351(3)	N(7)-C(14)	1.373(3)
N(8)-C(16)	1.156(3)	C(1)-C(2)	1.348(3)
C(3)-C(4)	1.494(3)	C(5)-C(6)	1.521(3)
C(6)-C(7)	1.517(4)	C(8)-C(9)	1.522(3)
C(9)-C(10)	1.518(3)	C(11)-C(12)	1.488(3)
C(13)-C(14)	1.361(3)		
N(1)-Ni(1)-N(8)	93.03(8)	N(1)-Ni(1)-N(6)	89.66(7)

N(8)-Ni(1)-N(6)	89.28(8)	N(1)-Ni(1)-N(5)	169.23(7)
N(8)-Ni(1)-N(5)	88.97(8)	N(6)-Ni(1)-N(5)	79.77(7)
N(1)-Ni(1)-N(4)	96.32(7)	N(8)-Ni(1)-N(4)	89.97(8)
N(6)-Ni(1)-N(4)	174.00(7)	N(5)-Ni(1)-N(4)	94.26(7)
N(1)-Ni(1)-N(3)	79.79(7)	N(8)-Ni(1)-N(3)	171.31(7)
N(6)-Ni(1)-N(3)	85.82(7)	N(5)-Ni(1)-N(3)	97.20(8)
N(4)-Ni(1)-N(3)	95.64(7)	F(4)-P(1)-F(1)	89.2(2)
F(4)-P(1)-F(6)	90.7(2)	F(1)-P(1)-F(6)	179.4(1)
F(4)-P(1)-F(2)	179.2(1)	F(1)-P(1)-F(2)	90.8(2)
F(6)-P(1)-F(2)	89.4(2)	F(4)-P(1)-F(3)	89.7(1)
F(1)-P(1)-F(3)	89.9(1)	F(6)-P(1)-F(3)	89.5(1)
F(2)-P(1)-F(3)	91.1(1)	F(4)-P(1)-F(5)	90.4(1)
F(1)-P(1)-F(5)	90.0(1)	F(6)-P(1)-F(5)	90.5(1)
F(2)-P(1)-F(5)	88.8(1)	F(3)-P(1)-F(5)	179.9(1)
C(3)-N(1)-C(1)	106.2(2)	C(3)-N(1)-Ni(1)	113.6(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	137.2(2)	C(3)-N(2)-C(2)	107.8(2)
C(4)-N(3)-C(5)	111.4(2)	C(4)-N(3)-Ni(1)	109.6(1)
C(5)-N(3)-Ni(1)	117.4(1)	C(15)-N(4)-C(8)	106.4(2)
C(15)-N(4)-C(7)	107.2(2)	C(8)-N(4)-C(7)	107.3(2)
C(15)-N(4)-Ni(1)	106.6(1)	C(8)-N(4)-Ni(1)	111.2(1)
C(7)-N(4)-Ni(1)	117.5(1)	C(10)-N(5)-C(11)	108.5(2)
C(10)-N(5)-Ni(1)	116.3(1)	C(11)-N(5)-Ni(1)	110.6(1)
C(12)-N(6)-C(13)	106.3(2)	C(12)-N(6)-Ni(1)	113.4(2)
C(13)-N(6)-Ni(1)	139.3(2)	C(12)-N(7)-C(14)	107.6(2)
C(16)-N(8)-Ni(1)	173.8(2)	C(2)-C(1)-N(1)	109.4(2)
C(1)-C(2)-N(2)	106.2(2)	N(1)-C(3)-N(2)	110.4(2)
N(1)-C(3)-C(4)	122.6(2)	N(2)-C(3)-C(4)	126.9(2)
N(3)-C(4)-C(3)	110.2(2)	N(3)-C(5)-C(6)	111.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	113.1(2)	N(4)-C(7)-C(6)	115.8(2)
N(4)-C(8)-C(9)	115.7(2)	C(10)-C(9)-C(8)	115.0(2)
N(5)-C(10)-C(9)	112.6(2)	C(12)-C(11)-N(5)	109.4(2)
N(6)-C(12)-N(7)	110.8(2)	N(6)-C(12)-C(11)	122.7(2)
N(7)-C(12)-C(11)	126.4(2)	C(14)-C(13)-N(6)	109.3(2)
C(13)-C(14)-N(7)	106.0(2)	N(8)-C(16)-S(1)	178.4(2)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for niscn

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	16(1)	19(1)	19(1)	0(1)	2(1)	0(1)
S(1)	20(1)	29(1)	38(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
P(1)	26(1)	30(1)	34(1)	-8(1)	3(1)	2(1)
F(1)	54(1)	154(3)	156(2)	-120(2)	55(2)	-58(2)
F(2)	71(2)	100(2)	143(2)	82(2)	47(2)	48(1)
F(3)	33(1)	68(1)	76(1)	-37(1)	23(1)	-8(1)
F(4)	125(2)	148(3)	53(1)	51(2)	41(1)	85(2)
F(5)	41(1)	47(1)	41(1)	-2(1)	14(1)	7(1)
F(6)	99(2)	110(2)	59(1)	-52(1)	47(1)	-73(2)
N(1)	23(1)	19(1)	23(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(2)	36(1)	21(1)	31(1)	1(1)	7(1)	-5(1)
N(3)	19(1)	23(1)	25(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
N(4)	23(1)	24(1)	21(1)	1(1)	3(1)	4(1)
N(5)	25(1)	22(1)	23(1)	2(1)	5(1)	0(1)
N(6)	18(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N(7)	31(1)	26(1)	25(1)	-7(1)	4(1)	-1(1)
N(8)	21(1)	31(1)	27(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(1)	31(1)	23(1)	23(1)	0(1)	1(1)	6(1)
C(2)	44(2)	21(1)	26(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(3)	30(1)	18(1)	24(1)	-4(1)	6(1)	-2(1)
C(4)	23(1)	26(1)	39(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(5)	25(1)	42(2)	28(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
C(6)	31(1)	36(2)	28(1)	-11(1)	-1(1)	-3(1)
C(7)	32(1)	33(1)	23(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
C(8)	26(1)	33(1)	24(1)	4(1)	8(1)	1(1)
C(9)	36(1)	28(1)	27(1)	6(1)	9(1)	-1(1)
C(10)	35(1)	23(1)	29(1)	5(1)	9(1)	-4(1)
C(11)	47(2)	23(1)	30(1)	-3(1)	13(1)	-4(1)
C(12)	21(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	23(1)	26(1)	20(1)	4(1)	1(1)	0(1)
C(14)	29(1)	37(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(15)	34(1)	31(1)	29(1)	0(1)	10(1)	9(1)
C(16)	23(1)	20(1)	22(1)	1(1)	3(1)	3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{Å} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for niscn

atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

H(2)	4483	3935	5648	35
H(3)	5685	1647	7013	27
H(5)	3948	489	7446	28
H(7)	3171	27	4442	33
H(1)	320	3201	5903	31
H(2)	1657	4198	5219	37
H(4A)	5987	2548	6212	35
H(4B)	6107	3035	7115	35
H(5A)	6849	2342	8268	39
H(5B)	5957	1609	8485	39
H(6A)	5396	2761	9267	39
H(6B)	4322	2976	8321	39
H(7A)	3829	1643	9228	36
H(7B)	2995	2388	9447	36
H(8A)	114	1327	8103	33
H(8B)	908	1487	9130	33
H(9A)	2997	646	8888	36
H(9B)	1348	281	8970	36
H(10A)	2153	-308	7789	35
H(10B)	772	227	7330	35
H(11A)	3599	-255	6328	39
H(11B)	1756	-76	6097	39
H(13)	3456	2179	4693	28
H(14)	3484	1161	3588	34
H(15A)	171	2545	7601	46
H(15B)	1659	3052	7970	46
H(15C)	641	2710	8665	46

#### XIV. [Ni(imdipa)(NCS)][NCS]:

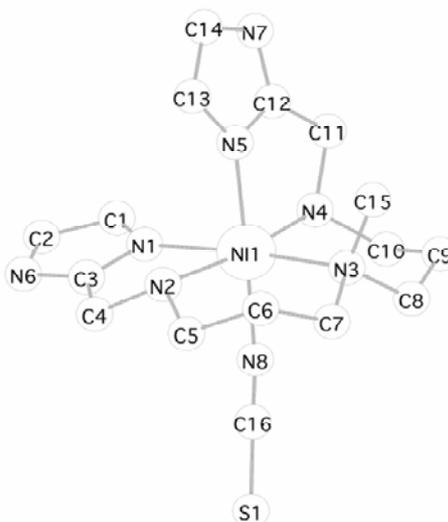


Table 1. Crystal data and structure refinement for imdni

Compound	imdni
Molecular formula	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>9</sub> NiO <sub>0.50</sub> S <sub>2</sub>
Molecular weight	489.31
Crystal habit	violet cube
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	9.510(5)
b(Å)	17.016(5)
c(Å)	14.309(5)
α(°)	90.000(5)
β(°)	101.530(5)
γ(°)	90.000(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2268.8(16)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.433
F000	1028
(cm <sup>-1</sup> )	1.065
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8152 min, 0.8152 max
Diffractionmeter	KappaCCD

X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -23 22 ; -20 20
Reflections measured	11462
Unique data	6609
Rint	0.0211
Reflections used	5396
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	273
Reflections / parameter	19
wR2	0.0993
R1	0.0374
Weights a, b	0.0395 ; 1.5088
GoF	1.040
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.578(0.065) / -0.536(0.065)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for imdni

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5721(1)	46(1)	2951(1)	21(1)
S(1)	7934(1)	-1710(1)	5475(1)	30(1)
S(2)	9791(1)	-2604(1)	3251(1)	48(1)
N(1)	6549(2)	1017(1)	3803(1)	24(1)
N(2)	7867(2)	74(1)	2721(1)	27(1)
N(3)	5036(2)	-998(1)	2105(1)	28(1)
N(4)	3614(2)	220(1)	3217(1)	25(1)
N(5)	4947(2)	838(1)	1875(1)	26(1)
N(6)	8463(2)	1651(1)	4530(1)	32(1)
N(7)	3219(2)	1659(1)	1249(1)	33(1)
N(8)	6418(2)	-674(1)	4119(1)	31(1)
N(9)	11087(3)	-4035(2)	3875(2)	67(1)
C(1)	6130(2)	1640(1)	4301(1)	27(1)
C(2)	7312(2)	2033(1)	4762(1)	32(1)
C(3)	7958(2)	1049(1)	3953(1)	27(1)
C(4)	8816(2)	457(1)	3535(2)	34(1)
C(5)	8531(2)	-663(1)	2468(2)	35(1)
C(6)	7528(2)	-1110(1)	1690(2)	39(1)
C(7)	6285(2)	-1510(1)	2025(2)	37(1)
C(8)	4079(2)	-1499(1)	2572(2)	35(1)
C(9)	2692(2)	-1124(1)	2730(2)	36(1)
C(10)	2872(2)	-487(1)	3480(1)	32(1)
C(11)	2684(2)	683(1)	2466(1)	31(1)
C(12)	3608(2)	1070(1)	1876(1)	26(1)
C(13)	5420(2)	1306(1)	1220(1)	32(1)
C(14)	4369(2)	1813(1)	826(2)	37(1)
C(15)	4261(2)	-806(1)	1128(1)	35(1)
C(16)	7064(2)	-1102(1)	4671(1)	24(1)
C(17)	10549(2)	-3434(1)	3617(2)	41(1)
O(1)	684(8)	-224(5)	555(4)	152(3)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U<sub>ij</sub> tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for imdni

Ni(1)-N(5)	2.069(2)	Ni(1)-N(8)	2.071(2)
Ni(1)-N(1)	2.110(2)	Ni(1)-N(2)	2.132(2)
Ni(1)-N(4)	2.134(2)	Ni(1)-N(3)	2.176(2)
S(1)-C(16)	1.643(2)	S(2)-C(17)	1.623(3)
N(1)-C(3)	1.315(2)	N(1)-C(1)	1.380(2)
N(2)-C(4)	1.475(2)	N(2)-C(5)	1.480(2)
N(3)-C(15)	1.481(2)	N(3)-C(7)	1.495(3)
N(3)-C(8)	1.498(3)	N(4)-C(11)	1.476(2)
N(4)-C(10)	1.481(2)	N(5)-C(12)	1.334(2)
N(5)-C(13)	1.372(2)	N(6)-C(3)	1.343(2)
N(6)-C(2)	1.370(3)	N(7)-C(12)	1.347(2)
N(7)-C(14)	1.376(3)	N(8)-C(16)	1.157(2)
N(9)-C(17)	1.170(3)	C(1)-C(2)	1.360(3)
C(3)-C(4)	1.494(3)	C(5)-C(6)	1.519(3)
C(6)-C(7)	1.522(3)	C(8)-C(9)	1.522(3)
C(9)-C(10)	1.511(3)	C(11)-C(12)	1.488(3)

C(13)-C(14)	1.355(3)		
N(5)-Ni(1)-N(8)	174.39(6)	N(5)-Ni(1)-N(1)	87.46(6)
N(8)-Ni(1)-N(1)	88.57(6)	N(5)-Ni(1)-N(2)	94.56(6)
N(8)-Ni(1)-N(2)	88.60(7)	N(1)-Ni(1)-N(2)	79.26(6)
N(5)-Ni(1)-N(4)	80.56(6)	N(8)-Ni(1)-N(4)	95.66(6)
N(1)-Ni(1)-N(4)	92.53(6)	N(2)-Ni(1)-N(4)	170.68(6)
N(5)-Ni(1)-N(3)	95.47(6)	N(8)-Ni(1)-N(3)	88.74(7)
N(1)-Ni(1)-N(3)	175.41(6)	N(2)-Ni(1)-N(3)	96.95(6)
N(4)-Ni(1)-N(3)	91.44(6)	C(3)-N(1)-C(1)	105.9(2)
C(3)-N(1)-Ni(1)	112.1(1)	C(1)-N(1)-Ni(1)	141.9(1)
C(4)-N(2)-C(5)	110.1(2)	C(4)-N(2)-Ni(1)	109.9(1)
C(5)-N(2)-Ni(1)	119.2(1)	C(15)-N(3)-C(7)	108.0(2)
C(15)-N(3)-C(8)	108.3(2)	C(7)-N(3)-C(8)	105.4(2)
C(15)-N(3)-Ni(1)	112.5(1)	C(7)-N(3)-Ni(1)	111.3(1)
C(8)-N(3)-Ni(1)	110.9(1)	C(11)-N(4)-C(10)	111.9(2)
C(11)-N(4)-Ni(1)	113.0(1)	C(10)-N(4)-Ni(1)	116.4(1)
C(12)-N(5)-C(13)	105.8(2)	C(12)-N(5)-Ni(1)	112.9(1)
C(13)-N(5)-Ni(1)	140.4(1)	C(3)-N(6)-C(2)	107.9(2)
C(12)-N(7)-C(14)	107.3(2)	C(16)-N(8)-Ni(1)	164.6(2)
C(2)-C(1)-N(1)	109.4(2)	C(1)-C(2)-N(6)	105.8(2)
N(1)-C(3)-N(6)	111.0(2)	N(1)-C(3)-C(4)	121.8(2)
N(6)-C(3)-C(4)	127.2(2)	N(2)-C(4)-C(3)	108.5(2)
N(2)-C(5)-C(6)	111.5(2)	C(5)-C(6)-C(7)	113.9(2)
N(3)-C(7)-C(6)	116.3(2)	N(3)-C(8)-C(9)	116.7(2)
C(10)-C(9)-C(8)	115.3(2)	N(4)-C(10)-C(9)	113.2(2)
N(4)-C(11)-C(12)	108.3(2)	N(5)-C(12)-N(7)	110.7(2)
N(5)-C(12)-C(11)	122.8(2)	N(7)-C(12)-C(11)	126.4(2)
C(14)-C(13)-N(5)	109.8(2)	C(13)-C(14)-N(7)	106.3(2)
N(8)-C(16)-S(1)	178.0(2)	N(9)-C(17)-S(2)	179.5(3)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for imdni

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	17(1)	23(1)	23(1)	0(1)	2(1)	1(1)
S(1)	23(1)	33(1)	33(1)	7(1)	0(1)	2(1)
S(2)	32(1)	41(1)	68(1)	1(1)	7(1)	-10(1)
N(1)	19(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
N(2)	18(1)	29(1)	33(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
N(3)	26(1)	26(1)	32(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
N(4)	18(1)	30(1)	27(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(5)	24(1)	26(1)	26(1)	3(1)	2(1)	2(1)
N(6)	21(1)	29(1)	41(1)	-5(1)	-2(1)	-2(1)
N(7)	28(1)	34(1)	36(1)	6(1)	5(1)	10(1)
N(8)	30(1)	31(1)	31(1)	5(1)	1(1)	1(1)
N(9)	56(2)	58(1)	95(2)	0(1)	33(1)	8(1)
C(1)	25(1)	26(1)	28(1)	0(1)	4(1)	3(1)
C(2)	31(1)	27(1)	36(1)	-5(1)	1(1)	2(1)
C(3)	20(1)	27(1)	31(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
C(4)	18(1)	37(1)	44(1)	-9(1)	2(1)	2(1)
C(5)	24(1)	33(1)	48(1)	-9(1)	8(1)	6(1)
C(6)	34(1)	36(1)	48(1)	-14(1)	12(1)	5(1)
C(7)	35(1)	27(1)	47(1)	-9(1)	7(1)	2(1)
C(8)	34(1)	27(1)	42(1)	-2(1)	6(1)	-6(1)
C(9)	29(1)	36(1)	43(1)	1(1)	8(1)	-11(1)
C(10)	24(1)	38(1)	33(1)	5(1)	9(1)	-4(1)
C(11)	23(1)	38(1)	33(1)	3(1)	5(1)	3(1)
C(12)	23(1)	28(1)	27(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(13)	28(1)	35(1)	33(1)	3(1)	9(1)	3(1)
C(14)	36(1)	39(1)	36(1)	11(1)	11(1)	5(1)
C(15)	36(1)	36(1)	30(1)	-8(1)	2(1)	-4(1)
C(16)	20(1)	27(1)	27(1)	-4(1)	5(1)	-3(1)
C(17)	28(1)	47(1)	51(1)	-11(1)	13(1)	-6(1)
O(1)	135(6)	225(8)	76(4)	-59(5)	-23(4)	100(6)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{Å} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for imdni

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	7847	409	2205	32
H(4)	3744	538	3756	30
H(6)	9372	1777	4724	38
H(7)	2384	1901	1131	40
H(1)	5166	1773	4319	32
H(2)	7335	2480	5163	38

H(4A)	9623	718	3318	40
H(4B)	9215	59	4021	40
H(5A)	8782	-999	3042	42
H(5B)	9429	-537	2249	42
H(6A)	8088	-1514	1425	47
H(6B)	7135	-741	1168	47
H(7A)	5933	-1943	1578	44
H(7B)	6657	-1747	2658	44
H(8A)	4635	-1671	3198	41
H(8B)	3828	-1976	2177	41
H(9A)	2183	-898	2118	43
H(9B)	2073	-1542	2912	43
H(10A)	1914	-333	3589	38
H(10B)	3426	-701	4087	38
H(11A)	2153	1084	2758	38
H(11B)	1979	334	2063	38
H(13)	6345	1279	1065	38
H(14)	4416	2198	353	44
H(15A)	4903	-520	790	52
H(15B)	3426	-478	1162	52
H(15C)	3942	-1293	784	52

## XV. [Ni(bipy)<sub>2</sub>ox] :

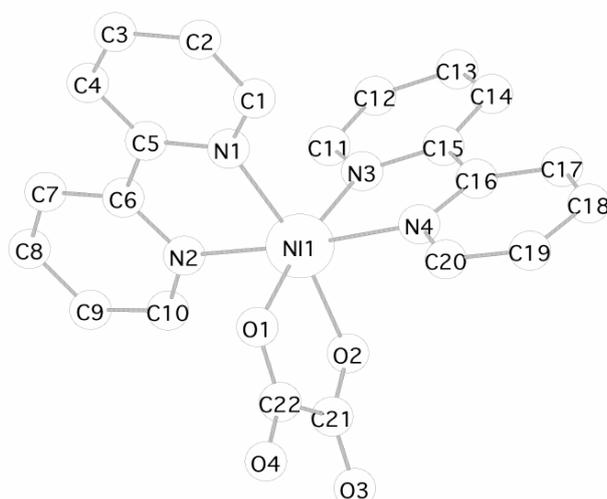


Table 1. Crystal data and structure refinement for niox

Compound	niox
Molecular formula	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>8</sub>
Molecular weight	531.16
Crystal habit	lilac plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.22x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n
a(Å)	9.553(5)
b(Å)	17.509(5)
c(Å)	14.179(5)
α(°)	90.000(5)
β(°)	97.040(5)
γ(°)	90.000(5)
V(Å <sup>3</sup> )	2353.7(16)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.499
F000	1104
(cm <sup>-1</sup> )	0.880
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8300 min, 0.9018 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -22 24 ; -19 19

Reflections measured	11372
Unique data	6882
Rint	0.0184
Reflections used	5667
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	341
Reflections / parameter	16
wR2	0.0840
R1	0.0321
Weights a, b	0.0261 ; 0.9684
GoF	1.071
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.432(0.058) / -0.668(0.058)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for niox

atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2130(1)	1483(1)	1409(1)	17(1)
O(1)	1207(1)	2444(1)	1914(1)	23(1)
O(2)	565(1)	973(1)	2032(1)	22(1)
O(3)	-1228(1)	1250(1)	2833(1)	38(1)
O(4)	-633(1)	2771(1)	2671(1)	31(1)
N(1)	3809(1)	2115(1)	1020(1)	20(1)
N(2)	3554(1)	1390(1)	2619(1)	20(1)
N(3)	2753(1)	480(1)	791(1)	20(1)
N(4)	839(1)	1497(1)	120(1)	21(1)
C(1)	3846(2)	2491(1)	201(1)	27(1)
C(2)	4963(2)	2952(1)	30(1)	33(1)
C(3)	6096(2)	3022(1)	733(1)	35(1)
C(4)	6084(2)	2627(1)	1577(1)	30(1)
C(5)	4924(1)	2176(1)	1701(1)	21(1)
C(6)	4813(1)	1727(1)	2577(1)	21(1)
C(7)	5918(2)	1651(1)	3303(1)	30(1)
C(8)	5701(2)	1231(1)	4102(1)	35(1)
C(9)	4402(2)	905(1)	4157(1)	34(1)
C(10)	3353(2)	988(1)	3394(1)	26(1)
C(11)	3740(2)	-13(1)	1169(1)	25(1)
C(12)	4096(2)	-667(1)	707(1)	31(1)
C(13)	3425(2)	-810(1)	-191(1)	34(1)
C(14)	2411(2)	-305(1)	-598(1)	31(1)
C(15)	2083(2)	332(1)	-88(1)	22(1)
C(16)	964(2)	886(1)	-444(1)	23(1)
C(17)	64(2)	778(1)	-1281(1)	33(1)
C(18)	-993(2)	1306(1)	-1534(1)	36(1)
C(19)	-1129(2)	1926(1)	-955(1)	33(1)
C(20)	-190(2)	2005(1)	-135(1)	27(1)
C(21)	-218(2)	1433(1)	2414(1)	21(1)
C(22)	131(1)	2299(1)	2338(1)	21(1)
O(5)	-1466(1)	-112(1)	3717(1)	34(1)
O(6)	3558(2)	4742(1)	599(1)	40(1)
O(7)	1607(2)	3966(1)	1464(1)	39(1)
O(8)	-955(2)	4293(1)	2063(2)	60(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for niox

Ni(1)-O(2)	2.034(1)	Ni(1)-N(2)	2.061(1)
Ni(1)-O(1)	2.067(1)	Ni(1)-N(4)	2.076(1)
Ni(1)-N(1)	2.078(1)	Ni(1)-N(3)	2.083(1)
O(1)-C(22)	1.277(2)	O(2)-C(21)	1.265(2)
O(3)-C(21)	1.235(2)	O(4)-C(22)	1.234(2)
N(1)-C(1)	1.339(2)	N(1)-C(5)	1.352(2)
N(2)-C(10)	1.339(2)	N(2)-C(6)	1.348(2)
N(3)-C(11)	1.340(2)	N(3)-C(15)	1.353(2)
N(4)-C(20)	1.342(2)	N(4)-C(16)	1.349(2)
C(1)-C(2)	1.383(2)	C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.383(3)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.385(3)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.388(2)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.484(2)	C(6)-C(7)	1.388(2)
C(7)-C(8)	1.387(3)	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.377(3)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.389(2)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.383(2)

C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.377(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.385(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.387(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.485(2)
C(16)-C(17)	1.391(2)	C(17)-C(18)	1.383(3)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.377(3)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.385(2)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.560(2)	O(5)-H(21)	0.93(2)
O(5)-H(22)	0.80(2)	O(6)-H(23)	0.81(3)
O(6)-H(24)	0.77(3)	O(7)-H(25)	0.83(3)
O(7)-H(26)	0.73(3)	O(8)-H(27)	0.83(3)
O(8)-H(28)	0.76(3)		
O(2)-Ni(1)-N(2)	92.82(6)	O(2)-Ni(1)-O(1)	80.79(5)
N(2)-Ni(1)-O(1)	92.43(5)	O(2)-Ni(1)-N(4)	89.95(5)
N(2)-Ni(1)-N(4)	173.68(5)	O(1)-Ni(1)-N(4)	93.62(5)
O(2)-Ni(1)-N(1)	169.00(4)	N(2)-Ni(1)-N(1)	79.09(6)
O(1)-Ni(1)-N(1)	92.03(5)	N(4)-Ni(1)-N(1)	98.86(5)
O(2)-Ni(1)-N(3)	94.31(5)	N(2)-Ni(1)-N(3)	95.16(5)
O(1)-Ni(1)-N(3)	171.17(4)	N(4)-Ni(1)-N(3)	78.96(5)
N(1)-Ni(1)-N(3)	93.83(5)	C(22)-O(1)-Ni(1)	113.8(1)
C(21)-O(2)-Ni(1)	114.2(1)	C(1)-N(1)-C(5)	118.6(1)
C(1)-N(1)-Ni(1)	126.5(1)	C(5)-N(1)-Ni(1)	114.8(1)
C(10)-N(2)-C(6)	119.0(1)	C(10)-N(2)-Ni(1)	125.3(1)
C(6)-N(2)-Ni(1)	115.5(1)	C(11)-N(3)-C(15)	118.4(1)
C(11)-N(3)-Ni(1)	126.7(1)	C(15)-N(3)-Ni(1)	114.9(1)
C(20)-N(4)-C(16)	118.8(1)	C(20)-N(4)-Ni(1)	125.5(1)
C(16)-N(4)-Ni(1)	115.2(1)	N(1)-C(1)-C(2)	122.8(2)
N(1)-C(1)-H(1)	118.6	C(2)-C(1)-H(1)	118.6
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(2)	C(3)-C(2)-H(2)	120.7
C(1)-C(2)-H(2)	120.7	C(2)-C(3)-C(4)	119.3(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.3	C(4)-C(3)-H(3)	120.3
C(3)-C(4)-C(5)	119.0(2)	C(3)-C(4)-H(4)	120.5
C(5)-C(4)-H(4)	120.5	N(1)-C(5)-C(4)	121.7(2)
N(1)-C(5)-C(6)	115.2(1)	C(4)-C(5)-C(6)	123.1(1)
N(2)-C(6)-C(7)	121.8(2)	N(2)-C(6)-C(5)	115.1(1)
C(7)-C(6)-C(5)	123.1(1)	C(8)-C(7)-C(6)	118.8(2)
C(8)-C(7)-H(7)	120.6	C(6)-C(7)-H(7)	120.6
C(9)-C(8)-C(7)	119.5(2)	C(9)-C(8)-H(8)	120.3
C(7)-C(8)-H(8)	120.3	C(8)-C(9)-C(10)	118.8(2)
C(8)-C(9)-H(9)	120.6	C(10)-C(9)-H(9)	120.6
N(2)-C(10)-C(9)	122.1(2)	N(2)-C(10)-H(10)	118.9
C(9)-C(10)-H(10)	118.9	N(3)-C(11)-C(12)	123.0(2)
N(3)-C(11)-H(11)	118.5	C(12)-C(11)-H(11)	118.5
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(2)	C(13)-C(12)-H(12)	120.8
C(11)-C(12)-H(12)	120.8	C(12)-C(13)-C(14)	119.5(2)
C(12)-C(13)-H(13)	120.3	C(14)-C(13)-H(13)	120.3
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.4
C(15)-C(14)-H(14)	120.4	N(3)-C(15)-C(14)	121.5(2)
N(3)-C(15)-C(16)	115.4(1)	C(14)-C(15)-C(16)	123.1(1)
N(4)-C(16)-C(17)	121.5(2)	N(4)-C(16)-C(15)	115.4(1)
C(17)-C(16)-C(15)	123.1(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.1(2)
C(18)-C(17)-H(17)	120.5	C(16)-C(17)-H(17)	120.5
C(19)-C(18)-C(17)	119.4(2)	C(19)-C(18)-H(18)	120.3
C(17)-C(18)-H(18)	120.3	C(18)-C(19)-C(20)	118.8(2)
C(18)-C(19)-H(19)	120.6	C(20)-C(19)-H(19)	120.6
N(4)-C(20)-C(19)	122.5(2)	N(4)-C(20)-H(20)	118.8
C(19)-C(20)-H(20)	118.8	O(3)-C(21)-O(2)	125.3(2)
O(3)-C(21)-C(22)	118.1(1)	O(2)-C(21)-C(22)	116.6(1)
O(4)-C(22)-O(1)	126.5(1)	O(4)-C(22)-C(21)	118.8(1)
O(1)-C(22)-C(21)	114.6(1)	H(21)-O(5)-H(22)	107(2)
H(23)-O(6)-H(24)	104(3)	H(25)-O(7)-H(26)	108(3)
H(27)-O(8)-H(28)	101(3)		

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for niox

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	17(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	22(1)	16(1)	30(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
O(2)	22(1)	17(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
O(3)	34(1)	29(1)	57(1)	1(1)	25(1)	-2(1)
O(4)	30(1)	24(1)	39(1)	-4(1)	10(1)	5(1)
N(1)	20(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
N(2)	23(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)

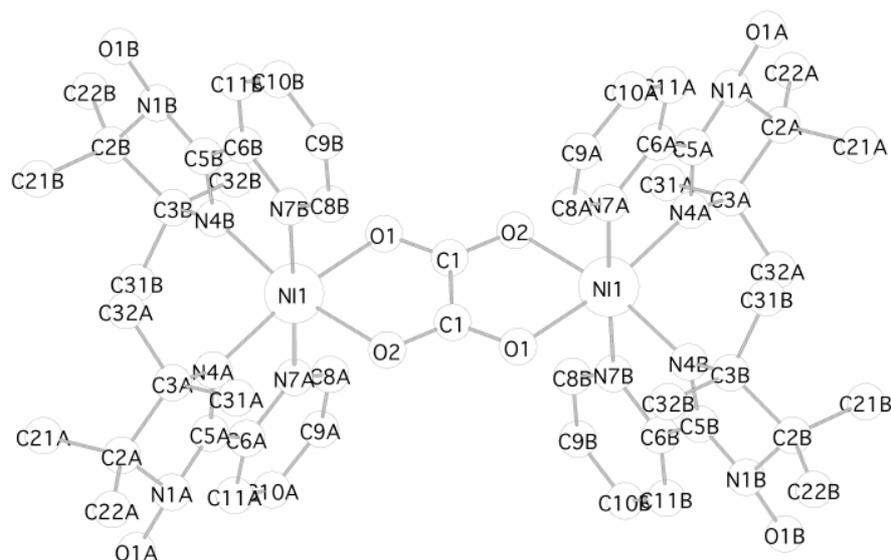
N(3)	20(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
N(4)	20(1)	22(1)	20(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
C(1)	30(1)	26(1)	25(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(2)	41(1)	27(1)	35(1)	2(1)	15(1)	-2(1)
C(3)	34(1)	29(1)	45(1)	-7(1)	17(1)	-11(1)
C(4)	24(1)	32(1)	35(1)	-13(1)	6(1)	-7(1)
C(5)	19(1)	21(1)	22(1)	-8(1)	4(1)	0(1)
C(6)	20(1)	22(1)	21(1)	-8(1)	0(1)	5(1)
C(7)	22(1)	36(1)	29(1)	-11(1)	-4(1)	8(1)
C(8)	37(1)	38(1)	27(1)	-5(1)	-12(1)	15(1)
C(9)	47(1)	29(1)	23(1)	3(1)	-3(1)	9(1)
C(10)	33(1)	22(1)	23(1)	2(1)	2(1)	3(1)
C(11)	24(1)	22(1)	30(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(12)	27(1)	23(1)	45(1)	-5(1)	9(1)	3(1)
C(13)	37(1)	24(1)	43(1)	-13(1)	15(1)	-3(1)
C(14)	37(1)	29(1)	28(1)	-11(1)	8(1)	-8(1)
C(15)	24(1)	22(1)	22(1)	-4(1)	5(1)	-7(1)
C(16)	26(1)	23(1)	20(1)	1(1)	1(1)	-9(1)
C(17)	41(1)	31(1)	23(1)	0(1)	-5(1)	-13(1)
C(18)	37(1)	40(1)	27(1)	10(1)	-12(1)	-14(1)
C(19)	27(1)	33(1)	35(1)	15(1)	-6(1)	-5(1)
C(20)	26(1)	26(1)	27(1)	7(1)	-1(1)	-2(1)
C(21)	19(1)	22(1)	23(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(22)	21(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
O(5)	37(1)	30(1)	36(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
O(6)	32(1)	52(1)	37(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
O(7)	45(1)	28(1)	45(1)	9(1)	5(1)	-5(1)
O(8)	43(1)	38(1)	96(1)	18(1)	1(1)	10(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for niox

atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	3072	2439	-283	32
H(2)	4953	3215	-556	40
H(3)	6874	3339	637	42
H(4)	6857	2663	2065	36
H(7)	6804	1882	3255	36
H(8)	6442	1169	4607	42
H(9)	4226	629	4707	40
H(10)	2464	752	3424	31
H(11)	4216	92	1784	30
H(12)	4787	-1009	1002	38
H(13)	3656	-1252	-529	41
H(14)	1945	-394	-1220	37
H(17)	173	348	-1674	39
H(18)	-1619	1242	-2103	43
H(19)	-1852	2292	-1114	39
H(20)	-277	2436	261	32
H(21)	-1520(20)	20(10)	4350(20)	52
H(22)	-1400(20)	280(10)	3430(20)	52
H(23)	4360(30)	4720(20)	870(20)	60
H(24)	3130(30)	4490(20)	900(20)	60
H(25)	1520(30)	3500(20)	1570(20)	59
H(26)	960(30)	4160(20)	1560(20)	59
H(27)	-1030(30)	3830(20)	2190(20)	89
H(28)	-1700(30)	4390(20)	1840(20)	89

## XVI. $[(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Ni}(\text{HIM2-py})_2)][\text{ClO}_4]_2$ :



	x	y	z	U(eq)	Occ
Ni(1)	1481(1)	47(1)	3745(1)	31(1)	1
O(1)	-405(4)	353(3)	4093(3)	37(1)	1
O(2)	-1650(4)	326(2)	5131(2)	33(1)	1
C(1)	-566(6)	193(3)	4780(4)	32(2)	1
N(1A)	5589(5)	224(4)	3852(4)	57(2)	1
O(1A)	6549(5)	835(3)	3811(4)	73(2)	1
C(2A)	5781(6)	-462(4)	3341(4)	48(2)	1
C(21A)	6065(8)	-148(5)	2555(5)	79(3)	1
C(22A)	6929(6)	-970(5)	3638(5)	78(3)	1
C(3A)	4365(6)	-841(4)	3395(4)	38(2)	1
C(31A)	4251(7)	-1395(4)	4070(4)	53(2)	1
C(32A)	3857(6)	-1236(4)	2669(4)	43(2)	1
N(4A)	3488(5)	-136(3)	3547(3)	31(1)	1
C(5A)	4238(6)	436(4)	3801(4)	39(2)	1
C(6A)	3658(6)	1183(4)	4013(4)	34(2)	1
N(7A)	2292(5)	1136(3)	4064(3)	34(1)	1
C(8A)	1629(6)	1783(4)	4248(4)	38(2)	1
C(9A)	2252(7)	2499(4)	4375(5)	48(2)	1
C(10A)	3613(7)	2549(5)	4314(5)	47(2)	1
C(11A)	4337(7)	1888(4)	4138(4)	40(2)	1
N(1B)	-143(5)	-48(4)	1582(3)	52(2)	1
O(1B)	-414(5)	-606(3)	1035(3)	69(2)	1
C(2B)	612(7)	673(4)	1344(4)	46(2)	1
C(21B)	1908(7)	435(5)	980(4)	65(2)	1
C(22B)	-229(8)	1146(4)	801(4)	67(2)	1
C(3B)	848(6)	1029(4)	2144(3)	38(2)	1
C(31B)	2117(6)	1528(4)	2205(4)	49(2)	1
C(32B)	-370(6)	1491(4)	2415(4)	50(2)	1
N(4B)	945(5)	311(3)	2642(3)	31(1)	1
C(5B)	341(6)	-264(4)	2287(4)	36(2)	1
C(6B)	146(6)	-1034(4)	2652(4)	35(2)	1
N(7B)	663(5)	-1039(3)	3373(3)	34(1)	1
C(8B)	534(6)	-1702(4)	3783(4)	39(2)	1
C(9B)	-89(6)	-2373(4)	3480(4)	44(2)	1
C(10B)	-610(7)	-2367(4)	2755(4)	51(2)	1
C(11B)	-487(6)	-1682(4)	2340(4)	43(2)	1
Cl(1)	-3222(5)	-2149(4)	643(3)	48(2)	0.60
O(1P)	-3357(8)	-2978(5)	573(6)	79(3)	0.60
Cl(1')	-3193(9)	-1862(6)	678(5)	59(3)	0.40
O(1P')	-3024(13)	-1029(7)	772(8)	82(4)	0.40
O(2P)	-4187(6)	-1866(4)	121(4)	104(2)	1
O(3P)	-3558(7)	-2049(4)	1385(4)	124(2)	1
O(4P)	-1923(5)	-2021(4)	474(4)	97(2)	1
O(1M)	-3260(20)	-103(14)	730(13)	205(8)	0.50
C(1M)	-4080(20)	546(14)	547(14)	129(8)	0.50

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nicrad.

Ni(1)-O(1)	2.056(4)	C(3A)-C(31A)	1.525(8)	N(4B)-C(5B)	1.296(7)
Ni(1)-N(4B)	2.058(5)	N(4A)-C(5A)	1.295(7)	C(5B)-C(6B)	1.469(8)
Ni(1)-N(4A)	2.058(5)	C(5A)-C(6A)	1.442(8)	C(6B)-N(7B)	1.362(8)
Ni(1)-N(7A)	2.083(5)	C(6A)-N(7A)	1.364(7)	C(6B)-C(11B)	1.372(8)
Ni(1)-O(2)#1	2.089(4)	C(6A)-C(11A)	1.386(8)	N(7B)-C(8B)	1.345(7)
Ni(1)-N(7B)	2.107(6)	N(7A)-C(8A)	1.322(7)	C(8B)-C(9B)	1.392(8)
O(1)-C(1)	1.260(8)	C(8A)-C(9A)	1.377(8)	C(9B)-C(10B)	1.369(9)
O(2)-C(1)	1.278(7)	C(9A)-C(10A)	1.362(8)	C(10B)-C(11B)	1.381(8)
O(2)-Ni(1)#1	2.089(4)	C(10A)-C(11A)	1.371(8)	Cl(1)-O(4P)	1.349(7)
C(1)-C(1)#1	1.500(12)	N(1B)-O(1B)	1.373(7)	Cl(1)-O(3P)	1.376(8)
N(1A)-C(5A)	1.390(7)	N(1B)-C(5B)	1.374(8)	Cl(1)-O(1P)	1.413(10)
N(1A)-O(1A)	1.409(7)	N(1B)-C(2B)	1.500(8)	Cl(1)-O(2P)	1.397(8)
N(1A)-C(2A)	1.487(8)	C(2B)-C(22B)	1.489(8)	Cl(1')-O(4P)	1.349(9)
C(2A)-C(22A)	1.511(9)	C(2B)-C(21B)	1.511(8)	Cl(1')-O(3P)	1.352(10)
C(2A)-C(21A)	1.524(9)	C(2B)-C(3B)	1.550(8)	Cl(1')-O(2P)	1.376(10)
C(2A)-C(3A)	1.551(8)	C(3B)-N(4B)	1.502(7)	Cl(1')-O(1P')	1.427(12)
C(3A)-N(4A)	1.505(7)	C(3B)-C(31B)	1.518(8)	O(1M)-C(1M)	1.40(3)
C(3A)-C(32A)	1.522(9)	C(3B)-C(32B)	1.530(8)		
O(1)-Ni(1)-N(4B)	90.97(19)	N(4B)-Ni(1)-O(2)#1	168.65(17)		
O(1)-Ni(1)-N(4A)	170.1(2)	N(4A)-Ni(1)-O(2)#1	93.73(17)		
N(4B)-Ni(1)-N(4A)	95.53(19)	N(7A)-Ni(1)-O(2)#1	89.39(18)		
O(1)-Ni(1)-N(7A)	92.6(2)	O(1)-Ni(1)-N(7B)	88.11(19)		
N(4B)-Ni(1)-N(7A)	98.8(2)	N(4B)-Ni(1)-N(7B)	78.8(2)		
N(4A)-Ni(1)-N(7A)	79.1(2)	N(4A)-Ni(1)-N(7B)	100.5(2)		
O(1)-Ni(1)-O(2)#1	80.75(18)	N(7A)-Ni(1)-N(7B)	177.5(2)		

O(2)#1-Ni(1)-N(7B)	93.1(2)	N(1B)-C(2B)-C(21B)	110.0(6)
C(1)-O(1)-Ni(1)	112.2(4)	C(22B)-C(2B)-C(3B)	116.7(6)
C(1)-O(2)-Ni(1)#1	111.4(4)	N(1B)-C(2B)-C(3B)	97.1(5)
O(1)-C(1)-O(2)	124.3(6)	C(21B)-C(2B)-C(3B)	112.6(6)
O(1)-C(1)-C(1)#1	118.7(7)	N(4B)-C(3B)-C(31B)	111.7(5)
O(2)-C(1)-C(1)#1	116.9(8)	N(4B)-C(3B)-C(32B)	105.5(5)
C(5A)-N(1A)-O(1A)	117.4(6)	C(31B)-C(3B)-C(32B)	110.8(5)
C(5A)-N(1A)-C(2A)	107.7(5)	N(4B)-C(3B)-C(2B)	103.2(5)
O(1A)-N(1A)-C(2A)	116.3(5)	C(31B)-C(3B)-C(2B)	112.6(5)
N(1A)-C(2A)-C(22A)	110.0(6)	C(32B)-C(3B)-C(2B)	112.6(5)
N(1A)-C(2A)-C(21A)	108.3(6)	C(5B)-N(4B)-C(3B)	107.6(5)
C(22A)-C(2A)-C(21A)	111.1(6)	C(5B)-N(4B)-Ni(1)	113.6(4)
N(1A)-C(2A)-C(3A)	98.7(5)	C(3B)-N(4B)-Ni(1)	137.9(4)
C(22A)-C(2A)-C(3A)	114.8(6)	N(4B)-C(5B)-N(1B)	112.7(6)
C(21A)-C(2A)-C(3A)	113.1(6)	N(4B)-C(5B)-C(6B)	121.1(6)
N(4A)-C(3A)-C(32A)	108.7(5)	N(1B)-C(5B)-C(6B)	126.1(6)
N(4A)-C(3A)-C(31A)	107.0(5)	N(7B)-C(6B)-C(11B)	121.9(6)
C(32A)-C(3A)-C(31A)	111.1(6)	N(7B)-C(6B)-C(5B)	111.5(6)
N(4A)-C(3A)-C(2A)	102.4(5)	C(11B)-C(6B)-C(5B)	126.5(7)
C(32A)-C(3A)-C(2A)	114.1(5)	C(8B)-N(7B)-C(6B)	118.1(6)
C(31A)-C(3A)-C(2A)	112.9(6)	C(8B)-N(7B)-Ni(1)	127.0(5)
C(5A)-N(4A)-C(3A)	109.0(5)	C(6B)-N(7B)-Ni(1)	114.8(4)
C(5A)-N(4A)-Ni(1)	112.2(4)	N(7B)-C(8B)-C(9B)	121.4(7)
C(3A)-N(4A)-Ni(1)	135.9(4)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	120.4(7)
N(4A)-C(5A)-N(1A)	111.9(6)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	118.0(7)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	121.0(6)	C(6B)-C(11B)-C(10B)	120.1(7)
N(1A)-C(5A)-C(6A)	127.0(6)	O(4P)-Cl(1)-O(3P)	116.8(6)
N(7A)-C(6A)-C(11A)	121.3(6)	O(4P)-Cl(1)-O(1P)	103.2(6)
N(7A)-C(6A)-C(5A)	111.8(5)	O(3P)-Cl(1)-O(1P)	100.4(6)
C(11A)-C(6A)-C(5A)	126.8(6)	O(4P)-Cl(1)-O(2P)	116.2(6)
C(8A)-N(7A)-C(6A)	118.1(5)	O(3P)-Cl(1)-O(2P)	114.1(6)
C(8A)-N(7A)-Ni(1)	127.4(4)	O(1P)-Cl(1)-O(2P)	102.7(6)
C(6A)-N(7A)-Ni(1)	114.3(4)	O(4P)-Cl(1')-O(3P)	118.6(8)
N(7A)-C(8A)-C(9A)	123.0(6)	O(4P)-Cl(1')-O(2P)	117.7(7)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	118.9(6)	O(3P)-Cl(1')-O(2P)	117.2(7)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	119.7(6)	O(4P)-Cl(1')-O(1P')	97.0(8)
C(10A)-C(11A)-C(6A)	118.9(6)	O(3P)-Cl(1')-O(1P')	99.0(9)
O(1B)-N(1B)-C(5B)	120.9(6)	O(2P)-Cl(1')-O(1P')	99.7(9)
O(1B)-N(1B)-C(2B)	116.8(5)	Cl(1')-O(2P)-Cl(1)	20.4(6)
C(5B)-N(1B)-C(2B)	107.9(5)	Cl(1')-O(3P)-Cl(1)	20.7(6)
C(22B)-C(2B)-N(1B)	110.0(6)	Cl(1')-O(4P)-Cl(1)	21.0(6)
C(22B)-C(2B)-C(21B)	109.7(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nicrad. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ 

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Ni(1)	29(1)	40(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	33(3)	48(3)	29(3)	4(2)	4(2)	2(2)
O(2)	22(2)	50(3)	27(3)	-3(2)	2(2)	0(2)
C(1)	21(4)	36(5)	38(4)	-1(3)	-3(3)	-5(3)
N(1A)	31(3)	54(5)	85(5)	-22(4)	3(3)	-9(3)
O(1A)	40(3)	47(4)	132(6)	-22(4)	12(3)	-13(3)
C(2A)	28(4)	54(5)	64(5)	-17(4)	12(4)	-1(3)
C(21A)	77(6)	85(8)	77(6)	-15(5)	36(5)	-30(5)
C(22A)	19(4)	94(7)	121(8)	-30(5)	-9(5)	8(4)
C(3A)	31(4)	35(4)	49(5)	-7(3)	8(3)	3(3)
C(31A)	53(5)	45(5)	62(5)	7(4)	-8(4)	11(4)
C(32A)	39(4)	38(5)	52(5)	-8(4)	10(3)	1(3)
N(4A)	32(3)	35(3)	28(3)	3(3)	1(2)	-4(2)
C(5A)	28(3)	41(4)	49(5)	-7(4)	1(4)	2(3)
C(6A)	34(4)	39(4)	29(4)	-2(3)	-3(3)	-3(3)
N(7A)	30(3)	35(3)	37(4)	-4(3)	2(3)	2(2)
C(8A)	34(4)	45(4)	35(5)	-6(4)	-3(3)	2(3)
C(9A)	48(4)	38(5)	58(6)	-10(4)	8(4)	4(4)
C(10A)	46(4)	40(5)	55(6)	-11(4)	1(4)	-10(3)
C(11A)	36(4)	44(4)	41(5)	-8(4)	0(4)	-8(3)
N(1B)	64(4)	57(4)	32(3)	-1(3)	-9(3)	-8(3)
O(1B)	97(4)	69(4)	41(3)	-6(3)	-7(3)	-25(3)
C(2B)	72(5)	39(4)	28(4)	1(3)	-1(4)	-1(3)
C(21B)	79(5)	85(7)	31(5)	2(4)	18(4)	0(4)
C(22B)	102(6)	56(5)	41(5)	5(4)	-18(4)	6(4)
C(3B)	42(4)	42(4)	29(4)	4(3)	-3(3)	2(3)

C(31B)	61(5)	41(5)	45(5)	11(4)	6(4)	-7(3)
C(32B)	57(5)	51(5)	42(5)	9(4)	3(4)	15(4)
N(4B)	26(3)	41(3)	27(3)	-1(2)	6(2)	-1(2)
C(5B)	30(4)	48(4)	31(4)	-4(3)	7(3)	-2(3)
C(6B)	27(4)	44(4)	35(4)	-5(3)	6(3)	-4(3)
N(7B)	24(3)	43(3)	37(4)	-2(3)	6(3)	-5(2)
C(8B)	35(4)	39(4)	43(5)	1(3)	9(3)	1(3)
C(9B)	33(4)	41(4)	58(5)	6(4)	9(4)	1(3)
C(10B)	49(5)	44(5)	61(5)	-6(4)	-1(4)	-11(4)
C(11B)	39(4)	50(5)	39(5)	-7(3)	-4(4)	-1(4)
Cl(1)	41(3)	51(4)	52(3)	-3(2)	-2(2)	-5(2)
O(1P)	78(7)	59(6)	99(9)	5(5)	8(6)	-1(4)
Cl(1')	55(4)	75(7)	49(4)	3(4)	1(3)	-33(4)
O(1P')	78(10)	89(8)	80(11)	-23(7)	12(8)	-15(7)
O(2P)	72(4)	117(5)	122(5)	7(4)	-42(4)	4(4)
O(3P)	154(6)	147(6)	71(4)	-12(4)	40(4)	-29(5)
O(4P)	42(3)	115(5)	134(6)	15(5)	13(3)	3(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nicrad.

	x	y	z	U(eq)
H(21A)	6192	-592	2209	119
H(21B)	6882	176	2577	119
H(21C)	5302	174	2373	119
H(22A)	7076	-1407	3286	117
H(22B)	6706	-1183	4133	117
H(22C)	7749	-650	3686	117
H(31A)	4569	-1123	4530	80
H(31B)	4804	-1866	3990	80
H(31C)	3309	-1552	4122	80
H(32A)	3906	-861	2249	64
H(32B)	2920	-1404	2726	64
H(32C)	4416	-1699	2565	64
H(8A)	680	1751	4295	46
H(9A)	1740	2952	4504	58
H(10A)	4059	3040	4393	56
H(11A)	5288	1913	4102	48
H(21D)	2390	910	821	97
H(21E)	1703	103	538	97
H(21F)	2472	139	1344	97
H(22D)	274	1615	647	100
H(22E)	-1058	1311	1044	100
H(22F)	-458	824	356	100
H(31D)	2881	1223	2023	73
H(31E)	2290	1677	2733	73
H(31F)	1998	2006	1897	73
H(32D)	-1178	1160	2367	75
H(32E)	-494	1968	2106	75
H(32F)	-220	1642	2945	75
H(8B)	876	-1714	4289	47
H(9B)	-154	-2837	3778	52
H(10B)	-1042	-2820	2545	62
H(11B)	-841	-1659	1836	51
H(1M)	-2712	21	1063	307
H(1M1)	-3510	1005	555	193
H(1M2)	-4797	620	892	193
H(1M3)	-4448	469	46	193

## XVII. [(Cu(HIM2-py))(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Cu(HIM2-py))][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> :

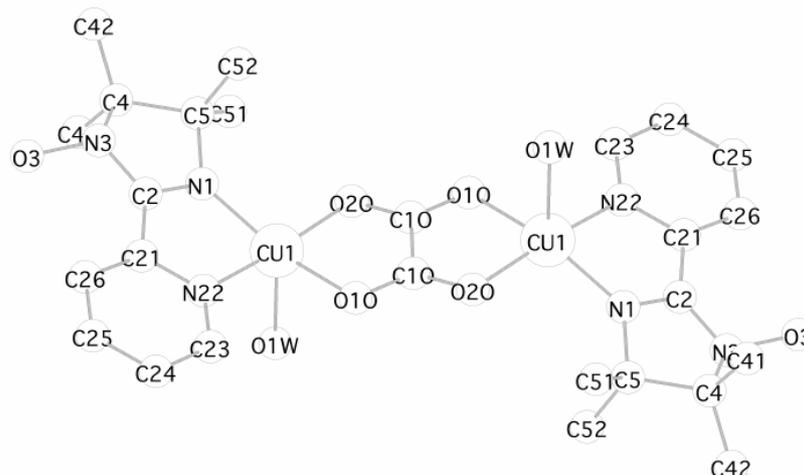


Table 1. Crystal data and structure refinement for cu2tmg.

Contact	Simon Parsons, S.Parsons@ed.ac.uk
<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub> [Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (OX) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Formula weight	813.72
Wavelength	1.54184 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 9.740(3) Å    alpha = 90 deg. b = 18.955(8) Å    beta = 115.46(2) deg. c = 10.182(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1697.4(11) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	62 (20 < theta < 22 deg.)
Z	2
Density (calculated)	1.592 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.232 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	blue lath
Crystal size	0.43 x 0.27 x 0.27 mm
Instrument	Stoe Stadi-4
Theta range for data collection	4.67 to 70.19 deg.
Index ranges	-11 <= h <= 10, -23 <= k <= 23, -5 <= l <= 12
Reflections collected	3787
Independent reflections	3153 [R(int) = 0.0078]
Scan type	Omega-theta
Absorption correction	Optimised numerical
(Tmin= 0.555, Tmax=0.803)	
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	direct (SHELXS-97 (Sheldrick, 1990))
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	geometric/difmap (OH)
Hydrogen atom treatment	riding/refall (OH)
Data / restraints / parameters	3153/0/239
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.100
Conventional R [F > 4sigma(F)]	R1 = 0.0414 [3000 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR2 = 0.1144
Extinction coefficient	0.0023(3)
Final maximum delta/sigma	0.000
Weighting scheme	calc w=1/[s <sup>2</sup> (F <sup>2</sup> )+(0.0662P) <sup>2</sup> +2.1103P] where P=(F <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3
Largest diff. peak and hole	0.694 and -0.682 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for cu2tmg. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7023(1)	861(1)	1722(1)	18(1)
N(1)	7749(2)	1126(1)	3776(2)	18(1)
C(2)	8173(3)	1779(1)	4039(2)	19(1)
C(21)	8219(3)	2209(1)	2847(3)	20(1)
N(22)	7655(2)	1846(1)	1579(2)	20(1)
C(23)	7563(3)	2161(1)	378(3)	25(1)
C(24)	8037(3)	2850(2)	374(3)	29(1)
C(25)	8619(3)	3219(1)	1673(3)	29(1)
C(26)	8711(3)	2897(1)	2930(3)	26(1)
N(3)	8390(2)	2006(1)	5376(2)	24(1)
O(3)	9438(2)	2555(1)	6019(2)	31(1)
C(4)	8596(3)	1365(1)	6288(3)	25(1)
C(41)	10269(3)	1155(2)	6964(3)	32(1)
C(42)	8074(4)	1510(2)	7473(3)	40(1)
C(5)	7570(3)	846(1)	5064(3)	22(1)
C(51)	8044(3)	81(1)	5360(3)	28(1)
C(52)	5871(3)	918(2)	4706(3)	32(1)
C(10)	4868(3)	239(1)	-655(2)	18(1)
O(10)	5680(2)	780(1)	-405(2)	19(1)
O(20)	3864(2)	52(1)	-1862(2)	22(1)
O(1W)	8825(3)	428(1)	1192(2)	32(1)
N(1N)	2386(3)	1055(1)	1242(3)	34(1)
O(1N)	1682(3)	496(1)	1167(3)	45(1)
O(2N)	2137(4)	1582(2)	1810(3)	76(1)
O(3N)	3342(3)	1077(2)	755(3)	53(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for cu2tmg.

Cu(1)-N(1)	1.963(2)	C(21)-C(26)	1.378(4)	C(5)-C(51)	1.512(4)
Cu(1)-O(20)#1	1.9666(18)	N(22)-C(23)	1.329(3)	C(5)-C(52)	1.540(4)
Cu(1)-N(22)	1.990(2)	C(23)-C(24)	1.385(4)	C(10)-O(20)	1.249(3)
Cu(1)-O(10)	1.9973(18)	C(24)-C(25)	1.384(4)	C(10)-O(10)	1.252(3)
Cu(1)-O(1W)	2.205(2)	C(25)-C(26)	1.386(4)	C(10)-C(10)#1	1.540(4)
N(1)-C(2)	1.295(3)	N(3)-O(3)	1.406(3)	O(20)-Cu(1)#1	1.9666(18)
N(1)-C(5)	1.493(3)	N(3)-C(4)	1.490(3)	N(1N)-O(2N)	1.229(4)
C(2)-N(3)	1.356(3)	C(4)-C(42)	1.522(4)	N(1N)-O(3N)	1.230(4)
C(2)-C(21)	1.479(3)	C(4)-C(41)	1.524(4)	N(1N)-O(1N)	1.246(3)
C(21)-N(22)	1.354(3)	C(4)-C(5)	1.566(3)		
N(1)-Cu(1)-O(20)#1	96.70(8)	C(21)-C(26)-C(25)	118.5(2)		
N(1)-Cu(1)-N(22)	81.76(8)	C(2)-N(3)-O(3)	118.1(2)		
O(20)#1-Cu(1)-N(22)	171.85(8)	C(2)-N(3)-C(4)	106.7(2)		
N(1)-Cu(1)-O(10)	160.50(8)	O(3)-N(3)-C(4)	115.92(19)		
O(20)#1-Cu(1)-O(10)	84.69(7)	N(3)-C(4)-C(42)	110.2(2)		
N(22)-Cu(1)-O(10)	94.10(7)	N(3)-C(4)-C(41)	109.0(2)		
N(1)-Cu(1)-O(1W)	113.33(9)	C(42)-C(4)-C(41)	110.2(2)		
O(20)#1-Cu(1)-O(1W)	96.37(9)	N(3)-C(4)-C(5)	98.49(19)		
N(22)-Cu(1)-O(1W)	91.57(9)	C(42)-C(4)-C(5)	115.4(2)		
O(10)-Cu(1)-O(1W)	85.73(8)	C(41)-C(4)-C(5)	112.8(2)		
C(2)-N(1)-C(5)	107.82(19)	N(1)-C(5)-C(51)	112.1(2)		
C(2)-N(1)-Cu(1)	113.69(16)	N(1)-C(5)-C(52)	106.2(2)		
C(5)-N(1)-Cu(1)	136.03(16)	C(51)-C(5)-C(52)	109.7(2)		
N(1)-C(2)-N(3)	114.2(2)	N(1)-C(5)-C(4)	101.53(19)		
N(1)-C(2)-C(21)	118.5(2)	C(51)-C(5)-C(4)	114.1(2)		
N(3)-C(2)-C(21)	127.0(2)	C(52)-C(5)-C(4)	112.7(2)		
N(22)-C(21)-C(26)	121.8(2)	O(20)-C(10)-O(10)	126.3(2)		
N(22)-C(21)-C(2)	111.0(2)	O(20)-C(10)-C(10)#1	116.9(2)		
C(26)-C(21)-C(2)	127.1(2)	O(10)-C(10)-C(10)#1	116.8(2)		
C(23)-N(22)-C(21)	119.2(2)	C(10)-O(10)-Cu(1)	110.21(14)		
C(23)-N(22)-Cu(1)	126.04(17)	C(10)-O(20)-Cu(1)#1	111.20(15)		
C(21)-N(22)-Cu(1)	114.76(16)	O(2N)-N(1N)-O(3N)	119.9(3)		
N(22)-C(23)-C(24)	122.3(2)	O(2N)-N(1N)-O(1N)	120.3(3)		
C(25)-C(24)-C(23)	118.3(2)	O(3N)-N(1N)-O(1N)	119.8(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(2)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for cu2tmg. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	24(1)	13(1)	12(1)	-2(1)	4(1)	-4(1)
N(1)	22(1)	17(1)	13(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(2)	19(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(21)	20(1)	17(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
N(22)	24(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
C(23)	32(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	12(1)	-7(1)
C(24)	36(1)	24(1)	28(1)	4(1)	15(1)	-4(1)
C(25)	32(1)	18(1)	34(1)	0(1)	11(1)	-7(1)
C(26)	28(1)	17(1)	25(1)	-5(1)	5(1)	-4(1)
N(3)	29(1)	21(1)	18(1)	-8(1)	7(1)	-3(1)
O(3)	38(1)	21(1)	25(1)	-10(1)	5(1)	-4(1)
C(4)	30(1)	26(1)	17(1)	-3(1)	7(1)	-4(1)
C(41)	30(1)	30(2)	24(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(42)	53(2)	47(2)	23(1)	-11(1)	19(1)	-9(2)
C(5)	27(1)	24(1)	14(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
C(51)	38(2)	23(1)	18(1)	1(1)	8(1)	-6(1)
C(52)	26(1)	45(2)	27(1)	-4(1)	13(1)	-6(1)
C(10)	20(1)	15(1)	15(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
O(10)	24(1)	15(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
O(20)	28(1)	18(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-5(1)
O(1W)	27(1)	33(1)	35(1)	-8(1)	12(1)	0(1)
N(1N)	41(1)	30(1)	24(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
O(1N)	52(1)	42(1)	49(1)	-11(1)	30(1)	-19(1)
O(2N)	109(3)	43(2)	61(2)	-19(1)	23(2)	14(2)
O(3N)	47(1)	69(2)	46(1)	14(1)	23(1)	-14(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for cu2tmg.

	x	y	z	U(eq)
H(23)	7157	1905	-511	30
H(24)	7965	3063	-497	35
H(25)	8954	3692	1702	35
H(26)	9104	3144	3828	31
H(3)	8940(60)	2870(30)	6150(50)	71(15)
H(41A)	10593	1065	6191	48
H(41B)	10410	727	7547	48
H(41C)	10881	1538	7587	48
H(42A)	7000	1647	7026	59
H(42B)	8685	1893	8099	59
H(42C)	8203	1083	8058	59
H(51A)	9126	37	5591	42
H(51B)	7444	-202	4497	42
H(51C)	7867	-88	6185	42
H(52A)	5570	1415	4519	48
H(52B)	5695	749	5530	48
H(52C)	5266	638	3841	48
H(1W1)	8560(50)	190(20)	540(50)	51(13)
H(1W2)	9620(40)	560(20)	1300(40)	33(9)

**XVIII. [(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(Ni(IM2-py)<sub>2</sub>)] [ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> :**

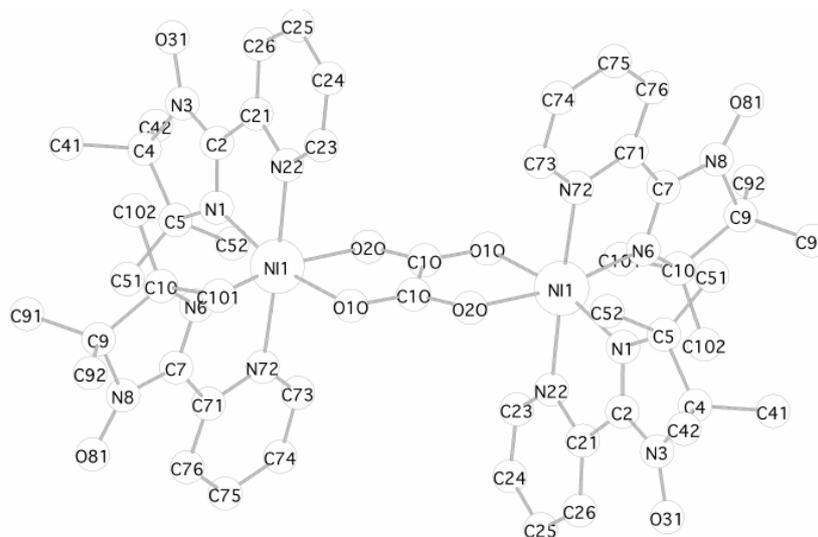


Table 1. Crystal data and structure refinement for nibrra.

Contact	Simon Parsons, s.parsons@ed.ac.uk
<b>A. CRYSTAL DATA</b>	
Empirical formula	C <sub>51</sub> H <sub>69</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>17.50</sub> [Ni <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O·0.8MeOH
Formula weight	1318.50
Wavelength	1.54184 Å
Temperature	150(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 10.696(9) Å    alpha = 90 deg. b = 18.679(8) Å    beta = 93.63(7) deg. c = 15.729(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3136(3) Å <sup>3</sup>
Number of reflections for cell	50 (20 < theta < 22 deg.)
Z	2
Density (calculated)	1.396 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.170 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1378
<b>B. DATA COLLECTION</b>	
Crystal description	Red block
Crystal size	0.54 x 0.25 x 0.21 mm
Theta range for data collection	3.68 to 60.11 deg.
Index ranges	-12 <= h <= 10, -16 <= k <= 18, -16 <= l <= 17
Reflections collected	4474
Independent reflections	4474 [R(int) = 0.0000]
Scan type	Omega-theta
Absorption correction	Psi-scans
(T <sub>min</sub> = 0.183, T <sub>max</sub> = 0.305)	
<b>C. SOLUTION AND REFINEMENT.</b>	
Solution	Patterson (DIRDIF)
Refinement type	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Program used for refinement	SHELXL-97
Hydrogen atom placement	geometric (Part-wt not placed)
Hydrogen atom treatment	Riding
Data / restraints / parameters	4474/158/390
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.852
Conventional R [F > 4sigma(F)]	R <sub>1</sub> = 0.1266 [2697 data]
Weighted R (F <sup>2</sup> and all data)	wR <sub>2</sub> = 0.3306
Final maximum delta/sigma	0.138
Weighting scheme	
calc w = 1/[s <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.1000P) <sup>2</sup> + 0.0000P] where P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3	
Largest diff. peak and hole	1.092 and -1.057 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ), equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) and site occupancies for nibra.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occ
Ni(1)	820(2)	140(1)	1646(1)	52(1)	1
N(1)	2592(9)	-22(5)	2249(5)	52(2)	1
C(2)	3376(11)	444(7)	2083(7)	58(3)	1
C(21)	2997(12)	1072(6)	1529(7)	61(3)	1
N(22)	1786(8)	1045(5)	1270(5)	53(2)	1
C(23)	1341(14)	1587(6)	794(7)	70(4)	1
C(24)	2039(15)	2135(8)	543(9)	85(4)	1
C(25)	3303(16)	2154(8)	795(9)	97(5)	1
C(26)	3784(14)	1614(7)	1318(9)	84(4)	1
N(3)	4549(10)	320(7)	2415(7)	83(3)	1
O(31)	5502(10)	720(7)	2374(7)	123(4)	1
C(4)	4567(12)	-311(7)	2990(8)	69(3)	1
C(41)	4740(20)	-23(9)	3882(9)	135(8)	1
C(42)	5590(17)	-796(12)	2829(18)	181(11)	1
C(5)	3259(12)	-601(8)	2790(8)	75(4)	1
C(51)	2541(16)	-810(16)	3492(13)	200(14)	1
C(52)	3283(16)	-1269(8)	2198(16)	149(10)	1
N(6)	-70(9)	548(5)	2674(5)	49(2)	1
C(7)	-670(10)	63(6)	3064(6)	47(3)	1
C(71)	-683(11)	-687(6)	2795(7)	55(3)	1
N(72)	-83(8)	-780(5)	2077(5)	52(2)	1
C(73)	-7(11)	-1435(6)	1740(7)	61(3)	1
C(74)	-543(13)	-2023(7)	2118(8)	72(4)	1
C(75)	-1127(13)	-1934(7)	2851(8)	73(4)	1
C(76)	-1211(10)	-1248(6)	3206(6)	54(3)	1
N(8)	-1309(10)	333(5)	3737(6)	58(3)	1
O(81)	-1947(8)	-26(4)	4238(5)	72(2)	1
C(9)	-949(11)	1108(6)	3870(6)	59(3)	1
C(91)	-46(12)	1113(7)	4656(7)	67(3)	1
C(92)	-2135(13)	1525(7)	4022(8)	74(4)	1
C(100)	-356(12)	1266(6)	3012(6)	58(3)	1
C(101)	-1286(15)	1603(7)	2336(7)	84(5)	1
C(102)	829(15)	1711(7)	3138(7)	80(4)	1
C(10)	-574(10)	198(6)	91(7)	52(3)	1
O(10)	-720(7)	393(4)	847(4)	58(2)	1
O(20)	-1348(7)	348(4)	-549(4)	59(2)	1
Cl(1)	-1075(10)	3012(5)	8(7)	76(4)	0.40
Cl(2)	-1069(10)	3091(6)	-389(5)	80(4)	0.40
Cl(3)	-1787(15)	2828(8)	215(10)	101(8)	0.20
O(1P)	-844(18)	2922(10)	905(8)	149(8)	0.60
O(2P)	10(15)	3312(10)	-307(16)	136(7)	0.40
O(3P)	-1241(11)	2350(5)	-307(7)	135(4)	1
O(4P)	-2028(9)	3501(5)	-71(6)	106(3)	1
O(5P)	61(14)	3289(11)	23(15)	136(7)	0.40
O(6P)	-1050(20)	3242(10)	-1257(9)	101(8)	0.40
O(7P)	-2830(20)	2522(13)	550(20)	150	0.20
O(1M)	-2960(50)	2550(30)	110(50)	310(30)	0.40
C(1M)	-3980(20)	2061(11)	189(13)	29(5)	0.40
O(1W)	6140(40)	600(20)	0(30)	94(12)	0.25

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for nibra.

Ni(1)-O(20)#1	2.062(7)	C(4)-C(41)	1.504(18)	C(100)-C(102)	1.518(18)
Ni(1)-O(10)	2.063(7)	C(4)-C(5)	1.514(18)	C(100)-C(101)	1.543(14)
Ni(1)-N(6)	2.072(9)	C(5)-C(51)	1.44(2)	C(10)-O(10)	1.263(12)
Ni(1)-N(22)	2.087(9)	C(5)-C(52)	1.56(2)	C(10)-O(20)	1.293(11)
Ni(1)-N(1)	2.087(8)	N(6)-C(7)	1.288(13)	C(10)-C(10)#1	1.48(2)
Ni(1)-N(72)	2.104(9)	N(6)-C(100)	1.482(13)	O(20)-Ni(1)#1	2.062(7)
N(1)-C(2)	1.248(14)	C(7)-N(8)	1.390(14)	Cl(1)-Cl(2)	0.642(12)
N(1)-C(5)	1.525(13)	C(7)-C(71)	1.464(15)	Cl(1)-Cl(3)	0.914(17)
C(2)-N(3)	1.348(14)	C(71)-N(72)	1.345(14)	Cl(1)-O(5P)	1.319(19)
C(2)-C(21)	1.502(16)	C(71)-C(76)	1.372(15)	Cl(1)-O(3P)	1.340(13)
C(21)-N(22)	1.334(14)	N(72)-C(73)	1.339(13)	Cl(1)-O(4P)	1.367(12)
C(21)-C(26)	1.371(17)	C(73)-C(74)	1.389(17)	Cl(1)-O(2P)	1.407(14)
N(22)-C(23)	1.329(13)	C(74)-C(75)	1.356(18)	Cl(1)-O(1P)	1.427(14)
C(23)-C(24)	1.341(17)	C(75)-C(76)	1.403(16)	Cl(1)-O(6P)	2.038(16)
C(24)-C(25)	1.39(2)	N(8)-O(81)	1.266(12)	Cl(2)-O(2P)	1.225(19)
C(25)-C(26)	1.380(18)	N(8)-C(9)	1.509(15)	Cl(2)-Cl(3)	1.351(18)
N(3)-O(31)	1.269(13)	C(9)-C(92)	1.520(16)	Cl(2)-O(5P)	1.385(14)
N(3)-C(4)	1.484(16)	C(9)-C(91)	1.520(14)	Cl(2)-O(6P)	1.397(14)
C(4)-C(42)	1.45(2)	C(9)-C(100)	1.556(16)	Cl(2)-O(4P)	1.397(12)

Cl(2)-O(3P)	1.403(13)	Cl(3)-O(3P)	1.368(14)	O(2P)-O(6P)	1.82(3)
Cl(2)-O(1P)	2.058(15)	Cl(3)-O(7P)	1.382(15)	O(7P)-O(1M)	0.69(8)
Cl(3)-O(1M)	1.36(4)	Cl(3)-O(1P)	1.444(15)	O(7P)-Cl(1M)	1.58(3)
Cl(3)-O(4P)	1.354(13)	O(2P)-O(5P)	0.52(4)	O(1M)-C(1M)	1.43(2)
O(2O)#1-Ni(1)-O(1O)	80.9(3)	N(6)-C(100)-C(102)	110.6(10)		
O(2O)#1-Ni(1)-N(6)	168.3(3)	N(6)-C(100)-C(101)	105.1(8)		
O(1O)-Ni(1)-N(6)	90.1(3)	C(102)-C(100)-C(101)	111.3(11)		
O(2O)#1-Ni(1)-N(22)	87.3(3)	N(6)-C(100)-C(9)	104.1(9)		
O(1O)-Ni(1)-N(22)	91.8(3)	C(102)-C(100)-C(9)	112.0(9)		
N(6)-Ni(1)-N(22)	100.6(4)	C(101)-C(100)-C(9)	113.2(11)		
O(2O)#1-Ni(1)-N(1)	91.6(3)	O(1O)-C(1O)-O(2O)	124.1(10)		
O(1O)-Ni(1)-N(1)	167.8(3)	O(1O)-C(1O)-C(1O)#1	118.7(11)		
N(6)-Ni(1)-N(1)	98.5(3)	O(2O)-C(1O)-C(1O)#1	117.2(12)		
N(22)-Ni(1)-N(1)	78.2(4)	C(1O)-O(1O)-Ni(1)	111.5(6)		
O(2O)#1-Ni(1)-N(72)	93.7(3)	C(1O)-O(2O)-Ni(1)#1	111.1(7)		
O(1O)-Ni(1)-N(72)	91.0(3)	Cl(2)-Cl(1)-Cl(3)	119(2)		
N(6)-Ni(1)-N(72)	78.8(4)	Cl(2)-Cl(1)-O(5P)	82(2)		
N(22)-Ni(1)-N(72)	177.1(3)	Cl(3)-Cl(1)-O(5P)	158.2(18)		
N(1)-Ni(1)-N(72)	99.1(3)	Cl(2)-Cl(1)-O(3P)	82.0(14)		
C(2)-N(1)-C(5)	108.3(10)	Cl(3)-Cl(1)-O(3P)	71.9(10)		
C(2)-N(1)-Ni(1)	114.0(7)	O(5P)-Cl(1)-O(3P)	118.0(12)		
C(5)-N(1)-Ni(1)	137.4(8)	Cl(2)-Cl(1)-O(4P)	79.2(14)		
N(1)-C(2)-N(3)	114.9(11)	Cl(3)-Cl(1)-O(4P)	69.6(10)		
N(1)-C(2)-C(21)	120.4(10)	O(5P)-Cl(1)-O(4P)	114.8(11)		
N(3)-C(2)-C(21)	124.7(11)	O(3P)-Cl(1)-O(4P)	120.1(9)		
N(22)-C(21)-C(26)	123.5(11)	Cl(2)-Cl(1)-O(2P)	60.5(18)		
N(22)-C(21)-C(2)	111.7(10)	Cl(3)-Cl(1)-O(2P)	178.6(15)		
C(26)-C(21)-C(2)	124.8(11)	O(5P)-Cl(1)-O(2P)	21.7(16)		
C(23)-N(22)-C(21)	116.8(10)	O(3P)-Cl(1)-O(2P)	109.3(11)		
C(23)-N(22)-Ni(1)	127.6(8)	O(4P)-Cl(1)-O(2P)	109.2(11)		
C(21)-N(22)-Ni(1)	115.6(7)	Cl(2)-Cl(1)-O(1P)	168(2)		
N(22)-C(23)-C(24)	124.1(13)	Cl(3)-Cl(1)-O(1P)	72.5(11)		
C(23)-C(24)-C(25)	119.2(13)	O(5P)-Cl(1)-O(1P)	85.9(14)		
C(24)-C(25)-C(26)	118.1(13)	O(3P)-Cl(1)-O(1P)	105.5(10)		
C(21)-C(26)-C(25)	118.2(13)	O(4P)-Cl(1)-O(1P)	104.5(9)		
O(31)-N(3)-C(2)	127.6(12)	O(2P)-Cl(1)-O(1P)	107.5(11)		
O(31)-N(3)-C(4)	121.3(10)	Cl(2)-Cl(1)-O(6P)	1.1(13)		
C(2)-N(3)-C(4)	110.4(10)	Cl(3)-Cl(1)-O(6P)	119.4(14)		
C(42)-C(4)-N(3)	111.7(15)	O(5P)-Cl(1)-O(6P)	82.2(10)		
C(42)-C(4)-C(41)	109.5(15)	O(3P)-Cl(1)-O(6P)	81.0(7)		
N(3)-C(4)-C(41)	106.3(11)	O(4P)-Cl(1)-O(6P)	80.1(7)		
C(42)-C(4)-C(5)	115.9(13)	O(2P)-Cl(1)-O(6P)	60.5(13)		
N(3)-C(4)-C(5)	100.4(9)	O(1P)-Cl(1)-O(6P)	168.0(12)		
C(41)-C(4)-C(5)	112.4(14)	Cl(1)-Cl(2)-O(2P)	92.4(18)		
C(51)-C(5)-C(4)	118.0(13)	Cl(1)-Cl(2)-Cl(3)	36.1(16)		
C(51)-C(5)-N(1)	111.5(12)	O(2P)-Cl(2)-Cl(3)	128.5(14)		
C(4)-C(5)-N(1)	104.8(10)	Cl(1)-Cl(2)-O(5P)	70.6(18)		
C(51)-C(5)-C(52)	105.7(18)	O(2P)-Cl(2)-O(5P)	21.9(16)		
C(4)-C(5)-C(52)	111.2(12)	Cl(3)-Cl(2)-O(5P)	106.6(13)		
N(1)-C(5)-C(52)	105.1(10)	Cl(1)-Cl(2)-O(6P)	178.4(19)		
C(7)-N(6)-C(100)	110.1(9)	O(2P)-Cl(2)-O(6P)	87.7(17)		
C(7)-N(6)-Ni(1)	112.4(7)	Cl(3)-Cl(2)-O(6P)	143.8(12)		
C(100)-N(6)-Ni(1)	136.7(7)	O(5P)-Cl(2)-O(6P)	109.5(12)		
N(6)-C(7)-N(8)	113.1(10)	Cl(1)-Cl(2)-O(4P)	74.0(15)		
N(6)-C(7)-C(71)	122.1(10)	O(2P)-Cl(2)-O(4P)	119.0(12)		
N(8)-C(7)-C(71)	124.8(11)	Cl(3)-Cl(2)-O(4P)	59.0(7)		
N(72)-C(71)-C(76)	122.0(10)	O(5P)-Cl(2)-O(4P)	108.9(10)		
N(72)-C(71)-C(7)	111.7(10)	O(6P)-Cl(2)-O(4P)	107.4(10)		
C(76)-C(71)-C(7)	126.3(11)	Cl(1)-Cl(2)-O(3P)	71.1(15)		
C(73)-N(72)-C(71)	119.7(10)	O(2P)-Cl(2)-O(3P)	116.8(12)		
C(73)-N(72)-Ni(1)	125.3(8)	Cl(3)-Cl(2)-O(3P)	59.5(7)		
C(71)-N(72)-Ni(1)	114.7(7)	O(5P)-Cl(2)-O(3P)	109.7(11)		
N(72)-C(73)-C(74)	121.1(11)	O(6P)-Cl(2)-O(3P)	107.4(9)		
C(75)-C(74)-C(73)	119.4(11)	O(4P)-Cl(2)-O(3P)	113.8(10)		
C(74)-C(75)-C(76)	119.7(12)	Cl(1)-Cl(2)-O(1P)	8.4(14)		
C(71)-C(76)-C(75)	118.1(11)	O(2P)-Cl(2)-O(1P)	84.1(10)		
O(81)-N(8)-C(7)	126.4(9)	Cl(3)-Cl(2)-O(1P)	44.4(7)		
O(81)-N(8)-C(9)	124.3(9)	O(5P)-Cl(2)-O(1P)	62.3(12)		
C(7)-N(8)-C(9)	108.6(10)	O(6P)-Cl(2)-O(1P)	171.8(12)		
N(8)-C(9)-C(92)	107.8(10)	O(4P)-Cl(2)-O(1P)	76.9(7)		
N(8)-C(9)-C(91)	105.2(9)	O(3P)-Cl(2)-O(1P)	76.4(7)		
C(92)-C(9)-C(91)	111.2(10)	Cl(1)-Cl(3)-O(1M)	152(3)		
N(8)-C(9)-C(100)	100.2(8)	Cl(1)-Cl(3)-Cl(2)	24.4(8)		
C(92)-C(9)-C(100)	115.4(9)	O(1M)-Cl(3)-Cl(2)	128(3)		
C(91)-C(9)-C(100)	115.5(10)	Cl(1)-Cl(3)-O(4P)	71.2(10)		

O(1M)-Cl(3)-O(4P)	99(3)	O(5P)-O(2P)-O(6P)	146(2)
Cl(2)-Cl(3)-O(4P)	62.2(8)	Cl(2)-O(2P)-O(6P)	50.1(11)
Cl(1)-Cl(3)-O(3P)	68.6(11)	Cl(1)-O(2P)-O(6P)	77.2(10)
O(1M)-Cl(3)-O(3P)	96(3)	Cl(1)-O(3P)-Cl(3)	39.4(7)
Cl(2)-Cl(3)-O(3P)	62.1(8)	Cl(1)-O(3P)-Cl(2)	26.9(5)
O(4P)-Cl(3)-O(3P)	119.1(11)	Cl(3)-O(3P)-Cl(2)	58.3(8)
Cl(1)-Cl(3)-O(7P)	177.1(18)	Cl(3)-O(4P)-Cl(1)	39.3(7)
O(1M)-Cl(3)-O(7P)	29(3)	Cl(3)-O(4P)-Cl(2)	58.8(8)
Cl(2)-Cl(3)-O(7P)	157.3(15)	Cl(1)-O(4P)-Cl(2)	26.8(5)
O(4P)-Cl(3)-O(7P)	111.6(13)	O(2P)-O(5P)-Cl(1)	88.7(19)
O(3P)-Cl(3)-O(7P)	109.9(12)	O(2P)-O(5P)-Cl(2)	61.5(18)
Cl(1)-Cl(3)-O(1P)	70.4(11)	Cl(1)-O(5P)-Cl(2)	27.3(6)
O(1M)-Cl(3)-O(1P)	137(3)	Cl(2)-O(6P)-O(2P)	42.3(8)
Cl(2)-Cl(3)-O(1P)	94.8(10)	Cl(2)-O(6P)-Cl(1)	0.5(6)
O(4P)-Cl(3)-O(1P)	104.3(10)	O(2P)-O(6P)-Cl(1)	42.3(5)
O(3P)-Cl(3)-O(1P)	103.1(11)	O(1M)-O(7P)-Cl(3)	73(3)
O(7P)-Cl(3)-O(1P)	107.9(13)	O(1M)-O(7P)-C(1M)	65(3)
Cl(1)-O(1P)-Cl(3)	37.1(7)	Cl(3)-O(7P)-C(1M)	136(2)
Cl(1)-O(1P)-Cl(2)	3.8(7)	O(7P)-O(1M)-Cl(3)	78(4)
Cl(3)-O(1P)-Cl(2)	40.8(7)	O(7P)-O(1M)-C(1M)	89(4)
O(5P)-O(2P)-Cl(2)	97(2)	Cl(3)-O(1M)-C(1M)	160(6)
O(5P)-O(2P)-Cl(1)	69.6(19)	O(1M)-C(1M)-O(7P)	26(3)
Cl(2)-O(2P)-Cl(1)	27.1(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nibrra. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	69(1)	53(1)	33(1)	-1(1)	-12(1)	1(1)
N(1)	62(6)	55(6)	37(5)	-6(4)	-14(4)	-4(5)
C(2)	50(7)	72(8)	50(6)	-9(6)	-7(5)	-15(6)
C(21)	75(8)	65(8)	40(6)	13(5)	-3(6)	0(7)
N(22)	67(6)	58(6)	32(4)	7(4)	-3(4)	-3(5)
C(23)	105(10)	56(8)	46(6)	-1(6)	-14(7)	-9(7)
C(24)	110(12)	74(10)	69(8)	26(7)	-5(8)	-10(9)
C(25)	120(13)	81(10)	87(10)	33(8)	-11(10)	-40(10)
C(26)	89(10)	83(10)	77(9)	14(8)	-14(8)	-23(8)
N(3)	57(7)	110(9)	79(7)	22(7)	-13(6)	-23(6)
O(31)	93(8)	165(11)	105(8)	58(8)	-42(7)	-40(8)
C(4)	74(9)	72(9)	59(7)	-3(6)	-18(6)	10(7)
C(41)	230(20)	114(14)	57(9)	8(9)	-22(12)	-59(14)
C(42)	70(12)	150(20)	320(40)	-40(20)	-4(16)	11(13)
C(5)	68(8)	94(10)	60(8)	34(7)	-4(7)	23(7)
C(51)	83(12)	380(40)	138(17)	180(20)	5(11)	54(17)
C(52)	86(12)	66(11)	280(30)	-16(14)	-64(15)	19(9)
N(6)	73(6)	45(5)	27(4)	-5(4)	-14(4)	3(5)
C(7)	53(6)	55(7)	32(5)	-8(5)	-14(5)	4(5)
C(71)	75(8)	52(7)	35(6)	-7(5)	-17(5)	4(6)
N(72)	65(6)	56(6)	34(5)	-5(4)	-16(4)	2(5)
C(73)	81(9)	59(8)	39(6)	-9(6)	-16(6)	5(6)
C(74)	108(11)	46(8)	60(8)	-16(6)	-12(8)	1(7)
C(75)	90(10)	60(8)	66(8)	2(7)	-20(7)	-20(7)
C(76)	62(7)	62(8)	37(6)	0(5)	-2(5)	3(6)
N(8)	82(7)	49(6)	42(5)	4(4)	-12(5)	12(5)
O(81)	97(7)	71(6)	50(5)	8(4)	9(4)	0(5)
C(9)	79(8)	60(8)	36(6)	-2(5)	-14(6)	13(6)
C(91)	78(8)	82(9)	39(6)	0(6)	-10(6)	-3(7)
C(92)	100(10)	67(8)	54(7)	-4(6)	-1(7)	14(8)
C(10)	99(9)	45(7)	30(5)	-3(5)	-5(6)	17(6)
C(101)	134(13)	71(9)	46(7)	2(6)	-13(7)	45(8)
C(102)	140(13)	55(8)	46(7)	-9(6)	19(8)	-18(8)
C(10)	54(6)	47(6)	51(6)	-1(5)	-13(5)	9(5)
O(10)	67(5)	69(5)	35(4)	-5(4)	-9(3)	7(4)
O(20)	73(5)	66(5)	35(4)	0(3)	-15(4)	11(4)
Cl(1)	81(8)	73(7)	71(8)	-25(6)	-25(7)	4(5)
Cl(2)	90(7)	87(7)	58(6)	-23(5)	-38(6)	14(5)
Cl(3)	117(19)	113(17)	72(13)	-1(11)	1(13)	-49(15)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for nibrra.



Annexe 2 : Données cristallographiques

Temperature (K)	150
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71069
Theta Min-Max [Deg]	0.0, 0.0
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99
Tot., Uniq. Data, R(int)	0, 0, 0.000
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	0
Refinement	
Nref, Npar	0, 0
R, wR2, S	0.0000, 0.0000, 0.00
w =	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]	0.00, 0.00

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for:

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
Ni1	0.20070	0.24686	0.41097	0.0429
Ni2	-0.19547	0.25246	0.56633	0.0447
O6	0.09754	0.19582	0.40067	0.0498
O7	0.14022	0.30664	0.47477	0.0548
O8	-0.09271	0.30509	0.57571	0.0530
O9	-0.14046	0.20148	0.49145	0.0545
O10	0.44506	0.29683	0.58689	0.0640
O70	0.24988	0.17422	0.15225	0.0911
O96	-0.44610	0.20936	0.40062	0.0699
O99	-0.21818	0.28323	0.84096	0.1374
N5	-0.24433	0.31808	0.48527	0.0501
N11	0.24369	0.18340	0.33467	0.0527
N12	-0.15202	0.18531	0.64786	0.0589
N13	0.23810	0.18903	0.50177	0.0433
N19	0.30130	0.29838	0.44488	0.0407
N20	-0.23287	0.29862	0.65557	0.0512
N24	-0.29709	0.20134	0.52880	0.0488
N27	-0.39773	0.19274	0.45145	0.0392
N33	0.40065	0.31094	0.52924	0.0293
N56	0.16596	0.29961	0.31527	0.0519
N95	0.25255	0.15885	0.22065	0.0596
N100	-0.23007	0.30019	0.77275	0.0732
C15	-0.02515	0.19449	0.44089	0.0526
C18	0.07234	0.28385	0.48510	0.0532
C21	-0.04519	0.28306	0.53550	0.0464
C22	0.33352	0.27407	0.50359	0.0457
C23	0.30490	0.21136	0.53991	0.0470
C25	0.23606	0.09688	0.58525	0.0607
C26	0.20402	0.13381	0.52605	0.0494
C28	0.18108	0.26760	0.25453	0.0616
C29	-0.33489	0.22967	0.47589	0.0478
C30	0.04884	0.22099	0.43885	0.0398
C31	-0.07344	0.22357	0.48706	0.0458
C32	0.12535	0.35564	0.30952	0.0701
C34	0.35078	0.35442	0.41718	0.0605
C35	-0.20948	0.27024	0.71353	0.0681
C37	-0.40885	0.13302	0.50202	0.0572
C38	0.02649	0.31206	0.53294	0.0496
C40	0.29578	0.03784	0.21986	0.0846
C41	0.30643	0.10745	0.25882	0.0677
C42	-0.34528	0.33057	0.38974	0.0643
C44	-0.21463	0.37893	0.46440	0.0582
C45	0.30485	0.11889	0.62224	0.0705
C46	0.40681	0.37309	0.48349	0.0496
C49	0.33876	0.17877	0.59786	0.0552
C50	-0.33120	0.13018	0.54186	0.0689
C51	0.22628	0.20396	0.27117	0.0552
C52	0.38788	0.13584	0.25328	0.0889
C54	0.34413	0.10462	0.39287	0.0583
C57	-0.16456	0.20474	0.71578	0.0694
C58	-0.32816	0.11453	0.62186	0.0723
C59	-0.11225	0.12695	0.63821	0.0712
C60	-0.08737	0.08174	0.69077	0.1148
C61	0.27924	0.11327	0.33318	0.0523
C62	-0.47623	0.15186	0.54057	0.0908
C63	0.09890	0.38546	0.24147	0.0836
C64	0.39709	0.31527	0.36137	0.0742
C65	0.37583	0.43193	0.52739	0.0937
C67	-0.34007	0.38014	0.61652	0.0914

C68	-0.25163	0.41904	0.40948	0.0677
C72	0.48853	0.38561	0.47197	0.0849
C73	0.21401	0.06135	0.34250	0.0620
C74	-0.30894	0.29427	0.44608	0.0500
C75	0.30743	0.40849	0.37910	0.0824
C76	-0.43271	0.06789	0.45532	0.0933
C77	-0.10186	0.09952	0.76051	0.1170
C80	-0.31792	0.39454	0.37107	0.0704
C83	-0.26952	0.36767	0.67017	0.0850
C86	-0.20584	0.42488	0.66867	0.1206
C87	0.11262	0.34670	0.18106	0.0961
C88	-0.28560	0.35632	0.74972	0.1107
C90	-0.14332	0.16412	0.77472	0.1058
C98	-0.27874	0.07807	0.50885	0.0758
C101	-0.36718	0.32873	0.75550	0.1273
C102	-0.27924	0.42105	0.79706	0.2634
C104	0.15398	0.28997	0.18660	0.0771
*C11	0.03399	0.01189	0.54644	0.1027
O1	0.05897	0.00403	0.47982	0.2616
*O2	0.08529	-0.02498	.61359	0.1241
*O11	0.03716	0.08348	0.56756	0.1231
Cl3	1/2	0.47659	1/4	0.0604
O12	0.41933	0.48708	0.26057	0.3072
O66	0.49348	0.50681	0.31244	0.1902
O98	1/2	0.40837	1/4	0.1519
Cl4	1/2	0.06584	3/4	0.0699
O39	0.56286	0.11618	0.75871	0.1467
O95	0.50461	0.02737	0.68813	0.1150
*Cl5	0.00118	0.49766	0.07791	0.1191
*O13	-0.06497	0.52159	0.03905	0.3091
*O15	-0.01931	0.43600	0.09077	0.1873
*O16	0.05383	0.48136	0.02234	0.2024
*O110	0.04072	0.54210	0.16031	0.2824
O17	0	0.12370	1/4	0.2620
Cl03	0.02270	0.08576	0.31055	0.2415

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for:

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
H10A	-0.37898	0.29204	0.71974	0.1910
H10B	-0.40415	0.36649	0.74634	0.1910
H10C	-0.37020	0.31015	0.80407	0.1910
H10D	-0.30650	0.45933	0.77119	0.3951
H10E	-0.22520	0.43340	0.80842	0.3951
H10F	-0.30195	0.41192	0.84195	0.3951
H15	-0.04226	0.15672	0.41077	0.0631
H25	0.21129	0.05668	0.60063	0.0729
H26	0.15627	0.11926	0.50207	0.0593
H32	0.11273	0.37766	0.35229	0.0842
H38	0.04336	0.34993	0.56301	0.0595
H40A	0.24166	0.02459	0.21595	0.1269
H40B	0.32655	0.00252	0.24727	0.1269
H40C	0.31232	0.04185	0.17142	0.1269
H42	-0.38968	0.31187	0.36311	0.0771
H44	-0.16714	0.39444	0.48812	0.0699
H45	0.32807	0.09402	0.66280	0.0846
H49	0.38520	0.19593	0.62222	0.0662
H52A	0.39566	0.14195	0.20234	0.1334
H52B	0.42577	0.10310	0.27580	0.1334
H52C	0.39381	0.18047	0.27819	0.1334
H54A	0.36659	0.05847	0.38974	0.0874
H54B	0.32444	0.11003	0.43984	0.0874
H54C	0.38337	0.13975	0.38768	0.0874
H58A	-0.34300	0.15581	0.64752	0.1085
H58B	-0.27600	0.10098	0.64042	0.1085
H58C	-0.36353	0.07666	0.62937	0.1085
H59	-0.10085	0.11687	0.59059	0.0855
H60	-0.06150	0.04026	0.68080	0.1377
H62A	-0.48261	0.11740	0.57804	0.1362
H62B	-0.52240	0.15304	0.50604	0.1362
H62C	-0.46788	0.19750	0.56291	0.1362
H63	0.07357	0.42891	0.23751	0.1003
H64A	0.36202	0.30107	0.31950	0.1112
H64B	0.42174	0.27429	0.38446	0.1112

Annexe 2 : Données cristallographiques

H64C	0.43625	0.34615	0.34554	0.1112
H65A	0.39759	0.42822	0.57794	0.1405
H65B	0.31993	0.42863	0.52452	0.1405
H65C	0.39018	0.47651	0.50775	0.1405
H67A	-0.32429	0.38692	0.56811	0.1371
H67B	-0.36702	0.42146	0.63082	0.1371
H67C	-0.37423	0.34005	0.61618	0.1371
H68	-0.23160	0.46292	0.39837	0.0813
H72A	0.51885	0.39238	0.51874	0.1273
H72B	0.49204	0.42700	0.44215	0.1273
H72C	0.50832	0.34564	0.44746	0.1273
H73A	0.17581	0.06357	0.30018	0.0930
H73B	0.18982	0.07315	0.38593	0.0930
H73C	0.23509	0.01446	0.34728	0.0930
H75A	0.27944	0.38957	0.33511	0.1235
H75B	0.34223	0.44494	0.36615	0.1235
H75C	0.27102	0.42786	0.41003	0.1235
H76A	-0.39270	0.05715	0.42420	0.1400
H76B	-0.48094	0.07718	0.42536	0.1400
H76C	-0.43946	0.02848	0.48711	0.1400
H77	-0.08492	0.06981	0.79961	0.1404
H80	-0.34394	0.42087	0.33296	0.0845
H86A	-0.15768	0.40781	0.69387	0.1809
H86B	-0.22177	0.46671	0.69274	0.1809
H86C	-0.19847	0.43570	0.61847	0.1809
H87	0.09146	0.36171	0.13459	0.1153
H90	-0.15444	0.17651	0.82185	0.1269
H98A	-0.30807	0.03649	0.49373	0.1138
H98B	-0.23622	0.06556	0.54492	0.1138
H98C	-0.25850	0.09895	0.46686	0.1138
H104	0.16483	0.26518	0.14485	0.0925

The Temperature Factor has the Form of  $\text{Exp}(-T)$  Where  $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$  for Isotropic Atoms

Table S4 - Bond Distances (Angstrom) for:

Ni1-O6	2.0548	O9-C31	1.2636	C25-C45	1.3921	C63-C87	1.3942
Ni1-O7	2.0364	O10-N33	1.2873	C28-C51	1.4793	C67-C83	1.5259
Ni1-N11	2.0798	O70-N95	1.3040	C28-C104	1.3731	C68-C80	1.3837
Ni1-N13	2.0745	O96-N27	1.2449	C29-C74	1.4595	C77-C90	1.4840
Ni1-N19	2.0680	O99-N100	1.3070	C32-C63	1.4243	C83-C86	1.5759
Ni1-N56	2.0873	O12-O66	1.5833	C34-C64	1.5801	C83-C88	1.5531
Ni2-O8	2.0637	N5-C44	1.3608	C34-C75	1.4356	C87-C104	1.3138
Ni2-O9	2.0345	N5-C74	1.3625	C34-C46	1.5377	C88-C102	1.5282
Ni2-N5	2.0854	N11-C61	1.4947	C35-C57	1.4906	C88-C101	1.5441
Ni2-N12	2.0800	N11-C51	1.2541	C37-C50	1.4828	C15-H15	0.9500
Ni2-N20	2.0553	N12-C57	1.3597	C37-C76	1.5621	C25-H25	0.9500
Ni2-N24	2.0946	N12-C59	1.3496	C37-C62	1.4938	C26-H26	0.9500
C11-O2	1.6260	N13-C26	1.3272	C40-C41	1.5312	C32-H32	0.9500
C11-O11	1.4388	N13-C23	1.3749	C41-C61	1.5167	C38-H38	0.9500
C11-O1	1.3679	O17-C103	1.3685	C41-C52	1.5466	C40-H40A	0.9800
C11-O1_a	1.6826	N19-C22	1.2666	C42-C80	1.3850	C40-H40C	0.9800
C13-O66	1.3172	N19-C34	1.5141	C40-H40B	0.9800	C67-H67C	0.9800
C13-O98	1.3193(4)	N20-C35	1.2412	C42-H42	0.9500	C68-H68	0.9500
C13-O12	1.4658	N20-C83	1.5195	C44-H44	0.9500	C72-H72A	0.9800
C14-O39	1.4682	N24-C50	1.5307	C45-H45	0.9500	C72-H72B	0.9800
C14-O95	1.3811	N24-C29	1.2538	C49-H49	0.9500	C72-H72C	0.9800
C15-O13	1.3816	N27-C29	1.3525	C52-H52A	0.9800	C73-H73B	0.9800
C15-O110	1.8298	N27-C37	1.5159	C52-H52C	0.9800	C73-H73A	0.9800
C15-O16	1.4938	N33-C22	1.4168	C52-H52B	0.9800	C73-H73C	0.9800
C15-O15	1.2755	N33-C46	1.4838	C54-H54B	0.9800	C75-H75B	0.9800
O6-C30	1.2667	N56-C28	1.3408	C54-H54C	0.9800	C75-H75A	0.9800
O7-C18	1.3049	N56-C32	1.2955	C54-H54A	0.9800	C75-H75C	0.9800
O8-C21	1.2543	N95-C41	1.4985	C58-H58B	0.9800	C76-H76C	0.9800
N95-C51	1.3973	C42-C74	1.3632	C58-H58A	0.9800	C76-H76A	0.9800
N100-C88	1.4915	C44-C68	1.3885	C58-H58C	0.9800	C76-H76B	0.9800
N100-C35	1.3296	C45-C49	1.4001	C59-H59	0.9500	C77-H77	0.9500
C15-C30	1.4018	C46-C65	1.5345	C60-H60	0.9500	C80-H80	0.9500
C15-C31	1.3897	C46-C72	1.4941	C62-H62A	0.9800	C86-H86A	0.9800
C18-C30	1.5212	C50-C98	1.5377	C62-H62B	0.9800	C86-H86B	0.9800
C18-C38	1.3762	C50-C58	1.5156	C62-H62C	0.9800	C86-H86C	0.9800
C21-C31	1.5126	C54-C61	1.5141	C63-H63	0.9500	C87-H87	0.9500
C21-C38	1.3841	C57-C90	1.3689	C64-H64A	0.9800	C90-H90	0.9500
C22-C23	1.5012	C59-C60	1.3498	C64-H64B	0.9800	C98-H98A	0.9800
C23-C49	1.3336	C60-C77	1.3930	C64-H64C	0.9800	C98-H98B	0.9800
C25-C26	1.3820	C61-C73	1.5474	C65-H65A	0.9800	C98-H98C	0.9800

C65-H65B	0.9800	C101-H10A	0.9800	C67-H67B	0.9800	C102-H10D	0.9800
C65-H65C	0.9800	C101-H10B	0.9800	C102-H10E	0.9800	C104-H104	0.9500
C67-H67A	0.9800	C101-H10C	0.9800	C102-H10F	0.9800		

Table S5 - Bond Angles (Degrees) for:

O6-Ni1-O7	79.45	N12-Ni2-N24	100.50	O6-C30-C18	117.78	N5-C44-C68	121.99
O6-Ni1-N11	91.95	N20-Ni2-N24	98.04	O9-C31-C15	122.56	C25-C45-C49	118.01
O6-Ni1-N13	90.94	O2-Cl1-O11	102.10	O9-C31-C21	117.85	N33-C46-C34	101.02
O6-Ni1-N19	167.56	O1_a-Cl1-O2	125.77	C15-C31-C21	119.58	N33-C46-C65	104.05
O6-Ni1-N56	88.89	O1_a-Cl1-O11	105.28	N56-C32-C63	122.45	N33-C46-C72	110.12
O7-Ni1-N11	169.70	O1-Cl1-O1_a	96.42	N19-C34-C46	103.66	C34-C46-C65	111.64
O7-Ni1-N13	88.28	O1-Cl1-O2	116.32	N19-C34-C75	113.33	C34-C46-C72	117.73
O7-Ni1-N19	91.76	O1-Cl1-O11	110.37	C46-C34-C64	108.07	C65-C46-C72	110.95
O7-Ni1-N56	95.60	O66_b-Cl3-O98	116.33	C46-C34-C75	119.08	C23-C49-C45	119.00
N11-Ni1-N13	97.60	O12_b-Cl3-O66	103.52	C64-C34-C75	107.90	N24-C50-C37	104.02
N11-Ni1-N19	97.58	O66-Cl3-O66_b	127.33	N19-C34-C64	103.65	N24-C50-C58	111.26
N11-Ni1-N56	78.43	O12_b-Cl3-O98	97.95	N20-C35-C57	121.68	N24-C50-C98	105.30
N13-Ni1-N19	79.92	O12-Cl3-O12_b	164.09	N100-C35-C57	122.49	C37-C50-C58	115.67
N13-Ni1-N56	176.02	O12-Cl3-O66	69.11	N20-C35-N100	115.76	C37-C50-C98	112.52
N19-Ni1-N56	100.82	O12-Cl3-O98	97.95	N27-C37-C62	105.92	C58-C50-C98	107.61
O8-Ni2-O9	79.72	O12_b-Cl3-O66_b	69.11	N11-C51-N95	111.85	N100-C88-C101	108.18
O8-Ni2-N5	92.86	O12-Cl3-O66_b	103.52	N11-C51-C28	122.18	N100-C88-C102	115.15
O8-Ni2-N12	89.81	O66-Cl3-O98	116.33	N95-C51-C28	125.95	N100-C88-C83	101.36
O8-Ni2-N20	94.01	O39_c-Cl4-O95	112.06	N12-C57-C35	110.29	C83-C88-C102	115.16
O8-Ni2-N24	165.44	O39-Cl4-O95_c	112.06	N12-C57-C90	122.00	C101-C88-C102	104.71
O9-Ni2-N5	89.29	O39-Cl4-O39_c	96.93	C35-C57-C90	127.46	C83-C88-C101	112.35
O9-Ni2-N12	91.93	O39_c-Cl4-O95_c	109.81	N12-C59-C60	125.25	C57-C90-C77	115.91
O9-Ni2-N20	168.86	O39-Cl4-O95	109.81	C59-C60-C77	116.03	C28-C104-C87	118.02
O9-Ni2-N24	89.61	O95-Cl4-O95_c	114.81	N11-C61-C41	104.91	C30-C15-H15	120.06
N5-Ni2-N12	177.23	O16-Cl5-O110	118.19	N11-C61-C73	105.70	C31-C15-H15	120.06
N5-Ni2-N20	100.28	O13-Cl5-O15	99.96	C41-C61-C54	112.10	C45-C25-H25	120.17
N5-Ni2-N24	77.02	O15-Cl5-O110	111.79	C41-C61-C73	111.32	C26-C25-H25	120.17
N12-Ni2-N20	78.76	O15-Cl5-O16	98.10	C54-C61-C73	110.77	N13-C26-H26	119.08
O13-Cl5-O110	120.32	C29-N24-C50	109.53	N11-C61-C54	111.73	C25-C26-H26	119.08
O13-Cl5-O16	104.85	Ni2-N24-C29	114.64	C32-C63-C87	115.61	C63-C32-H32	118.77
Ni1-O6-C30	113.90	Ni2-N24-C50	134.87	C44-C68-C80	119.44	N56-C32-H32	118.77
Ni1-O7-C18	115.88	O96-N27-C29	125.87	N5-C74-C42	122.22	C18-C38-H38	121.32
Ni2-O8-C21	114.48	C29-N27-C37	110.37	C29-C74-C42	126.43	C21-C38-H38	121.32
Ni2-O9-C31	113.26	O96-N27-C37	123.11	N5-C74-C29	111.21	C41-C40-H40B	109.47
Cl1-O1-Cl1_a	83.58	O10-N33-C22	125.66	C60-C77-C90	121.08	C41-C40-H40A	109.47
Cl3-O12-O66	51.01	C22-N33-C46	108.86	C42-C80-C68	118.14	H40A-C40-H40C	109.47
Cl3-O66-O12	59.88	O10-N33-C46	125.15	N20-C83-C67	110.60	C41-C40-H40C	109.47
Ni2-N5-C44	126.32	C28-N56-C32	118.26	N20-C83-C86	107.37	H40A-C40-H40B	109.47
Ni2-N5-C74	115.92	Ni1-N56-C32	125.98	C67-C83-C86	113.96	H40B-C40-H40C	109.47
C44-N5-C74	117.53	Ni1-N56-C28	115.37	C67-C83-C88	115.40	C80-C42-H42	119.78
Ni1-N11-C51	112.80	O70-N95-C51	122.38	N20-C83-C88	99.81	C74-C42-H42	119.78
Ni1-N11-C61	136.98	C41-N95-C51	109.40	C86-C83-C88	108.55	C68-C44-H44	119.00
C51-N11-C61	109.30	O70-N95-C41	124.72	C63-C87-C104	121.84	N5-C44-H44	119.00
Ni2-N12-C57	115.03	C35-N100-C88	107.83	C25-C45-H45	121.00	H62A-C62-H62B	109.47
Ni2-N12-C59	125.43	O99-N100-C35	131.87	C49-C45-H45	121.00	H62A-C62-H62C	109.47
C57-N12-C59	119.52	O99-N100-C88	119.59	C23-C49-H49	120.50	H62B-C62-H62C	109.47
Ni1-N13-C23	115.48	C30-C15-C31	119.89	C45-C49-H49	120.50	C37-C62-H62B	109.47
Ni1-N13-C26	126.61	O7-C18-C38	124.69	C41-C52-H52C	109.47	C32-C63-H63	122.20
C23-N13-C26	117.91	C30-C18-C38	122.75	C41-C52-H52A	109.47	C87-C63-H63	122.20
C103-O17-C103_d	115.16	O7-C18-C30	112.55	C41-C52-H52B	109.47	C34-C64-H64B	109.47
Ni1-N19-C34	138.07	C31-C21-C38	121.96	H52B-C52-H52C	109.47	C34-C64-H64C	109.47
C22-N19-C34	109.86	O8-C21-C31	114.67	H52A-C52-H52B	109.47	H64A-C64-H64B	109.47
Ni1-N19-C22	111.93	O8-C21-C38	123.32	H52A-C52-H52C	109.47	H64A-C64-H64C	109.47
Ni2-N20-C83	134.80	N19-C22-C23	123.24	H54B-C54-H54C	109.47	H64B-C64-H64C	109.47
C35-N20-C83	109.88	N33-C22-C23	124.17	C61-C54-H54A	109.47	C34-C64-H64A	109.47
Ni2-N20-C35	113.98	N19-C22-N33	112.55	C61-C54-H54B	109.47	C46-C65-H65A	109.47
C22-C23-C49	127.18	N27-C37-C76	108.25	C61-C54-H54C	109.47	C46-C65-H65B	109.47
N13-C23-C49	123.50	C50-C37-C62	120.17	H54A-C54-H54B	109.47	H65A-C65-H65B	109.47
N13-C23-C22	109.25	C50-C37-C76	115.25	H54A-C54-H54C	109.47	H65A-C65-H65C	109.47
C26-C25-C45	119.65	C62-C37-C76	106.55	C50-C58-H58B	109.47	H65B-C65-H65C	109.47
N13-C26-C25	121.84	N27-C37-C50	99.57	C50-C58-H58C	109.47	C46-C65-H65C	109.47
N56-C28-C104	123.46	C18-C38-C21	117.36	H58A-C58-H58B	109.47	C83-C67-H67B	109.47
C51-C28-C104	125.49	N95-C41-C40	108.63	H58A-C58-H58C	109.47	C83-C67-H67C	109.47
N56-C28-C51	110.96	N95-C41-C52	105.96	H58B-C58-H58C	109.47	C83-C67-H67A	109.47
N24-C29-N27	112.23	N95-C41-C61	98.01	C50-C58-H58A	109.47	H67A-C67-H67B	109.47
N27-C29-C74	126.94	C40-C41-C52	110.33	N12-C59-H59	117.38	H67A-C67-H67C	109.47
N24-C29-C74	120.81	C40-C41-C61	117.61	C60-C59-H59	117.37	H67B-C67-H67C	109.47
O6-C30-C15	123.98	C52-C41-C61	114.75	C77-C60-H60	121.98	C44-C68-H68	120.28
C15-C30-C18	118.24	C74-C42-C80	120.44	C59-C60-H60	121.98	C80-C68-H68	120.28

Annexe 2 : Données cristallographiques

C37-C62-H62A	109.47	C46-C72-H72A	109.47	H75A-C75-H75B	109.47	H98B-C98-H98C	109.47
C37-C62-H62C	109.47	C46-C72-H72B	109.47	H75A-C75-H75C	109.47	C88-C101-H10B	109.47
C46-C72-H72C	109.47	H86A-C86-H86B	109.47	H75B-C75-H75C	109.47	C88-C101-H10C	109.47
H72A-C72-H72B	109.47	H86A-C86-H86C	109.47	C37-C76-H76A	109.47	H10A-C101-H10B	109.47
H72A-C72-H72C	109.47	H86B-C86-H86C	109.47	C37-C76-H76B	109.47	H10A-C101-H10C	109.47
H72B-C72-H72C	109.47	C83-C86-H86A	109.47	C37-C76-H76C	109.47	H10B-C101-H10C	109.47
C61-C73-H73A	109.47	C63-C87-H87	119.08	H76A-C76-H76B	109.47	C88-C101-H10A	109.47
C61-C73-H73B	109.47	C104-C87-H87	119.08	H76A-C76-H76C	109.47	C88-C102-H10D	109.47
C61-C73-H73C	109.47	C77-C90-H90	122.05	H76B-C76-H76C	109.47	C88-C102-H10F	109.47
H73A-C73-H73B	109.47	C57-C90-H90	122.05	C60-C77-H77	119.46	H10D-C102-H10E	109.47
H73A-C73-H73C	109.47	C50-C98-H98A	109.47	C90-C77-H77	119.46	H10D-C102-H10F	109.47
H73B-C73-H73C	109.47	C50-C98-H98B	109.47	C68-C80-H80	120.93	H10E-C102-H10F	109.47
C34-C75-H75A	109.47	H98A-C98-H98B	109.47	C42-C80-H80	120.93	C88-C102-H10E	109.47
C34-C75-H75B	109.47	H98A-C98-H98C	109.47	C83-C86-H86B	109.47	C28-C104-H104	120.99
C34-C75-H75C	109.47	C50-C98-H98C	109.47	C83-C86-H86C	109.47	C87-C104-H104	120.99

Table S6 - Torsion Angles (Degrees) for:

O7-Ni1-O6-C30	-3.28	N5-Ni2-N20-C35	-178.02	C51-N11-C61-C54	142.28
N11-Ni1-O6-C30	-177.56	N12-Ni2-N20-C35	4.63	C57-N12-C59-C60	5.09
N13-Ni1-O6-C30	84.80	N24-Ni2-N20-C35	103.81	Ni2-N12-C59-C60	-176.58
N56-Ni1-O6-C30	-99.18	O8-Ni2-N20-C83	80.72	C59-N12-C57-C35	-179.92
O6-Ni1-O7-C18	6.01	N5-Ni2-N20-C83	-12.92	Ni2-N12-C57-C35	1.58
N13-Ni1-O7-C18	-85.27	N12-Ni2-N20-C83	169.73	Ni2-N12-C57-C90	176.24
N19-Ni1-O7-C18	-165.12	N24-Ni2-N20-C83	-91.10	C59-N12-C57-C90	-5.26
N56-Ni1-O7-C18	93.83	O9-Ni2-N24-C29	-85.36	C26-N13-C23-C49	3.07
N13-Ni1-N19-C34	171.35	N5-Ni2-N24-C29	4.00	C23-N13-C26-C25	-3.71
O6-Ni1-N56-C28	-87.48	N12-Ni2-N24-C29	-177.25	Ni1-N13-C26-C25	176.59
O7-Ni1-N56-C28	-166.77	N20-Ni2-N24-C29	102.77	C26-N13-C23-C22	-179.83
N11-Ni1-N56-C28	4.74	O9-Ni2-N24-C50	81.96	Ni1-N13-C23-C22	-0.09
N19-Ni1-N56-C28	100.35	N5-Ni2-N24-C50	171.33	Ni1-N13-C23-C49	-177.19
O6-Ni1-N56-C32	85.24	N12-Ni2-N24-C50	-9.93	C22-N19-C34-C64	96.01
O7-Ni1-N56-C32	5.95	N20-Ni2-N24-C50	-89.90	C34-N19-C22-N33	6.36
N11-Ni1-N56-C32	177.45	N5-Ni2-O8-C21	-90.16	Ni1-N19-C34-C64	-79.02
N19-Ni1-N56-C32	-86.93	N12-Ni2-O8-C21	90.59	C22-N19-C34-C75	-147.30
O7-Ni1-N19-C22	84.34	N20-Ni2-O8-C21	169.31	Ni1-N19-C34-C75	37.68
N11-Ni1-N19-C22	-100.03	O8-Ni2-O9-C31	1.13	C22-N19-C34-C46	-16.79
N13-Ni1-N19-C22	-3.60	N5-Ni2-O9-C31	94.16	Ni1-N19-C22-N33	-177.23
N56-Ni1-N19-C22	-179.62	N12-Ni2-O9-C31	-88.33	Ni1-N19-C22-C23	5.04
O7-Ni1-N19-C34	-100.71	N24-Ni2-O9-C31	171.18	C34-N19-C22-C23	-171.38
N11-Ni1-N19-C34	74.93	O8-Ni2-N5-C44	-10.74	Ni1-N19-C34-C46	168.19
N19-Ni1-N11-C61	90.08	O2-Cl1-O1-Cl1_a	135.39	C83-N20-C35-C57	-174.29
O6-Ni1-N11-C51	85.48	O11-Cl1-O1-Cl1_a	-108.94	C35-N20-C83-C86	93.49
N13-Ni1-N11-C51	176.69	O1_a-Cl1-O1-Cl1_a	0.00	C35-N20-C83-C67	-141.61
N19-Ni1-N11-C51	-102.54	O1_a-Cl1_a-O1-Cl1	0.00	Ni2-N20-C83-C67	52.86
N56-Ni1-N11-C51	-2.98	O2_a-Cl1_a-O1-Cl1	129.12	C83-N20-C35-N100	8.72
O6-Ni1-N11-C61	-81.90	O11_a-Cl1_a-O1-Cl1	-113.20	Ni2-N20-C83-C88	174.86
N13-Ni1-N11-C61	9.32	O98-Cl3-O12-O66	115.22	Ni2-N20-C35-N100	177.54
O6-Ni1-N13-C26	10.09	O12_b-Cl3-O66-O12	165.23	Ni2-N20-C83-C86	-72.04
N56-Ni1-N11-C61	-170.36	O66_b-Cl3-O66-O12	91.36	Ni2-N20-C35-C57	-5.48
N19-Ni1-N13-C26	-178.39	O98-Cl3-O66-O12	-88.64	C35-N20-C83-C88	-19.61
O6-Ni1-N13-C23	-169.62	O66_b-Cl3-O12-O66	-125.16	C29-N24-C50-C98	101.02
O7-Ni1-N13-C23	-90.20	Ni1-O6-C30-C18	0.49	Ni2-N24-C29-N27	176.74
N11-Ni1-N13-C23	98.29	Ni1-O6-C30-C15	-179.61	C50-N24-C29-C74	-172.25
N19-Ni1-N13-C23	1.90	Ni1-O7-C18-C30	-7.21	C29-N24-C50-C58	-142.69
O7-Ni1-N13-C26	89.51	Ni1-O7-C18-C38	171.91	C50-N24-C29-N27	6.24
N11-Ni1-N13-C26	-82.00	Ni2-O8-C21-C31	1.38	Ni2-N24-C50-C98	-66.77
N56-Ni1-N19-C34	-4.67	Ni2-O8-C21-C38	178.93	Ni2-N24-C50-C37	174.70
O9-Ni2-O8-C21	-1.40	Ni2-O9-C31-C21	-0.78	Ni2-N24-C50-C58	49.53
O9-Ni2-N12-C57	170.58	Ni2-O9-C31-C15	177.94	Ni2-N24-C29-C74	-1.75
N24-Ni2-N12-C57	-99.46	C74-N5-C44-C68	5.65	C29-N24-C50-C37	-17.51
O8-Ni2-N12-C59	-87.52	Ni2-N5-C44-C68	179.87	O96-N27-C29-N24	178.52
O9-Ni2-N12-C59	-7.82	Ni2-N5-C74-C42	-177.53	O96-N27-C37-C50	171.15
N20-Ni2-N12-C59	178.35	C44-N5-C74-C29	-178.61	C37-N27-C29-C74	-174.06
N24-Ni2-N12-C59	82.14	C44-N5-C74-C42	-2.71	O96-N27-C29-C74	-3.11
O8-Ni2-N12-C57	90.87	Ni2-N5-C74-C29	6.57	O96-N27-C37-C62	-63.53
N20-Ni2-N12-C57	-3.25	C51-N11-C61-C41	20.60	C37-N27-C29-N24	7.57
N20-Ni2-N5-C44	83.86	Ni1-N11-C51-N95	-177.13	C29-N27-C37-C62	107.72
N24-Ni2-N5-C44	179.83	Ni1-N11-C61-C54	-50.04	O96-N27-C37-C76	50.42
O8-Ni2-N5-C74	163.55	C61-N11-C51-C28	171.97	C29-N27-C37-C50	-17.59
O9-Ni2-N5-C74	83.89	C51-N11-C61-C73	-97.15	C29-N27-C37-C76	-138.32
N20-Ni2-N5-C74	-101.85	Ni1-N11-C51-C28	1.06	O10-N33-C46-C65	-74.72
N24-Ni2-N5-C74	-5.87	Ni1-N11-C61-C73	70.52	O10-N33-C46-C72	44.25
O9-Ni2-N5-C44	-90.41	Ni1-N11-C61-C41	-171.72	C22-N33-C46-C72	-141.99
O8-Ni2-N20-C35	-84.38	C61-N11-C51-N95	-6.22	O10-N33-C22-N19	-178.92

C46-N33-C22-C23	-174.93	O7-C18-C30-C15	-175.42	C62-C37-C50-C98	151.12
O10-N33-C22-C23	-1.21	C30-C18-C38-C21	-3.15	C62-C37-C50-C58	26.89
C22-N33-C46-C65	99.04	O8-C21-C31-C15	-179.18	C76-C37-C50-C98	21.44
O10-N33-C46-C34	169.43	C38-C21-C31-O9	-178.01	N27-C37-C50-C98	-94.06
C22-N33-C46-C34	-16.81	O8-C21-C38-C18	-178.47	N27-C37-C50-N24	19.39
C46-N33-C22-N19	7.36	O8-C21-C31-O9	-0.42	C76-C37-C50-C58	-102.79
C32-N56-C28-C104	-1.92	C31-C21-C38-C18	-1.09	C62-C37-C50-N24	-95.42
C32-N56-C28-C51	-178.65	C38-C21-C31-C15	3.23	C76-C37-C50-N24	134.89
Ni1-N56-C28-C104	171.39	N33-C22-C23-C49	-3.95	N27-C37-C50-C58	141.70
C28-N56-C32-C63	-2.37	N19-C22-C23-N13	-3.44	C52-C41-C61-N11	87.58
Ni1-N56-C32-C63	-174.90	N19-C22-C23-C49	173.53	C40-C41-C61-N11	-140.12
Ni1-N56-C28-C51	-5.34	N33-C22-C23-N13	179.09	N95-C41-C61-N11	-24.17
O70-N95-C41-C40	-56.13	C22-C23-C49-C45	-177.16	C40-C41-C61-C54	98.45
C41-N95-C51-N11	-11.05	N13-C23-C49-C45	-0.60	C40-C41-C61-C73	-26.26
O70-N95-C51-C28	11.09	C45-C25-C26-N13	1.98	N95-C41-C61-C54	-145.61
C41-N95-C51-C28	170.84	C26-C25-C45-C49	0.56	C52-C41-C61-C73	-158.56
C51-N95-C41-C61	21.93	N56-C28-C51-N95	-179.17	N95-C41-C61-C73	89.69
O70-N95-C41-C52	62.42	C104-C28-C51-N95	4.18	C52-C41-C61-C54	-33.85
O70-N95-C41-C61	-178.90	N56-C28-C104-C87	1.70	C80-C42-C74-C29	174.06
C51-N95-C41-C40	144.70	N56-C28-C51-N11	2.90	C80-C42-C74-N5	-1.19
C51-N95-C41-C52	-96.75	C51-C28-C104-C87	177.95	C74-C42-C80-C68	2.21
O70-N95-C51-N11	-170.80	C104-C28-C51-N11	-173.75	N5-C44-C68-C80	-4.68
O99-N100-C35-C57	0.29	N27-C29-C74-C42	2.86	C25-C45-C49-C23	-1.21
C88-N100-C35-C57	-169.72	N27-C29-C74-N5	178.55	C35-C57-C90-C77	177.03
O99-N100-C88-C83	169.70	N24-C29-C74-C42	-178.89	N12-C57-C90-C77	3.35
O99-N100-C88-C102	44.72	N24-C29-C74-N5	-3.20	N12-C59-C60-C77	-2.86
C88-N100-C35-N20	7.23	N56-C32-C63-C87	6.45	C59-C60-C77-C90	0.86
C35-N100-C88-C102	-143.82	C64-C34-C46-C72	29.60	C32-C63-C87-C104	-6.63
O99-N100-C88-C101	-71.99	N19-C34-C46-N33	19.27	C44-C68-C80-C42	0.62
O99-N100-C35-N20	177.25	C75-C34-C46-N33	146.25	C60-C77-C90-C57	-1.16
C35-N100-C88-C83	-18.84	C75-C34-C46-C65	36.17	C67-C83-C88-N100	140.10
C35-N100-C88-C101	99.47	C64-C34-C46-C65	159.63	N20-C83-C88-C101	-93.67
C31-C15-C30-C18	-3.14	N19-C34-C46-C65	-90.81	N20-C83-C88-N100	21.59
C31-C15-C30-O6	176.96	N19-C34-C46-C72	139.15	C67-C83-C88-C102	-94.92
C30-C15-C31-O9	-179.53	C64-C34-C46-N33	-90.29	N20-C83-C88-C102	146.57
C30-C15-C31-C21	-0.83	C75-C34-C46-C72	-93.87	C86-C83-C88-C101	154.15
C38-C18-C30-C15	5.44	N100-C35-C57-C90	5.14	C86-C83-C88-C102	34.39
O7-C18-C38-C21	177.82	N20-C35-C57-C90	-171.64	C86-C83-C88-N100	-90.59
O7-C18-C30-O6	4.49	N100-C35-C57-N12	179.43	C67-C83-C88-C101	24.84
C38-C18-C30-O6	-174.65	N20-C35-C57-N12	2.65	C63-C87-C104-C28	2.87

Table S7 - Contact Distances(Angstrom) for:

Ni1-H54B	3.4303	O15-C38_e	3.3174	O10-H65A	2.6739	O96-H64B_h	2.6287
Ni1-H64A	3.6150	O15-C87	3.2171	O11-H77_g	2.5395	O96-H72C_h	2.9149
Ni1-H73B	3.3942	O39-C49_z	3.2558	O11-H26	2.6253	O98-H64C	2.5088
Ni1-H75A	3.4561	O39-C58_f	3.3477	O11-H59	2.5891	O98-H64C_y	2.5088
Ni2-H58A	3.6520	O39-C45_z	3.0363	O12-H75B	2.6335	O99-H10F	2.8925
Ni2-H58B	3.5923	O70-C74_e	3.1978	O12-H67B_o	2.9089	O99-H10C	2.7361
Ni2-H67A	3.4499	O70-C104	2.9137	O12-H10B_o	2.8458	O99-H90	2.3926
Ni2-H86C	3.6761	O70-C29_e	3.1366	O12-H10D_o	2.2590	O110-H63	2.6482
Ni2-H98B	3.6977	O70-O9_e	3.1678	O12-H80_e	2.4362	O110-H38_w	2.7682
Ni2-H98C	3.6099	O95-C76_m	3.3771	O13-H44_w	2.5288	N5-C67	3.3354
Cl1-C103_n	3.4956	O96-C42	2.9580	O15-H32_e	2.3376	N12-C58	3.3714
Cl1-H77_g	3.1188	O98-C64_y	3.4080	O15-H87	2.4857	N13-C54	3.3251
Cl5-H38_w	3.0589	O98-C64	3.4080	O16-H44_e	2.6286	N56-C75	3.3753
O2-C103_n	2.7480	O99-C23_g	3.1461	O39-H58A_f	2.8887	N5-H67A	2.5672
O2-C77_g	3.3515	O99-C49_g	3.2224	O39-H49_z	2.7739	N11-H52C	2.9430
O6-C103	2.9332	O99-C90	2.9840	O39-H45_z	2.3224	N12-H58B	2.7129
O9-O70_e	3.1678	O1-H59_m	2.8165	O66-H67B_o	2.9122	N13-H54B	2.5179
O10-C49	2.9704	O1-H26	2.8122	O66-H72B	2.8689	N19-H65B	2.9237
O10-C62_f	3.2819	O2-H25	2.7509	O70-H52A	2.7036	N20-H10A	2.9482
O11-C26	3.2596	O2-H77_g	2.4445	O70-H104	2.3026	N27-H42	2.8432
O11-C15	3.2891	O2-H15_m	2.6822	O70-H98C_e	2.6709	N33-H64B	2.8501
O11-C60	3.3358	O6-H73B	2.9030	O70-H40C	2.7927	N33-H49	2.8495
O11-C77_g	3.2957	O6-H26	2.5308	O95-H58C_f	2.8314	N56-H75A	2.6423
O11-C59	3.1731	O7-H32	2.6621	O95-H62A_f	2.7173	N95-H73A	2.7990
O12-C80_e	3.3843	O8-H44	2.6269	N95-H104	2.8515	C54-N13	3.3251
O12-C102_o	3.1309	O9-H104_e	2.8126	N100-H90	2.8394	C54-C23	3.5550
O15-C32_e	3.1741	O9-H98C	2.8704	N100-H86A	2.9167	C58-O39_1	3.3477
O15-C18_e	3.3525	O9-H59	2.5090	C15-O11	3.2891	C58-N12	3.3714
O10-H72A	2.6568	O96-H62B	2.7205	C15-C103	3.3847	C59-O11	3.1731
O10-H49	2.3440	O96-H76B	2.6798	C18-O15_i	3.3525	C59-C31	3.5057
O10-H10C_g	2.5477	O96-H52A_e	2.5543	C23-O99_g	3.1461	C60-C60_g	3.5839
O10-H62C_f	2.5250	O96-H42	2.3555	C23-C54	3.5550	C60-C77_g	3.3691

Annexe 2 : Données cristallographiques

C25-C90_g	3.4720	C60-C73_m	3.5634	H25-O2	2.7509	H45-O39_c	2.3224
C26-O11	3.2596	C60-O11	3.3358	H26-O11	2.6253	H49-N33	2.8495
C26-C30	3.4592	C60-C103_n	3.4337	H26-O1	2.8122	H49-O10	2.3440
C29-O70_e	3.1366	C62-C49_h	3.5663	H26-O6	2.5308	H49-O39_c	2.7739
C30-C26	3.4592	C62-O10_h	3.2819	H26-H73B	2.4685	H52A-O70	2.7036
C30-C103	3.5387	C63-C63_e	3.5236	H26-C30	2.8884	H52A-H40C	2.4581
C31-C59	3.5057	C64-O98	3.4080	H32-O7	2.6621	H52A-O96_e	2.5543
C32-O15_i	3.1741	C64-O98	3.4080	H32-O15_i	2.3376	H52B-H54C	2.3939
C32-C75	3.4746	C67-N5	3.3354	H38-C15_u	3.0589	H52B-O95_v	2.8527
C38-O15_i	3.3174	C68-C87_e	3.4128	H38-O110_u	2.7682	H52B-C54	2.7353
C40-C45_j	3.5466	C73-C103	3.3836	H40A-H73A	2.1808	H52C-H64A	2.5367
C42-O96	2.9580	C73-C60_m	3.5634	H40A-C73	2.5574	H52C-C51	2.9676
C44-C104_e	3.5557	C74-O70_e	3.1978	H40A-H73C	2.4686	H52C-C54	2.8061
C44-C87_e	3.4609	C75-C32	3.4746	H40B-H45_j	2.4433	H52C-N11	2.9430
C45-O39_c	3.0363	C75-N56	3.3753	H40B-H73C	2.5972	H52C-H54C	2.2117
C45-C40_k	3.5466	C76-O95_p	3.3771	H40B-C73	3.0166	H52C-C64	3.0297
C49-O99_g	3.2224	C77-O11_q	3.2957	H40C-O70	2.7927	H54A-C52	3.0067
C49-O39_c	3.2558	C77-O2_q	3.3515	H40C-H52A	2.4581	H54A-H73C	2.5096
C49-O10	2.9704	C77-C60_g	3.3691	H40C-H76A_e	2.4065	H54B-Ni1	3.4303
C49-C62_f	3.5663	C80-O12_r	3.3843	H42-N27	2.8432	H54B-N13	2.5179
C87-O15	3.2171	C32-H75A	2.7773	H42-H72C_h	2.5901	H54B-C23	2.7509
C87-C68_e	3.4128	C35-H86A	2.8479	H42-O96	2.3555	H54B-C26	2.8271
C87-C44_e	3.4609	C35-H10A	3.0224	H44-O8	2.6269	H54B-H73B	2.5697
C90-O99	2.9840	C40-H45_j	2.8429	H44-C21	3.0992	H54C-H52B	2.3939
C90-C25_g	3.4720	C40-H73C	2.7412	H44-O16_i	2.6286	H54C-H52C	2.2117
C102-O12_s	3.1309	C40-H73A	2.7575	H44-O13_u	2.5288	H54C-C52	2.5138
C103-C30	3.5387	C42-H72C_h	2.9067	H45-H40B_k	2.4433	H58A-Ni2	3.6520
C103-C73	3.3836	C44-H86C	3.0568	H45-C40_k	2.8429	H58A-O39_l	2.8887
C103-O6	2.9332	C44-H67A	2.8746	H58A-C62	2.9080	H64A-H75A	2.2824
C103-C15	3.3847	C44-H87_e	3.0076	H58B-C57	3.0401	H64B-O96_f	2.6287
C103-O2_a	2.7480	C51-H73A	2.9244	H58B-C59	2.9254	H64B-H72C	2.2831
C103-C11_a	3.4956	C51-H52C	2.9676	H58B-H98B	2.0944	H64B-N33	2.8501
C103-C60_m	3.4337	C51-H64A	3.0929	H58B-Ni2	3.5923	H64B-C22	2.8391
C104-O70	2.9137	C52-H54C	2.5138	H58B-N12	2.7129	H64B-C72	2.8737
C104-C44_e	3.5557	C52-H54A	3.0067	H58B-H73C_m	2.3488	H64C-C72	2.5509
C15-H104_e	3.0989	C54-H52B	2.7353	H58C-O95_l	2.8314	H64C-H72B	2.5030
C21-H44	3.0992	C54-H52C	2.8061	H58C-C62	2.8409	H64C-H72C	2.1661
C22-H65B	3.0269	C57-H58B	3.0401	H58C-H62A	2.3419	H64C-O98	2.5088
C22-H64B	2.8391	C58-H62C	3.0381	H59-O11	2.5891	H64C-H75B	2.5810
C23-H54B	2.7509	C58-H73C_m	3.0042	H59-C31	2.8992	H64C-O98	2.5088
C25-H90_g	2.8200	C58-H62A	2.7495	H59-O9	2.5090	H65A-H72A	2.5957
C26-H73B	2.8475	C59-H58B	2.9254	H59-O1_a	2.8165	H65A-O10	2.6739
C26-H54B	2.8271	C59-H98B	2.8919	H60-C103_n	2.5311	H65A-H10F_g	2.3844
C29-H98C	2.8756	C60-H77_g	3.0222	H62A-O95_l	2.7173	H65B-N19	2.9237
C29-H62C	3.0470	C62-H58C	2.8409	H62A-H76C	2.5834	H65B-C22	3.0269
C30-H26	2.8884	C62-H58A	2.9080	H62A-H58C	2.3419	H65B-H10F_g	2.5604
C31-H104_e	2.9011	C64-H72C	2.4626	H62A-C58	2.7495	H65B-C75	2.7217
C31-H59	2.8992	C64-H52C	3.0297	H62B-H76B	2.2748	H65B-H75C	2.2121
C64-H72B	3.0296	H10A-N20	2.9482	H62B-O96	2.7205	H65C-H72B	2.4659
C65-H10F_g	2.9037	H10A-H67C	2.1501	H62C-C29	3.0470	H65C-C75	2.9732
C65-H75C	2.7044	H10A-C35	3.0224	H62C-O10_h	2.5250	H67A-C44	2.8746
C65-H75B	3.0082	H10A-C67	2.7104	H62C-C58	3.0381	H67A-C74	2.9290
C67-H72A_h	2.9242	H10B-H10F	2.5461	H63-O110	2.6482	H67A-N5	2.5672
C67-H10B	2.7865	H10B-O12_s	2.8458	H64A-C51	3.0929	H67A-Ni2	3.4499
C67-H10A	2.7104	H10B-H67B	2.5464	H64A-Ni1	3.6150	H67A-H86C	2.4926
C72-H64C	2.5509	H10B-H67C	2.5857	H64A-H52C	2.5367	H67B-O12_s	2.9089
C72-H64B	2.8737	H10B-H10D	2.4922	H67B-C101	2.9339	H73B-C26	2.8475
C73-H40A	2.5574	H10B-C67	2.7865	H67B-H10B	2.5464	H73B-Ni1	3.3942
C73-H40B	3.0166	H10C-O10_g	2.5477	H67B-O66_s	2.9122	H73C-C40	2.7412
C74-H67A	2.9290	H10C-O99	2.7361	H67C-C101	2.5933	H73C-H58B_m	2.3488
C75-H65B	2.7217	H10C-H10F	2.3724	H67C-H10A	2.1501	H73C-H98B_m	2.5331
C75-H86B_o	3.0739	H10D-C86	2.8178	H67C-H10B	2.5857	H73C-H54A	2.5096
C75-H65C	2.9732	H10D-O12_s	2.2590	H68-C102_w	2.9928	H73C-H40A	2.4686
C76-H98A	2.3112	H10D-H10B	2.4922	H72A-H65A	2.5957	H73C-H40B	2.5972
C86-H10E	2.6656	H10D-H86B	2.1993	H72A-O10	2.6568	H73C-C58_m	3.0042
C86-H10D	2.8178	H10E-H86B	2.2556	H72A-C67_f	2.9242	H75A-Ni1	3.4561
C98-H76C	2.9688	H10E-C86	2.6656	H72B-C64	3.0296	H75A-N56	2.6423
C98-H76A	2.4461	H10E-H86A	2.5971	H72B-H64C	2.5030	H75A-C32	2.7773
C101-H67C	2.5933	H10F-H10B	2.5461	H72B-O66	2.8689	H75A-H64A	2.2824
C101-H67B	2.9339	H10F-H65A_g	2.3844	H72B-H65C	2.4659	H75B-H64C	2.5810
C102-H86B	2.4483	H10F-H10C	2.3724	H72C-C64	2.4626	H75B-C65	3.0082
C102-H68_t	2.9928	H10F-C65_g	2.9037	H72C-H64B	2.2831	H75B-O12	2.6335
C102-H86A	3.0331	H10F-O99	2.8925	H72C-H64C	2.1661	H75C-H65B	2.2121
C103-H15	2.6692	H10F-H65B_g	2.5604	H72C-H42_f	2.5901	H75C-C65	2.7044
C103-H73A	2.7514	H15-O2_a	2.6822	H72C-O96_f	2.9149	H76A-C98	2.4461
C103-H60_m	2.5311	H15-C103	2.6692	H72C-C42_f	2.9067	H76A-H98A	1.9068

H73A-H40A	2.1808	H76A-H98C	2.5387	H86A-C35	2.8479	H98B-H58B	2.0944
H73A-N95	2.7990	H76A-H40C_e	2.4065	H86A-C102	3.0331	H98B-H73C_m	2.5331
H73A-C40	2.7575	H76B-H62B	2.2748	H86A-H10E	2.5971	H98B-Ni2	3.6977
H73A-C51	2.9244	H76B-O96	2.6798	H86B-H10D	2.1993	H98C-O70_e	2.6709
H73A-C103	2.7514	H76C-C98	2.9688	H86B-H10E	2.2556	H98C-O9	2.8704
H73B-H54B	2.5697	H76C-H62A	2.5834	H86B-C75_o	3.0739	H98C-C29	2.8756
H73B-O6	2.9030	H76C-H98A	2.3040	H86B-C102	2.4483	H98C-Ni2	3.6099
H73B-H26	2.4685	H76C-H76C_x	2.4876	H86C-Ni2	3.6761	H98C-H76A	2.5387
H77-C60_g	3.0222	H90-C25_g	2.8200	H86C-C44	3.0568	H104-C15_e	3.0989
H77-O11_q	2.5395	H90-O99	2.3926	H86C-H67A	2.4926	H104-C31_e	2.9011
H77-C11_q	3.1188	H98A-C76	2.3112	H87-C44_e	3.0076	H104-O9_e	2.8126
H77-O2_q	2.4445	H98A-H76A	1.9068	H87-O15	2.4857	H104-O70	2.3026
H80-O12_r	2.4362	H98A-H76C	2.3040	H90-N100	2.8394	H104-N95	2.8515
H86A-N100	2.9167	H98B-C59	2.8919				

Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:

C101 -- H10C .. O10	0.9800	2.5477	3.4245	148.91	2_556
C102 -- H10D .. O12	0.9800	2.2590	3.1309	147.61	3_566
C26 -- H26 .. O6	0.9500	2.5308	3.0750	116.53	.
C32 -- H32 .. O15	0.9500	2.3376	3.1741	146.59	2_555
C42 -- H42 .. O96	0.9500	2.3555	2.9580	120.91	.
C44 -- H44 .. O13	0.9500	2.5288	3.4302	158.46	4_565
C45 -- H45 .. O39	0.9500	2.3224	3.0363	131.49	2_656
C49 -- H49 .. O10	0.9500	2.3440	2.9704	123.01	.
C52 -- H52A .. O96	0.9800	2.5543	3.4510	152.09	2_555
C54 -- H54B .. N13	0.9800	2.5179	3.3251	139.57	.
C59 -- H59 .. O9	0.9500	2.5090	3.0827	118.91	.
C59 -- H59 .. O11	0.9500	2.5891	3.1731	120.03	.
C62 -- H62C .. O10	0.9800	2.5250	3.2819	133.96	1_455
C64 -- H64C .. O98	0.9800	2.5088	3.4080	152.46	.
C64 -- H64C .. O98	0.9800	2.5088	3.4080	152.46	.
C67 -- H67A .. N5	0.9800	2.5672	3.3354	135.27	.
C77 -- H77 .. O2	0.9500	2.4445	3.3515	159.65	2_556
C77 -- H77 .. O11	0.9500	2.5395	3.2957	136.67	2_556
C80 -- H80 .. O12	0.9500	2.4362	3.3843	175.76	2_555
C87 -- H87 .. O15	0.9500	2.4857	3.2171	133.80	.
C90 -- H90 .. O99	0.9500	2.3926	2.9840	120.06	.
C104 -- H104 .. O70	0.9500	2.3026	2.9137	121.49	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[ 3556.00 ]	=	-x,-y,1-z
b	=	[ 2655.00 ]	=	1-x,y,1/2-z
c	=	[ 2656.00 ]	=	1-x,y,3/2-z
d	=	[ 2555.00 ]	=	-x,y,1/2-z
e	=	[ 2555.00 ]	=	-x,y,1/2-z
f	=	[ 1655.00 ]	=	1+x,y,z
g	=	[ 2556.00 ]	=	-x,y,3/2-z
h	=	[ 1455.00 ]	=	-1+x,y,z
j	=	[ 4554.00 ]	=	x,-y,-1/2+z
k	=	[ 4555.00 ]	=	x,-y,1/2+z
m	=	[ 3556.00 ]	=	-x,-y,1-z
n	=	[ 3556.00 ]	=	-x,-y,1-z
o	=	[ 3566.00 ]	=	-x,1-y,1-z
p	=	[ 3556.00 ]	=	-x,-y,1-z
s	=	[ 3566.00 ]	=	-x,1-y,1-z
t	=	[ 4565.00 ]	=	x,1-y,1/2+z
u	=	[ 4565.00 ]	=	x,1-y,1/2+z
v	=	[ 3656.00 ]	=	1-x,-y,1-z
w	=	[ 4564.00 ]	=	x,1-y,-1/2+z
x	=	[ 3456.00 ]	=	-1-x,-y,1-z
y	=	[ 2655.00 ]	=	1-x,y,1/2-z
*	=	[ 3656.00 ]	=	1-x,-y,1-z



*Annexe 3 :*  
*Quelques relations*  
*utiles...*



## Annexe 3 : Quelques relations utiles...

### I. Actions des opérateurs moment orbital sur les orbitales d :

$$\begin{array}{lll}
 \mathbf{l}_x | z^2 \rangle = -i \sqrt{3} | yz \rangle & \mathbf{l}_y | z^2 \rangle = i \sqrt{3} | xz \rangle & \mathbf{l}_z | z^2 \rangle = 0 \\
 \mathbf{l}_x | x^2 - y^2 \rangle = -i | yz \rangle & \mathbf{l}_y | x^2 - y^2 \rangle = -i | xz \rangle & \mathbf{l}_z | x^2 - y^2 \rangle = 2i | xy \rangle \\
 \mathbf{l}_x | xy \rangle = i | xz \rangle & \mathbf{l}_y | xy \rangle = -i | yz \rangle & \mathbf{l}_z | xy \rangle = -2i | x^2 - y^2 \rangle \\
 \mathbf{l}_x | xz \rangle = -i | xy \rangle & \mathbf{l}_y | xz \rangle = -i \sqrt{3} | z^2 \rangle + i | x^2 - y^2 \rangle & \mathbf{l}_z | xz \rangle = i | yz \rangle \\
 \mathbf{l}_x | yz \rangle = i \sqrt{3} | z^2 \rangle + i | x^2 - y^2 \rangle & \mathbf{l}_y | yz \rangle = i | xy \rangle & \mathbf{l}_z | yz \rangle = -i | xz \rangle
 \end{array}$$

### II. Actions des opérateurs moment de spin :

$$\mathbf{s}_x = \frac{1}{2} (\mathbf{s}_+ + \mathbf{s}_-) \quad \mathbf{s}_y = -\frac{i}{2} (\mathbf{s}_+ - \mathbf{s}_-)$$

$$\begin{array}{lll}
 \mathbf{s}_x | \alpha \rangle = \frac{1}{2} | \beta \rangle & \mathbf{s}_y | \alpha \rangle = -i/2 | \beta \rangle & \mathbf{s}_z | \alpha \rangle = \frac{1}{2} | \alpha \rangle \\
 \mathbf{s}_x | \beta \rangle = \frac{1}{2} | \alpha \rangle & \mathbf{s}_y | \beta \rangle = i/2 | \alpha \rangle & \mathbf{s}_z | \beta \rangle = -1/2 | \beta \rangle
 \end{array}$$

### III. Relations entre les intégrales coulombiennes J et d'échange K et les paramètres de Racah :

$$\begin{array}{l}
 J(xy, xy) = J(xz, xz) = J(yz, yz) = J(x^2 - y^2, x^2 - y^2) = J(z^2, z^2) = A + 4B + 3C \\
 J(xy, yz) = J(xy, xz) = J(xz, yz) = J(x^2 - y^2, xz) = J(x^2 - y^2, yz) = A - 2B + C \\
 J(z^2, xz) = J(z^2, yz) = A + 2B + C \\
 J(z^2, xy) = J(z^2, x^2 - y^2) = A - 4B + C \\
 J(x^2 - y^2, xy) = A + 4B + C \\
 K(xy, xz) = K(xy, yz) = K(xz, yz) = K(x^2 - y^2, yz) = K(x^2 - y^2, xz) = 3B + C \\
 K(z^2, x^2 - y^2) = K(z^2, xy) = 4B + C \\
 K(z^2, yz) = K(z^2, xz) = B + C \\
 K(x^2 - y^2, xy) = C
 \end{array}$$

### IV. Déterminants de Slater :

On considère deux déterminants de Slater :

$$\begin{array}{l}
 \Psi = | \varphi_1, \dots, \varphi_p | \\
 \Psi' = | \varphi_1', \dots, \varphi_p' |
 \end{array}$$

et on considère que les différentes spin-orbitales sont orthogonales deux à deux.

### **1. Action d'un opérateur mono-électronique :**

On considère l'opérateur mono-électronique  $\mathbf{A}$  tel que  $\mathbf{A} = \sum_i^{n_{\text{électrons}}} \mathbf{a}(\mathbf{i})$ .

Les éléments diagonaux se calculent simplement :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \sum_p \langle \varphi_p(1) | \mathbf{a}(\mathbf{1}) | \varphi_p(1) \rangle$$

Pour les éléments hors-diagonaux :

Si  $\psi$  et  $\psi'$  diffèrent d'une seule spin-orbitale,  $\varphi$  dans  $\psi$  et  $\varphi'$  dans  $\psi'$ , alors :

$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi' \rangle = (-1)^n \langle \varphi | \mathbf{a} | \varphi' \rangle$  (n est le nombre de permutations à effectuer sur  $\psi'$  pour amener  $\varphi'$  à la position occupée par  $\varphi$  dans  $\psi$ , toutes les autres spin-orbitales restant inchangées.)

Si  $\psi$  et  $\psi'$  diffèrent de plus d'une spin-orbitale, alors :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi' \rangle = 0$$

### **2. Action d'un opérateur bi-électronique :**

On considère l'opérateur bi-électronique  $\mathbf{A}$  tel que  $\mathbf{A} = \sum_{i < j}^{n_{\text{électrons}}} \mathbf{a}(\mathbf{i}, \mathbf{j})$ .

Les éléments diagonaux se calculent ainsi :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \sum_{p < q} \langle \varphi_p(1) \varphi_q(2) | \mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \varphi_p(1) \varphi_q(2) \rangle - \sum_{p < q} \langle \varphi_p(1) \varphi_q(2) |$$

$$\mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \varphi_q(1) \varphi_p(2) \rangle$$

Pour les éléments hors diagonaux :

Si  $\psi$  et  $\psi'$  diffèrent d'une seule spin-orbitale,  $\varphi$  dans  $\psi$  et  $\varphi'$  dans  $\psi'$ , alors :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi' \rangle = (-1)^n \sum_{\varphi_i \neq \varphi, \varphi'} \{ \langle \varphi(1) \varphi_i(2) | \mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \varphi'(1) \varphi_i(2) \rangle - \langle \varphi(1) \varphi_i(2) | \mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \varphi_i(1) \varphi'(2) \rangle \}$$

(n est le nombre de permutations à effectuer sur  $\psi'$  pour amener  $\varphi'$  à la position occupée par  $\varphi$  dans  $\psi$ , toutes les autres spin-orbitales restant inchangées.)

Si  $\psi$  et  $\psi'$  diffèrent de deux spin-orbitales,  $\varphi$  et  $\chi$  dans  $\psi$  et  $\varphi'$  et  $\chi'$  dans  $\psi'$ , alors :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi' \rangle = (-1)^n \{ \langle \varphi(1) \chi(2) | \mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \varphi'(1) \chi'(2) \rangle - \langle \varphi(1) \chi(2) | \mathbf{a}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) | \chi'(1) \varphi'(2) \rangle \}$$

Si  $\psi$  et  $\psi'$  diffèrent de plus de deux spin-orbitales, alors :

$$\langle \psi | \mathbf{A} | \psi' \rangle = 0$$

## V. Action sur les orbitales d d'une rotation selon l'axe $C_3$ :

La rotation d'axe  $C_3$  choisie permute les axes de la manière suivante :

$$x \rightarrow y$$

$$y \rightarrow z$$

$$z \rightarrow x$$

$$C_3 |x^2-y^2\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} |z^2\rangle - \frac{1}{2} |x^2-y^2\rangle$$

$$C_3 |z^2\rangle = -\frac{1}{2} |z^2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |x^2-y^2\rangle$$

$$C_3 |xy\rangle = |yz\rangle$$

$$C_3 |xz\rangle = |xy\rangle$$

$$C_3 |yz\rangle = |xz\rangle$$

## VI. Action sur les orbitales d d'une rotation selon l'axe $C_2''$ :

La rotation d'axe  $C_2''$  choisie permute les axes de la manière suivante :

$$x \rightarrow y$$

$$y \rightarrow x$$

$$z \rightarrow -z$$

$$C_2'' |x^2-y^2\rangle = -|x^2-y^2\rangle$$

$$C_2'' |z^2\rangle = |z^2\rangle$$

$$C_2'' |xy\rangle = |yz\rangle$$

$$C_2'' |xz\rangle = -|yz\rangle$$

$$C_2'' |yz\rangle = -|xz\rangle$$

## VII. Matrices énergies pour un triplet de spin :

L'hamiltonien de spin considéré est le suivant :

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + D [S_z^2 - S(S+1)/3] + E [S_x^2 - S_y^2]$$

Dans les directions canoniques, cet hamiltonien agit sur la base des fonctions de l'état  $S = 1$  ( $|m_S = +1\rangle$ ,  $|m_S = 0\rangle$ , ( $|m_S = -1\rangle$ ) selon les matrices suivantes :

selon x			selon y			selon z		
$\frac{D}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} g_x B_x$	$E$	$\frac{D}{3}$	$\frac{-i}{\sqrt{2}} g_y B_y$	$E$	$\frac{D}{3} + g_z B_z$	0	$E$
$\frac{1}{\sqrt{2}} g_x B_x$	$-\frac{2D}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} g_x B_x$	$\frac{i}{\sqrt{2}} g_y B_y$	$-\frac{2D}{3}$	$\frac{-i}{\sqrt{2}} g_y B_y$	0	$-\frac{2D}{3}$	0
$E$	$\frac{1}{\sqrt{2}} g_x B_x$	$\frac{D}{3}$	$E$	$\frac{i}{\sqrt{2}} g_y B_y$	$\frac{D}{3}$	$E$	0	$\frac{D}{3} g_z B_z$



*Annexe 4 :*

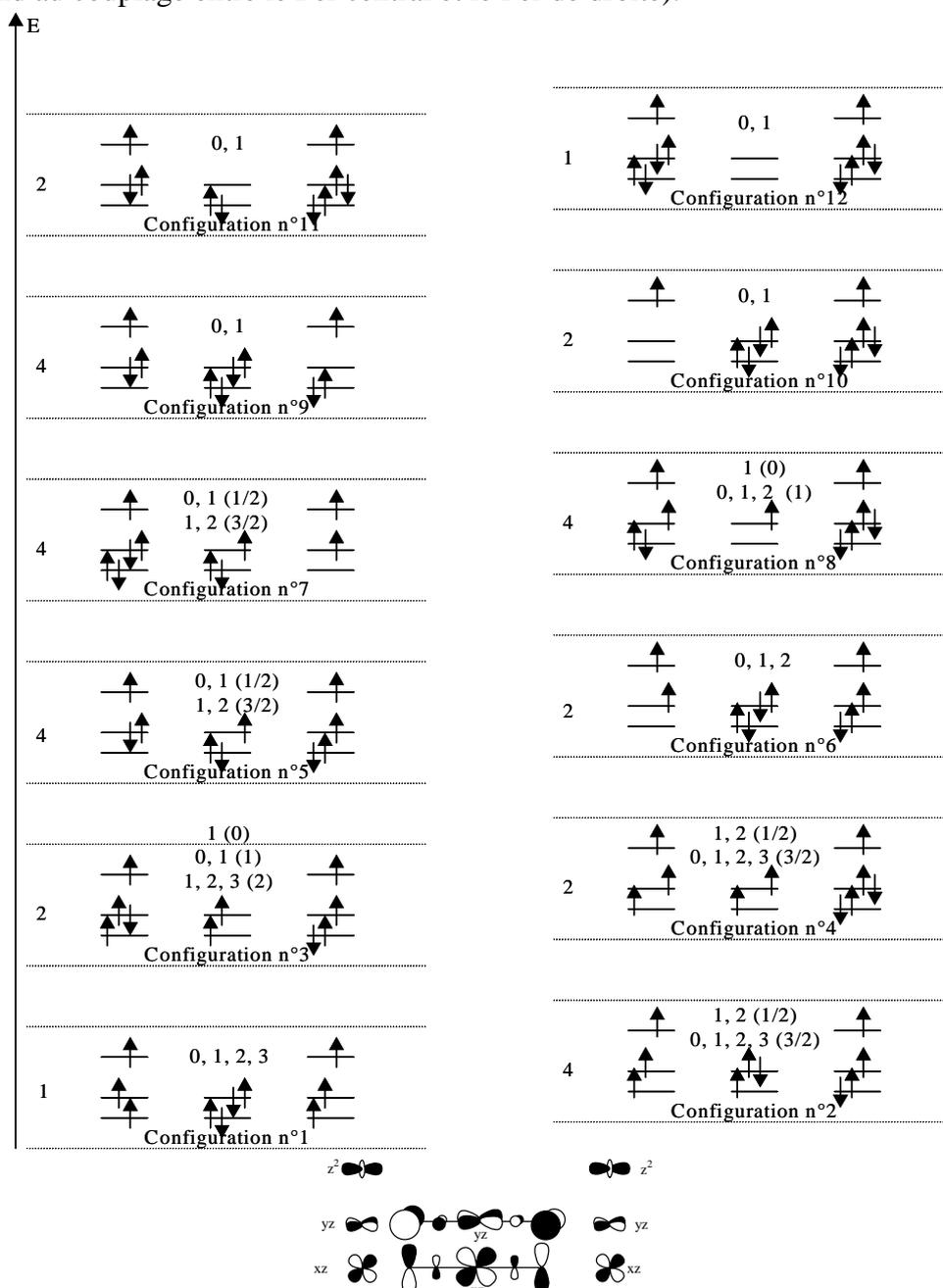
*Configurations à  
considérer pour l'étude du  
système modèle*

*Fe(III)(HS)-Fe(II)(BS)-Fe(III)(HS)*



# Annexe 4 : Configurations à considérer pour l'étude du système modèle Fe(III)(HS)-Fe(II)(BS)-Fe(III)(HS)

Chaque configuration est représentée par le micro-état  $m_S = +S$  de l'état de spin  $S$  maximum. Le chiffre à gauche indique la dégénérescence de chaque configuration (le nombre de transferts électroniques équivalents à celui représenté). Pour chaque configuration, les différents états de spin sont indiqués (le spin intermédiaire indiqué entre parenthèses correspond au couplage entre le Fer central et le Fer de droite).





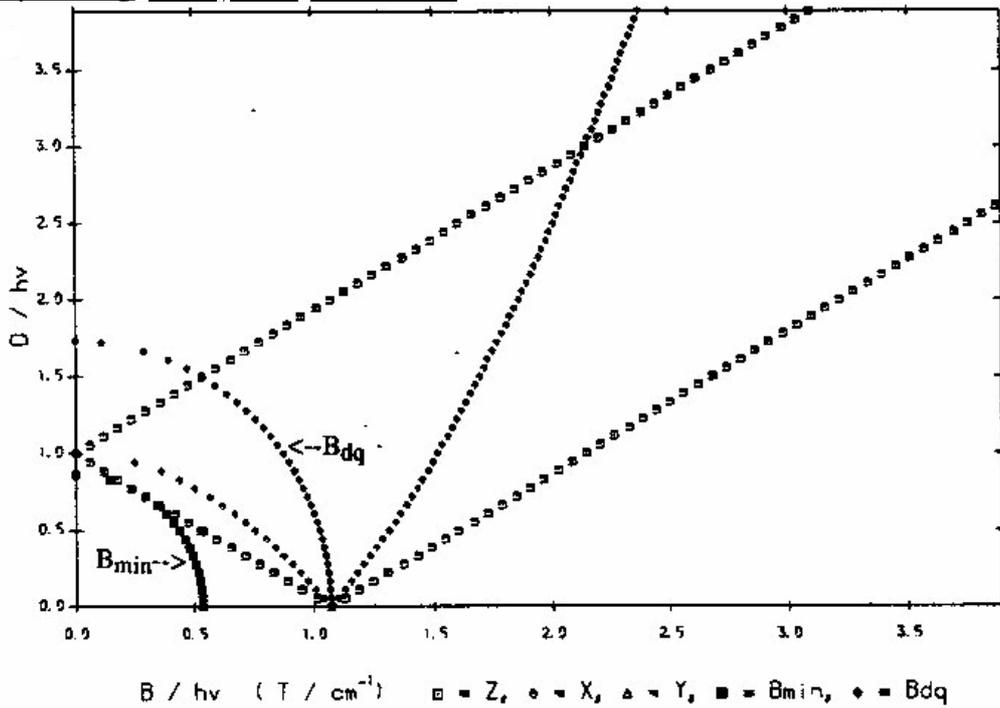
*Annexe 5 :*  
*« Diagrammes  
Indépendants de la  
Fréquence » pour un  
triplet de spin*



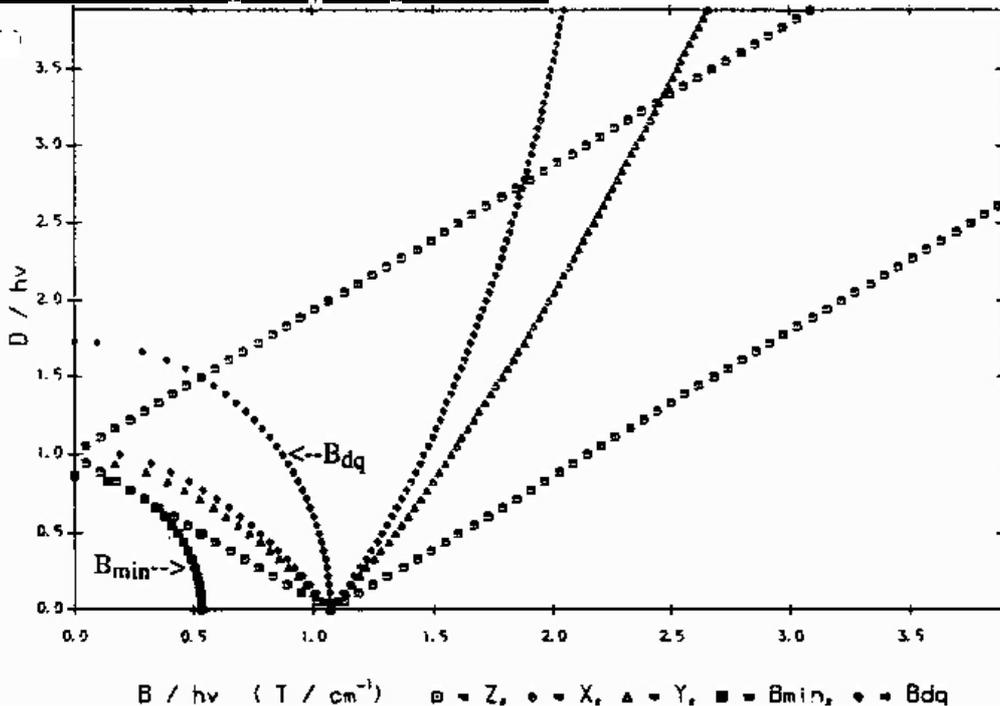
## Annexe 5 : « Diagrammes Indépendants de la Fréquence » pour un triplet de spin

(Ces diagrammes sont extraits de F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992)

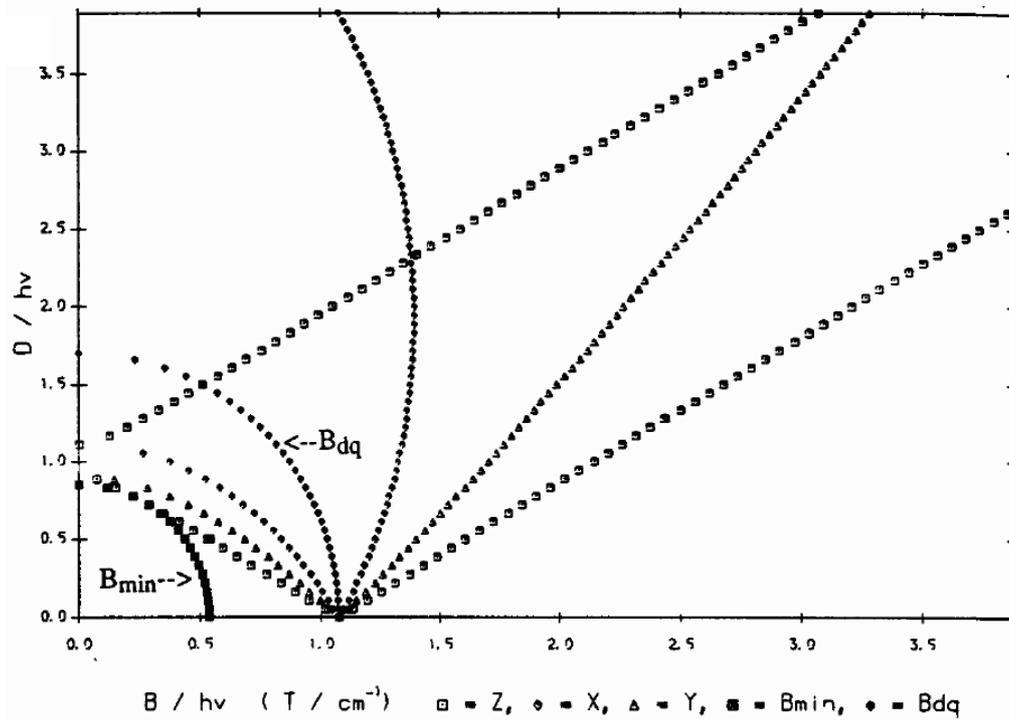
### I. $E/|D| = 0, g_x = g_y = g_z = 2,00$ :



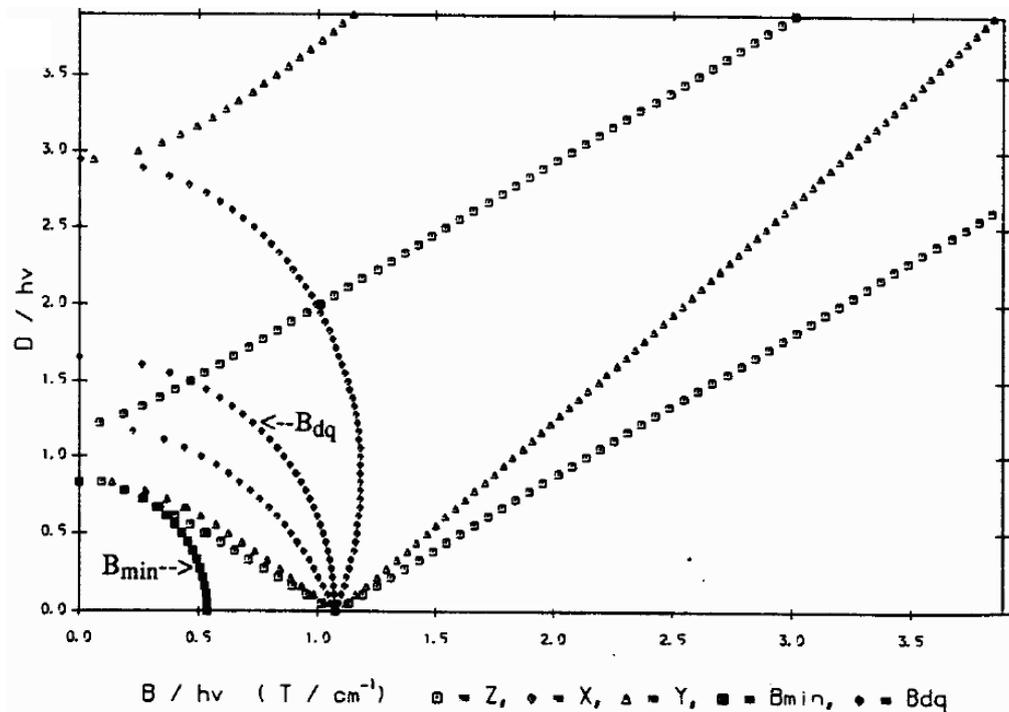
### II. $E/|D| = 0,030, g_x = g_y = g_z = 2,00$ :



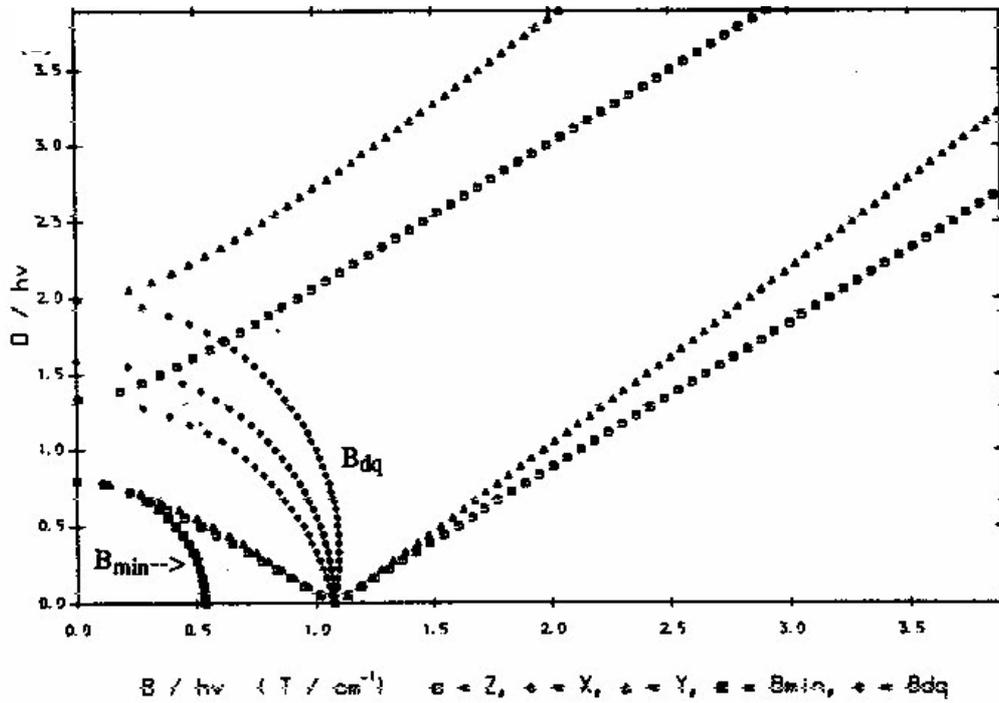
**III.  $E/|D| = 0,100, g_x = g_y = g_z = 2,00$  :**



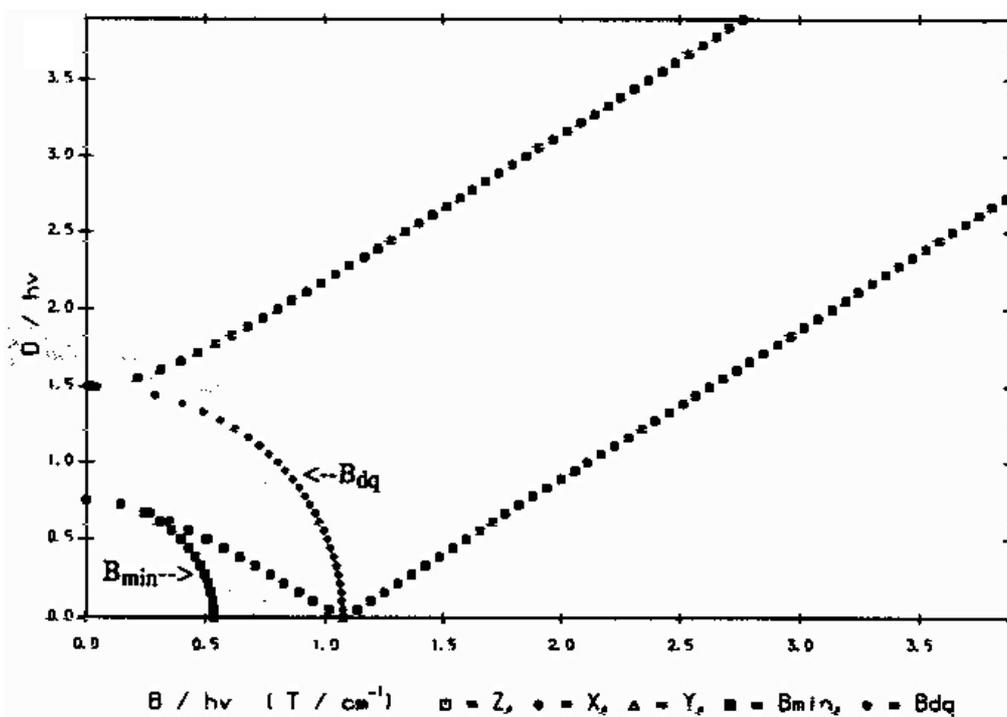
**IV.  $E/|D| = 0,170, g_x = g_y = g_z = 2,00$  :**



**V.  $E/D = 0,250, g_x = g_y = g_z = 2,00$  :**



**VI.  $E/D = 0,333, g_x = g_y = g_z = 2,00$  :**





*Annexe 6 :*  
*Publications*



## **Annexe 6 : Publications**

Pour des raisons légales, le texte des publications relatives à cette thèse ne peut apparaître ici.

### **1<sup>ère</sup> partie :**

"A Mixed-Valence Mixed-Spin Prussian blue-Like Heptanuclear Complex", G. Rogez, A. Marvilliers, E. Rivière, J.-P. Audière, F. Lloret, F. Varret, A. Goujon, N. Mendenez, J.-J. Girerd, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 16, 2885-2887.

"A Prussian Blue Nanomolecule : Crystal Structure and Low-Temperature Magnetism", G. Rogez, S. Parsons, C. Paulsen, V. Villar, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3836-3837.

"Tuning the optical properties of Prussian blue-like complexes", G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2002**, 1460-1461.

### **parues après la fin de la thèse :**

"Tuning the magnetic and electronic properties of polynuclear Prussian-blue-like complexes: the role of the organic ligand", G. Rogez, E. Rivière, T. Mallah, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 283-290.

"Cyanide compounds : a mixed-valence heptanuclear iron complex", G. Rogez, A. Marvilliers, T. Mallah, B. Moubaraki, L. Spiccia, *Inorg. Synth.*, **2004**, 34, 141-144.

### **2<sup>ème</sup> partie :**

**parue après la fin de la thèse (avec un travail complémentaire, non exposé dans ce manuscrit) :**

"Very Large Ising-type Magnetic Anisotropy in a Mononuclear Ni<sup>II</sup> Complex", G. Rogez, J.-N. Rebilly, A.-L. Barra, L. Sorace, G. Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 12, 1876-1879.