



HAL
open science

Organisations d'aimants moléculaires au sein de réseaux inorganiques et de coordination : synthèse, structure et propriétés.

Lollita Lecren

► **To cite this version:**

Lollita Lecren. Organisations d'aimants moléculaires au sein de réseaux inorganiques et de coordination : synthèse, structure et propriétés.. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : . tel-00583108

HAL Id: tel-00583108

<https://theses.hal.science/tel-00583108>

Submitted on 4 Apr 2011

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **LOLLITA LECREN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

ORGANISATIONS D'AIMANTS MOLÉCULAIRES

AU SEIN DE RÉSEAUX INORGANIQUES ET DE COORDINATION :

SYNTHÈSE, STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS.

Soutenue le 05 avril 2006

Après avis de :

M. DOMINIQUE LUNEAU Professeur, Université Lyon 1

Rapporteur

M. TALAL MALLAH Professeur, Université Paris-Sud

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. THIERRY TOUPANCE Professeur, Université Bordeaux 1

Président

M. DOMINIQUE LUNEAU Professeur, Université Lyon 1

Rapporteurs

M. TALAL MALLAH Professeur, Université Paris-Sud

M. PHILIPPE BAROIS Directeur de Recherche au CNRS

Examineurs

M. RODOLPHE CLÉRAC Maître de Conférence, Université Bordeaux 1

M. JEAN-PIERRE COSTES Directeur de Recherche au CNRS

*À Florian,
qui nous a quittés bien trop tôt.*

Voilà quatre ans, je suis arrivée au Centre de Recherche Paul Pascal en stage de DEA, avec pour but l'obtention de mon diplôme pour ensuite retourner sur mon île. Une thèse de doctorat ? Non, je ne m'en sentais pas capable. Heureusement, j'ai eu la chance de travailler avec des personnes qui ont su me communiquer leur amour de la Recherche, leur fougue scientifique et cette envie incessante de savoir, de comprendre et de connaître. Et finalement, c'est cette passion qui m'a permis d'aller au terme de cette aventure. Ainsi, à l'heure de poser les dernières briques de ce travail, mes pensées se tournent tout naturellement vers ces deux chercheurs.

*Tout d'abord **Rodolphe Clérac**, qui m'a encadré pendant ma thèse, les mots me manquent pour t'exprimer toute ma gratitude et mes remerciements. Tu as toujours été présent scientifiquement et humainement. Tu as tout mis en oeuvre pour que mon travail s'effectue dans les meilleures conditions, et tu m'as toujours soutenue par tes encouragements et tes conseils de tous les instants. Au moment d'écrire ces lignes, je réalise combien nos discussions diverses vont me manquer, combien je vais me languir de cette « petite flamme » pétillante dans tes yeux quand tu parles Science et combien je vais m'ennuyer de tes folles exclamations devant ton ordinateur, le SQUID ou le tableau à la résolution d'un problème. Un immense merci pour cette expérience inoubliable.*

*Ensuite Professeur **Claude Coulon**, je vous adresse mes plus sincères et chaleureux remerciements pour toute l'aide que vous m'avez apportée. Sans vous, sans votre grande expérience et votre culture scientifique, il est certain que cette thèse n'aurait pas été la même. Et si j'ai un seul regret, c'est celui de ne pas être allée plus souvent vers vous pour discuter Science et m'enrichir de vos connaissances. Peut-être étais-je impressionnée par votre voix stridente (n'est-ce pas Béatrice !) ? En tous les cas, le spectacle du Professeur 1^{ère} catégorie devant la RPE s'exclamant à l'apparition « d'une raie large » sur un composé de C₆₀ me manquera, c'est certain !*

*Je poursuivrai par remercier **Philippe Barois** de m'avoir accueillie au Centre de Recherche Paul Pascal où j'ai pu bénéficier d'un environnement scientifique et technique de qualité pour réaliser ce travail. Je remercie également tous les membres du laboratoire.*

*Je remercie ensuite toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail : **Marie-France Achard**, **Rénal Backov**, **Yang-Guang Li** et **Michel Trinquecoste** (CRPP) ; **Roland Benoît** (CRMD) ; **Michel Martineau** et **Élisabeth Sellier** (CREMEM) ; **Éric Lebraud** et **Stanislav Pechev** (ICMCB) ; **Florent Richard** (IUT de Bordeaux 1) ; et **Odile Babot** (LCOO).*

J'aurai un petit mot particulier pour :

Olivier Roubeau, ta contribution dans ce travail de thèse est remarquable. Tes compétences, ta gentillesse et ton sens de la pédagogie ont fait que je me suis bien souvent tournée vers toi. Et tu as toujours été là, disponible, prêt à m'aider et à répondre à mes questions, et cela malgré un emploi du temps déjà tellement chargé. Merci du fond du cœur.

Wolfgang Wernsdorfer, tu m'as accueillie par deux fois dans ton laboratoire et outre le fait que tu m'as montré l'utilisation du μ -SQUID, tu as aussi pris le temps de discuter l'interprétation des résultats avec moi et de me donner plein de conseils. Travailler à tes côtés fut une expérience surprenante scientifiquement, humainement et surtout physiquement. Sérieusement Wolfgang, à quoi tu carbures ? Merci à toi.

Je remercie le Professeur **Thierry Toupance**. Je suis arrivée un jour avec des silices mésoporeuses que je ne savais pas où ni comment caractériser. Dès lors vous m'avez aidée, vous m'avez formée sur l'appareil de mesure et vous avez toujours été disponible pour moi. Merci également de votre contribution à la rédaction du chapitre II et de tout ce temps précieux que vous m'avez accordé. Je finirai par vous remercier de votre participation à mon jury de thèse et d'en avoir été le président.

Je remercie les autres membres de ce jury : **Jean-Pierre Costes** et **Philippe Barois**, et les Professeurs **Dominique Luneau** et **Talal Mallah** qui ont accepté de juger mon manuscrit.

Pour terminer ces remerciements, j'aurai une pensée toute particulière pour celles et ceux qui m'ont soutenue par leurs encouragements constants et leurs conseils.

Anita, ma chère amie. Te souviens-tu ma première apparition dans l'amphi A de l'UFR de Chimie : six semaines de retard, pas de stylo ni de papier, complètement déboussolée dans ce nouvel environnement ? Tu as été l'une des rares personnes à te préoccuper de moi, tu m'as donné ton amitié et depuis tu as toujours été à mes côtés. Merci d'être présente, merci d'être mon amie, merci pour tout.

Bon **Étienne** ! Il faut qu'elles arrêtent, ce n'est plus possible ! Ton répertoire est devenu trop petit et, tu n'as plus assez de déjeuners ni de dîners jusqu'à la fin de l'année pour pouvoir toutes les caser. Et pourtant, tu as gardé une petite place pour moi, pour écouter une gamine capricieuse toujours en train de se plaindre. Je te remercie pour cette oreille attentive, pour tous tes conseils judicieux et subtils, pour ta gaieté et ta bonne humeur. Je te l'avoue tes blagues que j'ai bien souvent critiquées vont me manquer, toutefois te connaissant je sais que où que je sois, si je t'invite, tu débarqueras un jour.

Mon cher **Xavier**. Il faut le dire, tu m'as fait rencontrer Rodolphe ce qui m'a permis de faire ce stage au CRPP, et on connaît la suite. Bien sûr si tu avais alors su que je transformerai notre bureau en pays tropical, tu aurais peut-être fait les choses autrement, n'est-ce pas ? En tous les cas, **Pascale** et toi avez toujours été là pour me remonter le moral, pour me changer les idées et surtout pour m'obliger à prendre quelques vrais repas au moins un ou deux soirs par semaine. À quand nos prochaines « soirées torchons » ? Merci à tous les deux.

Ma petite **Zouzou**, merci à toi aussi pour ton amitié sans faille, tes mots toujours tendres et réconfortants et tous nos fous rires.

À tout le monde un grand MERCI.

Résumé :

Face à la masse croissante de données, le stockage d'informations est devenu un enjeu d'importance capitale. Dans le domaine de l'adressage magnétique de l'information, la découverte de complexes de coordination se comportant comme des aimants classiques a réellement suscité un vif intérêt. Ces aimants moléculaires (Single-Molecule ou Single-Chain Magnet) montrent des hystérésis magnétiques leur conférant un effet de mémoire, laissant entrevoir la possibilité d'adresser un bit d'information à une molécule. Ainsi, la conception et l'étude des propriétés physiques de nouveaux composés à base d'aimants moléculaires sont devenues le centre de nombreux travaux de recherche à travers le monde. La mise en forme de ces objets en vue d'applications futures dans des dispositifs technologiques est également un sujet en plein essor. Dans le contexte actuel, le travail présenté ici reprend ces deux aspects. Une première partie est dédiée à l'organisation unidimensionnelle d'aimants moléculaires dans des silices mésoporeuses de type MCM-41 et SBA-15. Le travail présenté montre clairement toutes les difficultés de conception et d'étude de tels matériaux hybrides magnétiques. Les premiers résultats obtenus indiquent que les molécules-aimants sont détruites lors de l'insertion dans la silice. Toutefois, la mise en place d'un protocole de synthèse et de caractérisation efficace de tels matériaux est très positive et laisse la voie ouverte à de nombreuses nouvelles recherches dans ce domaine. La deuxième partie concerne la synthèse de nouveaux aimants moléculaires et leur utilisation pour former des réseaux de coordination 1D et 2D. La stratégie employée a permis l'obtention de nouvelles molécules-aimants dont l'étude magnétique a révélé des phénomènes quantiques rares tels les interférences de phases ou l'"exchange-bias quantum tunnelling". Egalement sept réseaux unidimensionnels et deux composés bidimensionnels ont été synthétisés. L'étude détaillée des propriétés magnétiques de trois de ces réseaux unidimensionnels composés de molécules-aimants en interaction antiferromagnétique, a montré des comportements très intéressants. D'une part, pour la première fois la relaxation lente de l'aimantation a été mise en évidence dans des composés antiferromagnétiques. D'autre part, fait encore inédit, l'analyse de cette relaxation montre clairement la polydispersité en taille des chaînes. L'étude préliminaire des propriétés magnétiques des autres réseaux de molécules-aimants permet d'ores et déjà de montrer qu'ils possèdent des comportements atypiques.

Mots clés :

- Aimants moléculaires
- Single-Molecule Magnet
- Single-Chain Magnet
- Silices mésoporeuses
- Effet tunnel quantique
- Chaîne antiferromagnétique
- Relaxation lente

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE**CHAPITRE I DE LA SYNTHÈSE AUX ASPECTS THÉORIQUES DES MOLÉCULES- ET CHAÎNES-AIMANTS**

1. Des complexes de coordination aux aimants moléculaires	I.1
2. Les molécules-aimants	I.4
2.1. Généralités	I.4
2.2. Approche simple de la molécule-aimant	I.5
2.2.1. En l'absence de champ	I.6
2.2.2. Effet d'un champ longitudinal	I.6
2.2.3. Relaxation de l'aimantation	I.7
2.2.3.1. Mesures de susceptibilité ac	I.8
2.2.3.2. Mesures directes de l'aimantation en fonction du temps	I.9
2.3. Une approche quantique de la relaxation – Effet tunnel	I.10
2.3.1. Origine de l'effet tunnel	I.10
2.3.2. Effet du champ magnétique sur les molécules-aimants	I.11
2.3.3. Différents régimes de relaxation	I.13
3. Les chaînes-aimants	I.16
3.1. Généralités	I.16
3.2. Aspects théoriques	I.17
3.3. Un exemple simple de SCM dans la limite d'Ising	I.19
4. Motivations du travail	I.22
5. Annexes	I.24
5.1. Propriétés magnétiques : une approche simple	I.24
5.1.1. La susceptibilité magnétique	I.24
5.1.2. Diamagnétisme	I.25
5.1.3. Paramagnétisme	I.25
5.1.4. Quelques comportements magnétiques classiques de systèmes en interaction forte	I.26
5.1.4.1. Ferromagnétisme	I.27
5.1.4.2. Antiferromagnétisme	I.27
5.1.4.3. Ferrimagnétisme	I.28
5.1.5. Les mesures de susceptibilités magnétiques	I.29
5.1.5.1. Susceptibilité dc	I.29
5.1.5.2. Susceptibilité ac	I.29
6. Bibliographie	I.31

CHAPITRE II STRUCTURATION DE MOLÉCULES-AIMANTS AU SEIN DE SILICES MÉSOPOREUSES

1.	Introduction	II.2
1.1.	Généralités	II.2
1.2.	Insertion de SMM dans les silices mésoporeuses : travaux préliminaires	II.3
1.3.	Organisation du travail	II.4
2.	Les silices mésoporeuses	II.6
2.1.	Silices, mécanismes et synthèses abordées	II.6
2.1.1.	Choix de la phase structurante	II.6
2.1.2.	Mécanisme de synthèse	II.7
2.1.3.	Synthèses	II.9
2.1.3.1.	Matériaux type SBA-15	II.9
2.1.3.2.	Matériaux type MCM-41	II.10
2.2.	Caractérisations physico-chimiques	II.10
2.2.1.	Microscopie électronique en transmission (MET).....	II.11
2.2.1.1.	Généralités	II.11
2.2.1.2.	Résultats.....	II.12
2.2.2.	Diffraction des rayons X (DRX).....	II.12
2.2.2.1.	Généralités	II.12
2.2.2.2.	Résultats.....	II.13
2.2.3.	Analyse de sorption de gaz (BET).....	II.14
2.2.3.1.	Méthode d'analyse BET : généralités.....	II.14
2.2.3.1.1.	Principe de la mesure de sorption de gaz	II.14
2.2.3.1.2.	Les isothermes de sorption.....	II.15
2.2.3.1.3.	Hystérésis de l'isotherme de sorption.....	II.16
2.2.3.2.	Aires et volumes spécifiques BET équivalents et distribution en taille des pores.....	II.17
2.2.3.2.1.	Évaluation des aires et volumes spécifiques BET équivalents.....	II.17
2.2.3.2.2.	Évaluation du diamètre des pores.....	II.17
2.2.3.3.	Méthode de mesures et de calculs.....	II.17
2.2.3.4.	Résultats.....	II.18
2.3.	La gamme de silices à disposition	II.20
3.	Molécule-aimant à insérer et matériaux hybrides.....	II.21
3.1.	Famille de tétramères $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{hmp})_6]$	II.21
3.1.1.	Choix du composé	II.22
3.1.2.	Synthèses	II.22
3.1.2.1.	Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)	II.22
3.1.2.2.	Nouvelle stratégie de synthèse et composé choisi	II.23
3.1.3.	Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	II.23
3.1.3.1.	Structure cristalline	II.23

3.1.3.2.	Propriétés magnétiques.....	II.24
3.1.3.2.1.	Mesures statiques.....	II.24
3.1.3.2.2.	Mesures dynamiques.....	II.25
3.2.	Matériaux hybrides.....	II.25
3.2.1.	Synthèse de matériaux hybrides.....	II.25
3.2.2.	Caractérisations.....	II.26
3.2.2.1.	Magnétomètre – susceptomètre SQUID.....	II.27
3.2.2.2.	DRX.....	II.27
3.2.2.3.	BET.....	II.28
3.2.2.4.	MET.....	II.29
3.2.2.5.	Microscopie optique.....	II.30
3.2.3.	Conclusions.....	II.31
4.	Réinterprétation des études antérieures décrites dans la bibliographie.....	II.32
4.1.	Vérification des échantillons.....	II.32
4.2.	Conclusions.....	II.33
5.	Nouvelle tentative et solutions mises en œuvre.....	II.34
5.1.	Tétramère [Mn ^{III} ₃ Mn ^{IV} /dbm].....	II.34
5.1.1.	Synthèse du complexe [Mn ₄ O ₃ (dbm) ₃ (CH ₃ CO ₂) ₃ Cl] (6).....	II.34
5.1.2.	Structure cristalline du complexe 6	II.35
5.1.3.	Magnétisme du complexe 6	II.35
5.1.3.1.	Mesures statiques.....	II.35
5.1.3.2.	Mesure dynamiques.....	II.36
5.2.	Nouveau système d'insertion.....	II.37
5.3.	Matériaux hybrides.....	II.38
5.3.1.	Synthèse.....	II.38
5.3.2.	Caractérisations.....	II.39
5.3.2.1.	Microscopie optique et MET.....	II.39
5.3.2.2.	Analyses par sorption d'azote.....	II.39
5.3.2.3.	Magnétisme.....	II.41
5.3.2.4.	Analyses élémentaires et spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	II.43
5.3.2.5.	Analyse thermo-gravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM).....	II.44
5.4.	Conclusions.....	II.47
6.	Conclusion générale et perspective.....	II.48
7.	Partie expérimentale.....	II.49
7.1.	Mesures physico-chimiques.....	II.49
7.2.	Synthèses.....	II.50
7.2.1.	Composé [Mn ₄ (hmp) ₆ Br ₂ (H ₂ O) ₂]Br ₂ •4H ₂ O (1) [Yoo, 2001].....	II.50
7.2.2.	Composé [Mn ₄ (hmp) ₆ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ •4H ₂ O (5).....	II.50

7.2.3.	Composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6).....	II.51
7.2.3.1.	Le complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ [Aromi, 2002]	II.51
7.2.3.2.	Le complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6) [Aromi, 2002]	II.51
7.2.4.	Silices type SBA-15.....	II.52
7.2.5.	Silices type MCM-41.....	II.53
7.2.6.	Synthèse des matériaux hybrides.....	II.53
7.2.6.1.	Silices mésoporeuses et complexe 5	II.53
7.2.6.2.	Silices mésoporeuses et complexe 6	II.53
8.	Annexes	II.55
8.1.	Caractérisations des matériaux mésoporeux.....	II.55
8.2.	Analyses quantitatives issues des mesures de spectroscopie de photoélectrons X.....	II.64
9.	Bibliographie	II.65

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE MOLÉCULES-AIMANTS ORGANISÉES AU SEIN DE RÉSEAU DE COORDINATION

1.	Introduction	III.1
2.	La brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, une unité pour la chimie de coordination.....	III.3
2.1.	Les matériaux contenant l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ dans la littérature	III.3
2.1.1.	Les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$	III.4
2.1.1.1.	Synthèses.....	III.4
2.1.1.2.	Structures	III.4
2.1.1.3.	Propriétés magnétiques	III.5
2.1.2.	La chaîne $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$	III.6
2.2.	Généralités sur la méthode de synthèse	III.7
2.3.	Les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$	III.8
2.3.1.	Synthèse.....	III.9
2.3.2.	Études structurales des composés 1–12	III.11
2.3.2.1.	Structure $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ "classique"	III.11
2.3.2.1.1.	Description de l'unité cationique centrale	III.11
2.3.2.1.2.	Complexes avec des ions Mn(II) hexacoordinés.....	III.16
2.3.2.1.3.	Complexes avec des ions Mn(II) heptacoordinés.....	III.19
2.3.2.2.	Le complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).....	III.23
2.3.2.3.	Le complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2](\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (12).....	III.24
2.3.2.4.	Bilan de l'analyse structurale	III.26
2.3.3.	Propriétés magnétiques.....	III.27
2.3.3.1.	Propriétés à haute température	III.27
2.3.3.1.1.	Susceptibilité magnétique	III.27
2.3.3.1.2.	Aimantation.....	III.29

2.3.3.2. Complexes magnétiquement isolés ou en faible interaction : modèle de la molécule unique (SMM classique).....	III.30
2.3.3.2.1. Relaxation de l'aimantation : compétition entre le processus d'activation thermique et le régime quantique	III.30
2.3.3.2.2. Anisotropie uniaxiale D et interactions entre complexes zJ'	III.33
2.3.3.2.3. Anisotropie transverse E : interférences de phases quantiques.....	III.36
2.3.3.2.4. Conclusions.....	III.38
2.3.3.3. Complexes en interaction : les chaînes de SMM	III.38
2.3.3.3.1. Cycles d'hystérésis et interprétation des marches	III.39
2.3.3.3.2. Anisotropie uniaxiale D et interactions entre complexes zJ'	III.42
2.3.3.3.3. Conclusions.....	III.45
2.3.4. Conclusions	III.45
2.4. Chaînes de complexes $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$	III.47
2.4.1. Synthèse.....	III.47
2.4.2. Études structurales des composés 13 – 17	III.48
2.4.2.1. La brique élémentaire $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$	III.51
2.4.2.2. Lien et orientation entre tétramères	III.54
2.4.2.2.1. Composé 13	III.54
2.4.2.2.2. Composé 14	III.55
2.4.2.2.3. Composé 15	III.57
2.4.2.2.4. Composé 16	III.58
2.4.2.2.5. Composé 17	III.59
2.4.3. Propriétés magnétiques des chaînes de tétramères	III.61
2.4.3.1. Étude des mesures de susceptibilité	III.61
2.4.3.1.1. Interactions intra- et inter-tétramères	III.61
2.4.3.1.2. Système antiferromagnétique unidimensionnel	III.63
2.4.3.2. Relaxation lente de l'aimantation	III.66
2.4.3.2.1. Cycles d'hystérésis	III.66
2.4.3.2.2. Mesures de relaxation (ac et dc) : détermination de la barrière d'activation (Δ_τ) et du temps de relaxation (τ_0)	III.66
2.4.3.2.3. Explication de la relaxation dans une chaîne antiferromagnétique.....	III.67
2.4.3.2.4. Explication des barrières d'activation Δ_τ et Δ_ξ	III.69
2.4.3.3. Étude de l'aimantation.....	III.70
2.4.3.4. Étude sur monocristal du composé 13	III.71
2.4.3.4.1. Détermination des axes magnétiques	III.72
2.4.3.4.2. Rotation dans le pseudo plan facile intermédiaire	III.73
2.4.3.4.3. Effets de la température	III.74
2.4.3.4.4. Modèle simple de chaîne antiferromagnétique à température nulle	III.76
2.4.3.4.5. Comparaison théorie simple / expérience	III.79
2.4.3.5. Bilan des propriétés magnétiques des composés 13 , 14 et 15	III.83

2.4.4.	Conclusions	III.84
2.5.	Réseau bidimensionnel de tétramères : le composé $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (18).....	III.86
2.5.1.	Synthèse.....	III.86
2.5.2.	Étude structurale.....	III.86
2.5.3.	Propriétés magnétiques.....	III.88
2.5.3.1.	Susceptibilité magnétique	III.88
2.5.3.2.	Mesures de susceptibilité AC.....	III.89
2.5.3.3.	Aimantation.....	III.89
2.5.4.	Conclusions	III.91
3.	Conclusions générales	III.93
4.	Partie expérimentale	III.95
4.1.	Mesures physico-chimiques.....	III.95
4.2.	Synthèses et cristallisations	III.95
4.2.1.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ (1), $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Br}_3(\text{OH})_3]\text{Br}_2 \bullet 0,25\text{CH}_3\text{CN} \bullet 5\text{H}_2\text{O}$ (1')	III.96
4.2.2.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2,5\text{H}_2\text{O}$ (2)	III.96
4.2.3.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (3)	III.97
4.2.4.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4] \bullet \text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Cl}_3(\text{OH})_3]\text{Cl}_2 \bullet 1,5\text{CH}_3\text{CN} \bullet 3,25\text{H}_2\text{O}$ (4'), $[\text{Mn}_2(\text{hmpH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (4'')	III.97
4.2.5.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (5).....	III.98
4.2.6.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (6).....	III.98
4.2.7.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (7).....	III.99
4.2.8.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 3\text{CH}_3\text{CN} \bullet \text{H}_2\text{O}$ (8)	III.99
4.2.9.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{SCN})_4] \bullet 4\text{CH}_3\text{CN}$ (9), $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9(\text{NCS})_3(\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2 \bullet 6\text{CH}_3\text{CN}$ (9')... ..	III.100
4.2.10.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 4\text{CH}_3\text{CN} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (10)	III.100
4.2.11.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (11)	III.101
4.2.12.	$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (12)	III.101
4.2.13.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (13).....	III.101
4.2.14.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (14).....	III.102
4.2.15.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (15).....	III.102
4.2.16.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (16).....	III.103
4.2.17.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3 \bullet 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ (17).....	III.103
4.2.18.	$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (18).....	III.104
5.	Annexes	III.105
5.1.	Composés secondaires issus des synthèses de tétramères	III.105
5.2.	Études préliminaires des propriétés magnétiques des composés 16 et 17	III.106
5.2.1.	Détermination des interactions entre unités magnétiques dans 16 et 17	III.106
5.2.2.	Composé 16 à basse température.....	III.108

5.2.3.	Composé 17 à basse température.....	III.110
5.3.	Modèle simple de chaîne antiferromagnétique : Cas général pour toutes les valeurs de ω	III.112
6.	Bibliographie.....	III.115

CHAPITRE IV LES SMM COMME PRÉCURSEURS MOLÉCULAIRES VERS DE NOUVEAUX SYSTÈMES MAGNÉTIQUES

1.	Introduction	IV.1
2.	Utilisation de briques monométalliques pour lier les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$	IV.2
2.1.	Monomères type $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{L})_2]$ (M^{II} : Co^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} et Cu^{II}).....	IV.2
2.1.1.	Synthèse générale	IV.3
2.1.2.	Structures des composés 19 – 22	IV.3
2.1.3.	Propriétés magnétiques des unités monométalliques	IV.6
2.2.	Réseaux de coordination à base de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	IV.7
2.2.1.	Synthèse générale	IV.7
2.2.2.	Édifices unidimensionnels : composés 23 et 24	IV.8
2.2.2.1.	Études cristallographiques des composés 23 et 24	IV.9
2.2.2.2.	Résultats préliminaires sur les propriétés magnétiques	IV.12
2.2.2.2.1.	Mesures dc et ac au-dessus de 1,85 K.....	IV.12
2.2.2.2.2.	Mesures dc à basse température au μ -SQUID	IV.14
2.2.2.3.	Composés 23 et 24 : en résumé.....	IV.15
2.2.3.	Édifice bidimensionnel : composé 25	IV.15
2.2.3.1.	Étude cristallographique	IV.15
2.2.3.2.	Résultats préliminaires sur les propriétés magnétiques	IV.17
2.2.3.2.1.	Susceptibilité et aimantation à haute température ($> 1,85$ K).....	IV.17
2.2.3.2.2.	Mesures à basse température au μ -SQUID	IV.18
2.2.3.3.	Composé 25 : en résumé	IV.19
2.2.4.	$[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ (26).....	IV.20
2.2.4.1.	Étude structurale	IV.20
2.2.4.2.	Propriétés magnétiques	IV.23
2.3.	Conclusions	IV.24
3.	Nouvelle brique $[\text{Mn}_2 / \text{base de Schiff}]$ type salen.....	IV.27
3.1.	Le complexe $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	IV.27
3.1.1.	Synthèse.....	IV.28
3.1.2.	Étude structurale.....	IV.28
3.1.3.	Propriétés magnétiques.....	IV.30
3.1.3.1.	Susceptibilité et aimantation à haute température ($> 1,85$ K).....	IV.30
3.1.3.2.	Relaxation de l'aimantation à haute température ($> 1,85$ K).....	IV.32
3.1.3.3.	Étude de l'aimantation à base température	IV.33

3.2. Conclusions	IV.35
4. Partie expérimentale	IV.37
4.1. Mesures physico-chimiques.....	IV.37
4.2. Synthèses et cristallisations	IV.37
4.2.1. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (19).....	IV.38
4.2.2. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20)	IV.38
4.2.3. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21).....	IV.38
4.2.4. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22).....	IV.39
4.2.5. Synthèses avec les monomères à base de picolinate.....	IV.39
4.2.5.1. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_\infty$ (23)	IV.39
4.2.5.2. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (24).....	IV.40
4.2.5.3. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ (25).....	IV.41
4.2.5.4. $[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (26).....	IV.41
4.2.6. $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (27)	IV.41
5. Bibliographie	IV.43

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

LEXIQUE ET CONSTANTES PHYSIQUES

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Dans nos sociétés avides de nouvelles technologies, la course vers la modernisation et la quête incessante d'efficacité sont les moteurs d'une recherche toujours plus innovante et performante. L'un des enjeux actuels face à la masse croissante de données à classer, ranger, archiver, ou encore transporter ou échanger, ..., est la miniaturisation des dispositifs de stockage. Dans ce domaine de l'adressage d'information par voie magnétique, plus la particule magnétique est petite plus la densité de stockage est importante. Dans cette optique, la découverte de phénomène de relaxation lente de l'aimantation à l'échelle d'une molécule conduisant à un effet de mémoire, offre le but ultime d'adresser un bit d'information sur une molécule. Toutefois, l'objectif est encore loin d'être atteint et le travail à accomplir reste du domaine de la science purement fondamentale. D'une part les températures d'applicabilité de ces aimants moléculaires sont encore trop basses pour concurrencer les aimants classiques pour des applications technologiques. D'autre part, pour les rendre accessibles et facilement utilisables dans des dispositifs futurs, il faut mettre en forme ces aimants moléculaires sans perdre leurs propriétés. Ces deux challenges de taille nécessitent un long travail théorique de compréhension des propriétés magnétiques pour ensuite être capables de réaliser une synthèse efficace menant à l'obtention de nouveaux matériaux plus performants.

Depuis la découverte de la première molécule-aimant dans les années 90, un important travail fondamental a été fourni menant à la synthèse de nombreux composés. Finalement, toute cette effervescence autour des molécules-aimants a permis l'obtention plus récente d'une nouvelle classe d'aimants moléculaires, les chaînes-aimants. Mais parallèlement, les chercheurs ont commencé à entrevoir l'importance capitale de la mise en forme des matériaux moléculaires magnétiques pour passer rapidement du composé modèle au vrai dispositif. Cet aspect a alors connu un grand essor, et est actuellement en plein développement. Au début des années 2000, la recherche dans le domaine des aimants moléculaires s'est réellement diversifiée en trois axes :

- Les molécules-aimants,
- Les chaînes-aimants,
- La mise en forme d'objets magnétiques.

En 2002, lors de mon arrivée au Centre de Recherche Paul Pascal, l'équipe des Matériaux Moléculaires Magnétiques était partie prenante de cette recherche. En effet, un des composés étudié alors au CRPP était le deuxième exemple de chaîne-aimant publié au monde. Et le groupe avait pris une part importante dans la réalisation et la publication de travaux sur l'organisation de molécules-aimants au sein de matrices inorganiques structurantes et de polymères organiques. C'est donc dans ce contexte que ce travail de thèse a débuté. Le choix a alors été fait de ne négliger aucun de ces axes de recherche, et de trouver une démarche scientifique commune à tous ces aspects.

Ce mémoire de doctorat est une présentation des divers résultats obtenus durant ces quelques années de recherche. Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres, retraçant les différentes étapes et l'évolution de cette étude.

Dans un premier chapitre introductif, nous verrons l'importance dans la vie courante des complexes de coordination et comment, actuellement, ils sont devenus un des centres d'intérêt majeurs de la recherche sur les aimants moléculaires. Ensuite les aspects théoriques simples, nécessaires à la compréhension du manuscrit, sur les deux classes d'aimants moléculaires seront présentés. Finalement, nous replacerons ce sujet dans le contexte de la recherche actuelle avec les motivations qui animent ce travail.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée à la mise en forme d'aimants moléculaires au sein de

matrices inorganiques structurantes. D'abord nous présenterons les enjeux essentiels de l'organisation des matériaux moléculaires, puis un résumé des travaux publiés dans la littérature sera fait. Nous poursuivrons alors avec les résultats de nos premières recherches dans cette voie, et comment ceux-ci nous ont conduits à reconsidérer tous les premiers travaux publiés par l'équipe sur ce sujet. Dès lors, la nouvelle série de résultats et nos dernières conclusions sur cette étude seront exposées.

Le troisième chapitre est totalement dévolu à la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques des matériaux moléculaires. Nous commencerons par présenter les nouvelles molécules-aimants obtenues et nous verrons que, même si ces objets sont déjà bien connus, il y a toujours des phénomènes magnétiques très intéressants à étudier tels les interférences de phases quantiques ou l' "exchange-biased quantum tunnelling". Nous poursuivrons par l'étude des édifices de plus hautes dimensions, 1D et 2D, et nous aborderons alors de nouveaux comportements magnétiques inédits jusqu'alors. Par exemple, nous pouvons déjà citer la mise en évidence de phénomènes de relaxation lente dans des chaînes de molécules-aimants arrangées de façon antiferromagnétique.

La dernière partie de ce mémoire est plus exploratoire, nous y présenterons les derniers composés 1D et 2D issus d'une nouvelle stratégie de synthèse, dont l'étude préliminaire annonce déjà des propriétés magnétiques originales. Nous avons aussi entrepris dans cette dernière étape de la thèse, de concevoir de nouvelles molécules-aimants et nous verrons que le nouveau complexe obtenu est déjà, à lui seul, d'un grand intérêt d'un point de vue magnétique.

Enfin la conclusion sera l'occasion de faire un bilan de ce travail sur l'organisation des molécules-aimants, de rappeler les faits importants et marquants des différentes étapes de cette étude et de discuter les perspectives et la suite à donner à ce travail de doctorat.

CHAPITRE I

DE LA SYNTHÈSE

AUX ASPECTS THÉORIQUES

DES MOLÉCULES- ET CHAÎNES-AIMANTS

1. Des complexes de coordination aux aimants moléculaires

Le chimiste Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), considéré comme le fondateur de la chimie de coordination, proposa pour la première fois une définition du complexe de coordination [Werner, 1893] : il est constitué d'un atome ou ion métallique central, sur lequel vient se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. La classification actuelle est basée sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux que comporte un complexe. Ceux organisés autour d'un seul ion central sont dits monométalliques. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire) ou polymétallique (polynucléaire). Lorsque la distance entre centres métalliques est courte, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est alors appelé agrégat (cluster en anglais) [Cotton, 1975].

Dans la nature, certains processus biologiques fondamentaux pour le maintien de la vie font intervenir les complexes de coordination [Lippard, 1997]. À titre d'exemple, la chlorophylle A (figure 1.1, gauche), présente dans tous les végétaux, est une chlorine (quatre cycles pyrrole en cercle) chélatant un atome de magnésium [Lippard, 1997]. L'hémoglobine (figure 1.1, droite) qui assure le transport et le stockage de l'oxygène pour les organismes vivants, est une grosse molécule au cœur de laquelle un atome de fer est complexé par une

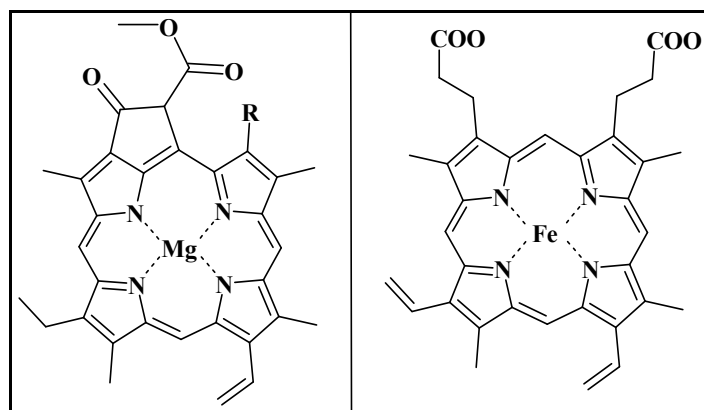


Figure 1.1 : Représentation simplifiée des complexes de coordination qui constituent, à gauche, la chlorophylle A (R est un gros groupement organique) et, à droite, l'hémoglobine (il s'agit du cœur de la molécule).

porphyrine [Sugimoto, 1985]. Chez les mollusques et les arthropodes, cette fonction est assurée par l'hémocyanine qui est un complexe du cuivre [Linzen, 1985 ; Volbeda, 1988]. Dans nos sociétés modernes, ces composés sont d'usage courant dans bien des domaines. En médecine, certains complexes du platine (tel le cisplatine $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$) sont actuellement largement utilisés en cancérologie pour le traitement de certaines tumeurs [Lippard, 1997]. Des complexes de type métal–ligand–biomolécule [Banerjee, 2005] sont utilisés comme radio-traceurs en scintigraphie (méthode d'imagerie médicale). En chimie fine, les complexes de coordination sont devenus des outils incontournables pour la création de réactions nouvelles. L'utilisation de catalyseurs homogènes, à base de métaux de transition ou de métaux à couche f ouverte, permet de diminuer le nombre d'étapes de chimie organique classique et d'améliorer la sélectivité des réactions. Certains complexes de métaux de transition ont ainsi révolutionné des secteurs de l'industrie chimique, plus de vingt procédés industriels utilisent actuellement des complexes solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation, de polymérisation des oléfines, d'oxydation des hydrocarbures et de synthèses des aldéhydes et d'alcools. Par

exemple, le procédé Monsanto permet de transformer le méthanol en acide acétique, produit chimique de grande importance industrielle en utilisant un complexe du rhodium $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ [Atkins, 2001]. Les couleurs très intéressantes que présentent certains complexes de coordination les rendent aussi très utiles dans la fabrication de pigments pour les peintures industrielles ou pour l'art [Brill, 1980]. On les retrouve également dans les insecticides, les fongicides, les déodorants, les désinfectants, les adhésifs, ... [McQuarrie, 2003].

Les complexes de coordination sont donc essentiels. La recherche est toujours très active pour leur trouver de nouvelles applications. La chimie de coordination est ainsi devenue l'une des voies les plus empruntées pour obtenir de nouveaux matériaux. Par ailleurs, les potentialités de synthèse de nouveaux composés de coordination semblent intarissables. En effet, la chimie de coordination est facile à mettre en œuvre et très flexible. De plus, elle a su profiter des progrès réalisés ces dernières décennies, en termes de compréhension de la réactivité à l'échelle atomique, de synthèse de nouveaux ligands multifonctionnels, de maîtrise de la conception d'édifices supramoléculaires, mais également au niveau des techniques de caractérisation modernes qui permettent une analyse plus fine et plus rapide. Toute cette ingénierie moléculaire mise au service de la synthèse de complexes de coordination a permis l'obtention d'architectures polymétalliques remarquables. Mais au-delà de la molécule, les chimistes sont actuellement capables de faire des réseaux de complexes de coordination, de dimension et de porosité contrôlées. Ces édifices poreux sont d'ores et déjà reconnus pour leurs propriétés d'adsorption de gaz très intéressantes pour faire du stockage d'hydrogène par exemple [Ohmori, 2004 ; Pan, 2004 ; Bourrelly, 2005 ; Férey, 2005a ; Férey, 2005b ; Rowsell, 2005 ; Lu, 2006 ; Rowsell, 2006]. Parmi ces matériaux, il faut également citer la grande famille des dérivées du Bleu de Prusse (figure 1.2) [Anonymous, 1710 ; Bozorth, 1956 ; Weiser, 1956], qui parmi ses membres compte certains matériaux qui sont des aimants à

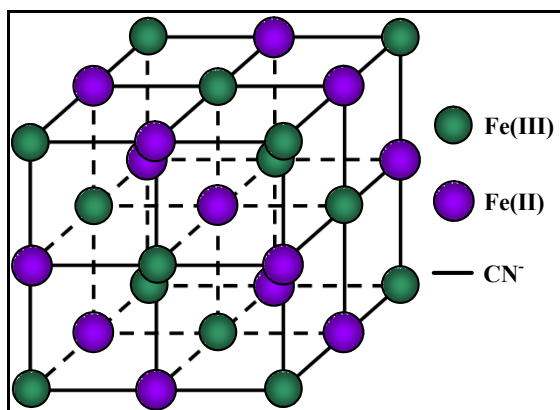


Figure 1.2 : Structure schématique du Bleu de Prusse.

température ambiante [Mallah, 1993 ; Entley, 1995 ; Hatlevik, 1999]. L'étude des propriétés physiques de tous ces nouveaux composés rendue alors possible par l'utilisation des méthodes physiques les plus performantes (telles que les mesures magnétiques à très basse température, à champ magnétique fort, la spectrométrie neutron, les différentes spectroscopies d'absorption, ...) a permis d'entrevoir toutes les applications potentielles de tels édifices moléculaires dans les domaines aussi variés que l'optique, le magnétisme, la supra- et semi-conductivité. Alors, la compréhension détaillée des mécanismes physiques mis en jeu a permis aux chimistes de connaître les ingrédients essentiels à la synthèse de nouveaux composés de coordination encore plus performants. Ce va-et-vient permanent entre chimistes et physiciens permet la constante amélioration de la qualité des composés mais aussi la découverte de nouvelles propriétés. De cette manière, quelques surprenants moteurs ou machines moléculaires ont été obtenus [Balzani, 2000], mais on peut également citer les

interrupteurs moléculaires [Balzani, 2000], les conducteurs moléculaires [Balzani, 2000], les transistors moléculaires [Park, 2002] ou encore les aimants moléculaires [Gatteschi, 2003 ; Coulon, 2006]. Cet ensemble de découverte permet aujourd'hui l'émergence de l'électronique moléculaire : la conception de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques [Flood, 2004]. D'un point de vue fondamental, ces systèmes permettent de sonder les propriétés quantiques des molécules et en terme d'applications, ils représenteraient un gain d'espace considérable et une économie de matière importante. Pour le stockage de l'information sous forme magnétique à l'échelle de la molécule ou d'agrégats moléculaires, l'enjeu est donc de taille. La densité de stockage de l'information est inversement proportionnelle à la taille des particules magnétiques : la molécule représente donc dans ce domaine le stade ultime de la miniaturisation. De tels aimants moléculaires existent déjà, ils présentent une persistance de l'aimantation sur plusieurs mois induisant un comportement d'hystérésis magnétique analogue à celui des aimants macroscopiques [Gatteschi, 2003 ; Coulon, 2006]. Il est donc aujourd'hui possible de faire stocker de l'information à ces molécules et de les faire communiquer entre elles [Wernsdorfer, 2002], la conception de dispositifs de mémoires à l'échelle du spin paraît alors possible [Leuenberger, 2001].

Avant d'exposer les motivations de ce travail de thèse dans le contexte de la recherche actuelle et la stratégie mise en oeuvre pour essayer d'atteindre les objectifs fixés, nous proposons dans un premier temps de présenter les deux classes d'aimants moléculaires (molécule-aimant et chaîne-aimant) et leur description théorique simple. Les notions de magnétisme qui peuvent servir à la clarté de ce manuscrit sont rappelées en annexe 5.1.

2. Les molécules-aimants

2.1. Généralités

Au début des années 1990 [Boyd, 1988 ; Caneschi, 1991 ; Sessoli, 1993a], la découverte à basse température de phénomènes de relaxation lente de l'aimantation dans le complexe $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [Lis, 1980] (figure 2.1), a montré qu'une molécule pouvait se comporter comme un aimant. Actuellement, ces molécules sont communément appelées "Single-Molecule Magnet" (SMM) ou molécule-aimant.

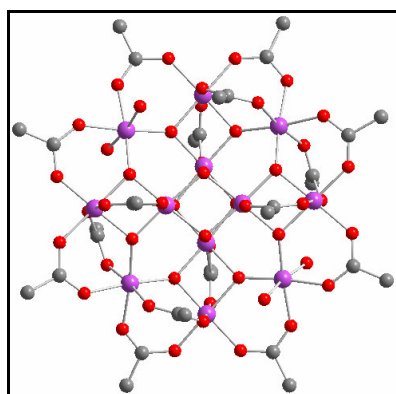


Figure 2.1 : Représentation du complexe $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Les atomes de carbone sont en gris, en rouge les oxygènes et en violet les manganèses. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis pour plus de clarté.

Pour assimiler la notion de molécule-aimant et en comprendre son importance fondamentale, il est utile de classer les aimants sur une échelle de taille dont l'unité est le nombre de moments magnétiques individuels [Wernsdorfer, 2001]. D'un côté se trouvent les aimants permanents, constitués d'un grand nombre de spins (typiquement 10^{20} spins individuels) et qui appartiennent au monde macroscopique. Ces aimants sont constitués de domaines magnétiquement ordonnés dont le retournement de l'aimantation se fait par divers processus complexes. Dans la gamme de taille inférieure, il y a les particules microniques mais toujours multi-domaines. En réduisant encore la taille, on rencontre les nanoparticules et les agrégats qui sont mono-domaines (typiquement 10^8 à 10^4 spins individuels). Le retournement de l'aimantation se fait alors par rotation uniforme. Finalement, à l'autre extrémité de cette échelle, les molécules-aimants sont les plus petits systèmes connus. Situées au niveau mésoscopique, intermédiaire entre les échelles macroscopique et microscopique, les molécules-aimants sont des systèmes modèles car elles présentent à la fois des propriétés macroscopiques (cycle d'hystérésis), et quantiques (effet tunnel, interférence quantique).

Les molécules-aimants identifiées jusqu'à présent sont des complexes polynucléaires d'ions de transition :

- V [Castro, 1998],
- Mn [Aubin, 1996 ; Yoo, 2000 ; Boskovic, 2002 ; Brechin, 2002a ; Brechin, 2002b ; Boskovic, 2003 ; Miyasaka, 2004 ; Murugesu, 2004a ; Murugesu, 2004b ; Sañudo, 2004 ; Soler, 2004 ; Tasiopoulos, 2004 ; Wittick, 2004],
- Fe [Delfs, 1993 ; Barra, 1999 ; Gatteschi, 2000 ; Goodwin, 2000 ; Oshio, 2000 ; Benelli, 2001 ; Oshio, 2004],
- Co [Yang, 2002],
- Ni [Cadiou, 2001 ; Andres, 2002 ; Yang, 2003 ; Moragues-Cánovas, 2004],

- Mais aussi des complexes hétéronucléaires [Delfs, 1993 ; Sokol, 2002 ; Marvaud, 2003 ; Schelter, 2004 ; Wang, 2004 ; Oshio, 2005a ; Oshio, 2005b ; Song, 2005 ; Yang, 2005].

Plus récemment des SMM avec des ions des terres rares ont également été obtenues [Mishra, 2004 ; Osa, 2004 ; Zaleski, 2004]. Généralement, ces ions sont reliés par des ponts atomiques ou moléculaires formant un « cœur » magnétique entouré de ligands. Les spins de ces ions métalliques sont couplés par de fortes interactions d'échange et les ligands, diamagnétiques, permettent d'isoler magnétiquement les molécules les unes des autres dans le matériau. Ainsi, les couplages d'échange entre molécules-aimants sont le plus souvent négligeables, il ne reste alors que le couplage dû au champ dipolaire. En général, ces molécules s'organisent au sein de leur structure cristalline de telle sorte à toutes posséder une voire deux orientations, rarement plus. Les molécules étant identiques et les couplages négligeables, les mesures macroscopiques sur monocristal donnent accès aux propriétés d'une seule molécule. Un tel système de spins possède un grand nombre de niveaux d'énergie bien définis, peuplés suivant la statistique de Boltzmann. À très basse température, quand les énergies d'excitation sont grandes devant $k_B T$, seul l'état fondamental S_T (dépendant des spins individuels et de la nature de leur couplage) est peuplé. Ces systèmes moléculaires peuvent être traités comme un *spin géant* (macrospin) avec un spin total S_T . Par ailleurs, ces molécules-aimants possèdent une anisotropie magnétique due à l'anisotropie des ions dans leur champ cristallin (distorsion Jahn-Teller [Jahn, 1937 ; Jahn, 1938]). À basse température quand seul l'état fondamental S_T est peuplé, le modèle le plus simple [Wernsdorfer, 2005a] pour discuter des propriétés d'une SMM est décrit par l'Hamiltonien ^(a) suivant :

$$H = DS_{Tz}^2 + E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B \vec{S}_T \cdot \vec{H} \quad \text{Équation 2.1}$$

où S_T est l'opérateur de spin de l'état fondamental ; S_{Tx} , S_{Ty} et S_{Tz} sont les trois composantes de S_T ; D et E sont les constantes d'anisotropie respectivement axiale et transverse, et où le dernier terme décrit l'énergie Zeeman qui caractérise l'interaction du spin \vec{S}_T avec le champ magnétique externe \vec{H} .

2.2. Approche simple de la molécule-aimant

De manière générale, les molécules-aimants possèdent une forte anisotropie uniaxiale (D négatif par convention avec $|D| \gg E$, ce qui implique que x , y et z sont respectivement les directions d'aimantation dure, intermédiaire et facile). Dans une première approximation, E est considéré comme négligeable. Par ailleurs, on choisit le champ magnétique externe appliqué suivant l'axe de facile aimantation (\vec{H}_z), donc parallèlement au spin S_{Tz} . Ainsi, le spin est décrit entièrement par l'Hamiltonien H_D tel que :

$$H_D = DS_{Tz}^2 - g\mu_B S_{Tz} \cdot H_z \quad \text{Équation 2.2}$$

^a La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres associés à l'Hamiltonien H (les états propres et les énergies du système) permet de remonter à l'aimantation. L'Hamiltonien de spin (Équation 2.1) peut être décomposé en deux parties :

$$H = H_D + H_E$$

$$H_D = DS_{Tz}^2 - g\mu_B S_{Tz} \cdot H_z$$

$$H_E = E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2) - g\mu_B (S_{Tx} \cdot H_x + S_{Ty} \cdot H_y) \quad \text{où } H_D \text{ commute avec } S_{Tz}, \text{ et } H_E \text{ ne commute pas avec } S_{Tz}.$$

Pour une valeur du champ magnétique donnée H_z , la diagonalisation de l'Hamiltonien H_D donne $(2S_T+1)$ valeurs propres qui sont les énergies E_m correspondant aux $(2S_T+1)$ vecteurs propres (S_T, m_S) :

$$E_m = +Dm_S^2 - g\mu_B m_S H_z \quad \text{Équation 2.3}$$

On indexe les niveaux d'énergie par les nombres quantiques $m_S = -S_T, \dots, +S_T$.

2.2.1. En l'absence de champ

En l'absence de champ appliqué, on peut répartir schématiquement les niveaux m_S de part et d'autre d'une parabole représentant une barrière de potentiel (figures 2.2). L'énergie Δ_A de cette barrière est proportionnelle à D et S_T , telle que $\Delta_A = |D|S_T^2$ pour des spins entiers et $\Delta_A = |D|(S_T^2 - 1/4)$ pour les spins demi-entiers.

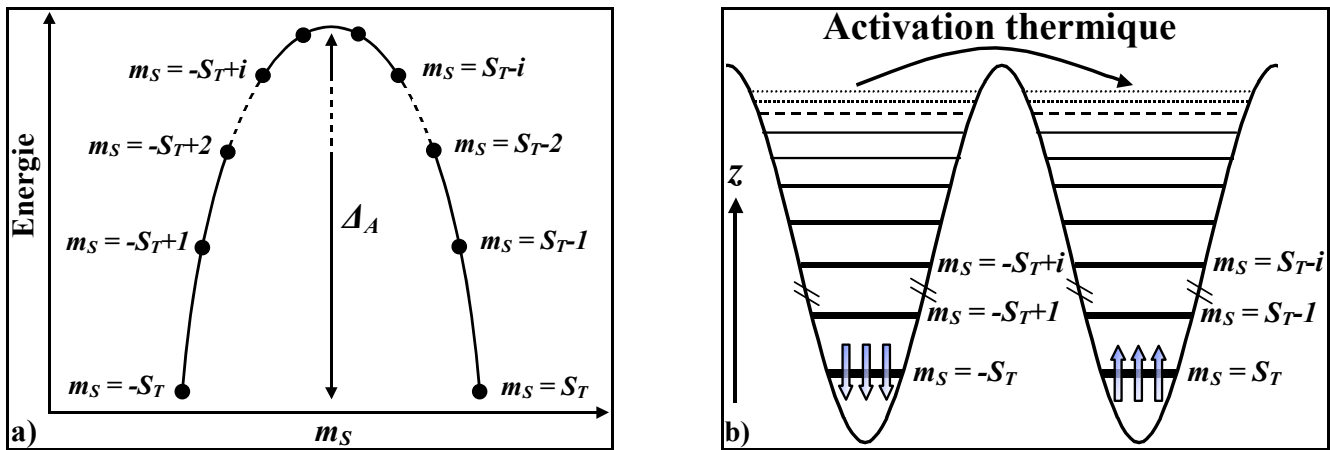


Figure 2.2 : a) Distribution des états d'un spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul. b) Même représentation avec des puits de potentiel. On voit qu'en champ nul et à basse température chaque SMM (flèche) est bloquée au fond des puits dans les états $m_S = \pm S_T$. Avec $0 \leq i \leq S_T$ par valeurs entières pour S_T entier ; et $0 \leq i \leq S_T - 1/2$ par valeurs entières pour S_T demi-entier.

A l'état d'équilibre à basse température et sans champ magnétique, 50% des SMM de l'échantillon sont dans le niveau $m_S = -S_T$ et 50% dans le niveau $m_S = S_T$ (figure 2.2.b). Dans cette configuration, le spin a donc une direction privilégiée qui minimise son énergie, la direction de facile aimantation (z). Le retournement de ce spin peut être vu comme une rotation du haut "spin up" (z) vers le bas "spin down" ($-z$). Dans ce cas, le spin doit avoir assez d'énergie pour sortir de la direction facile d'aimantation (z) et franchir la barrière de potentiel (Δ_A). Une solution lui permet alors de se retourner : passer par-dessus la barrière de potentiel par activation thermique, cela revient pour lui à avoir une énergie plus grande que la hauteur de la barrière.

2.2.2. Effet d'un champ longitudinal (\vec{H}_z)

En appliquant l'équation 2.3 pour différentes valeurs du champ H_z , on construit le diagramme Zeeman qui représente l'évolution des $(2S_T+1)$ niveaux d'énergie avec le champ appliqué. Un tel diagramme est représenté figure 2.3, pour une molécule de spin S_T , avec les constantes d'anisotropie axiale $D < 0$ et transverse $E = 0$. Le champ externe H est appliqué suivant l'axe de facile aimantation z .

Dans la convention adoptée, les niveaux indexés par $m_S < 0$ sont déstabilisés par un champ positif (les énergies associées augmentent avec le champ), et les niveaux indexés par $m_S > 0$ sont stabilisés (les énergies associées diminuent). Le diagramme est symétrique par rapport au champ nul. En terme de barrière de potentiel,

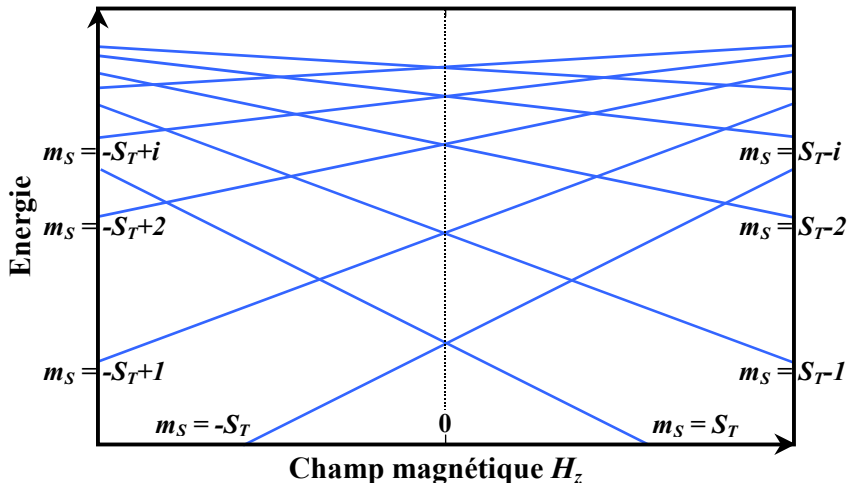


Figure 2.3 : Diagramme Zeeman des $(2S_T+1)$ états d'énergie du multiplet S_T . Ce diagramme est obtenu par diagonalisation exacte de l'hamiltonien de spin. La constante d'anisotropie uniaxiale est $D < 0$. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe facile z . Le terme transverse est négligé ($E = 0$).

l'application du champ se traduit par une "dissymétrisation" des puits de potentiel suivant le sens du champ (figure 2.4) et une diminution de la barrière de potentiel. Δ_A devenant plus petite à un champ donné à température fixe, les SMM passent dans l'état d'énergie le plus stable qui est alors l'état $m_S = +S_T$ (dans le cas présenté).

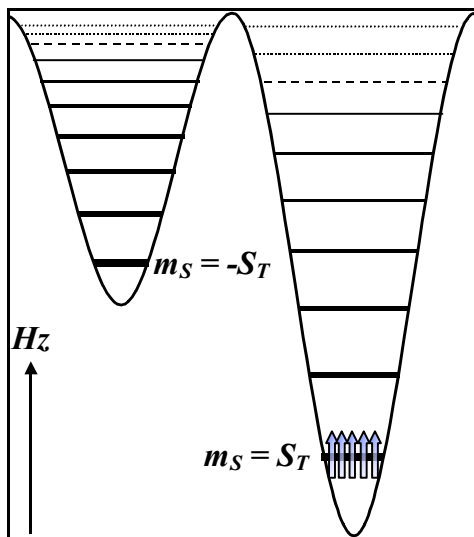


Figure 2.4 : L'application d'un champ magnétique permet de peupler sélectivement l'un ou l'autre des puits suivant le sens du champ \vec{H}_z . Dans cette configuration l'état $m_S = +S_T$ est stabilisé et $m_S = -S_T$ est déstabilisé.

2.2.3. Relaxation de l'aimantation

On a vu dans les deux paragraphes précédents qu'en l'absence d'un champ magnétique, tous les macrospins d'un monocristal ^(b) de molécules-aimants sont dirigés suivant l'axe de facile aimantation. Toutefois 50% de ces macrospins sont orientés dans un sens et les autres dans le sens opposé, de telle sorte que l'aimantation résultante du matériau est nulle (état d'équilibre). Lorsqu'un champ magnétique (suffisamment fort) est appliqué suivant l'axe facile d'aimantation, tous les macrospins s'orientent dans le sens du champ créant une aimantation. Ce champ est alors stoppé, le système retourne à son état d'équilibre d'aimantation nulle suivant une certaine dynamique propre au composé. Dans un cas simple, l'aimantation suit alors une décroissance en exponentielle

^b Sur poudre, le phénomène est identique mais il faut bien prendre en considération qu'il y a alors une distribution statistique de toutes les orientations dans l'espace. Dans ce paragraphe afin de simplifier la discussion, on précise que toutes les molécules sont orientées de la même façon dans un monocristal.

du temps :

$$M(t) = M_S(t=0) \cdot \exp(-t/\tau) \quad \text{Équation 2.4}$$

où $M_S(t=0)$ est l'aimantation saturée à $t = 0$, $M(t)$ est l'aimantation au temps t et τ est le temps de relaxation. En écrivant à partir de l'équation 2.4 les probabilités de transition entre les différents états m_S en fonction de la température [Villain, 1994], on trouve alors la relation 2.5. Cette relaxation de l'aimantation est thermiquement activée suivant une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_A/k_B T) \quad \text{Équation 2.5}$$

où Δ_A ^(c) est la hauteur de la barrière, k_B est la constante de Boltzmann et τ_0 est un pré-facteur déterminé expérimentalement. En toute rigueur, ce phénomène est observable quelle que soit la température. Plus la température est élevée, plus le temps de relaxation de l'aimantation est rapide et inversement (équation 2.5). Toutefois, à l'échelle humaine du temps ou des techniques de mesures actuellement à disposition, il n'est possible d'observer ces phénomènes de relaxation qu'à basse température (souvent inférieure à 5 K, pour la plupart des molécules-aimants connues). Deux techniques sont utilisées pour suivre ces processus.

2.2.3.1. Mesures de susceptibilité ac

La première technique présentée consiste à mesurer la susceptibilité dynamique du matériau placé sous un faible champ magnétique alternatif. Le champ oscillant de ± 3 G (dit champ ac) autour de 0 G (dit champ dc) est appliqué à une fréquence précise, ν (qu'on peut sélectionner) sur l'échantillon (pour ce type de mesures, on étudie le composé sous forme de poudre polycristalline). La mesure de la composante imaginaire (χ'') de la susceptibilité magnétique est nécessaire pour mettre en évidence la relaxation lente de l'aimantation. Un signal χ'' est attendu quand la fréquence caractéristique de relaxation de l'échantillon, ν_B , devient comparable à celle du champ alternatif, ν . Le signal χ'' atteint un maximum à la température, T_B (température dite de blocage), quand la fréquence de relaxation de l'aimantation est égale à celle d'oscillation du champ alternatif (ν). Deux modes de

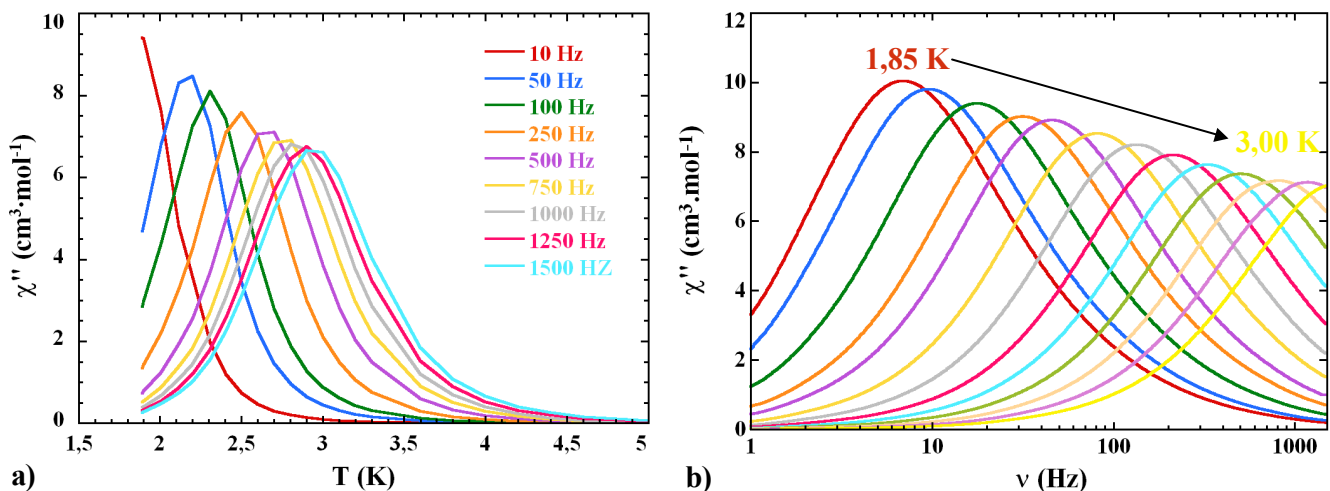


Figure 2.5 : Composé $[\text{Mn}_4]_{\text{AKO}}$, $S_T = 9$. Variation du signal χ'' pour un champ dc de 0 G et ac de ± 3 G, a) dépendance en température à différentes fréquences, b) dépendance en fréquence à différentes températures.

^c En toute rigueur, $\Delta_A = |D| S_T^2$ pour des spins entiers et $\Delta_A = |D|(S_T^2 - 1/4)$ pour les spins demi-entiers (paragraphe 2.2.1). Or, souvent cette barrière est artificiellement réduite par la présence de l'effet tunnel thermiquement activé (paragraphe 2.3.3), on a alors une barrière effective $\Delta_{\text{eff}} < \Delta_A$.

mesures sont accessibles, (i) la fréquence du champ ac est fixée et la température varie (figure 2.5.a), (ii) la température est fixée et la fréquence de champ ac varie (figure 2.5.b). Les mesures réalisées sur le tétramère de manganèse identifié sous le nom de $[\text{Mn}_4]_{\text{AKO}}$ ^(d) possédant un état fondamental $S_T = 9$ sont prises pour exemple (figures 2.5).

On extrait de ces mesures de susceptibilité χ'' , les points $(T_B ; \nu_B)$ tels que :

- T_B est la température au maximum du signal χ'' à la fréquence ν_B pour les mesures en température,
- ν_B est la fréquence au maximum du signal χ'' à la température T_B pour les mesures en fréquence.

Avec $\tau = (2\pi\nu_B)^{-1}$, on représente les couples de points $(T_B ; \tau)$ sur le graphe $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ (figure 2.6). La variation du temps de relaxation $\ln(\tau)$ est linéaire avec $1/T$, on est dans le régime où le retournement des spins est thermiquement activé. Le paramétrage des données avec une loi d'Arrhenius (équation 2.5) permet d'obtenir l'énergie d'activation

$\Delta_A/k_B = 27$ K et $\tau_0 = 2 \times 10^{-8}$ s. Avec la relation $\Delta_A = |D| S_T^2$ et $\Delta_A/k_B = 27$ K, $D/k_B = -0,33$ K ce qui est en très bon accord avec la valeur de ce paramètre trouvée pour des complexes de même topologie que $[\text{Mn}_4]_{\text{AKO}}$ [Brechin, 1999 ; Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003 ; Wittick, 2004 ; Lecren, 2005a ; Lecren, 2005b ; Lecren, 2005c].

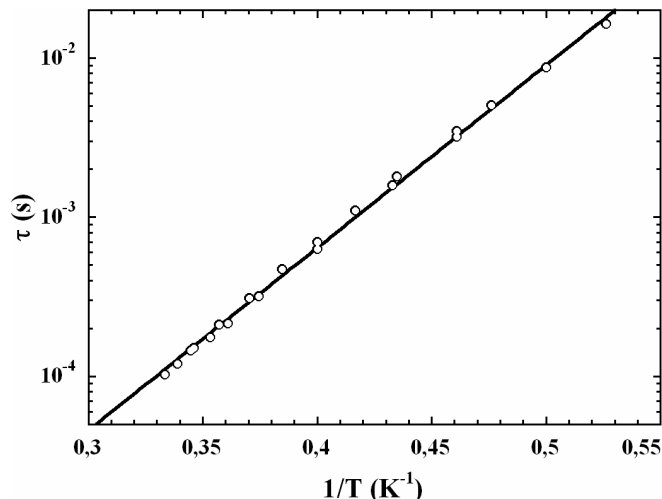


Figure 2.6 : Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures ac pour $[\text{Mn}_4]_{\text{AKO}}$. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu avec une loi d'Arrhenius.

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

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

Pour vérifier que la dynamique de relaxation est la même sur toute la gamme de températures étudiées, toutes les courbes de relaxation peuvent être recalées en une seule courbe maîtresse. Le temps de relaxation τ est alors extrait à chaque température en prenant $\tau = t$ quand l'aimantation atteint $1/e$. En pratique, on représente $M(t)/M_S(t=0)$ (pour simplifier, on écrit M/M_S) en fonction du temps à différentes températures. Un exemple de ce type de courbes est présenté figure 2.7.a pour un complexe de manganèse identifié par $[\text{Mn}_4]_{\text{ac}}$ ^(f) ayant un

^d Ce tétramère a été synthétisé dans le laboratoire de A. K. Powell à Karlsruhe et les mesures magnétiques ont été faites au CRPP dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires.

^e Ce point est important car cela explique pourquoi suivant la température, l'aimantation au temps 0 n'est pas la même (figure 2.7.a).

^f Ce composé a été synthétisé au CRPP. Les mesures ont été réalisées à Grenoble par W. Wernsdorfer dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires. Une publication commune décrivant ces résultats est d'ailleurs en cours de préparation.

macrospin $S_T = 9$. La série de points ($T ; \tau$) est extraite des données figure 2.7.a, et on représente ces points sur le graphe τ en fonction de $1/T$ (figure 2.7.b). Clairement en dessous de 250 mK (T_{QTM}), la relaxation sature à 700 s (τ_{QTM}) et ce temps est alors totalement indépendant de la température. Entre 250 mK et 1,1 K, $\ln(\tau)$ n'est pas linéaire avec le temps, mais en revanche plus on monte en température plus on s'approche de la linéarité. De toute évidence à basse température, le processus de relaxation n'est plus seulement activé thermiquement selon la loi d'Arrhenius.

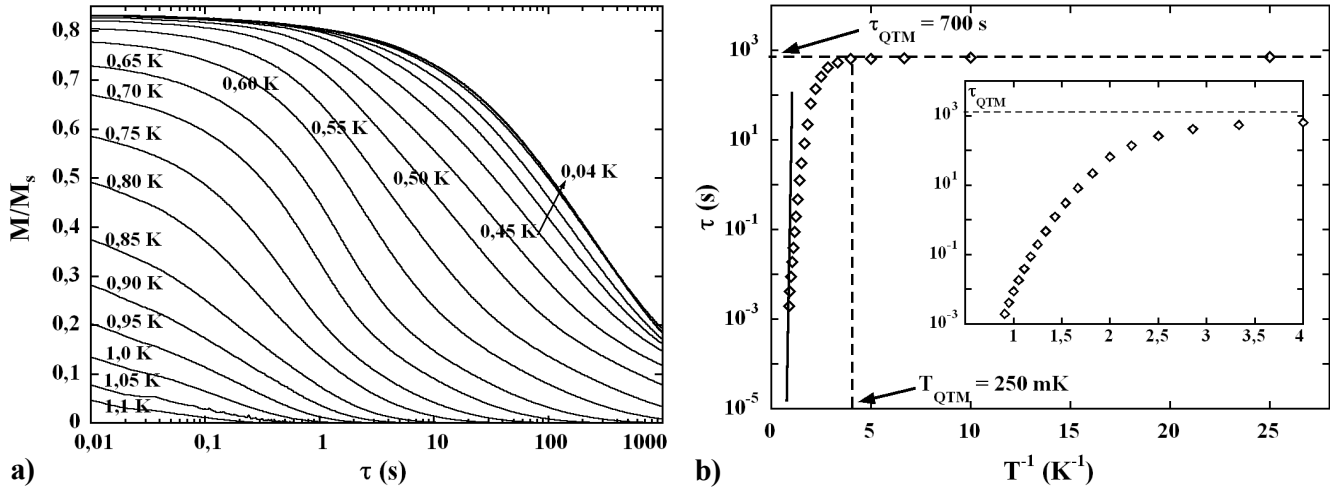


Figure 2.7 : Composé $[Mn_4]_{ac}$, $S_T = 9$. a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_S à différentes températures (où M_S est l'aimantation à saturation du composé sous un champ de 1,4 T). b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures d'aimantation (symboles \diamond). Les traits en pointillés correspondent à la détermination de τ_{QTM} et T_{QTM} . En insert : zoom de la partie haute température.

En première approximation, l'approche simple proposée suffit à expliquer les phénomènes mis en jeu dans les SMM à basse température, mais ne convient pas pour les très basses températures où les processus quantiques dominent.

2.3. Une approche quantique de la relaxation – Effet tunnel

2.3.1. Origine de l'effet tunnel

Dans le paragraphe 2.2, nous avons abordé les SMM avec un modèle où l'Hamiltonien H est réduit aux termes diagonaux (H_D , équation 2.2). Mais expérimentalement, il y a toujours des termes transverses d'anisotropie et la contribution $H_E^{(a)}$ ne peut plus être négligée. Ces termes transverses entraînent une levée de dégénérescence au niveau des croisements de niveaux m_S (figure 2.3). Les valeurs d'énergie ne sont donc plus égales, et il y a une répulsion des niveaux appelée *anti-croisement*. En effet, à l'approche d'un anti-croisement, les états propres du système se mélangent (figure 2.8.a). L'écart en énergie entre les deux niveaux s'appelle *écart tunnel* (ou *splitting tunnel*) (Δ_{LZ}). Les termes transverses permettent de briser la symétrie axiale (vue dans le cas précédent quand $E = 0$). Ainsi au niveau d'un tel anti-croisement, le passage du spin d'un état (m_S) à l'autre (m_S') a une probabilité de s'effectuer par effet tunnel. En première approximation l'équation 2.3 donne les

états d'énergie du système. Quand de part et d'autre de la barrière de potentiel ^(g) deux niveaux se trouvent à la même énergie il peut donc y avoir passage par effet tunnel. Les deux niveaux sont alors en résonance et le champ appliqué pour obtenir cette configuration est le champ de résonance H_z donné par l'équation 2.6 :

$$H_z = n|D|/g\mu_B \quad \text{Équation 2.6}$$

avec $n = 1, 2, 3, \dots$. Au niveau des croisements, les valeurs d'énergie sont dégénérées. On peut également repérer ces champs H_z par les sauts observés [Friedman, 1996 ; Thomas, 1996] dans les cycles d'hystérésis magnétiques typiques dans ce type de composés [Sessoli, 1993b]. Grâce aux termes transverses, le spin a maintenant deux possibilités, deux voies pour pouvoir se retourner (figure 2.8.b) :

- Par activation thermique, avec une énergie supérieure à Δ_A ,
- Par effet tunnel (qu'on note QTM pour "Quantum Tunnelling Magnetization"), en court-circuitant la barrière d'énergie Δ_A .

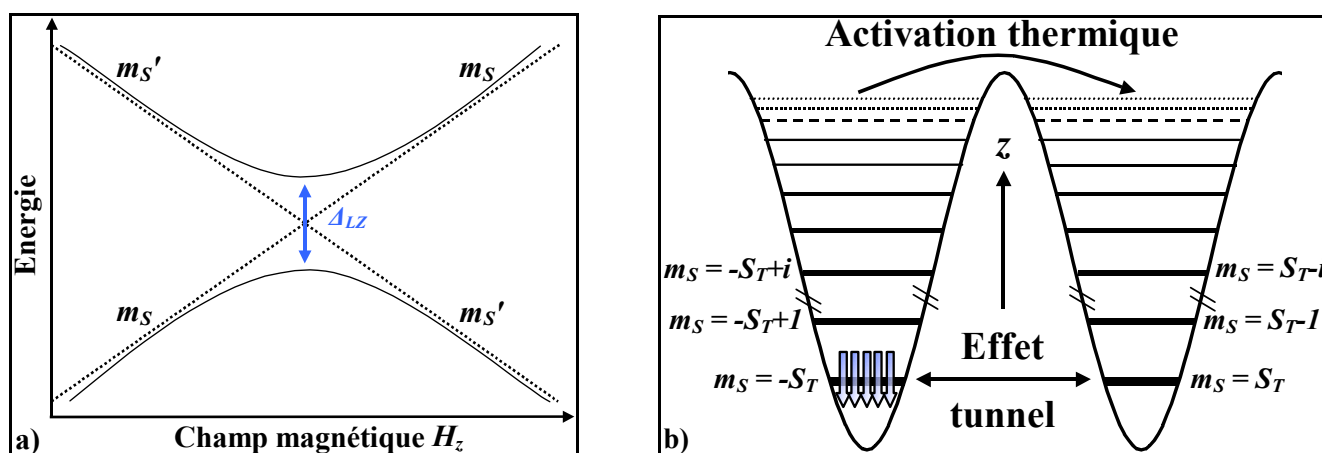


Figure 2.8 : a) Zoom du diagramme Zeeman de la zone du croisement entre les états m_S et m_S' (le champ magnétique appliqué suivant l'axe facile z). b) Puits de potentiels représentant les différents états d'énergie m_S . Les molécules aimants ont deux chemins pour retourner leur macrospin, soit par activation thermique, soit par effet tunnel.

2.3.2. L'effet du champ magnétique sur les molécules-aimants

Pour discuter de l'effet du champ sur ce phénomène quantique, on se propose d'étudier les hystérésis magnétiques. De telles mesures ont été réalisées sur un monocristal ^(b) du composé $[\text{Mn}_4]_{\text{ac}}$ ^(f) à très basse température (domaine de prédominance des effets quantiques), et sont présentées figure 2.9. Le composé est aimanté avec un champ H_z (dans le sens $-z$) ; les niveaux $m_S < 0$ sont stabilisés au détriment des niveaux $m_S > 0$ (figure 2.4, avec la "dissymétrisation" inversée des puits). Le champ est alors rendu à 0, les puits reviennent au même niveau (figure 2.8.b) mais l'échantillon reste aimanté avec l'état $m_S = -S_T$ peuplé (car on est à très basse température, pas d'effets thermiques). On se situe alors exactement dans la situation notée ① figure 2.9. Le signal à $-0,85 \text{ M/M}_S$ diminue brutalement d'intensité pour passer à $-0,50 \text{ M/M}_S$ (pour une vitesse de $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$). Une partie de l'aimantation de l'échantillon a donc relaxé par effet tunnel en champ nul en passant directement de l'état $m_S = -S_T$ à l'état $m_S = +S_T$ (figure 2.8.b), soit ici des états $m_S = -9$ à $m_S = 9$ (figure 2.9). Un champ H_z (dans le sens $+z$) est alors appliqué ce qui a pour effet de stabiliser les états $m_S > 0$ (figure 2.10.a). Pour certaines

^g La barrière d'énergie peut être vue comme une coupe dans le diagramme Zeeman pour une valeur de champ fixée.

valeurs du champ H_z (champ de résonance), les états m_S des deux puits voisins vont posséder la même énergie. Un retournement des spins par effet tunnel a donc lieu à ces champs particuliers ($H_z = n|D|/g\mu_B$).

Le passage par effet tunnel de l'état $m_S = -S_T$ vers l'état $m_S = S_T - 3$ est représenté figure 2.10.a. Toutefois le spin ne va pas rester dans cet état d'énergie et va passer dans l'état d'énergie le plus stable $m_S = S_T$ (par un processus de relaxation multi-phonons). Figure 2.9 on a successivement le passage des états $m_S = -9$ à $m_S = 8$ (notée ② à $H_{z2} = 0,26$ T), de $m_S = -9$ à $m_S = 7$ (notée ③ à $H_{z3} = 0,52$ T) puis de $m_S = -9$ à $m_S = 6$ (notée ④ à $H_{z4} = 0,78$ T). On peut voir ces différentes

transitions sur le diagramme Zeeman (figure 2.10.b) en suivant le niveau d'énergie $m_S = -9$ et ses croisements successifs avec $m_S = 8, 7$, et 6 . Ces résonances ont lieu à des intervalles de champ réguliers $\Delta H_z \approx 0,26$ T, ainsi connaissant $g = 2$ avec la relation 2.6 on trouve un paramètre d'anisotropie $D/k_B = -0,35$ K. Par ailleurs, ces transitions se font avec une certaine probabilité, plus la marche est grande plus cette probabilité est importante (cas ②). À la transition ④ (figure 2.4), il n'y a plus de SMM dans l'état $m_S = -9$, toutes les molécules-aimants sont dans l'état $m_S = 9$. Ce processus est réversible puisque les marches sont symétriques entre l'aller et le retour (figure 2.9).

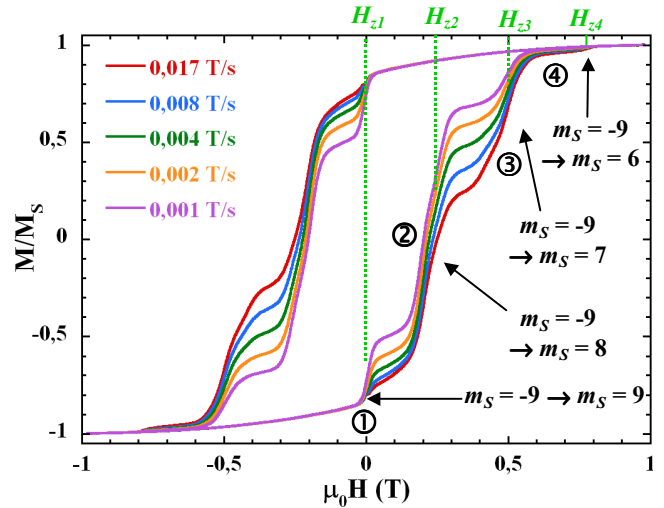


Figure 2.9 : Composé $[\text{Mn}_4]_{\text{ac}}$, $S_T = 9$. Hystérésis de l'aimantation en fonction du champ à 0,04 K à différentes vitesses de balayage du champ.

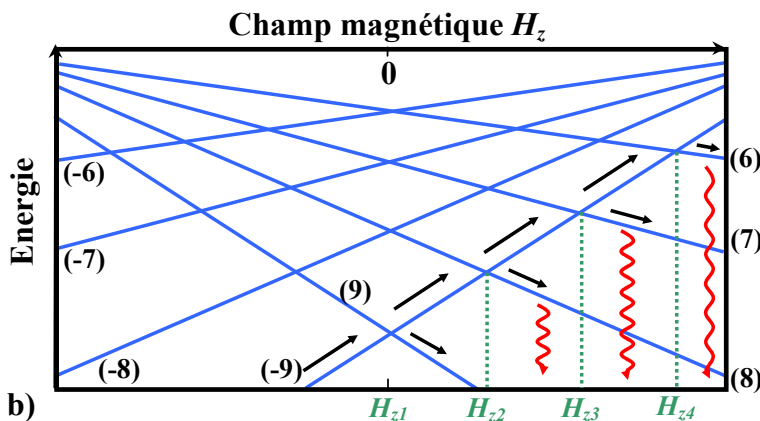
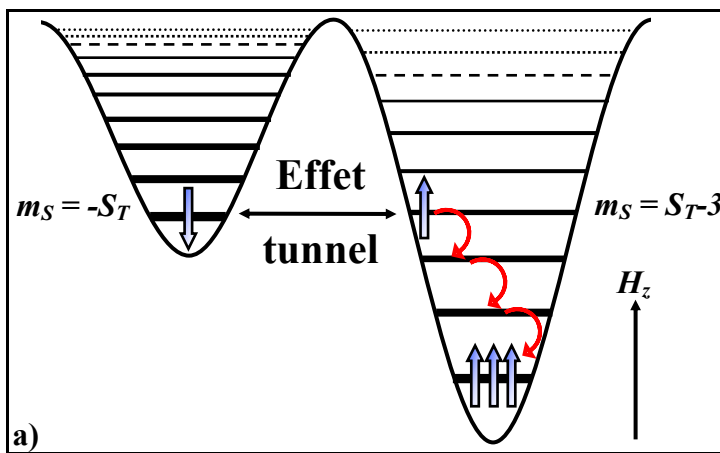


Figure 2.10 : a) Le matériau est aimanté par l'application d'un champ magnétique \vec{H}_z . Pour certaines valeurs de ce champ des niveaux m_S ont la même énergie (ici $m_S = -S_T$ et $m_S = S_T - 3$), il y a alors relaxation de l'aimantation par effet tunnel. Les flèches rouges représentent les processus de relaxation multi-phonons pour aller à l'état le plus stable en énergie. b) Représentation d'une partie du diagramme Zeeman pour des molécules-aimants avec un macrospin $S_T = 9$. On observe les différentes transitions entre l'état $m_S = -9$ et les états $m_S = 8, 7$ et 6 . En vert sont indiqués les champs de résonance pour ces différentes transitions. En rouge, on repère les processus de relaxation multi-phonons des états $m_S = 8, 7$ et 6 à l'état $m_S = 9$.

A basse température les processus de relaxation de l'aimantation sont uniquement dus à l'effet tunnel entre les états de même énergie. Ceci permet de comprendre qu'en dessous d'une certaine température, T_{QTM} ($T_{QTM} = 250$ mK pour le composé $[\text{Mn}_4]_{ac}$, figure 2.7.b), le temps de relaxation, τ_{QTM} ($\tau_{QTM} = 700$ s, figure 2.7.b), ne varie plus avec la température. τ_{QTM} représente le temps que le macrospin met pour passer entre les deux états $m_S = \pm S_T$. Toutefois, on peut maintenant se demander comment évolue ce processus quantique avec la température ?

2.3.3. Différents régimes de relaxation

La figure 2.11 est une représentation graphique du logarithme du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour le composé $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$. Il s'agit d'un complexe de Mn^{III} aux propriétés de SMM dont le spin à l'état fondamental est $S_T = 4$ [Miyasaka, 2004].

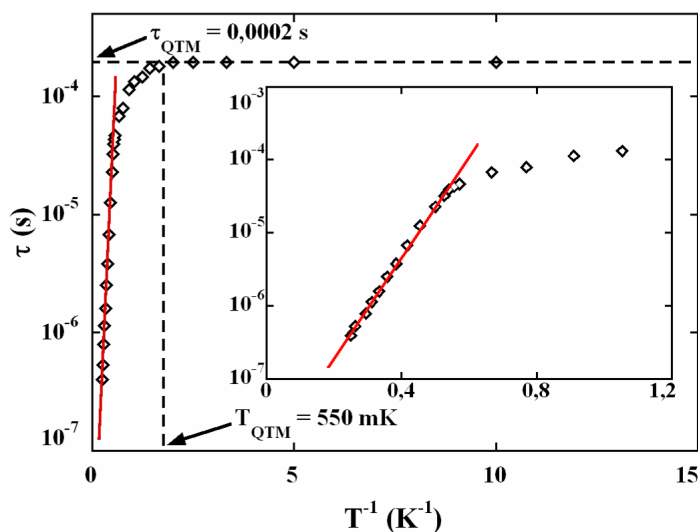


Figure 2.11 : Représentation graphique du logarithme du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température pour le composé $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$, [Miyasaka, 2004]. Le trait plein indique le meilleur paramétrage obtenu avec la loi d'Arrhenius. Les traits en pointillés indiquent les coordonnées du point (T_{QTM} et τ_{QTM}) à partir duquel le processus de relaxation est purement quantique.

À haute température ($> 1,9$ K), $\ln(\tau)$ observe une dépendance linéaire par rapport à $1/T$, on est dans le domaine de relaxation par activation thermique. Les données paramétrées avec la relation d'Arrhenius (équation 2.5) permettent d'obtenir l'énergie d'activation $\Delta_A = 16$ K et $\tau_0 = 8 \times 10^{-9}$ s. En dessous de $T_{QTM} = 550$ mK, la relaxation est indépendante de la température avec $\tau_{QTM} = 2 \times 10^{-4}$ s. C'est le régime de relaxation purement quantique. Entre 1,9 K et 0,55 K, il s'agit d'une zone intermédiaire où les deux processus de relaxation sont actifs.

a) *Régime intermédiaire – Effet tunnel thermiquement activé* [Novak, 1995 ; Hernandez, 1996 ; Hernandez, 1997 ; Luis, 1998]. Quand on se place à très basse température seuls les états fondamentaux $m_S = \pm S_T$ sont peuplés. L'aimantation du système par un champ magnétique, permet de peupler l'un ou l'autre de ces états (figure 2.8.b). Le système retourne à l'équilibre par effet tunnel de l'état fondamental. Toutefois, plus la température s'élève plus la population des états excités augmente (figure 2.12.a). Par conséquent, quand le système est aimanté, l'état fondamental $m_S = -S_T$ n'est plus le seul peuplé mais les états m_S supérieurs également (figure 2.12.b). Les spins dans ces états excités peuvent passer par effet tunnel dans les états de même énergie (figure 2.12.c).

b) *Trois régimes de relaxation de l'aimantation.* En résumé, il y a trois régimes de relaxation en fonction de la température :

- Haute température, l'aimantation relaxe par activation thermique selon la loi d'Arrhenius (relation 2.5).
- Basse température ($< T_{QTM}$), l'aimantation relaxe par un processus purement quantique : l'effet tunnel. Le temps de relaxation, τ_{QTM} , est indépendant de la température.
- Le régime intermédiaire où les deux modes de relaxation sont en compétition. L'effet tunnel thermiquement activé est un mélange complexe des deux processus précédents.

On peut se référer à la figure 2.13 pour visualiser les trois différents régimes thermiques.

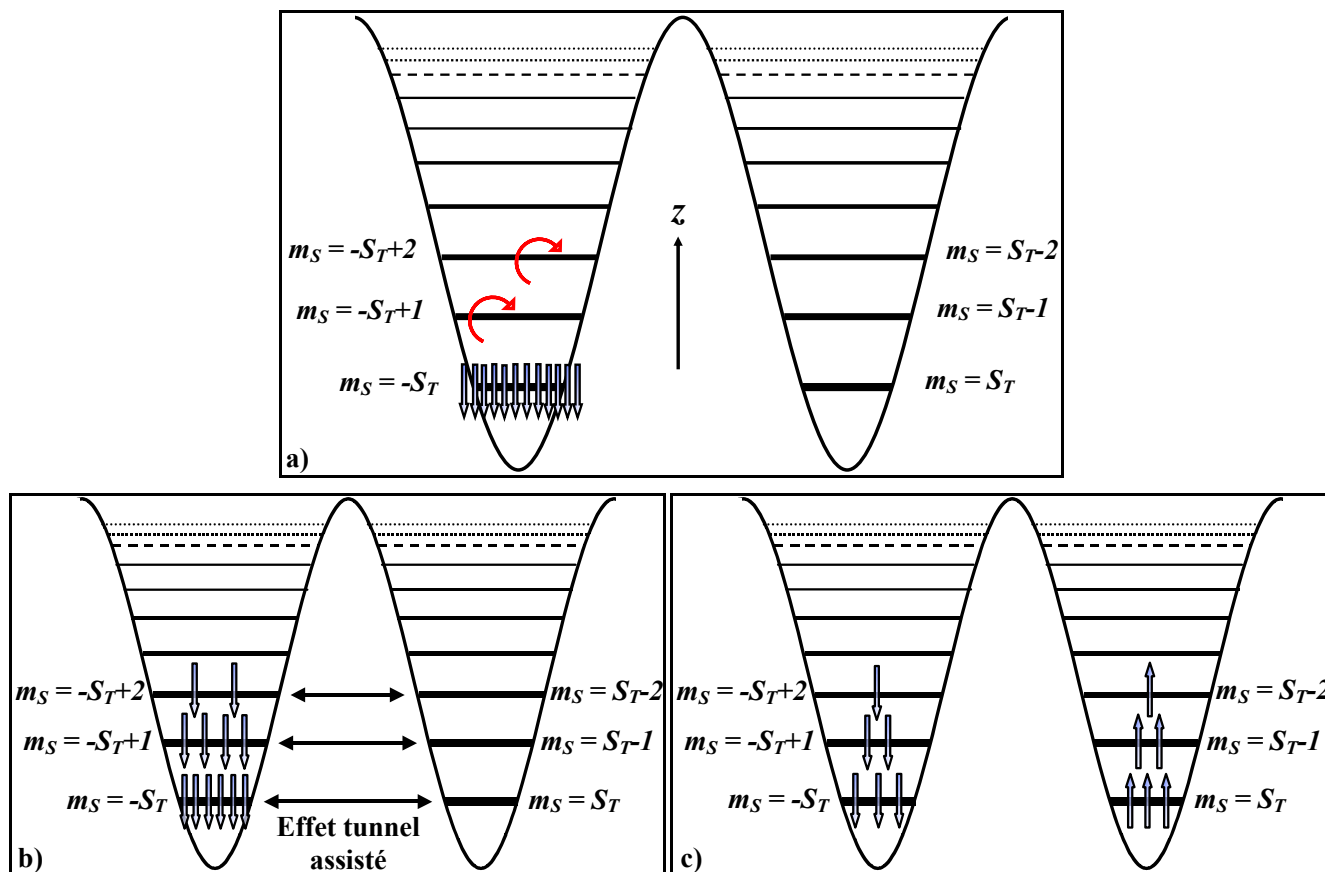


Figure 2.12 : Explication simplifiée de l'effet tunnel thermiquement activé. a) Le système a été aimanté, le champ coupé, donc les puits sont de nouveau au même niveau, mais l'énergie thermique permet de peupler les états d'énergie supérieurs. b) 50% des spins dans les états $m_S < 0$ passent par effet tunnel dans les états $m_S > 0$ de même énergie. c) L'aimantation du matériau est nulle (état d'équilibre) et les différents niveaux d'énergie sont peuplés suivant la statistique de Boltzmann.

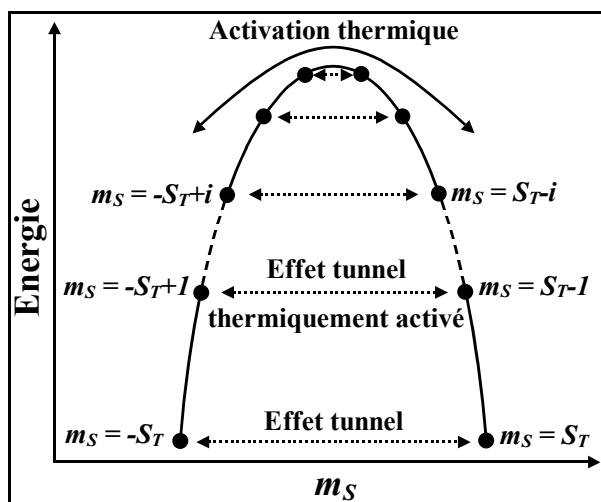


Figure 2.13 : Représentation schématique des trois régimes du retournement de l'aimantation en champ nul, dans le cas d'une SMM dans l'état de spin S_T . 1) Passage au-dessus de la barrière par activation thermique ; 2) effet tunnel activé thermiquement dans des états excités et 3) effet tunnel dans l'état fondamental entre les états $m_S = \pm S_T$.

Cette rapide présentation des SMM est une vue simplifiée de tous les phénomènes et mécanismes engagés, il a fallu des années de recherche dans divers groupes à travers le monde pour aboutir à une bonne

compréhension des propriétés magnétiques des molécules-aimants. Le travail conjointement mené entre physiciens et chimistes a permis la synthèse de molécules-aimants très intéressantes, pour finalement aboutir très récemment à la conception d'une nouvelle classe d'aimants moléculaires : les chaînes-aimants.

3. Les chaînes-aimants

La relaxation lente de l'aimantation dans des chaînes est un problème compliqué, actuellement au centre de bien des discussions et de travaux de recherche. Ce sous-chapitre n'a donc pas l'ambition d'apporter tous les aspects théoriques développés de ces phénomènes. Il s'agit, dans un premier temps, de présenter les chaînes-aimants pour ensuite introduire les éléments nécessaires à l'étude des différents systèmes montrés dans cette thèse. Finalement, l'exemple de l'étude d'une SCM est proposé à la fin de cette partie.

3.1. Généralités

Récemment des propriétés d'aimant ont été découvertes dans des polymères de coordination unidimensionnels. Par analogie avec les "Single-Molecules Magnet", cette classe de composés est actuellement appelée "Single-Chain Magnet" (SCM) [Clérac, 2002]. En effet, ces matériaux sont composés de chaînes magnétiquement isolées qui peuvent être aimantées individuellement.

La première évidence de phénomènes de relaxation lente de l'aimantation dans des composés 1D remonte à 2001 dans le groupe de D. Gatteschi [Caneschi, 2001]. Ce composé $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]\}_\infty$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate, NITPhOMe = 4'-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxy-3-oxide) est constitué du complexe $\text{Co}(\text{hfac})_2$ et du radical NITPhOMe organisés en chaînes hélicoïdales ferrimagnétiques. En 2002, la première SCM simple avec des interactions ferromagnétiques $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (saltmen²⁻ = ion N,N'-Bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine, pao = pyridine-2-aldoximate, py = pyridine) a été étudiée [Clérac, 2002], puis une série de chaînes $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{A})_2\}_\infty$ [Miyasaka, 2003] a ensuite été obtenue. Dès lors, de nombreux nouveaux composés sont venus enrichir la famille des SCM [Liu, 2003 ; Chakov, 2004 ; Costes, 2004 ; Pardo, 2004 ; Shaikh, 2004 ; Bogani, 2005 ; Ferbinteanu, 2005 ; Kajiwara, 2005].

Ces chaînes-aimants sont constituées d'ions de transition ou plus rarement de terres rares [Costes, 2004 ; Bogani, 2005], reliés entre eux par des ponts atomiques, moléculaires ou des radicaux pour former un édifice 1D. Ce coeur central est entouré de ligands qui complètent la sphère de coordination des ions métalliques. En général, ces ligands diamagnétiques permettent d'isoler magnétiquement les chaînes les unes des autres afin d'éviter un ordre magnétique à longue distance dans le matériau. Les molécules de solvant en insertion dans la structure et les contre-ions jouent également ce rôle. Pour obtenir des propriétés de SCM intéressantes, les unités élémentaires constitutives de ce type de composé doivent être orientées, de sorte que tous les axes de facile aimantation soient le plus parallèles possible entre eux. La présence d'une grande anisotropie uniaxiale combinée aux fortes interactions entre les spins élevés de chaque unité magnétique, favorise les phénomènes de relaxation lente. Dans les SMM, à l'équilibre 50% des macrospins sont dans l'état $m_S = S_T$ et les autres 50% dans l'état $m_S = -S_T$ de sorte que l'aimantation est nulle. Dans les chaînes-aimants, l'état

d'équilibre correspond à 50% des segments de chaînes ^(h) dont les unités constitutives ont leur macrospin dans l'état $m_S = S_T$ et les autres 50% avec les macrospins des unités constitutives dans l'état $m_S = -S_T$ (on suppose que les interactions sont ferromagnétiques entre unités constitutives) (figure 3.1). Ces chaînes placées sous champ possèdent une aimantation finie, avec tous les macrospins de toutes les unités constitutives dans le sens du champ. Une fois le champ rendu à 0, le matériau reste encore aimanté un certain temps qui est intrinsèque au composé et dépend de la température. La relaxation de l'aimantation de ces composés est de plus en plus lente à basse température ce qui permet au système d'être considéré comme un aimant.

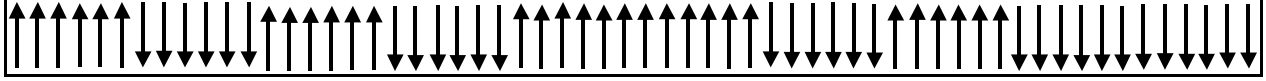


Figure 3.1 : Chaîne formée d'unités magnétiques portant un macrospin (flèche). 50% des segments magnétiques (de six unités ici) ont des unités dont le macrospin est dirigé vers le haut et 50% vers le bas. L'aimantation est donc nulle.

3.2. Aspects théoriques

Contrairement aux SMM qui sont des objets isolés, ponctuels, dont le comportement est en première approximation compréhensible avec un modèle de macrospin anisotrope, le cas des SCM est bien différent. En effet, schématiquement ce type de composés est globalement constitué d'un enchaînement d'unités magnétiques élémentaires portant chacune un macrospin anisotrope en forte interaction. Le processus de retournement des spins le long de la chaîne n'est donc pas le même que dans une molécule-aimant. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, l'approche dynamique ne suffit plus et il faut également prendre en considération les aspects thermodynamiques de tels systèmes.

Les chaînes magnétiques ont fait l'objet de nombreuses études théoriques dans les années 1960 à 1980. Un résumé des principaux résultats de ces modèles, nécessaires à la compréhension de la thermodynamique des SCM, est fait dans l'article de revue "*Single-Chain Magnet : Theoretical Approach and Experimental Systems*" [Coulon, 2006]. L'Hamiltonien qui décrit le mieux ce modèle de chaîne s'écrit :

$$H = -2J \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{T_{i,z}} \vec{S}_{T_{i+1,z}} + D \sum_{-\infty}^{+\infty} S_{T_{i,z}}^2 \quad \text{Équation 3.1}$$

On suit exactement la même notation que dans cet article (figure 3.2) : les chaînes sont constituées de spins S_T en interaction ferromagnétiques J ; $A_A = |D| S_T^2$ est l'énergie d'anisotropie d'une unité magnétique de la chaîne. Sans entrer dans les détails, il est important de savoir dans quelles limites thermodynamiques se placent les chaînes-aimants. Les SCM sont constituées de spins anisotropes donc ces systèmes répondent soit au modèle d'Heisenberg anisotrope (cas d'une faible anisotropie) soit au modèle d'Ising (cas d'une anisotropie infinie). De manière plus générale, les SCM appartiennent à la classe des chaînes de "type-Ising" (ce terme regroupe les deux modèles) pour lesquelles on détermine une longueur de corrélation ξ propre au matériau (figures 3.2 et 3.3). Physiquement ces chaînes ne sont pas de longueur infinie, au maximum leur taille peut atteindre celle

^h Quand la température est élevée, la taille des segments est déterminée par la longueur de corrélation du système ξ . A basse température, la taille des chaînes, notée L , est déterminée par la qualité cristalline du composé, en d'autres termes par la présence de plus ou moins de défauts (physiques ou chimiques). ξ est un paramètre intrinsèque au matériau, en revanche L peut varier d'un lot à l'autre du même composé.

d'une cristallite, mais de toute évidence il y a toujours des défauts physiques ou chimiques. Donc pour pouvoir comprendre les phénomènes, il faut considérer ces modèles de chaînes anisotropes avec la présence de défauts non-magnétiques les découpant en segments magnétiques de taille finie L (figures 3.2 et 3.3).

a) Régime de chaînes de taille infinie ($\xi \ll L$) (figure 3.2)

Les modèles de type-Ising prévoient une longueur de corrélation ξ dépendant en exponentielle de l'inverse de la température. Cette longueur de corrélation détermine la taille des domaines magnétiques orientés et séparés par des parois. ξ variant exponentiellement avec la température, la conséquence est une variation linéaire de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ qui peut être mesuré expérimentalement (car ξ est proportionnelle à χT dans tous modèles de type-Ising). Il est alors possible de déterminer ξ et la pente correspondante, Δ_ξ , donne l'énergie nécessaire à la création d'une paroi de domaine, celle-ci dépend dans le cas général de J et de D . Deux configurations extrêmes, intrinsèques au matériau, sont alors envisageables :

- $\Delta_A \gg 2JS_T^2$, le couplage est faible devant l'anisotropie. Les parois de domaines sont fines. La structure et l'énergie de formation des parois sont identiques au modèle d'Ising. Ce régime des parois étroites est aussi appelé "limite d'Ising". L'énergie des parois s'écrit :

$$\Delta_\xi = 4JS_T^2 \quad \text{Équation 3.2}$$

- $\Delta_A \ll 2JS_T^2$, le couplage est grand devant l'anisotropie. Les parois sont larges. On est dans le régime d'Heisenberg anisotrope où l'expression de l'énergie Δ_ξ dépend à la fois de l'interaction et de l'anisotropie. Il n'y a pas d'expression simple dans le cas général.

Quelle que soit la limite, le temps de relaxation (τ) de l'aimantation pour une chaîne infinie est activée avec une énergie Δ_τ qui dépend de Δ_A et de Δ_ξ , telle que :

$$\Delta_\tau = \Delta_A + 2 \Delta_\xi \quad \text{Équation 3.3}$$

Cette expression qui est obtenue pour une dépendance en température des corrélations magnétiques de type exponentiel est donc valide pour toute chaîne de type-Ising indépendamment de la structure de la paroi de domaine. Dans la limite d'Ising, l'équation 3.2 s'écrit donc :

$$\Delta_\tau = |D| S_T^2 + 8JS_T^2 \quad \text{Équation 3.4}$$

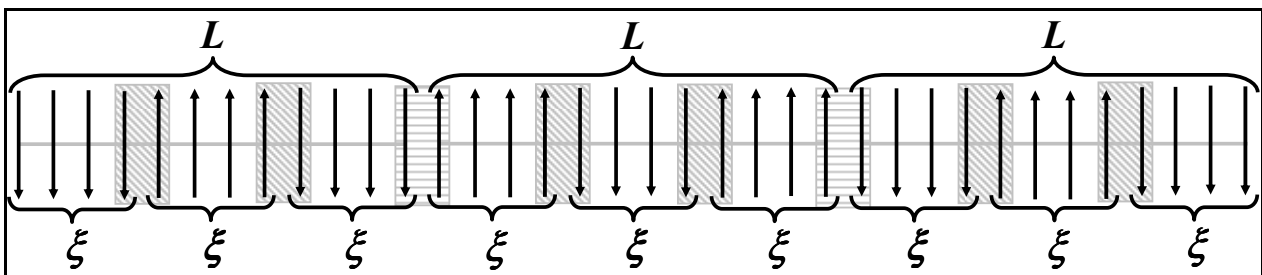


Figure 3.2 : Description d'une chaîne de spins S_T (flèches) en interaction ferromagnétique J (trait gris). La chaîne est découpée en segments magnétiques de longueur L . Les limites de ces segments L sont déterminées par des défauts (zones grises barrées) où l'interaction J est coupée à cause, par exemple, d'un lien chimique manquant. Le matériau est défini par sa longueur de corrélation ξ qui dépend de la température. Quand $\xi \ll L$, ξ découpent les segments de longueur L en petits segments de longueur ξ .

b) Régime basse température, l'influence des défauts est de plus en plus importante ($\xi \gg L$) (figure 3.3)

En première approximation, toutes les chaînes ont la même taille L et sont constituées d'un nombre n d'unités magnétiques. À très basse température, il y a saturation de la longueur de corrélation ξ et donc du

produit χT . Entre le régime haute température de chaîne infinie et le régime basse température où $\chi_n T/C \approx n$, il y a donc un changement de comportement ou "crossover". En dessous de ce crossover, tous les spins au sein d'un même segment magnétique sont alignés pour donner un spin effectif de taille nS_T . La réponse de ces segments suit alors une loi de Curie avec une constante de Curie par site égale à nC . Ainsi connaissant la valeur de la saturation de χT à basse température et la constante de Curie d'une unité, on peut déterminer n .

Quelles que soient les valeurs de J et D , l'expression générale de Δ_τ devient :

$$\Delta_\tau = \Delta_A + \Delta_\xi \tag{Équation 3.5}$$

La relation dans la limite d'Ising devient :

$$\Delta_\tau = |D|S_T^2 + 4JS_T^2 \tag{Équation 3.6}$$

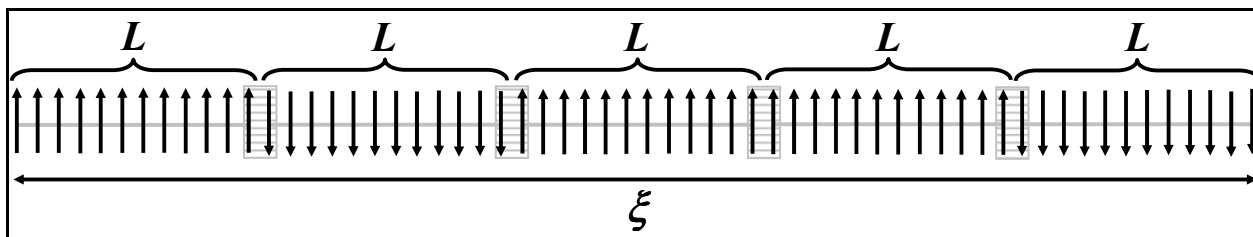


Figure 3.3 : Description d'une chaîne de spins S_T (flèches) en interaction ferromagnétique J (trait gris). $\xi \gg L$, donc la chaîne est découpée en segments magnétiques de longueur L . Les limites de ces segments L sont déterminées par des défauts (zones grises barrées) où l'interaction J est coupée.

Toutes ces expressions montrent que l'analyse correcte d'un système de chaîne-aimant passe par la comparaison entre la susceptibilité et les données de relaxation. En effet, l'observation d'un temps de relaxation activé n'est pas caractéristique d'un comportement de SCM (on le retrouve dans d'autres systèmes comme les SMM) et une discussion basée uniquement sur les données dynamiques demeure très ambiguë. La situation est différente si les propriétés thermodynamiques et dynamiques sont comparées. Ainsi, Δ_ξ est déduite des données de susceptibilité et Δ_τ est obtenue à partir de la relaxation, on peut alors estimer Δ_A . Par ailleurs, cette énergie Δ_A peut être déterminée (i) de l'étude des unités magnétiques isolées, ou (ii) des mesures directes de l'aimantation sur monocristal du composé SCM quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe facile. Une comparaison détaillée de ces données ne laisse alors aucun paramètre arbitraire et permet une analyse sans équivoque des matériaux SCM. Pour conclure, on peut ajouter qu'à la vue des relations 3.4 et 3.6 et sachant que dans une SMM l'énergie d'activation ne dépend que de l'anisotropie, Δ_τ pour une SCM est toujours plus grande que dans une molécule-aimant quel que soit le régime thermique dans lequel on se trouve. On peut donc espérer obtenir le comportement de chaîne-aimant à plus haute température que pour une molécule-aimant.

3.3. Un exemple simple de SCM dans la limite d'Ising : $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$

L'exemple du composé unidimensionnel $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ a été choisi pour illustrer expérimentalement cette partie sur les chaînes-aimants [Clérac, 2002]. La structure de la chaîne seule et dans son environnement cristallin est donnée figures 3.4.a, 3.4.b et 3.4.c. L'édifice 1D est très bien isolé magnétiquement, il n'y a pas d'empilement de type π - π entre noyaux aromatiques, ni de liaison hydrogène.

Toutes les unités [Mn–Ni–Mn] ont la même orientation, et l'axe facile d'aimantation se situe le long de la direction des chaînes. Le paramétrage des données de susceptibilité au-dessus de 30 K a été réalisé en utilisant un modèle de Heisenberg considérant un arrangement unidimensionnel de trimères [Mn^{III}–Ni^{II}–Mn^{III}]. L'interaction entre les ions Ni^{II} et Mn^{III} est trouvée antiferromagnétique avec $J/k_B = -21$ K, et les trimères sont reliés entre eux par de faibles interactions ferromagnétiques de l'ordre de $J'/k_B = +0,77$ K (déduite par l'approximation champ moyen). Par conséquent à basse température, ce composé peut être décrit comme un ensemble de chaînes constituées d'unités élémentaires portant un spin $S_T = 3$ [Mn^{III}–Ni^{II}–Mn^{III}] couplés ferromagnétiquement. Les mesures sur monocristal orienté montrent que la susceptibilité devient très anisotrope en dessous de 60 K [Clérac, 2002]. Au-dessus de 6 K, l'augmentation exponentielle de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ confirme la nature unidimensionnelle du système et l'anisotropie de type-Ising [Coulon, 2004] (figure 3.4.d). L'énergie qui en est déduite vaut $|\Delta_\zeta/k_B| = 28$ K, et est en bon accord avec l'interaction entre trimères obtenue à haute température ($J'/k_B = +0,77$ K soit $4J'S^2 = 28$ K). En dessous de 5 K, $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ montre une saturation prévue par la présence des défauts quand $\zeta \gg L$. La modélisation des données permet de déterminer $n = 110$ unités soit $L = 140$ nm [Coulon, 2004].

Quand le champ magnétique est appliqué dans la direction facile d'un monocristal, on observe de larges boucles d'hystérésis magnétiques avec un champ coercitif atteignant 2,75 T au dessous de 0,4 K [Miyasaka, 2003] (figures 3.4.e et 3.4.f). L'aimantation mesurée quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe facile (figure 3.4.g) suit une dépendance linéaire à bas champs avant de saturer à des champs plus élevés comme prévu en présence d'une anisotropie uniaxiale. Un champ d'anisotropie de 11,0 T est alors déduit ce qui permet de déterminer un paramètre d'anisotropie $D/k_B = -2,5$ K par unité [Mn^{III}–Ni^{II}–Mn^{III}] et donc $\Delta_A = 23$ K [Coulon, 2004]. Il est intéressant de noter que les propriétés magnétiques de l'unité isolée [Mn^{III}–Ni^{II}–Mn^{III}] ont été également étudiées sur deux composés très proches : [Mn₂(5-Rsaltmen)₂][Ni(pao)₂(phen)](ClO₄)₂ (où R = Cl ou Br et phen = 1,10-phénanthroline) [Miyasaka, 2005a]. Ces complexes de spin 3 montrent un comportement de SMM avec une valeur du paramètre d'anisotropie D ($D/k_B = -2,3$ à $-2,4$ K) très proche de l'évaluation faite pour les unités dans la chaîne.

Le temps de relaxation de l'aimantation a été étudié en utilisant les mesures combinées ac (dépendances en température et en fréquence de la susceptibilité ac) et dc (dépendance de l'aimantation avec le temps) [Clérac, 2002 ; Coulon, 2004]. Deux régimes thermiquement activés observables se rencontrent à 2,7 K (figure 3.4.h). Au-dessus et en dessous de 2,7 K, les énergies sont $\Delta_{\tau_1}/k_B = 74$ K ($\tau_0 = 3,5 \times 10^{-11}$ s) et $\Delta_{\tau_2}/k_B = 55$ K ($\tau_0 = 2,5 \times 10^{-8}$ s) respectivement [Coulon, 2004]. Ce croisement a été attribué aux effets de taille finie comme déjà observé sur les mesures de susceptibilité (figures 3.4.d). Les énergies déterminées expérimentalement déduites des paramètres d'énergie du système ($\Delta_A/k_B = 23$ K et $|\Delta_\zeta/k_B| = 28$ K) et des équations 3.4 et 3.6, sont en très bon accord avec la théorie ($\Delta_{\tau_1}/k_B = 79$ K et $\Delta_{\tau_2}/k_B = 51$ K).

La synthèse de nouvelles SCM et la compréhension détaillée des processus magnétiques qui régissent ce comportement sont des domaines où la recherche est très active. Très récemment des effets quantiques ont été mis en évidence et étudiés dans le composé $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ [Wernsdorfer, 2005b]. Outre, l'obtention de nouveaux composés aux propriétés de SCM, il a également été montré depuis peu que les SCM pouvaient résulter d'un enchaînement de SMM ce qui pouvait paraître évident mais n'avait pas été montré expérimentalement jusqu'alors [Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005a].

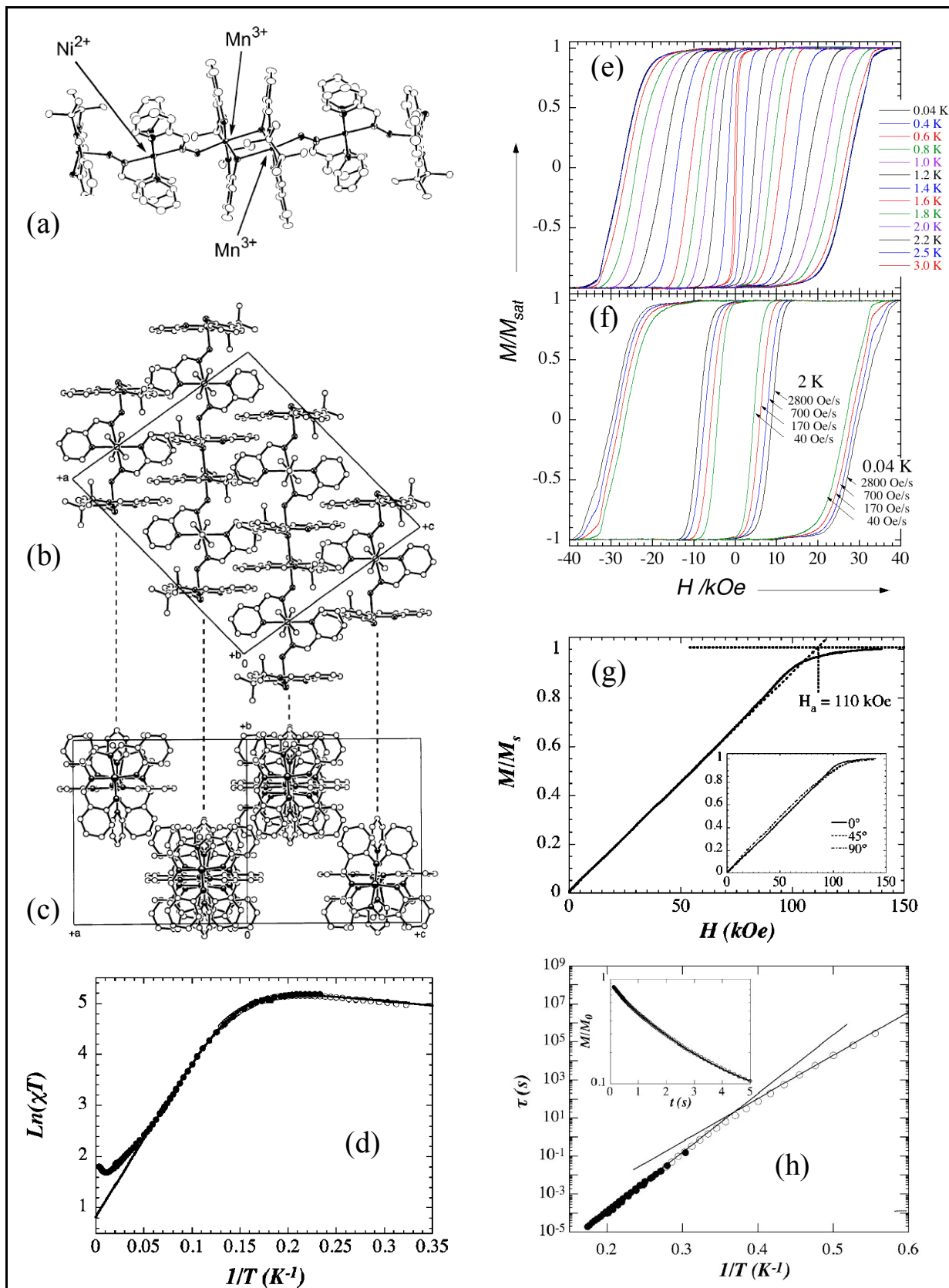


Figure 3.4 : Vues de $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ avec (a) la chaîne hétérométallique, (b) la projection dans le plan (a,c) et (c) la projection le long de l'axe de la chaîne. Les atomes d'hydrogène et les ions perchlorates situés entre les chaînes ont été omis pour plus de clarté. (d) Représentation de χT en fonction de $1/T$. (e) Représentation de M en fonction de H à différentes températures et (f) à 2 K et 0,04 K à différentes vitesses de balayage du champ mesurée sur monocristal dans la direction facile. (g) Représentation de M en fonction de H à 1,5 K quand le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe facile. En encart : même type de mesure que la figure principale à trois angles différents dans le plan perpendiculaire à l'axe facile. La figure principale est pour $\theta = 0^\circ$. (h) Représentation de τ en fonction de $1/T$. Les cercles pleins et vides ont été obtenus à partir des mesures ac et dc, respectivement. En encart : relaxation de l'aimantation à 3 K et représentation schématique des interactions magnétiques. Ces figures proviennent de l'article [Coulon, 2006].

4. Motivations du travail

Dans le contexte actuel, la recherche de nouveaux aimants moléculaires est un enjeu à la fois fondamental et appliqué. Les systèmes SMM ont déjà été bien étudiés et de nombreux complexes ont été découverts. On connaît les processus quantiques, on sait ce qui gère les phénomènes de relaxation de l'aimantation. Les chimistes sont capables à présent de synthétiser des SMM en faisant un choix judicieux d'ions métalliques, de ligands et de contre-ions ou solvants. Pourtant en électronique moléculaire le dispositif ultime, l'élément actif, est constitué d'une molécule unique [Park, 2002]. Il faut être capable d'adresser et mettre en mémoire l'information sur une molécule. Dans cette limite d'une molécule unique, il faut donc réussir à isoler une SMM, la sortir de son environnement cristallin. Pour le physicien, l'étude de cette molécule-aimant isolée permettra d'aller encore plus loin dans la compréhension des phénomènes. Pour le chimiste, c'est certainement un défi de taille, on parle d'isoler des objets très petits mais surtout dont la "solidité" n'est pas évidente, les liaisons de coordination restent des liaisons faibles comparées aux liaisons covalentes. La tâche n'est donc pas facile, mais les enjeux sont importants. Dans cette même optique, si on veut un jour voir des dispositifs à base d'aimants moléculaires, il faudra non seulement savoir isoler les molécules mais aussi les mettre en forme, les rendre accessibles et facilement malléables pour l'application dans un procédé industriel. Même si le succès de tels projets paraît bien lointain voire utopique pour certains, il faut que la recherche trouve en parallèle des solutions aux deux enjeux : isolation et mise en forme. Déjà de nombreux groupes à travers le monde travaillent dans ce but (voir chapitre II, p. II.1). Mais peut-être avons-nous déjà atteint les limites des SMM et de leur possible applicabilité ? En effet, un inconvénient majeur de ces molécules-aimants reste, après quelques années de recherche, qu'obtenir des SMM à des températures facilement exploitables pour l'Homme semble bien difficile. Pour augmenter ces températures, ces complexes doivent posséder un état fondamental de spin le plus grand possible et une grande anisotropie uniaxiale. Pour le chimiste cela signifie, un maximum d'ions métalliques anisotropes liés ferromagnétiquement entre eux, sans oublier toutefois que plus il y a d'ions métalliques plus les états excités sont proches réduisant ainsi le domaine de température où seul l'état fondamental est peuplé. La plus grosse molécule-aimant obtenue à l'heure actuelle en est un bon exemple, il s'agit d'une énorme entité polymétallique formée de 84 atomes de manganèse [Tasiopoulos, 2004]. Malheureusement, les interactions étant antiferromagnétiques, le macrospin serait de l'ordre de $S_T \approx 6$ pour une barrière d'énergie de 18 K. Par ailleurs, le spin fondamental le plus haut atteint par une SMM (constituée de 25 atomes de manganèse) vaut $S_T = 51/2$, mais la barrière reste petite de l'ordre de 12 K [Murugesu, 2004a]. Les chimistes travaillent énormément à augmenter le potentiel des SMM, toutefois l'arrivée des SCM apporte indéniablement un nouveau souffle. La synthèse et l'étude de nouvelles chaînes-aimants sont donc une nouvelle voie à emprunter dans l'obtention d'aimants moléculaires performants.

Dans la situation décrite, les motivations de ce travail de thèse sont simples :

- *Isoler et organiser des molécules-aimants* : nous proposons d'utiliser des matrices inorganiques formées de canaux. Elles permettront de structurer l'organisation unidimensionnelle des molécules-aimants, de plus en jouant sur la concentration des objets il sera alors possible d'isoler une molécule.
- *Explorer la synthèse de nouvelles organisations de SMM au sein de réseaux de coordination et en*

étudier les propriétés. Avec toutes les connaissances acquises cette dernière décennie sur la chimie et les propriétés des SMM, l'approche proposée est de synthétiser de manière contrôlée des organisations 1D, 2D voire 3D de molécules-aimants.

5. Annexes

5.1. Propriétés magnétiques : une approche simple

5.1.1. La susceptibilité magnétique

La grandeur qui résume les propriétés magnétiques d'une substance est la *susceptibilité magnétique* χ définie comme suit. Un échantillon, placé dans un champ magnétique homogène (\vec{H}), acquiert une aimantation \vec{M} qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température. L'aimantation est reliée au champ, tel que :

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \quad \text{Équation 5.1}$$

χ est un tenseur d'ordre deux, mais on peut toujours choisir les axes des coordonnées de manière à ce que χ soit diagonal avec les valeurs principales χ_x , χ_y et χ_z . Si l'échantillon est isotrope du point de vue magnétique, χ se réduit à une grandeur scalaire. Si le champ magnétique est petit, χ devient indépendant du champ et

$$\chi_M = \frac{\vec{M}}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N \quad \text{Équation 5.2}$$

où \bar{m} est le moment magnétique moyen par molécule et N est le nombre d'Avogadro. Suivant les problèmes abordés ou suivant les méthodes de mesure, on peut exprimer la susceptibilité en terme de :

- susceptibilité massique, χ_m ,
- susceptibilité volumique, χ_V telle que $\chi_V = \rho \cdot \chi_m$, (avec ρ : masse volumique),
- susceptibilité molaire, χ_M telle que $\chi_M = M_M \cdot \chi_m$, (avec M_M : masse molaire).

Pour la discussion des propriétés moléculaires, on utilise habituellement χ_M qu'on note χ par abus.

Le système légal d'unités est le système SI, mais dans le domaine du magnétisme on utilise volontiers le système d'unités cgs-emu. L'unité du champ magnétique H est l'oersted (Oe), alors que celle du champ d'induction magnétique B est le tesla (T) ou le gauss (G) avec $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (\text{dans le vide}) \quad \text{Équation 5.3}$$

Cependant, dans le système cgs-emu, la perméabilité μ_0 vaut 1, si bien que l'oersted, le tesla ou le gauss servent aussi d'unité pour H . L'unité cgs-emu de la susceptibilité magnétique molaire χ_M est le $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc celle de l'aimantation $M^{(i)}$ est le $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$. Dans le système SI, M et H sont en $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ et χ est sans unité.

En l'absence de phases magnétiquement ordonnées, la susceptibilité initiale se décompose en deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi_M = \chi_M^{dia} + \chi_M^{para} \quad \text{Équation 5.4}$$

ⁱ De manière générale, on exprime l'aimantation en unité μ_B telle que $M_{\mu_B} = M_{cgs-emu} / (N \mu_B)$ avec $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$. Une mole de spin $\frac{1}{2}$ correspond une aimantation de 1 μ_B .

5.1.2. Diamagnétisme

Pour toutes les substances, il existe une contribution faible et négative χ_M^{dia} liée à la déformation des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique [Annequin, 1974] et indépendante de la température ; c'est le **diamagnétisme**. Sous son effet, la substance est repoussée sous l'application d'un champ magnétique \vec{H} . La susceptibilité diamagnétique est généralement estimée par la systématique de Pascal [Hatfield, 1976 ; Pacault, 1948 ; Pascal, 1910 ; Pascal, 1912 ; Pascal, 1913]. On pourra noter que la susceptibilité diamagnétique a toujours à peu près le même ordre de grandeur : $\chi_M^{dia} = -0,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.1.3. Paramagnétisme

Les substances possédant un moment magnétique permanent μ , présentent un **paramagnétisme**. Lorsque les électrons sont localisés, la susceptibilité associée, χ_M^{para} , varie souvent de manière inversement proportionnelle à la température. Les composés dans lesquels les centres paramagnétiques sont isolés les uns des autres par des molécules diamagnétiques (des ligands par exemple) sont dits magnétiquement dilués. En revanche, si les moments magnétiques voisins sont assez proches, ils peuvent interagir et donner lieu à des phases magnétiquement ordonnées.

a) Paramagnétisme de Curie

Un échantillon, constitué d'un ensemble de molécules identiques portant chacune un moment magnétique μ libre isotrope, est placé dans un champ magnétique. Tous les moments s'alignent dans le sens du champ, toutefois la température a pour effet d'empêcher cet alignement par l'agitation thermique. En conséquence, le moment moyen mesuré par molécule, \bar{m} , est plus petit que μ . En champ faible, Langevin a démontré la relation suivante [Herpin, 1968 ; Kittel, 1998] :

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3k_B T} \quad \text{Équation 5.5}$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette équation combinée avec la relation 5.2 donne l'expression connue sous le nom de loi de Curie :

$$\chi_M = \frac{N}{3k_B T} = \frac{\mu^2 N}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T} \quad \text{Équation 5.6}$$

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température et les systèmes paramagnétiques qui répondent la loi de Curie se reconnaissent car le produit $\chi_M T$ est constant. Ces composés sont constitués de sites paramagnétiques isolés (sans interaction) possédant un spin S avec un facteur de Landé g , tel que :

$$C = \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} \quad \text{Équation 5.7}$$

où C est la constante de Curie intrinsèque au matériau considéré.

b) Paramagnétisme de Curie-Weiss

Une faible interaction entre spins voisins dans le système cristallin peut être considérée comme une

perturbation de l'équation 5.6. La dépendance de cette interaction peut être décrite en remplaçant le paramètre T dans la relation 5.6 par le terme $(T-\theta)$, donnant ainsi la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_M = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Équation 5.8}$$

où θ est la constante de Weiss intrinsèque au composé dont l'unité est le kelvin.

Une représentation graphique de la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité pour un composé qui obéit à la loi de Curie-Weiss doit donner une droite. La pente de cette droite permet d'obtenir la constante de Curie de laquelle on tire le facteur g . L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur et le signe de la constante de Weiss. Si θ positive, les interactions entre spins sont ferromagnétiques, alors que θ négative implique des interactions antiferromagnétiques entre spins.

Quand ces interactions magnétiques deviennent assez fortes devant le domaine de températures exploré, des ordres magnétiques à longues distances apparaissent avec des comportements ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique canté (ce dernier comportement est aussi appelé "ferromagnétique faible").

5.1.4. Quelques comportements magnétiques classiques de systèmes en interaction forte

Pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques, il faut définir l'Hamiltonien de spin H . Dans un système isotrope, cet Hamiltonien H peut être décrit simplement comme la somme de deux composantes :

$$H = H_{Zee} + H_{int} \quad \text{Équation 5.9}$$

où H_{Zee} est le terme Zeeman (magnétique) et H_{int} le terme d'échange. En effet, dans certains cas, la présence d'interactions entre les moments magnétiques implique que ceux-ci ne peuvent plus s'orienter indépendamment de leurs plus proches voisins. L'interaction d'échange, d'origine quantique [Anderson, 1963], a été décrite pour la première fois, par Heisenberg [Heisenberg, 1928 ; Van Vleck, 1932], dans l'Hamiltonien suivant :

$$H_{int} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Équation 5.10}$$

où J_{ij} représente l'interaction d'échange entre un site i et un site j , $\langle i,j \rangle$ signifie que l'on somme par paire.

Comme cette interaction décroît rapidement avec la distance, on s'intéresse généralement uniquement aux interactions entre spins premiers voisins. S'il existe un seul type d'interaction J , le réseau est dit isotrope, et l'équation 5.10 se simplifie :

$$H_{int} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Équation 5.11}$$

Le signe de J va alors donner deux types d'interaction. Avec la convention de signe prise pour l'équation 5.11, si $J < 0$, l'interaction est dite antiferromagnétique, si $J > 0$ l'interaction est dite ferromagnétique. Finalement l'Hamiltonien de spin H s'écrit :

$$H = -g\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i - 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Équation 5.12}$$

5.1.4.1. Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, en dessous d'une certaine température, T_C , appelée température de Curie, les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux. En l'absence de champ et dans le but de minimiser l'énergie libre du système, le matériau est divisé en domaine possédant une aimantation spontanée. Cette aimantation diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre 0 quand $T = T_C$ (figure 5.1). Au-dessus de T_C le composé répond à la loi de Curie-Weiss. Un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques implique que l'interaction J (équation 5.12) est positive.

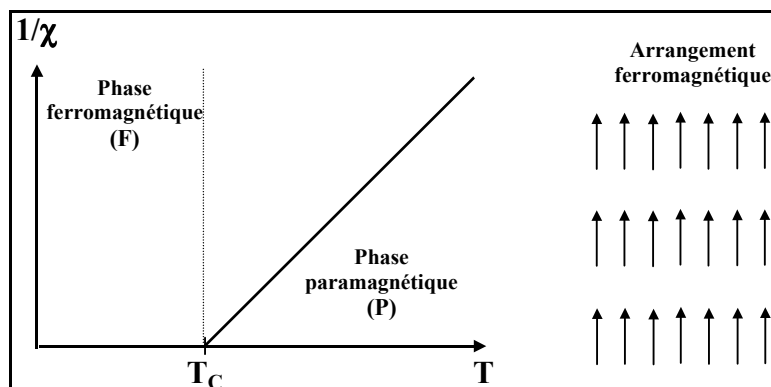


Figure 5.1 : Caractéristiques magnétiques d'un composé ferromagnétique. À droite : évolution de l'inverse la susceptibilité en fonction de la température. À gauche : alignement des moments magnétiques dans un domaine.

5.1.4.2. Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme, comme le ferromagnétisme, est aussi une conséquence d'interactions coopératives au sein du matériau menant à un ordre. Les interactions magnétiques tendent à aligner les moments antiparallèles les uns par rapport aux autres et donc il n'y a pas d'aimantation spontanée. À la température critique, T_N , dite température de Néel, l'agitation magnétique détruit l'ordre à longue distance et le composé suit alors la loi de Curie-Weiss. La figure 5.2 montre le comportement d'un composé antiferromagnétique idéal. Dans ce cas, une valeur négative de l'interaction J (équation 5.12) implique un couplage antiferromagnétique.

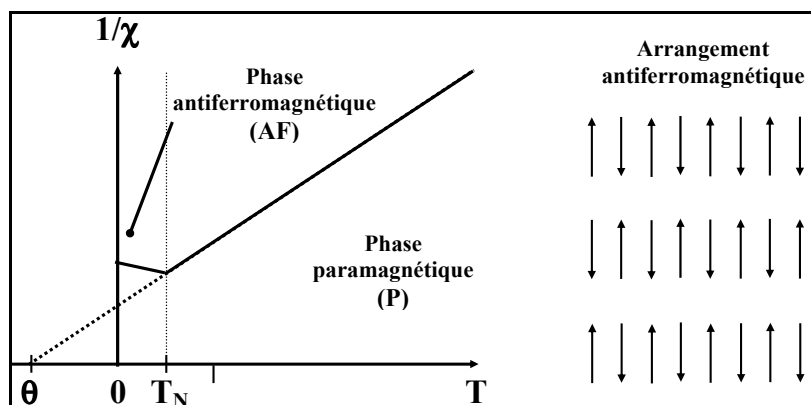


Figure 5.2 : Caractéristiques magnétiques d'un composé antiferromagnétique. À droite : évolution de l'inverse la susceptibilité en fonction de la température. À gauche : alignement des moments magnétiques.

Antiferromagnétisme et métamagnétisme

En présence d'un champ magnétique une nouvelle phase magnétique apparaît. La figure 5.3.a montre le diagramme de phases (champ magnétique en fonction de la température) typique pour un composé antiferromagnétique possédant une faible anisotropie. Le champ est appliqué parallèlement à la direction d'alignement des moments magnétiques. À un certain champ critique, H_{C1} , l'action du champ magnétique provoque un "renversement" des moments magnétiques dans la direction perpendiculaire au champ. Cette nouvelle phase est appelée phase "Spin-Flop" (SF). Le passage des phases (AF) à (SF) est une transition d'un

premier ordre. Une augmentation supplémentaire du champ magnétique jusqu'au deuxième champ critique, H_{C2} , implique que le matériau passe dans la phase paramagnétique. Le passage des phases (SF) à (P) est une transition du second ordre [Chaikin, 1998 ; O'Connor, 1982].

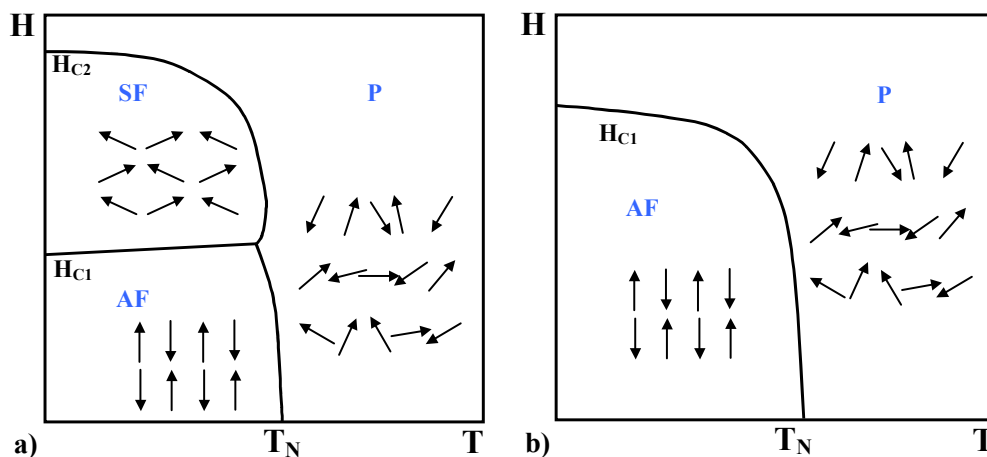


Figure 5.3 : Diagrammes de phase typiques pour des matériaux antiferromagnétiques. a) Pour un composé possédant une faible anisotropie. b) Pour un composé très anisotrope, le comportement est dit métamagnétisme.

Dans un composé antiferromagnétique pour lequel l'anisotropie axiale est forte, il n'existe pas de phase SF. En effet, le retournement des spins qui sont dans le sens opposé au champ se fait brutalement pour un champ élevé. Il existe dans le diagramme de phase de tels composés (figure 5.3.b), un champ critique, H_{C1} , qui détermine généralement ⁽ⁱ⁾ une ligne de transition du premier ordre entre les phases antiferromagnétique et paramagnétique [Chaikin, 1998].

5.1.4.3. Ferrimagnétisme

Le comportement ferrimagnétique ressemble qualitativement à la fois aux composés ferromagnétiques et antiferromagnétiques. En effet, comme les composés ferromagnétiques, ce type de matériaux développent une aimantation spontanée en l'absence de champ (pour un monodomaine). Par ailleurs, comme dans les composés antiferromagnétiques, les interactions magnétiques négatives induisent des arrangements antiparallèles des moments. Cependant, le ferrimagnétisme diffère du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme de par la présence d'au moins deux voire plus d'espèces magnétiques possédant des moments magnétiques différents. Ces espèces peuvent être des ions distincts, des radicaux ou un même type d'ion dans des états de valence différents. Au-dessus de la température T_C , le comportement suit la loi de Curie-Weiss. La figure 5.4 montre comment se comporte un composé ferrimagnétique idéal. Dans le cas le plus simple, le matériau est composé de deux sous-réseaux formés chacun par un type de moment magnétique, M_A et M_B . Ces moments magnétiques sont alignés antiparallèlement, toutefois $M_A \neq M_B$ donc il en résulte une aimantation spontanée. Le comportement d'un composé ferrimagnétique dépend donc de la forme et de l'amplitude des aimantations respectives des deux sous-réseaux en fonction de la température $M_A(T)$ et $M_B(T)$.

^j Il existe certaines topologies du diagramme de phase pour lesquelles la ligne de transition est d'abord du premier ordre puis du second ordre séparés par un point tricritique [Chaikin, 1998].

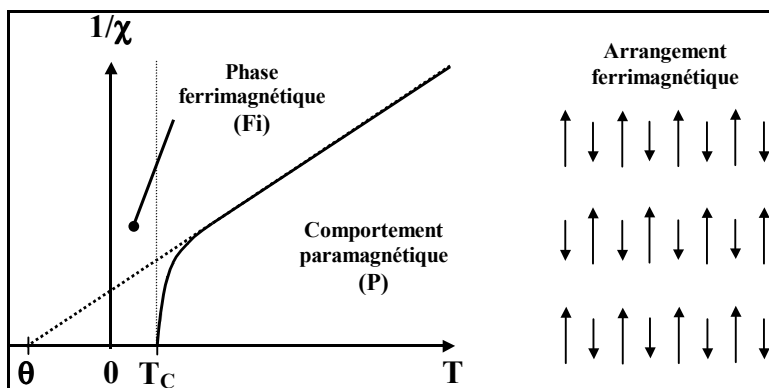


Figure 5.4 : Caractéristiques magnétiques d'un composé ferrimagnétique. À droite : dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité. Ce comportement en température est aussi le même pour les composés antiferromagnétiques cantés. À gauche : alignement des moments magnétiques.

Il faut noter qu'un composé antiferromagnétique canté aurait le même comportement de $1/\chi$ en fonction de la température (figure 5.4) qu'un composé ferrimagnétique.

5.1.5. Les mesures de susceptibilités magnétiques

Avec le matériel à disposition, il existe deux modes de mesures de la susceptibilité magnétique : les mesures dc (direct current) et ac (alternating current). Le moment induit d'un échantillon placé dans un champ alternatif est dépendant du temps ainsi les mesures ac rapportent des informations sur la dynamique de l'aimantation qui n'est pas obtenue en mesures dc, où le moment d'échantillon est constant pendant le temps de mesure.

5.1.5.1. Susceptibilité dc

Les mesures magnétiques dc déterminent la valeur d'équilibre de l'aimantation dans un échantillon. L'échantillon est aimanté par un champ magnétique constant et le moment magnétique de l'échantillon est mesuré, produisant une courbe $M(H)$ d'aimantation dc. Le moment est mesuré par des techniques de force, de couple ou d'induction, le dernier étant le plus commun dans les instruments modernes. Les mesures d'induction sont effectuées en déplaçant l'échantillon dans une bobine. Dans un magnétomètre à induction usuel, on mesure la tension induite par le moment magnétique de l'échantillon mobile au sein de la bobine de cuivre. Une technique beaucoup plus sensible emploie un ensemble de bobines supraconductrices et une détection SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

5.1.5.2. Susceptibilité ac

Dans les mesures magnétiques ac, un champ magnétique alternatif de fréquence ν ($\omega = 2\pi\nu$) et d'amplitude H ($H_{ac}(\omega) = H \exp(i\omega t)$) est superposé au champ dc, causant un moment dépendant du temps dans l'échantillon : $M_{ac}(\omega) = M(\omega) \exp(i(\omega t + \varphi(\omega)))$. La susceptibilité ac est définie par :

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH}$$

et donc $\chi_{ac} = \frac{M}{H} \exp(i\varphi(\omega))$. Ceci permet de définir la composante réelle et imaginaire de la susceptibilité ac :

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad \text{avec} \quad \chi'(\omega) = \chi_0(\omega) \cos(\varphi(\omega)) \quad \text{et} \quad \chi''(\omega) = \chi_0(\omega) \sin(\varphi(\omega))$$

a) *Modèle de Debye*

Un échantillon, pour lequel on aurait seul temps de relaxation, τ , suit le modèle de Debye avec :

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \frac{\chi'_0 - \chi'_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \chi'' = \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

où χ'_0 et χ'_{∞} sont les valeurs de la susceptibilité respectivement à fréquence nulle et fréquence infinie.

b) *Modèle de Debye généralisé*

Quand il y a une distribution de temps de relaxation autour de τ dans la matériau, dans ce cas le composé suit le modèle de Debye généralisé, et l'expression des susceptibilités réelle et imaginaire devient :

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) \left(1 + (\omega \tau)^{-\alpha} \sin \frac{\alpha \pi}{2} \right)}{1 + 2 (\omega \tau)^{-\alpha} \sin \frac{\alpha \pi}{2} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}} \quad \text{et} \quad \chi'' = \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) \left((\omega \tau)^{-\alpha} \cos \frac{\alpha \pi}{2} \right)}{1 + 2 (\omega \tau)^{-\alpha} \sin \frac{\alpha \pi}{2} + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}}$$

α est un paramètre représentatif de cette distribution en temps, si $\alpha = 0$ on retrouve le modèle de Debye et plus α est proche de 1 plus la distribution est grande.

6. Bibliographie

- [Anderson, 1963] P.W. Anderson, "*Magnetism I*", *Academic Press, New York and London*, **1963**, 25.
- [Andres, 2002] H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C. M. Grant, H.-U. Güdel, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4867.
- [Annequin, 1974] R. Annequin, J. Boutigny, *Electricité 2, 2^{ième} Ed.*, *Eds Vuibert, Paris*, **1974**.
- [Anonymous, 1710] Anonymous, *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum*, *Berlin*, **1710**, 1, 377.
- [Atkins, 2001] P. W. Atkins, D. F. Shriver, "*Chimie Inorganique*", *De Boeck Université*, **2001**.
- [Aubin, 1996] 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.
- [Balzani, 2000] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3348.
- [Banerjee, 2005] S. R. Banerjee, K. P. Maresca, L. Francesconi, J. Valliant, J. W. Babich, J. Zubieta, *Nuclear Medicine and Biology*, **2005**, 32, 1.
- [Barra, 1999] 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.
- [Benelli, 2001] C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 188.
- [Bogani, 2005] L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 117, 5967.
- [Boskovic, 2002] C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3725.
- [Boskovic, 2003] C. Boskovic, R. Bircher, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. U. Güdel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra, E. Khatsko, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14046.
- [Bourrelly, 2005] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13519.
- [Boyd, 1988] 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.
- [Bozorth, 1956] R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh, *Phys. Rev.*, **1956**, 103, 572.
- [Brechin, 1999] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1999**, 783.
- [Brechin, 2002a] E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9710.
- [Brechin, 2002b] E. K. Brechin, M. Soler, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons, G. Christou, *Chem. Commun.*, **2002**, 2252.
- [Brill, 1980] T. B. Brill, "*Light: its interaction with Art and Antiquities*", *Plenum Press, New-York*, **1980**.
- [Cadiou, 2001] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, **2001**, 2666.

- [Caneschi, 1991] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873.
- [Caneschi, 2001] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vidigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
- [Castro, 1998] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2365.
- [Chaikin, 1998] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, "*Principles of condensed matter physics*", Cambridge University Press, London, **1998**, 172.
- [Chakov, 2004] N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5919.
- [Clérac, 2002] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837.
- [Cole, 1941] K. S. Cole, *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 341.
- [Costes, 2004] J. P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8200.
- [Cotton, 1975] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **1975**, 4, 27.
- [Coulon, 2004] C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 132408.
- [Coulon, 2006] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, *sous presse*.
- [Delfs, 1993] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3099.
- [Entley, 1995] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397.
- [Ferbinteanu, 2005] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [Férey, 2005a] G. Férey, *Nature*, 2005, 436, 187.
- [Férey, 2005b] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040.
- [Flood, 2004] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steurman, J. R. Heath, *Science*, **2004**, 306, 2055.
- [Friedman, 1996] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830.
- [Gatteschi, 2000] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.*, **2000**, 725.
- [Gatteschi, 2003] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.
- [Goodwin, 2000] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. J. Heath, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1835.
- [Hatfield, 1976] W. E. Hatfield, "*Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*", Eds. E.A. Boudreaux, L. N. Mulay, Wiley New York, **1976**, 491.
- [Hatlevik, 1999] O. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 914.
- [Heisenberg, 1928] W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1928**, 49, 619.
- [Hendrickson, 2001] D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, Z. Sun, G. Aromi, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1479.
- [Hernandez, 1996] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, R. Ziolo, *Europhys. Lett.*, **1996**, 35, 301.
- [Hernandez, 1997] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 5858.

- [Herpin, 1968] A. Herpin, "*Théorie du magnétisme*", Eds CEA, **1968**, 34.
- [Jahn, 1937] H. A. Jahn, E. Teller, "*Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, I orbital degeneracy.*", *Proc. R. Soc. Lond.*, **1937**, A161, 220.
- [Jahn, 1938] H. A. Jahn, "*Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, II orbital degeneracy.*", *Proc. R. Soc. Lond.*, **1938**, A164, 117.
- [Kajiwara, 2005] T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10150.
- [Kittel, 1998] C. Kittel, "*Physique de l'état solide*", 7^{ème} Ed., Eds Dunod, Paris, **1998**, 379.
- [Lecren, 2005a] L. Lecren, Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 626.
- [Lecren, 2005b] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11311.
- [Lecren, 2005c] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353.
- [Leuenberger, 2001] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789.
- [Linzen, 1985] B. Linzen, N. M. Soeter, A. F. Riggs, H.-J. Schneider, W. Schartau, M. D. Moore, E. Yokota, P. Q. Behrens, H. Nakashima, T. Takagi, T. Nemoto, J. M. Vereijken, H. J. Bak, J. J. Beintema, A. Volbeda, W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol, *Science*, **1985**, 229, 519.
- [Lis, 1980] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1980**, 36, 2042.
- [Lippard, 1997] S. Lippard, K. Berg, "*Principe de Biochimie Minérale*", De Boeck Université, **1997**.
- [Liu, 2003] T. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13976.
- [Luis, 1998] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernandez, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 505.
- [Lu, 2006] W.-G. Lu, C.-Y. Su, T.-B. Lu, L. Jiang, J.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 34.
- [Mallah, 1993] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554.
- [Marvaud, 2003] V. Marvaud, J. M. Herrera, T. Barilero, F. Tuyeras, R. Garde, A. Sculler, C. Decroix, M. Cantuel, C. Desplanches, *Mon. Chem.*, **2003**, 134, 149.
- [McQuarrie, 2003] D. A. McQuarrie, P. A. Rock, C. McQuarrie, "*Chimie Générale*", De Boeck Université, **2003**.
- [Mishra, 2004] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15648.
- [Miyasaka, 2003] H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203.
- [Miyasaka, 2004] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [Miyasaka, 2005a] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Euro. J.*, **2005**, 11, 1592.
- [Miyasaka, 2005b] H. Miyasaka, R. Clérac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1725.
- [Moragues-Cánovas, 2004] M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2219.
- [Murugesu, 2004a] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4766.

- [Murugesu, 2004b] M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4203.
- [Novak, 1995] M. A. Novak, R. Sessoli, "Ac susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound: Mn₁₂ac." In L. Gunther and B. Barbara, editors, "Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94", volume 301 of NATO ASI Series E : Applied Sciences, Kluwer Academic Publisher, **1995**, 171.
- [O'Connor, 1982] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.
- [Ohmori, 2004] O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16292.
- [Osa, 2004] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 420.
- [Oshio, 2000] H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12602.
- [Oshio, 2004] H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8805.
- [Oshio, 2005a] H. Oshio, M. Nihei, A. Yoshida, H. Nojiri, M. Nakano, A. Yamaguchi, Y. Karaki, H. Ishimoto, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 843.
- [Oshio, 2005b] H. Oshio, M. Nihei, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nojiri, M. Nakano, N. Shirakawa, M. Akatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4568.
- [Pacault, 1948] A. Pacault, *Rev. Sci.*, **1948**, 86, 38.
- [Pan, 2004] L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1308.
- [Pardo, 2004] E. Chang, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1597.
- [Park, 2002] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruja, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature*, **2002**, 417, 722.
- [Pascal, 1910] P. Pascal, *Ann. Chim. et Phys.*, **1910**, 19, 5.
- [Pascal, 1912] P. Pascal, *Ann. Chim. et Phys.*, **1912**, 25, 289.
- [Pascal, 1913] P. Pascal, *Ann. Chim. et Phys.*, **1913**, 29, 218.
- [Rowell, 2005] J. L. C. Rowell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, 309, 1350.
- [Rowell, 2006] J. L. C. Rowell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1304.
- [Sañudo, 2004] E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4137.
- [Schelter, 2004] E. J. Schelter, A.V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15004.
- [Sessoli, 1993a] 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.
- [Sessoli, 1993b] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141.
- [Shaikh, 2004] N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, P. Vojtisek, Y.-Z. Zhang, G. Su, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 849.
- [Sokol, 2002] J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7656.
- [Soler, 2004] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2156.
- [Song, 2005] Y. Song, P. Zhang, X.-M. Ren, X.-F. Shen, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3708.

- [Sugimoto, 1985] H. Sugimoto, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5712.
- [Tasiopoulos, 2004] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117.
- [Thomas, 1996] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145.
- [Van Vleck, 1932] J. H. Van Vleck, "*The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*", Chapitre XII, *Oxford Univ. Press, London and New York*, **1932**.
- [Villain, 1994] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, A. Rettori, *Europhys. Lett.*, **1994**, 27, 159.
- [Volbeda, 1988] A. Volbeda, W. G. J. Hol, *Oxidases and related redox systems*, T. E. King, H. S. Mason, M. Morrisson, Eds., *Alan R. Liss. Inc., New York*, **1988**.
- [Wang, 2004] S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, H. J. Choi, Y. X. Ke, J. R. Long, X. Z. You, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 5940.
- [Weiser, 1956] H. B. Weiser, W. O. Milligan, J. B. Bates, *J. Phys. Chem.*, **1956**, 46, 99, 1463.
- [Werner, 1893] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267.
- [Wernsdorfer, 2001] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, **2001**, 118, 99.
- [Wernsdorfer, 2002] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, 416, 406.
- [Wernsdorfer, 2005a] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 037203.
- [Wernsdorfer, 2005b] W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. Coulon, L. Lecren, H. Miyasaka, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 237203.
- [Wittick, 2004] L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, L. Spiccia, K. J. Berry, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 1003.
- [Yang, 2002] E. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7382.
- [Yang, 2003] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1727.
- [Yang, 2005] C.-I. Yang, H.-L. Hui-Lien Tsai, G.-H. Lee, C.-S. Wur, S.-F. Yang, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 288.
- [Yoo, 2000] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3615.
- [Yoo, 2001] 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.
- [Zaleski, 2004] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 3912.

CHAPITRE II

STRUCTURATION

DE MOLÉCULES-AIMANTS

AU SEIN DE SILICES MÉSOPOREUSES

Les contraintes de stockage d'une information toujours plus volumineuse avec le souci permanent du gain de place sont des enjeux économiques motivant la miniaturisation des dispositifs microélectroniques. D'autre part, l'innovation dans les techniques de manipulation de la matière aux échelles nanométriques est importante pour la réalisation de procédés basés sur des molécules avec de nouvelles fonctions évoluées. D'ores et déjà, commutateurs, fils et autres éléments moléculaires de stockage existent et constituent les bases de la future électronique moléculaire [Lopinsky, 2000]. Toutefois une telle stratégie de synthèse de dispositifs moléculaires reste inutile à moins qu'ils ne soient facilement activables et accessibles. Dans ces conditions, l'approche la plus prometteuse est la constitution de systèmes hybrides où se trouve une grande densité de molécules bien organisées. Dans la dernière décennie, la découverte des SMM a montré que de simples molécules pouvaient être employées pour stocker de l'information en utilisant leurs propriétés magnétiques [Leuenerger, 2001]. En vue d'utilisations futures dans l'adressage de données, plusieurs stratégies d'organisation de ce type de matériaux ont été envisagées. Certains groupes de recherche ont travaillé sur la dispersion de $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (SMM) dans des matrices polymères, pour ensuite tenter d'utiliser directement ce complexe légèrement modifié, comme unité monomère [Palacio, 2004 ; Willemin, 2004]. Dans la même optique, des cristaux liquides ont été synthétisés avec des SMM dont les ligands périphériques portaient de très longues chaînes carbonées de sorte à induire des phases cristal liquide [Forment-Aliaga, 2003]. De nombreux travaux ont porté sur la structuration bidimensionnelle de SMM sur des supports en silice [Cavallini, 2003 ; Condorelli, 2004 ; Fleury, 2005] ou en or [Cornia, 2003 ; Cornia, 2004 ; Coronado, 2005 ; Mannini, 2005 ; Zobbi, 2005]. Les techniques de synthèses sont diverses, de la fonctionnalisation des complexes à celle des supports pour augmenter l'affinité de l'un avec l'autre. Des films Langmuir-Blodgett à base de SMM ont également été synthétisés [Clemente-León, 1998 ; Clemente-León, 1999]. Finalement après les organisations 3D puis 2D, quelques tentatives de structuration de SMM au sein de matrices unidimensionnelles ont été publiées. Pour cela, les chercheurs se sont aidés de phases structurantes comme les nanotubes de carbone [North, 2004] ou des silices mésoporeuses [Coradin, 2002 ; Clemente-León, 2003a ; Clemente-León, 2003b ; Willemin, 2003]. Jusqu'à présent tous ces travaux ont montré que les complexes dans ces nouvelles phases hybrides préservaient leurs propriétés de SMM. Toutefois avec la découverte récente des SCM [Caneschi, 2001 ; Clérac, 2002], il est envisageable de lier de manière unidimensionnelle des SMM pour obtenir des chaînes-aimants à plus haute température (figure 1).

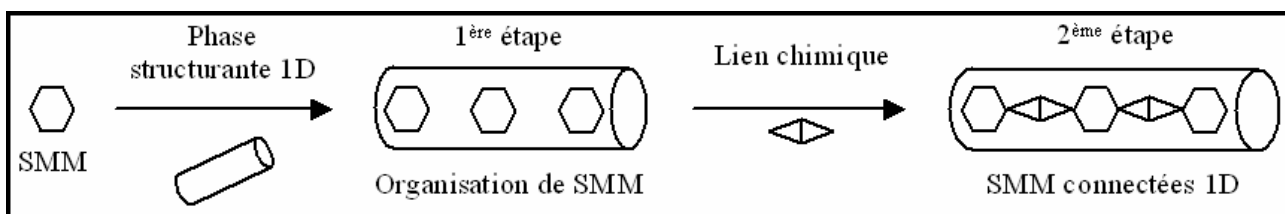


Figure 1: Organisation unidimensionnelle de SMM.

On notera aussi que toutes les recherches menées ces dernières années sur les SMM ont permis d'acquérir une grande connaissance sur leur comportement physique au sein de leur structure cristalline, sans jamais avoir pu les étudier réellement isolées. Ainsi en organisant les SMM au sein de matrices poreuses, il est envisageable de les éloigner suffisamment les uns des autres dans les mésopores (en jouant par exemple sur la stœchiométrie) pour les isoler magnétiquement et en étudier les propriétés. Outre l'aspect mise en forme de SMM en vue d'applications futures, ce travail conserve donc aussi une dimension purement fondamentale avec la synthèse et l'étude de "SCM hybrides" et de SMM isolées.

1. Introduction

1.1. Généralités

Selon les conventions IUPAC, les solides poreux sont classés en trois catégories selon le diamètre des pores : microporeux (< 2 nm), mésoporeux (2 – 50 nm) et macroporeux (> 50 nm) [Sing, 1985]. En 1992 la découverte par Beck *et al.* [Beck, 1992 ; Kresge, 1992] des matériaux mésoporeux à organisation contrôlée des pores, hexagonale (MCM-41) et cubique (MCM-48) (figure 1.1), a apporté une nouvelle dimension à la chimie d'insertion préalablement focalisée sur les matériaux microporeux zéolitiques. Cette découverte a stimulé bien des recherches dans divers domaines tels la catalyse, les processus de séparation et d'adsorption (chromatographie, échanges ioniques, ...) ou dans l'encapsulation de divers métaux, oxydes métalliques, ou complexes semi-conducteurs. En outre, de nombreux objets ont été insérés dans ces matériaux type MCM-41 tels des polymères organiques ou inorganiques, des photocatalyseurs, des colloïdes chimiquement actifs, des nanoparticules supraconductrices, des fullerènes, des enzymes, et encore une grande variété de composés organiques, inorganiques ou organométalliques. Le lecteur intéressé pourra retrouver l'ensemble de ces travaux résumé dans diverses revues [Moller, 1998 ; Ozin, 1998 ; Anwander, 2001 ; Taguchi, 2005].

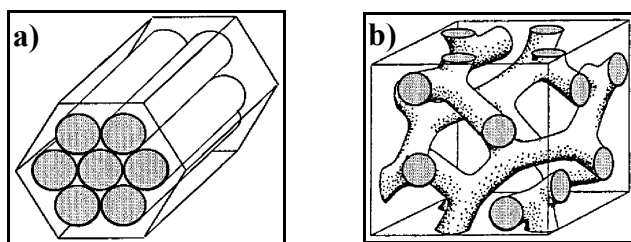


Figure 1.1 :
Représentation schématique
des phases MCM-41 (a) et
MCM-48 (b).

La mise en forme, l'organisation ou l'isolation d'objets à l'échelle mésoscopique sont d'un grand intérêt pour la communauté scientifique du domaine. Les motivations sont multiples compte tenu des applications potentielles de tels matériaux composites. En catalyse, les nombreux travaux réalisés visent à améliorer les propriétés catalytiques des composés en les greffant ou en les dispersant dans les matériaux type MCM-41 [Frunza, 1997 ; Kim, 1997]. De plus, ces catalyseurs supportés pourront être facilement récupérés voire recyclés après utilisation, évitant ainsi la pollution de l'environnement. En effet, l'aspect écologique est devenu très important au cours des dernières décennies. Cette silice mésoporeuse greffée de ligands ayant une très grande affinité pour le plomb ou le mercure par exemple, pourrait servir à décontaminer les milieux pollués par ces métaux [Ozin, 1998]. En biologie les recherches sont motivées par l'amélioration des propriétés biocatalytiques de certaines enzymes en les organisant au sein de tubes de silices mésostructurées [Diaz, 1996]. Outre ces éventuelles applications il convient de citer quelques exemples dont l'aspect fondamental revêt aussi une dimension toute particulière aux échelles explorées. En effet, alors que la physique et la chimie des systèmes microscopiques et macroscopiques sont raisonnablement bien connues, cela n'est pas le cas pour les matériaux mésoscopiques. C'est un domaine où les effets de taille sont très importants et demandent à être pris en considération lors de la conception de nouveaux matériaux. Ainsi des fibres de polymères organiques obtenues à partir de moules type MCM-41 ont des températures de transition vitreuse différentes suivant le diamètre des pores de la silice utilisée [Llewellyn, 1994]. En incorporant du fullerène au sein de structures mésoporeuses

hôtes, certaines équipes ont tenté d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques du complexe isolé [Rachdi, 1996]. Cette approche intéressante est donc à explorer pour étudier des objets isolés.

Les méthodes d'insertion employées sont variées et parfaitement décrites dans de nombreux articles de revues [Kickelbick, 2004 ; Shi, 2004]. Une technique très utilisée consiste à greffer des groupes fonctionnels directement en surface des matériaux poreux, permettant ainsi par réaction chimique un ancrage spécifique des objets invités. Dans le cas des composés de coordination dont les ligands constitutifs ont été préalablement greffés sur les parois de la silice, leur synthèse peut être réalisée directement dans le matériau poreux [De Vos, 2002 ; Linssen, 2003 ; Thomas, 2004 ; Taguchi, 2005]. Dans ce cas la structure hôte sert de microréacteur à la formation des complexes qui sont alors encapsulés dans les pores. L'insertion en phase vapeur notamment d'oxydes métalliques est une technique prometteuse de plus en plus utilisée [Agger, 1998 ; Srdanov, 1998]. Bien d'autres méthodes existent encore et l'innovation dans le domaine est permanente. Cependant l'insertion de molécules plutôt fragiles ou délicates à synthétiser limite les possibilités. Dans ce cas l'alternative consiste à dissoudre les molécules à insérer directement dans le solvant adéquat contenant le matériau poreux. L'insertion est alors plus douce par contact direct entre les objets et la matrice hôte. Cette méthode a permis l'insertion avec succès dans des matrices poreuses de monomères (Mn^{III} / base de Schiff) dissous dans du dichlorométhane [Frunza, 1997]. L'insertion de plus gros complexes tels que $[Ru_6C(CO)_{16}][PPN]_2$ et $[H_2Ru_{10}(CO)_{25}][PPN]_2$ (PPN : bis(triphénylphosphino)iminium), s'effectue de la même manière en dissolvant les complexes dans un mélange diéthyléther / dichlorométhane contenant la silice mésoporeuse [Zhou, 1998].

Ainsi de nombreuses approches sont envisageables en chimie d'insertion. Concernant l'insertion de SMM au sein de silice mésoporeuse, la dernière option proposée semble la plus adaptée, c'est d'ailleurs celle qui a été utilisée lors des travaux préliminaires menés sur ce sujet.

1.2. Insertion de SMM dans les silices mésoporeuses : travaux préliminaires

De par la pluridisciplinarité de ce sujet, les premiers travaux sur l'insertion de SMM dans des matériaux poreux type MCM-41 ont été menés en collaboration entre plusieurs laboratoires français à Bordeaux, Montpellier et Paris, et ont abouti à deux publications [Coradin, 2002 ; Willemin, 2003]. Les SMM choisies dans ces travaux étaient les complexes $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3CO_2 \cdot 4H_2O$ [Lis, 1980] (figure 1.2.a) et $[Mn_4(CH_3CO_2)_2(pdmH)_6](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN \cdot (C_2H_5)_2O$ (figure 1.2.b) (ou pdmH₂ : 2,5-dihydroxyméthylpyridine) [Brechtin, 1999 ; Yoo, 2000]. Le protocole proposé reposait alors sur la dissolution des objets magnétiques dans un solvant adapté contenant la silice mésoporeuse. L'insertion s'effectuait à température et pression ambiantes avec une durée d'agitation contrôlée, après quoi la silice imprégnée était récupérée par filtration, puis lavée plusieurs fois pour éliminer toute trace de complexe accroché en surface. Ces différentes études ont montré que le taux d'insertion maximal en complexe s'observait pour une silice de porosité de 60 Å, pour 24 h d'agitation, une concentration à 15 g.L⁻¹ en complexe de la solution d'insertion avec un taux molaire SiO₂ / complexe : 10 / 1. Les nombreuses caractérisations réalisées se sont avérées très utiles dans ce type d'études de matériaux hybrides : analyses élémentaires, analyse de sorption d'azote (adsorption et

désorption), spectroscopie infra-rouge, diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse, microscopies électroniques à balayage et en transmission et finalement des mesures de susceptibilité magnétique. Sans en apporter de preuves directes, la combinaison de toutes ces analyses a permis de conclure à l'insertion des objets magnétiques dans la silice tout en conservant leurs propriétés magnétiques.

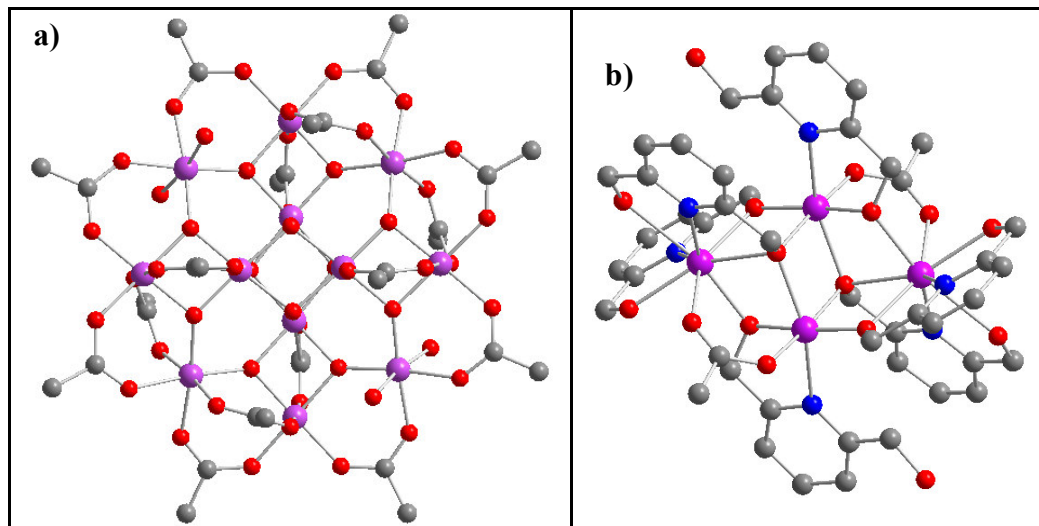


Figure 1.2 : Représentation des complexes $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) et $[\text{Mn}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (b) [Yoo, 2000]. Les atomes de carbone sont en gris, en rouge les oxygènes, en bleu les azotes et en violet les manganèses. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvants et les contre-anions sont omis pour plus de clarté.

Dans le groupe du Prof. E. Coronado, des travaux similaires ont été menés parallèlement sur l'insertion d'autres dérivés SMM du complexe $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans des silices mésoporeuses type MCM-41 [Clemente-León, 2003a ; Clemente-León, 2003b]. L'approche adoptée pour l'insertion consistait à dissoudre les SMM dans un solvant contenant la silice et porter à reflux le temps de la réaction. L'insertion des SMM dans la silice et la conservation de leurs propriétés magnétiques ont été confirmées par les différentes mesures déjà employées dans les travaux précédents.

Des résultats encourageants ont été obtenus dans différents laboratoires et groupes de recherche sur l'organisation de SMM au sein de matrices structurantes unidimensionnelles, permettant ainsi d'envisager une isolation propre des SMM et une nouvelle voie pour l'obtention de chaînes-aimants.

1.3. Organisation du travail

Les objectifs de ce travail sont d'une part d'isoler une SMM, et d'autre part de les organiser de manière unidimensionnelle pour *in fine* réussir à les connecter et peut-être obtenir des propriétés de chaîne-aimant. Pour présenter ce travail, nous procéderons par étapes. Dans un premier temps, le choix, la synthèse et la caractérisation de toute une gamme de matériaux avec différents diamètres de pores seront présentés. Ensuite, nous exposerons comment a été fait le choix de la molécule-aimant à insérer, sa synthèse et sa caractérisation pour finalement aboutir à la conception et l'étude des matériaux hybrides. Nous verrons alors comment les conclusions de cette première partie du travail nous conduiront à reconsidérer tous les composés hybrides déjà

publiés. La solution qui s'imposera alors nous mènera à reconsidérer tout le système d'imprégnation et surtout à faire le choix d'une nouvelle SMM. Finalement dans une dernière étape, les nouveaux matériaux hybrides obtenus seront présentés avec leur étude et les conclusions qui en découleront.

2. Les silices mésoporeuses

En 1992, les scientifiques de la Mobil Oil Corporation annonçaient la synthèse directe de la première grande famille de matériaux en silice de mésoporosité contrôlée et organisée, nommée Mobil Composite of Matter (MCM) [Beck, 1992 ; Kresge, 1992]. Dès lors la recherche dans le domaine des mésoporeux a connu un essor considérable, et une multitude de nouveaux solides mésoporeux a vu le jour. De simples modifications des conditions de synthèse (pH, température, pression) de ce type de composés, changements du précurseur de la silice ou du type de tensioactif utilisé aboutissent à des matériaux aux caractéristiques très différentes :

- Organisation hexagonale, cubique ou lamellaire,
- Surface spécifique de 200 à 1000 m².g⁻¹,
- Diamètre des pores de 2 à 30 nm,
- Épaisseur des parois en silice variable de 1 à 3 nm,
- Microporosité des parois en silice,
- Résistances thermique, hydrothermique et mécanique.

Le tableau 2.1 rapporte les points importants de la synthèse et les porosités atteintes pour quelques matériaux à organisation hexagonale des pores. Toutes les données ont été reprises telles qu'elles sont présentées dans les différents articles sans se soucier des méthodes de détermination des paramètres : \varnothing étant le diamètre moyen des pores et e l'épaisseur du mur en silice.

2.1. Silices, mécanismes et synthèses abordées

Étant donnée la diversité des silices mésoporeuses, la sélection du composé à utiliser pour l'insertion s'est faite d'abord suivant des critères de chimie pour satisfaire aux besoins de l'insertion. Ensuite, ne disposant pas d'autoclave, tous les matériaux issus de synthèses hydrothermales ont été écartés et nous nous sommes concentrés sur les silices obtenues par chimie en solution.

2.1.1. Choix de la phase structurante

Le choix s'est porté sur les silices type SBA-15, tout d'abord pour des facilités de synthèse puisque leur préparation est relativement simple et rapide. De plus, du fait de l'empilement hexagonal, les pores sont bien linéaires ce qui pourrait faciliter l'insertion. Ensuite, de par l'importance de l'épaisseur des parois en silice, ces matériaux offrent une plus grande résistance mécanique leur permettant de mieux supporter l'agitation lors de l'insertion. La présence de microporosité dans ces matériaux est aussi un critère qui peut jouer son rôle dans le sens où, la diffusion des liquides dans la silice lors de l'insertion peut en être favorisée. Enfin la gamme de diamètre de pore accessible est très large, d'environ 2 à 30 nm. Toutefois, faute d'avoir pu reproduire les synthèses des matériaux type SBA-15 avec des tailles de pores de l'ordre de 3 nm, des synthèses de silices mésoporeuses type MCM-41 ont été préparées. Normalement ces matériaux MCM-41 sont obtenus au cours

d'un processus hydrothermal (tableau 2.1) que nous avons adapté en chimie en solution.

2.1.2. Mécanisme de synthèse

Le schéma réactionnel diffère suivant la nature du tensioactif, le type de précurseur minéral, les conditions du milieu, cependant on peut illustrer ce type de synthèse par un mécanisme général (schématisé figure 2.1). Celui-ci est basé sur l'effet "template" ou "de gabarit" des cristaux liquides lyotropes (TCL) [Zhao, 1996 ; Ciesla, 1999 ; Ying, 1999 ; Selvam, 2001 ; He, 2002 ; Soler-Illia, 2003].

En effet, dans un système binaire solvant / tensioactif, les molécules de tensioactifs s'organisent de sorte à minimiser l'énergie, les structures rencontrées étant variables en fonction de la concentration en tensioactif. De manière générale, aux faibles concentrations les molécules sont tout d'abord isolées. Avec l'augmentation de la concentration, les molécules s'agrègent sous forme de micelles, puis de micelles cylindriques isolées, puis agrégées donnant les phases hexagonales. L'étape suivante dans le processus est la coalescence des cylindres adjacents et mutuellement parallèles pour donner les phases lamellaires. Dans certains cas, une phase cubique apparaît avant la phase lamellaire. La phase cubique est composée de réseaux complexes et entrelacés de canaux (figure 1.1.b).

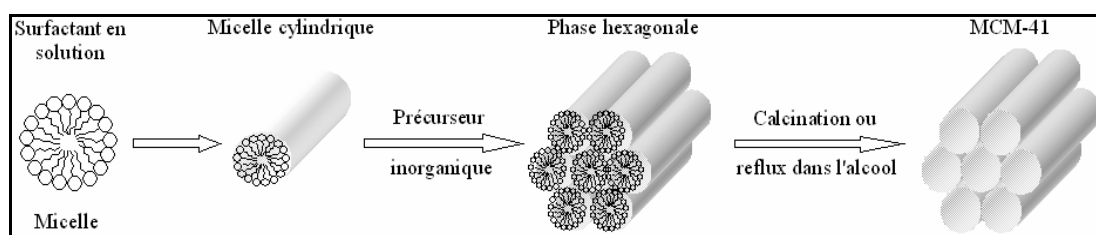


Figure 2.1 : Représentation schématique de la synthèse des matériaux mésoporeux à organisation hexagonale des tubules.

Selon les conditions expérimentales, l'ajout de silicates à un tel système eau / tensioactif provoque un processus d'hydrolyse – condensation. Suivant le mécanisme TCL, les micelles et phases cristal liquides agissent comme moule structurant des espèces minérales en croissance. En conséquence, le produit final est un squelette en silice qui contient des cavités correspondant à la structure de ces mésophases (figure 1.1.a).

Dans le mécanisme TCL, la nature de la molécule de tensioactif permet le contrôle direct du diamètre des pores. En effet, le diamètre des micelles est directement lié à la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif, et l'ajout d'auxiliaires organiques se plaçant au centre des micelles permet également d'augmenter la taille des pores. Par ailleurs la conformation des chaînes carbonées du tensioactif dépendant de la température, la taille des micelles peut être modulée en fonction de la température du milieu réactionnel. Une fois la condensation réalisée le traitement utilisé pour se débarrasser de la phase organique consiste en des lavages à l'eau ou à l'éthanol légèrement acides (valable seulement pour les tensioactifs non ioniques), suivis ou non d'une calcination à haute température (> 500°C). Dans le premier cas la taille des pores est un peu plus importante que dans le deuxième, en effet la calcination entraîne une contraction de la silice par diminution de la microporosité [Kruk, 2000]. D'autre part, la température de la réaction permet également le contrôle de la densité des parois en silice et indirectement de la microporosité des parois, plus le milieu est chauffé plus la silice est dense et moins il n'y a de micropores [Kruk, 2000 ; Soler-Illia, 2003]. Ainsi avec un même tensioactif, il est envisageable d'obtenir toute une gamme de matériaux de porosité variable contrôlable.

Tableau 2.1 : Quelques composés mésoporeux à organisation hexagonale type MCM-41.

Références	Noms	Source de silice	Tensioactifs	Réactions	\varnothing (nm)	e (nm)
[Beck, 1992 ; Kresge, 1992]	MCM-41	Silicate de sodium	Halogénures d'alkyltriméthylammonium	Synthèse hydrothermale / 100°C / 144 h	2 – 10*	~0,35
[Inagaki, 1993 ; Inagaki, 1996 ; Chen, 1995]	FSM-16	Kanemite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Halogénures de cétyltriméthylammonium	Synthèse en température / 3 h	2,80	1,58
[Huo, 1994b]	SBA-3	Tétralcoxysilane	Chlorure de cétyltriméthylammonium	Température ambiante / 30 min	#	
[Huo, 1994a]			Ethers de poly(oxyde d'éthylène) C_nEO_z			
[Zhao, 1998 ; Lukens, 1999]	SBA-15	Tétralcoxysilane	Copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène) - poly(oxyde de propylène) $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$	Synthèse en température / vieillessement en température x jours	2 – 30*	2 – 4
[Feng, 2000]	MMS	Tétralcoxysilane	Copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène) - poly(oxyde de propylène) $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$	Synthèse hydrothermale / 100°C / 24 h	7,70	5,35
[Attard, 1995]	HMP	Tétraméthoxysilane	Ethers de poly(oxyde d'éthylène) C_{12}EO_8	Température ambiante / 18 h	2,80	1,50
[Voegelin, 1997]	MSM	(NH_4) ₂ SiF ₆	Bromure de cétyltriméthylammonium	Température ambiante / 1 h	2,60	1,95
[Jeong, 1997]	MMS	H ₂ SiF ₆	Bromure de cétyltriméthylammonium	70°C / 5 h	3,00	1,60
[Khushalani, 1999]	HMP	Cab-O-Sil	Glycosilicate	80°C / 3 jours	#	#

EO = poly(oxyde d'éthylène) ; PO = poly(oxyde de propylène) ; x, z = nombre de groupement EO ; y = nombre de groupement PO ; n = nombre de carbone dans la chaîne alkyle. # Porosité non reportée dans la littérature. * Pour certains composés tels que les SBA-15 ou MCM-41, il existe toute une gamme de porosité.

2.1.3. Synthèses

La taille des pores visée pour cette étude est comprise entre 25 et 80 Å, de sorte que les complexes magnétiques choisis puissent être intégrés dans les canaux sans toutefois en sortir aisément.

Pour obtenir cette gamme de matériaux mésoporeux, deux types de synthèses décrites dans la bibliographie ont mises en oeuvre :

- Les synthèses de type SBA-15 [Zhao, 1998] à base de tensioactifs non ioniques tels que des copolymères à blocs $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ ou Pluronic (figure 2.2.a) ou des molécules de formule générale C_nEO_z ou Brij (figures 2.2.b et 2.2.c),

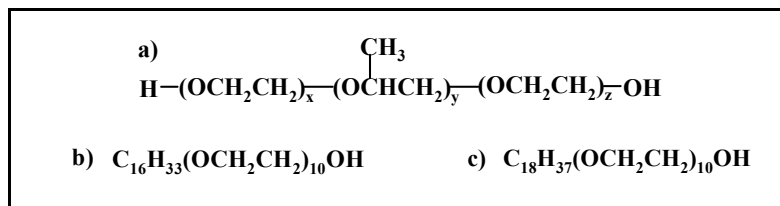


Figure 2.2 : Formules des tensioactifs a) Pluronic, b) Brij56, c) Brij76.

- Les synthèses de type MCM-41 [Beck, 1992] à base de tensioactifs ioniques tels que le bromure de dodecyltriméthylammonium (C_{12}TAB) (figure 2.3).

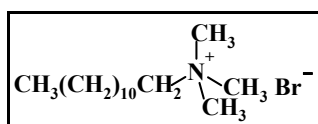


Figure 2.3 : Formules du tensioactif ionique (C_{12}TAB).

S'agissant des synthèses type SBA-15, certains détails concernant le mode d'application du traitement thermique préconisé (étuve, système à reflux, système fermé chauffé, ...) n'étant pas clairs dans la littérature, il nous a fallu ajuster les protocoles expérimentaux. La synthèse de la silice de type MCM-41 a également été adaptée à un système ouvert à pression ambiante.

2.1.3.1. Matériaux type SBA-15

Le précurseur de la silice est le tétraéthoxysilane (TEOS) (figure 2.4.a) et le catalyseur de la réaction de polycondensation est l'acide chlorhydrique. Dans certaines synthèses le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) (figure 2.4.b) a été utilisé comme additif organique pour accroître la taille des micelles. Trois différents copolymères à blocs Pluronic ont été utilisés, P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), P85 ($\text{EO}_{26}\text{PO}_{39}\text{EO}_{26}$) et L121 ($\text{EO}_5\text{PO}_{70}\text{EO}_5$), de même que deux tensioactifs non ioniques le Brij56 ($\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$) et le Brij76 ($\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$). Ces tensioactifs ont permis l'obtention de matériaux avec des tailles de pore variées tout en suivant le même protocole expérimental.

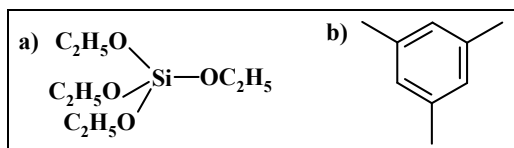


Figure 2.4 : Formules a) du tétraéthoxysilane et b) 1,3,5-triméthylbenzène.

A une température dépendant du composé à synthétiser (voir partie expérimentale, tableau 7.1), le tensioactif est dissous en solution aqueuse acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Une fois le milieu homogène, l'ajout de TEOS (puis le TMB si nécessaire) est effectué. Ensuite le système subit différents traitements

thermiques et étapes de maturation suivant la porosité du matériau voulue. Tous ces procédés n'étaient pas très clairs dans la littérature et il a fallu effectuer de nombreux essais avant de trouver les bonnes conditions.

Une fois la synthèse terminée, il faut encore laver l'échantillon à l'eau neutre pour éliminer l'excès de tensioactif puis séché à température ambiante. Finalement, pour totalement vider les cavités du matériau du tensioactif, la silice est traitée au four à 500°C.

Tableau 2.2 : Liste des composés mésoporeux obtenus.

Noms	SiM1	SiM2	SiM3	SiM4	SiM5	SiM6	SiM7	SiM8	SiM9
Type	MCM-41	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15
Tensioactif	C ₁₂ TAB	Brij56	Brij56	Brij56	P85	Brij76	Brij76	P123	P123
Noms	SiM10	SiM11	SiM12	SiM13	SiM14	SiM15	SiM16	SiM17	SiM18
Type	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15	SBA-15
Tensioactif	P123	P123	P123	P123	P123	P123 / TMB	P123	P123	P123 / TMB

2.1.3.2. Matériaux type MCM-41

Dans ce type de préparation, le silicate de sodium (Na₂SiO₃) est utilisé comme source de silice et l'acide sulfurique va servir de catalyseur à la réaction. Le tensioactif est le bromure de dodécyltriméthylammonium (C₁₂TAB).

1 éq. de tensioactif pour 1,37 éq. de silicate de sodium sont mélangés en solution aqueuse acidifiée par de l'acide sulfurique, pendant 30 min sous vive agitation. L'agitation stoppée, le mélange est alors chauffé au reflux pendant six jours. Dans la littérature cette étape se déroule en bombe hydrothermale, on a donc juste changé les conditions en passant à un système simple à reflux. Comme précédemment la solution est filtrée pour récupérer le précipité qui est lavé plusieurs fois à l'eau neutre. La poudre obtenue après séchage à l'air à température ambiante est calcinée à 500°C.

Dans le tableau 2.2 sont répertoriés les noms des différents composés synthétisés et leurs caractéristiques de synthèses.

Les synthèses utilisées ayant été adaptées de méthodes décrites dans la littérature, tous les matériaux mésoporeux obtenus au cours de cette thèse ont été entièrement caractérisés par les techniques traditionnelles utilisées dans le domaine.

2.2. Caractérisations physico-chimiques

Les mesures sont réalisées sur les matériaux calcinés complètement débarrassés de la phase organique de tensioactifs. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser ce type de composés. Certaines apportent des informations sur la composition chimique du matériau telles la spectroscopie infra-rouge ou l'analyse thermogravimétrique, d'autre sur son aspect à l'échelle macroscopique comme la microscopie optique. Toutefois, la caractérisation fiable de la structure hexagonale poreuse exige l'utilisation de trois techniques indépendantes et complémentaires : la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des

rayons X (DRX) et l'analyse de sorption de gaz (adsorption et désorption).

Pour illustrer ce qui a été réalisé sur l'ensemble des matériaux mésoporeux synthétisés, les caractérisations de deux matériaux particuliers, une silice dont le diamètre des pores est de l'ordre de 80 Å et une autre de 29 Å, sont présentées dans ce qui suit. Toutefois le lecteur pourra se référer à l'annexe 8.1 dans laquelle sont répertoriés les diffractogrammes, les isothermes d'adsorption–désorption d'azote et les micrographies de chaque matériau préparé.

2.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

2.2.1.1. Généralités

La MET est une technique très puissante et souple, capable de caractériser la structure interne d'une grande variété de matériaux. Cette caractérisation inclut non seulement la prise d'images de la microstructure, mais également l'identification des éléments présents par diffraction d'électron ou techniques spectroscopiques d'analyse chimique couplées.

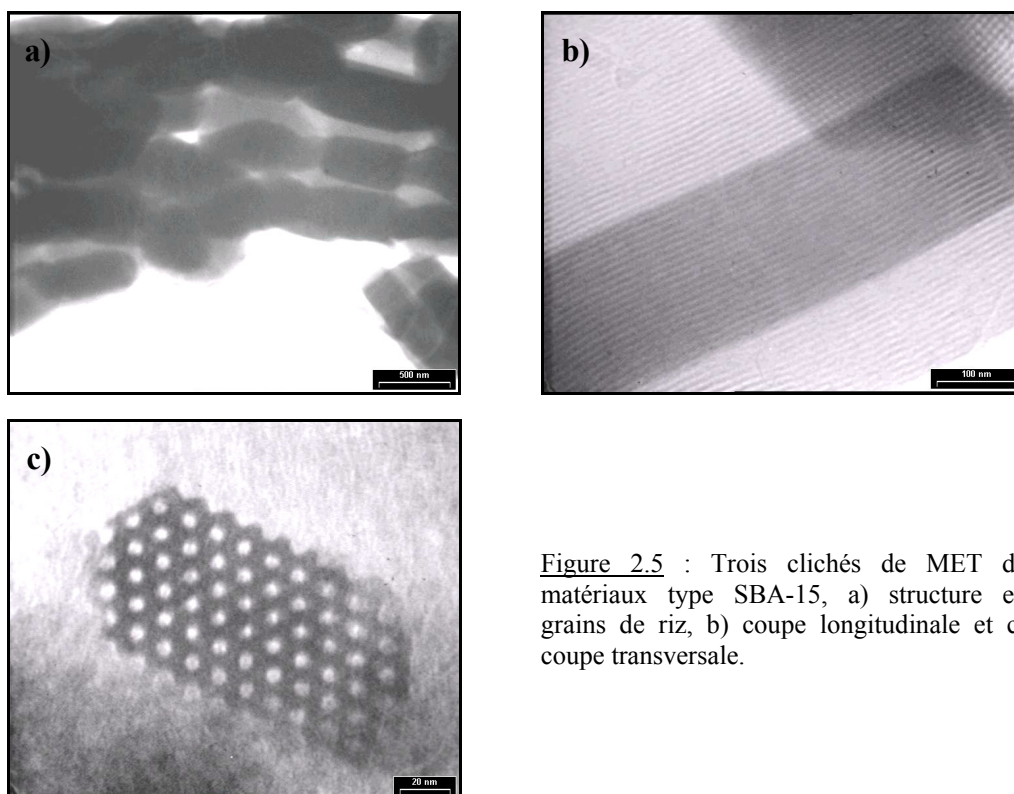


Figure 2.5 : Trois clichés de MET de matériaux type SBA-15, a) structure en grains de riz, b) coupe longitudinale et c) coupe transversale.

Dans son principe, cette technique ressemble à la microscopie optique en lumière directe. Le faisceau d'électron est émis par un canon à électron et focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ces électrons possèdent une énergie telle qu'ils traversent de part en part l'échantillon qui ne doit pas excéder quelques centaines de couches atomiques (moins de 300 nm) d'épaisseur. La préparation est dite plus ou moins dense aux électrons. L'image se forme derrière la préparation sur un écran fluorescent. Des détecteurs de rayons X et des filtres d'énergie dans le dispositif livrent des réponses spécifiques qui rendent possible la microanalyse chimique. Le seuil de détection est atteint pour moins de 10 atomes par nm³.

Pour les matériaux SBA-15 ou MCM-41, les micrographies obtenues montrent très rarement une coupe perpendiculaire aux pores où il serait alors possible d'observer directement l'organisation hexagonale (figure

2.5.c). Ceci est dû à la forme en grain de riz de quelques micromètres des particules (figure 2.5.a). En général, à cause de cette anisotropie de forme les particules se déposent suivant le grand axe parallèle à la grille d'analyse ne permettant l'observation que d'une alternance de bandes claires et sombres (les clichés de MET en figure 2.5.b). Les parties claires correspondent à une zone de plus faible densité électronique que les parties sombres. Chenite *et al.* [Chenite, 1995] a prouvé que ces lignes parallèles équidistantes observées sur les clichés sont bien liées à la répétition hexagonale entre les tubules. La structure en nid d'abeilles est suffisamment régulière pour donner des franges dans la projection. Cependant, l'analyse exacte de la taille des pores et de l'épaisseur des murs est très difficile, et impossible sans simulation additionnelle. En effet, il faut toujours avoir à l'esprit qu'il s'agit d'une observation en transmission et que l'image vue est une superposition de plusieurs rangées de pores. L'alternance des bandes ne dépend pas uniquement de l'épaisseur des murs ou du diamètre des pores, mais également de l'épaisseur de la zone observée.

2.2.1.2. Résultats

Les clichés de MET des deux composés SiM1 et SiM17 sont présentés en figure 2.6 et confirment la présence d'une organisation des matériaux aux petites échelles. L'alternance des bandes claires et sombres laisse supposer, dans un premier temps, que ces silices ont une mésostructure lamellaire. Cependant ce type d'organisation peut aussi être observé dans le cas d'une structure hexagonale [Chenite, 1995]. Sur le cliché 2.6.a de l'échantillon SiM1 une petite zone entourée en noir montre que les pores sont organisés de manière hexagonale. D'autre part, cette micrographie indique que le composé SiM1 est constitué de petites cristallites en forme de feuillets. La caractérisation MET de la silice poreuse SiM17 (cliché 2.6.b) montre une organisation similaire au cliché figure 2.5.b. Mais il est cependant très difficile de prendre un cliché sur lequel on puisse voir directement l'organisation hexagonale des pores comme sur la micrographie figure 2.5.c.

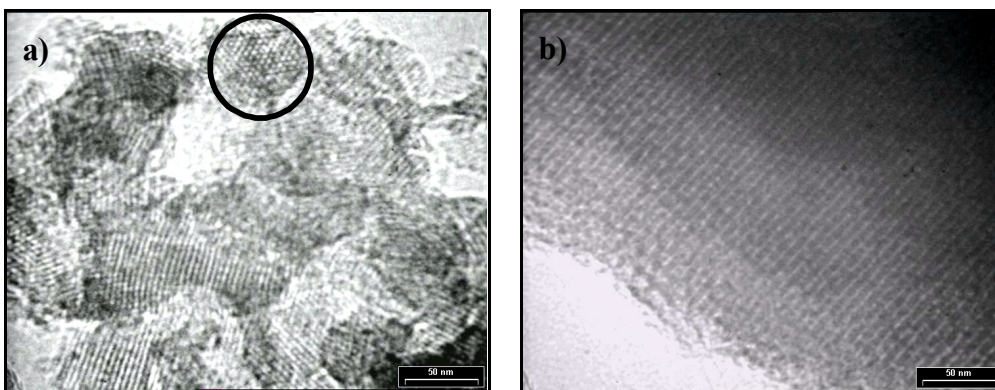


Figure 2.6 : Clichés de MET des composés a) SiM1 et b) SiM17.

Dans ces conditions il est indispensable de faire appel à d'autres techniques de caractérisations comme la diffraction des rayons X sur poudre afin de déterminer l'arrangement des matériaux aux petites échelles.

2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

2.2.2.1. Généralités

La diffraction des rayons X sur poudre va permettre de déterminer la structure des différentes silices mésoporeuses synthétisées. Sur un diffractogramme de rayons X, l'intensité réfléchie (unité arbitraire) est

fonction soit de 2θ (angle en degré), soit de Q (vecteur d'onde en \AA^{-1}), tels que :

$$d_{(hkl)} = 2\pi/Q = \lambda/(2 \times \sin\theta) \quad \text{Équation 2.1}$$

avec $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ longueur d'onde de la source excitatrice en cuivre. Le paramètre $d_{(hkl)}$ (en \AA) est la distance réticulaire entre les différents plans (hkl). Typiquement, le diffractogramme d'une phase hexagonale présente plusieurs réflexions attribuées aux plans (100), (110), (200), (210) et (300). L'expression qui donne la distance entre plans réticulaires dans un réseau hexagonal s'écrit :

$$d_{(hkl)} = \frac{l}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Équation 2.2}$$

avec a , b et c les paramètres de maille tels que $a = b$ et c étant la longueur des pores est très grand. Ainsi dans l'équation 2.2 le rapport $l^2/c^2 = 0$ de telle sorte qu'on peut retrouver les distances entre les différents plans en fonction de a ou d_{100} (tableau 2.3). Ainsi la première réflexion plus intense correspond au plan (100) et sort à une distance $d_{(100)}$ traduite d'une unité en 2θ ou en Q à partir de la relation 2.1. Les réflexions suivantes sortent à des distances en fonction de $d_{(100)}$ très précises (tableau 2.3), caractéristiques d'une phase hexagonale. Puisque ces matériaux ne sont pas cristallins au niveau atomique, on n'observe aucune réflexion aux angles grands, toutes les réflexions sortent entre 2° à 5° en 2θ ou $0,071 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,017 \text{ \AA}^{-1}$ en Q . Pour certains de ces composés, une seule réflexion distincte (attribuée au plan (100)) est identifiable sur le diffractogramme bien qu'ils se soient avérés contenir des quantités substantielles de MCM-41. Corma *et al.* [Corma, 1997] a récemment démontré que ce type de diffractogramme était dû à la présence de très petites cristallites de silice mésoporeuses moins ordonnées. La taille décroissante de domaine mène à la perte des réflexions d'ordre élevé. Sur la figure 2.7, la distance $d_{(100)}$ (\AA) et le paramètre a sont représentés pour les organisations hexagonales. Cette distance a est la somme de l'épaisseur de la paroi en silice entre les pores et du diamètre d'un pore.

Tableau 2.3 : Indexation des réflexions dans une phase hexagonale.

Plan	Indexation des réflexions des plans $d_{(hkl)}$ par rapport à a ou $d_{(100)}$
(100)	$d_{100} = a\sqrt{3}/2$
(110)	$d_{110} = a/2 = d_{100}/\sqrt{3}$
(200)	$d_{200} = a\sqrt{3}/4 = d_{100}/2$
(210)	$d_{210} = a\sqrt{3}/2\sqrt{7} = d_{100}/\sqrt{7}$
(300)	$d_{300} = a/2\sqrt{3} = d_{100}/3$

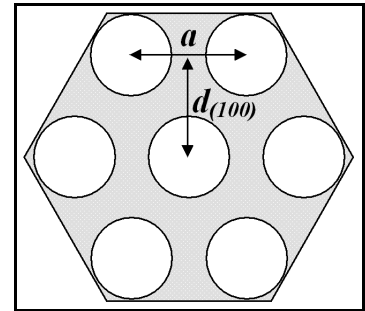


Figure 2.7 : Schéma d'une coupe transversale aux pores, avec $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

2.2.2.2. Résultats

Les figures 2.8 représentent respectivement les diffractogrammes des échantillons SiM1 (a) et SiM17 (b). L'intensité en ordonnées est en unité arbitraire et l'axe des abscisses représente le vecteur d'onde Q en \AA^{-1} .

Sur les deux graphiques on observe les réflexions des plans (100), (110), (200) et la position de ces pics les uns par rapport aux autres suggèrent une organisation hexagonale de ces matériaux. Pour le composé SiM1 la distance $d_{(100)}$ vaut 30 \AA soit un paramètre a de 35 \AA . Pour le composé SiM17, $d_{(100)}$ vaut 95 \AA soit $a = 110 \text{ \AA}$. Les réflexions des plans (110) et (200) sont bien plus intenses pour l'échantillon SiM17 que pour SiM1, ce qui peut refléter une meilleure organisation pour SiM17 ou bien que l'échantillon SiM1 est constitué de cristallites

plus petites. Le tableau 2.4 réunit l'ensemble des données de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons mésoporeux synthétisés au cours de cette thèse.

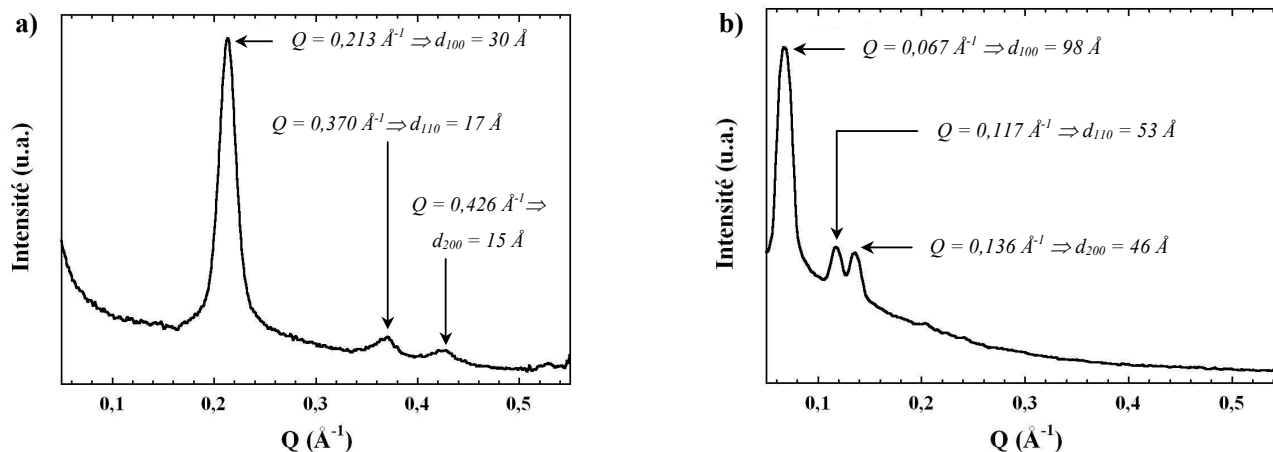


Figure 2.8 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons a) SiM1 et b) SiM17.

Tableau 2.4 : Liste des paramètres $d_{(100)}$ et a en Å déterminés par DRX pour chacun des composés.

Noms	SiM1	SiM2	SiM3	SiM4	SiM5	SiM6	SiM7	SiM8	SiM9
$d_{(100)}$ (Å)	30	45	47	48	67	60	53	98	79
a (Å)	34	52	54	55	77	70	61	113	91
Noms	SiM10	SiM11	SiM12	SiM13	SiM14	SiM15	SiM16	SiM17	SiM18
$d_{(100)}$ (Å)	80	87	84	83	87	92	88	94	100
a (Å)	92	100	97	96	101	107	102	108	115

La diffraction des rayons X permet donc l'obtention du paramètre de maille a . Toutefois pour une caractérisation complète, le diamètre des pores a donc été évalué en utilisant des techniques d'adsorption de gaz.

2.2.3. Analyse de sorption de gaz (BET)

2.2.3.1. Méthode d'analyse BET : généralités

Cette technique très performante est largement répandue pour déterminer l'aire spécifique, le volume poreux et la distribution en taille des pores [Rouquerol, 1994 ; Rouquerol, 2003] d'un solide (l'adsorbant) à la façon dont il interagit avec un gaz (l'adsorbable). L'adsorbable peut adhérer à la surface de l'adsorbant et devenir adsorbé à des températures suffisamment basses.

Historiquement parlant, les matériaux poreux sont définis par leurs propriétés d'adsorption. A l'origine, l'adsorption correspondait à la condensation du gaz sur une surface libre par opposition à son entrée dans le volume, cas de l'absorption. Cependant, cette distinction est rarement effectuée aujourd'hui, et la prise d'un gaz par les matériaux poreux est souvent référée comme l'adsorption ou simplement sorption, sans se soucier du mécanisme physique impliqué. On notera de plus que la désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface du solide.

2.2.3.1.1. Principe de la mesure de sorption de gaz

Les mesures de surface et volume spécifiques de matériaux poreux de même que la dimension des pores

sont basées sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température. Ce phénomène est appelé physisorption. En effet, la température du milieu étant proche de la température de condensation du gaz, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface du solide, résultat des forces de Van Der Waals et / ou des interactions dipolaires.

Au cours d'une mesure d'adsorption, on introduit une quantité de gaz en contact avec une certaine masse m de solide, maintenus à une température constante T . On mesure la pression à l'équilibre, P_{eq} , et simultanément la quantité de gaz qui a adhéré à la surface du solide, N_{ads} . N_{ads} est déterminée par volumétrie. En effet en connaissant le volume adsorbé, V_{ads} , on peut connaître la masse du gaz qui s'y trouve par la mesure de sa pression P et de sa température T . La loi des gaz parfaits est suffisamment précise pour déterminer cette quantité dans la plupart des cas. En mettant de plus en plus de gaz en contact avec le solide, la pression P_{eq} augmente jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température de mesure, P_0 . L'isotherme d'adsorption est alors complète. L'isotherme de désorption est obtenue par le procédé inverse.

Le tracé de l'isotherme de sorption (adsorption et désorption) est fait en choisissant la pression (souvent sous forme de la variable réduite $p = P_{eq}/P_0$) comme abscisse et, comme ordonnée le volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant, soit $V = V_{ads}/m$. L'utilisation des variables réduites permet la comparaison des isothermes obtenues pour différents adsorbables, adsorbants et températures.

2.2.3.1.2. Les isothermes de sorption

L'allure des isothermes de sorption est significative de la porosité et constitue donc un excellent indice des caractéristiques structurales du matériau étudié. Ainsi, cinq types d'isothermes bien distinctes décrites pour la première fois par Brunauer *et al.* [Brunauer, 1940] sont répertoriées dans la classification de l'IUPAC [Sing, 1985] à laquelle a été ajoutée une sixième isotherme à marches, observée plus récemment. La figure 2.9 rassemble les différentes allures possibles de ces isothermes.

- L'isotherme de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur diamètre est faible.
- L'isotherme de type II est caractérisée par l'augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'azote à 77 K) ; pour les pressions relatives plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois

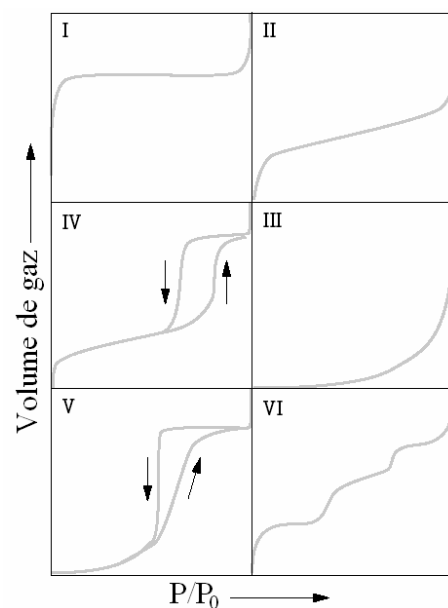


Figure 2.9 : Classification des isothermes de sorption par l'IUPAC [Sing, 1985].

réduit à un point d'inflexion). La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et on observe généralement une hystérésis entre l'adsorption et la désorption (voir paragraphe suivant).

- Les isothermes de type III et V sont beaucoup plus rares, elles diffèrent des types II et IV aux faibles pressions. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant / adsorbable sont faibles, est observé par exemple dans le cas d'adsorption de vapeur sur une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches, de type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption des surfaces énergiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Dans les cas où des phénomènes de capillarité interviennent, la désorption du gaz condensé dans les pores n'est pas réversible, on observe alors une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

2.2.3.1.3. Hystérésis de l'isotherme de sorption

Différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été rencontrées dans les matériaux poreux comme schématisées en figure 2.10 et classées par l'IUPAC [Sing, 1985]. L'aspect des boucles d'hystérésis dépend totalement du couple adsorbant / adsorbé. Les boucles de type H₁ et H₂ apparaissent sur des isothermes de type IV et sont représentatives des composés mésoporeux.

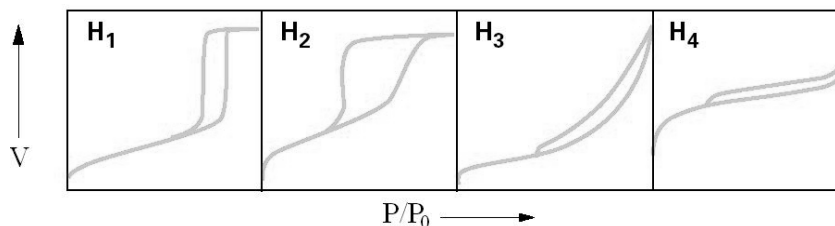


Figure 2.10 : Classification par l'IUPAC [Sing, 1985] des différentes boucles d'hystérésis observées.

- La boucle d'hystérésis H₁ présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution de taille très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis H₂ est observée dans le cas d'adsorbants possédant un réseau de mésopores interconnectés.

En revanche, les deux boucles notées H₃ et H₄ apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- La boucle d'hystérésis H₃, observée dans le cas où l'adsorbant formerait des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité bien définie.
- La boucle d'hystérésis H₄ est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

De ces isothermes de sorption, il est possible de déterminer l'aire spécifique, le volume poreux et la distribution en taille des pores en appliquant divers modèles aux résultats expérimentaux.

2.2.3.2. Aires et volumes spécifiques BET équivalents et distribution en taille des pores

Sans en faire une description exhaustive et fastidieuse qu'il est par ailleurs facile de retrouver dans la littérature [Rouquerol, 1994 ; Rouquerol, 2003], voici brièvement quelques indications concernant les modèles utilisés pour déterminer les propriétés des matériaux poreux à partir des données de sorption.

2.2.3.2.1. Évaluation des aires et volumes spécifiques BET équivalents

C'est à Langmuir que revient le concept de couche mono-moléculaire élaboré à partir de l'adsorption chimique [Langmuir, 1916]. Brunauer, Emmett et Teller (BET) [Emmett, 1937 ; Brunauer, 1938] s'appuyèrent sur la théorie de Langmuir pour rendre compte de l'adsorption multimoléculaire sur des surfaces. Celle-ci n'est valable que si aucun phénomène de condensation capillaire ne survient en dessous d'une pression relative de 0,35. L'utilisation de la théorie BET est à la base de tous les calculs d'aires et volumes spécifiques effectués à partir des données de sorption. On parle d'aires spécifiques BET strictement dans le cas où la loi BET s'applique de 0,05 à 0,35 en P/P_0 . Si le domaine de pression où s'applique la loi doit être restreint, on utilise alors les termes de surfaces et volumes spécifiques BET équivalents. Cette terminologie est employée pour signifier que ces valeurs ont été calculées en admettant que la sorption de gaz est identique dans des pores et sur une surface.

2.2.3.2.2. Évaluation du diamètre des pores

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution en taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [Barrett, 1951] qui lie condensation capillaire décrite par Kelvin et adsorption multicouche. Cependant celle-ci repose sur plusieurs hypothèses dont une qui suppose que les pores doivent avoir une géométrie bien définie et ne pas être interconnectés. Or ceci est rarement le cas, surtout dans les matériaux type SBA-15. En effet il a été démontré dans la littérature que l'application de la méthode BJH menait à sous-estimer de 20% la taille des pores [Galarneau, 1999]. Plus récemment la méthode de Broekhoff et De Boer (BdB) [Broekhoff, 1968 ; Galarneau, 1999 ; Lukens, 1999] a permis d'obtenir des résultats plus fiables. Cette méthode est également basée sur l'adsorption multicouche liée à la condensation capillaire tout en considérant la variation de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression P/P_0 .

2.2.3.3. Méthode de mesures et de calculs

Traditionnellement la sorption d'azote est utilisée dans la caractérisation des silices mésoporeuses type MCM-41 ou SBA-15. Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote ont été typiquement mesurées avec des échantillons dégazés environ 12 h à 100°C à 7×10^{-6} atm avant la mesure.

La surface spécifique BET équivalente, S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption pour un domaine de pression de 0,05 à 0,30 variant selon l'échantillon. Ce calcul a été réalisé avec le logiciel de traitement des données de sorption fournit avec l'appareil ^(a) en prenant soin de fixer le diamètre de la molécule de diazote à 13,5 Å. Le volume total des pores V_{BET} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) est estimé à partir de la quantité totale de gaz adsorbé à la pression relative de 0,99. Le diamètre moyen des pores \varnothing_{BdB} (Å) est déterminé en reportant le maximum de la dérivée de l'isotherme de désorption sur l'abaque (figure 2.11) représentant la taille des pores

^a L'appareil utilisé pour les mesures de sorption d'azote est un "micrometrics ASAP 2010".

en fonction de la pression relative obtenu par la méthode BdB [Broekhoff, 1968].

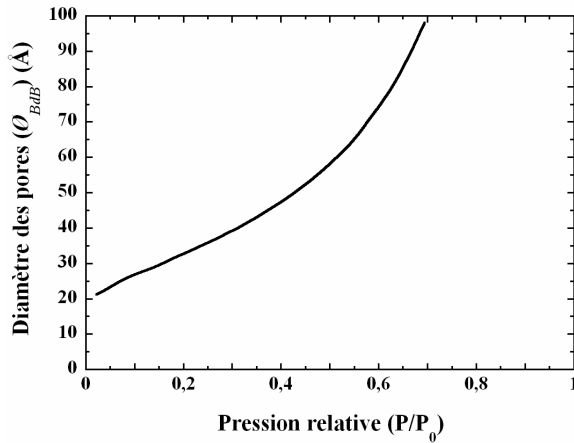


Figure 2.11 : Représentation graphique du diamètre des pores (Ø_{BdB}) en fonction de la pression relative (P/P_0) à la désorption [Broekhof, 1968].

Toutefois cette méthode connaît quelques limitations à maîtriser pour en faire un bon usage et ne pas effectuer d'interprétations erronées des isothermes. En effet un phénomène particulier encore mal défini survient dans l'isotherme de désorption l'obligeant à fermer l'hystérésis pour une certaine pression dépendant directement de l'adsorbable. Ceci serait dû à la limite de stabilité à l'interface liquide – gaz ; pour l'azote à 77 K le problème apparaît à $0,42 P/P_0$, alors que pour l'argon à 87 K c'est à $0,28 P/P_0$. Un exemple d'une isotherme de sorption d'azote d'une silice mésoporeuse exhibant ce type d'anomalie est présenté en figure 2.12.

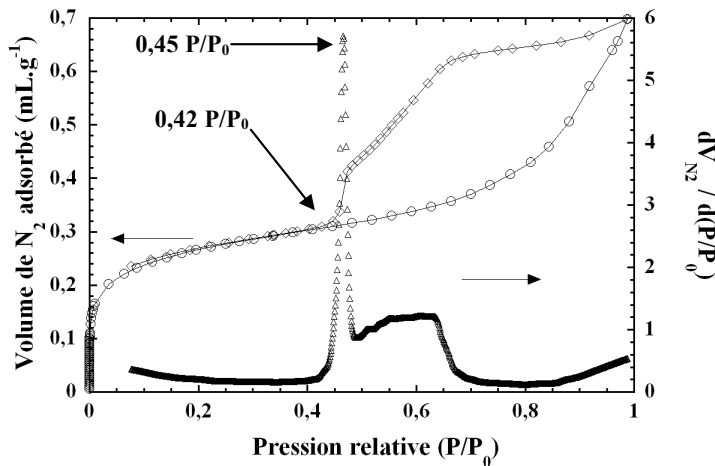


Figure 2.12 : Les symboles (O) et (◇) représentent l'isotherme d'adsorption et de désorption respectivement, d'un composé mésoporeux. Les symboles (△) représentent la dérivée du volume désorbé par la pression relative. Il y a une anomalie dans la désorption à $0,42 P/P_0$.

Sur le graphe représentant le volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative, on remarque clairement que la boucle d'hystérésis se referme brusquement pour $0,42 P/P_0$. Sur la représentation de la dérivée du volume d'azote à la désorption par rapport à P/P_0 en fonction de P/P_0 , un pic très remarquable apparaît pour $0,45 P/P_0$ qui correspond bien au point d'inflexion induit par la fermeture brutale de l'hystérésis à $0,42 P/P_0$.

Finalement l'épaisseur de la paroi en silice e (Å) est obtenue par la différence entre a et Ø_{BdB} (figure 2.13).

2.2.3.4. Résultats

Sur l'isotherme d'adsorption – désorption de type IV du composé SiM1 en figure 2.14.a, plusieurs étapes peuvent être distinguées. La première aux basses pressions relatives à $P/P_0 < 0,10$ correspond à l'adsorption

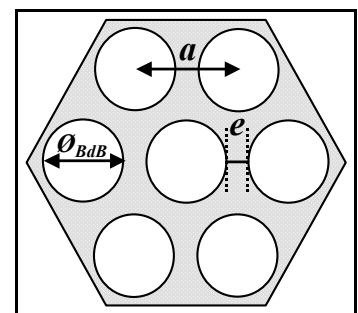


Figure 2.13 : Schéma d'une coupe transversale aux pores, définition de e .

d'une monocouche d'azote sur les parois des mésopores et est sensible à la présence de micropores [Rouquerol, 1994 ; Rouquerol, 2003]. Pour $0,10 < P/P_0 < 0,20$, une marche clairement apparaît dans l'isotherme sans présence d'hystérésis. Un tel comportement des courbes de sorption est indicatif de la présence de mésopores dont on peut déterminer le diamètre à 29 \AA à la valeur de $0,15 P/P_0$. Au-dessus de cette pression relative l'isotherme d'adsorption observe un palier jusqu'à $1 P/P_0$ signe de l'adsorption multicouche en surface du matériau. Cependant au retour la désorption ne suit pas l'adsorption créant ainsi une hystérésis de type H_4 qui se ferme brusquement à $0,42 P/P_0$. Comme cela a été explicité précédemment ceci est intrinsèque à l'expérience du fait même de la nature du gaz. En revanche, l'hystérésis provient probablement de la présence d'une macrostructure en feuillets de l'échantillon mise en évidence en MET et en DRX. Compte tenue de l'allure inhabituelle de l'isotherme, le modèle BET a été appliqué entre $0,05 < P/P_0 < 2$ ce qui conduit à une surface spécifique équivalente BET de $1370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume total des pores est bien plus raisonnable avec une valeur de $0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. L'isotherme de sorption du composé SiM17 est très différente (figure 2.14.b). Plusieurs régions bien distinctes sont observables. A l'adsorption, la première étape aux basses pressions relatives à $P/P_0 < 0,10$ typique de l'adsorption monocouche indique la présence de micropores, suivie jusqu'à $0,70 P/P_0$ de l'adsorption multicouche dans les pores. Il y a alors un brusque saut dans la courbe qui va ensuite saturer à partir de $0,80 P/P_0$. Puis s'ensuit la zone d'adsorption multicouche en surface de la macrostructure. La désorption suit l'absorption jusqu'à $0,80 P/P_0$ où les deux courbes se séparent, la désorption observe encore une diminution monotone du volume d'azote jusqu'à $0,62 P/P_0$. La chute est alors brutale pour rejoindre la courbe d'adsorption à $0,55 P/P_0$. La présence de cette hystérésis de type H_1 entre $0,55 < P/P_0 < 0,75$ indique un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores et permet ainsi la détermination de la taille moyenne des pores de l'ordre de 80 \AA à $0,63 P/P_0$. La surface spécifique BET et le volume poreux total valent respectivement $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui est élevé pour des matériaux de type SBA-15 [Zhao, 1998]. En particulier la valeur du volume suggère un matériau peu dense très poreux.

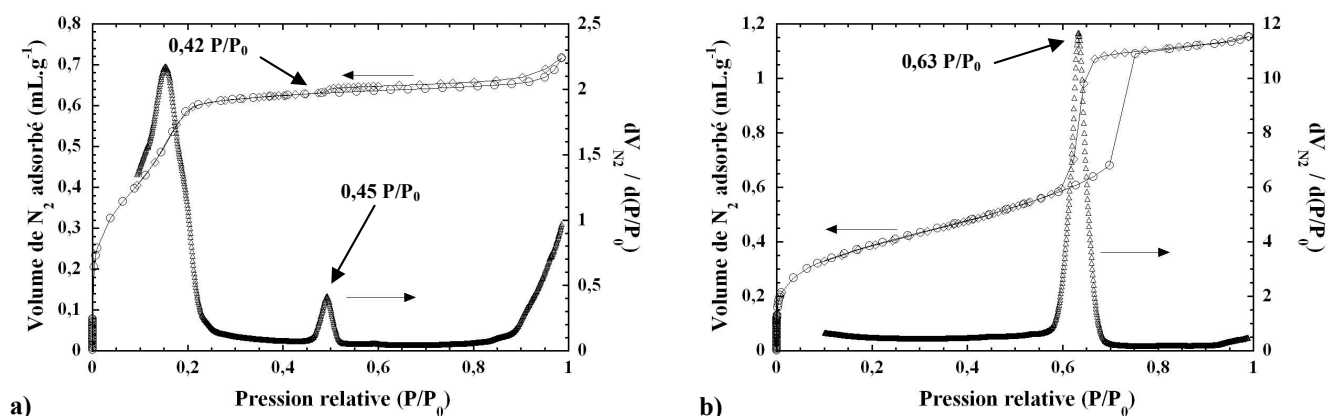


Figure 2.14 : Les symboles (○) et (◇) représentent l'isotherme de sorption de l'échantillon SiM1 (a) et SiM17(b). Les symboles (△) représentent la dérivée du volume désorbé par rapport à la pression relative.

Ces exemples montrent clairement la différence de comportement entre deux échantillons l'un de porosité inférieure à 50 \AA et l'autre supérieure. En effet cette taille de pores correspond à une pression relative de $0,43 P/P_0$ (dans le modèle BdB utilisé ici) limite inférieure de présence de condensation capillaire avec l'azote. Les silices dont les diamètres de pores sont voisins de cette valeur conduisent à des isothermes qui sont un mélange des isothermes observées pour SiM1 et SiM17 ce qui rend délicat l'estimation de la taille moyenne des pores (annexe 8.1).

2.3. La gamme de silices à disposition

Toute une gamme de silices mésoporeuses possédant une organisation hexagonale de pores linéaires a ainsi été obtenue (tableau 2.5). Chacune de ces silices a des caractéristiques bien définies qui peuvent toutefois être regroupées en fonction du tensioactif utilisé. Il est également intéressant de remarquer que le composé SiM1 issu d'une synthèse type MCM-41 avec un tensioactif ionique est très différent des matériaux de type SBA-15. En effet, il possède une très grande surface spécifique BET équivalente, une très faible épaisseur de la paroi en silice et les clichés de MET (figure 2.6.a) montrent une macrostructure en feuillets plutôt qu'en grain de riz.

Tableau 2.5 : Caractéristiques des différents matériaux mésoporeux à disposition.

Noms	Tensioactif	a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	\varnothing_{BdB} (Å)	e (Å)
SiM1	C ₁₂ TAB	35	1370	0,72	25	10
SiM2	Brij 76	52	550	0,47	33	19
SiM3	Brij 56	53	760	0,66	35	18
SiM4	Brij 56	54	460	0,47	37	17
SiM5	P85	74	385	0,29	40	34
SiM6	Brij 76	67	610	0,61	41	26
SiM7	P123	61	502	0,53	42	19
SiM8	P123	113	285	0,32	45	68
SiM9	P123	89	290	0,37	48	41
SiM10	P123	92	290	0,37	48	44
SiM11	P123	100	580	0,73	51	49
SiM12	P123	93	290	0,33	53	40
SiM13	P123	93	427	0,52	53	40
SiM14	P123	98	472	0,84	57	41
SiM15	P123 + TMB	106	582	0,72	60	46
SiM16	P123	102	375	0,76	65	37
SiM17	P123	110	750	1,15	70	40
SiM18	P123 + TMB	113	485	0,76	80	33

a : paramètre de maille ; S_{BET} : aire spécifique BET ; V_{BET} : volume poreux ; \varnothing_{BdB} : diamètre des pores ; e : épaisseur des parois en silice.

3. Molécule-aimant à insérer et matériaux hybrides

Avant de commencer ce nouveau sous-chapitre, il paraît judicieux de rappeler quels étaient les objectifs fixés. Le but recherché dans un premier temps est l'isolation de SMM et *in fine* la formation de chaînes de SMM reliées entre elles par des liens chimiques en utilisant une phase structurante unidimensionnelle (figure 1). La famille des SMM compte de nombreux composés et le choix du bon candidat pour arriver au résultat visé repose sur des critères imposés par la chimie et les limites des différents instruments de mesure à notre disposition. Pour être efficace, il faut un composé moléculaire dont :

- La synthèse est simple avec un bon rendement,
- la structure est assez robuste pour supporter les conditions parfois drastiques de l'insertion (agitation très vive du milieu dans des solvants pouvant altérer le complexe),
- la caractérisation des propriétés magnétiques peut être effectuée avec un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID classique avec une fenêtre en température de 1,82 K à 300 K, avec un champ compris entre -7 T et 7 T et une fréquence variant de 0,01 Hz à 1488,1 Hz,
- au moins deux ions métalliques portent des groupements facilement substituables par des ligands pontants permettant ainsi de lier les complexes entre eux.

Notre choix s'est donc tout d'abord orienté vers un complexe à valence mixte $Mn^{II}-Mn^{III}$.

3.1. Famille de tétramères $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2(hmp)_6]$

Trois complexes de manganèse à valence mixte $2Mn^{II} / 2Mn^{III}$ impliquant le ligand 2-hydroxyméthylpyridine (hmpH) (figure 3.1.a) ont été décrits dans la littérature et semblent réunir toutes les conditions pour être utilisés comme objet magnétique à insérer dans les silices :

- $[Mn_4(hmp)_6Br_2(H_2O)_2]Br_2 \cdot 4H_2O$ (1) [Yoo, 2001] représenté figure 3.2,
- $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$ (2) [Yang, 2003],
- $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_4] \cdot CH_3CN$ (3) [Yang, 2003].

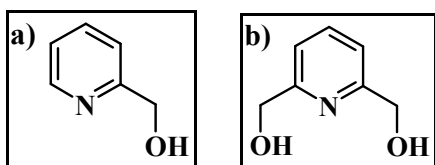


Figure 3.1 : Représentation du ligand a) 2-hydroxyméthylpyridine (hmpH) et b) 2,5-dihydroxyméthylpyridine (pdmH₂).

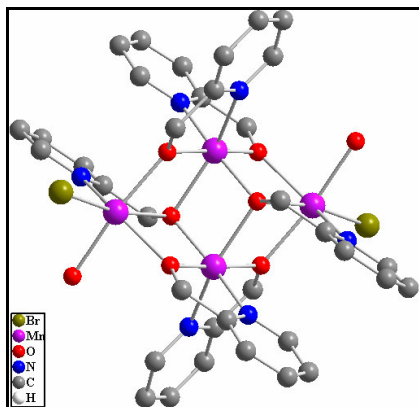


Figure 3.2 : Représentation du cœur cationique du complexe $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_2Br_2]Br_2 \cdot 4H_2O$ [Yoo, 2001]. Les atomes d'hydrogène, les molécules de solvants et les contre-anions sont omis pour plus de clarté.

3.1.1. Choix du composé

Les trois différents composés **1**, **2** et **3** possèdent des propriétés de SMM détectables au-dessus de 1,82 K avec un SQUID classique, et leurs synthèses sont relativement simples avec de bons rendements.

D'autre part, le motif $2\text{Mn}^{\text{II}} / 2\text{Mn}^{\text{III}}$ est également connu avec d'autres ligands tels que l'acétylacétone (acacH) [Yoo, 2003], la triéthanolamine [Wittick, 2004] et la 2,5-dihydroxyméthylpyridine (pdmH₂) (figure 3.1.b) [Brechin, 1999 ; Yoo, 2000]. Ce dernier ligand est très voisin de hmpH, et le complexe $[\text{Mn}_4(\text{pdmH})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ est une des molécules-aimant utilisées dans les premières études sur l'insertion dans les silices [Willemin, 2003]. Ainsi d'après ces dernières études ce type de complexe métallique est donc assez robuste pour supporter la chimie d'insertion que nous souhaitons mettre en oeuvre.

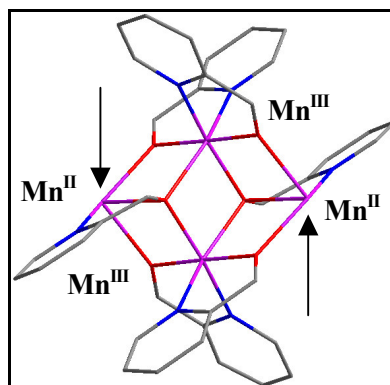


Figure 3.3 : Représentation de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les atomes de carbone sont en gris, en rouge les oxygènes, en bleu les azotes et en violet les manganèses. Les flèches indiquent les positions potentiellement libres pour de nouvelles liaisons de coordination.

D'autre part, l'observation de la structure cristalline de ces composés présente un cœur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et quatre positions réparties deux à deux sur les manganèses Mn^{II} semblant être plus labiles et accessibles (figure 3.3). Il est donc envisageable de connecter ces briques les unes aux autres par les ions Mn^{2+} . Ceci a d'ailleurs été rencontré dans la littérature avec les travaux récents de Miyasaka *et al.* [Miyasaka, 2004a] présentant un composé tridimensionnel constitué de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4]^{6+}$ connectées les unes aux autres par les deux Mn^{2+} *via* des unités $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_6\}^{4-}$. Des édifices unidimensionnels de formule $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ [Bhattacharjee, 2001] et $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ [Yoo, 2005] existent également dans la littérature. Par ailleurs on verra dans les chapitres suivants de ce manuscrit qu'il y a de nombreuses façons d'arranger ce type de briques pour en faire des réseaux étendus aux propriétés intéressantes.

Il semble donc que ces complexes réunissent toutes les qualités pour l'insertion dans les silices, une synthèse facile, un bon rendement, un complexe stable avec possibilité de l'organiser en réseau étendu.

3.1.2. Synthèses

3.1.2.1. Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Nous avons tout d'abord essayé de mettre en œuvre la synthèse décrite par Yoo pour obtenir **1** [Yoo, 2001]. A priori simple, elle met en jeu dans l'acétonitrile, le bromure de manganèse(II) tétrahydraté, l'hydroxyméthylpyridine (hmpH) et l'hydroxyde de tétraéthylammonium (teaOH), dans un rapport stœchiométrique 1,0 / 1,8 / 0,4. Après une soixantaine de minute d'agitation, la solution est filtrée puis évaporée lentement. Au bout de quelques jours, seuls des cristaux de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ (**4**) ont pu être isolés.

Malgré plusieurs tentatives à la fois au CRPP et au Japon dans le groupe du Prof. Hitoshi Miyasaka, le complexe **1** n'a jamais été obtenu par cette méthode. Dans tous les cas, cette synthèse aboutit au composé **4** qui sera étudié dans le chapitre suivant, similaire à **1** au niveau moléculaire mais sans les molécules d'eau insérées

dans la structure.

Dans ces conditions, il nous a semblé judicieux d'élargir nos connaissances sur la chimie de tels systèmes pour aboutir à la synthèse cohérente, reproductible et efficace de nouveaux composés. Ce travail sera développé dans le chapitre III, nous ne reprendrons ici que les informations importantes pour ce chapitre.

3.1.2.2. Nouvelle stratégie de synthèse et composé choisi

Dans la synthèse que nous avons développée avec le ligand hmpH et le teaOH, le nouveau précurseur de manganèse est un sel de perchlorate. En effet l'ion perchlorate n'a que très peu d'affinité pour les liaisons de coordination avec les métaux, et reste dans la plupart des cas un simple contre-anion. Ainsi les quatre positions vacantes sur les deux Mn^{II} (figure 3.3) peuvent être occupées par un ligand judicieusement choisi. Ce ligand est alors apporté au milieu sous forme d'un sel de sodium et ainsi de nombreux nouveaux composés ont été obtenus (chapitre III). Parmi tous ces complexes, un a été sélectionné suivant les critères énoncés au début du paragraphe 3 : $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (**5**) (figure 3.4).

La synthèse consiste à dissoudre 2,5 éq. de perchlorate de manganèse (II) dans l'acétonitrile, puis 4,5 éq. de hmpH et 1 éq. de teaOH à 20% en masse dans l'eau sont ajoutés. Après homogénéisation du mélange, 5 éq. de nitrate de sodium sont additionnés. La solution est laissée à évaporer lentement, et la cristallisation très rapide mène à de très beaux cristaux rose bordeaux en forme d'aiguilles épaisses avec un rendement supérieur à 50% par rapport au manganèse introduit.

3.1.3. Le composé $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (**5**)

3.1.3.1. Structure cristalline

Le complexe $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (figure 3.4) cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1* et possède le même coeur $[Mn_4O_6]$ que les composés **1**, **2**, **3** et **4**. L'unité cationique centrale est le tétramère $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ et la neutralité est apportée par deux anions perchlorates. Les atomes de manganèse Mn1 sont divalents et liés à sept atomes : un oxygène (O1W) d'une molécule d'eau, trois autres oxygènes (O1, O2 et O3) de trois ligands hmp dont un apporte également un azote (N1), et pour finir deux derniers oxygènes (O5 et O6) proviennent de l'anion NO_3^- . Les atomes de manganèse Mn2 sont trivalents, ainsi l'axe moyen d'élongation Jahn-Teller se situe sur $[N(3)-Mn(2)-O(1)]$ qui forme un angle de $159,24(15)^\circ$. Les

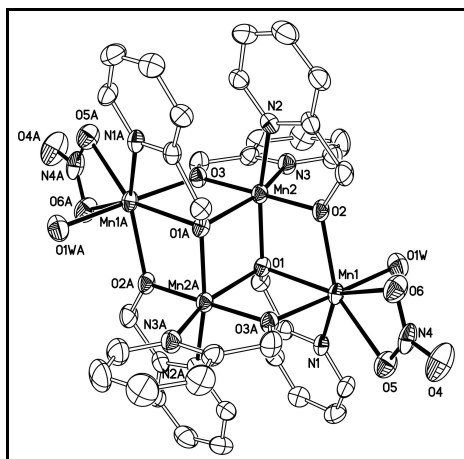


Figure 3.4 : Représentation de type ORTEP du cation $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ du complexe **5** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique.

longueurs de liaisons sur N(3)–Mn(2) et Mn(2)–O(1) sont respectivement 2,195(5) Å et 2,277(4) Å. Ces directions Jahn-Teller moyennes sont alignées dans le complexe, mais également parallèles d'un complexe à l'autre (figure 3.5). Aucune liaison hydrogène significative n'a été trouvée entre les molécules de solvant et les complexes qui peuvent être considérer comme magnétiquement bien isolés.

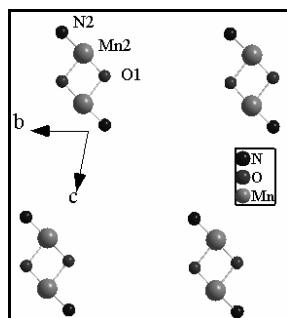


Figure 3.5 : Schéma du complexe **5**, en ne faisant apparaître que les ions Mn^{III} et les directions Jahn-Teller moyennes vers les atomes N2 et O1. Il n'y a qu'une seule orientation Jahn-Teller dans le composé.

3.1.3.2. Propriétés magnétiques

Toutes les mesures de magnétisme ont été réalisées sur un échantillon de poudre polycristalline du composé **5**, à l'aide d'un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID.

3.1.3.2.1. Mesures statiques

La figure 3.6.a montre les mesures de susceptibilité magnétique réalisées à 1000 G de 300 K à 1,82 K. A 300 K le produit χT vaut $15,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ puis croît jusqu'à $38,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5,50 K pour décroître brutalement à $33,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,82 K. Au-dessus de 5,5 K ce comportement est typique de la présence d'interactions ferromagnétiques. La décroissance à basse température est due aux interactions antiferromagnétiques entre complexes et / ou à un effet d'anisotropie magnétique.

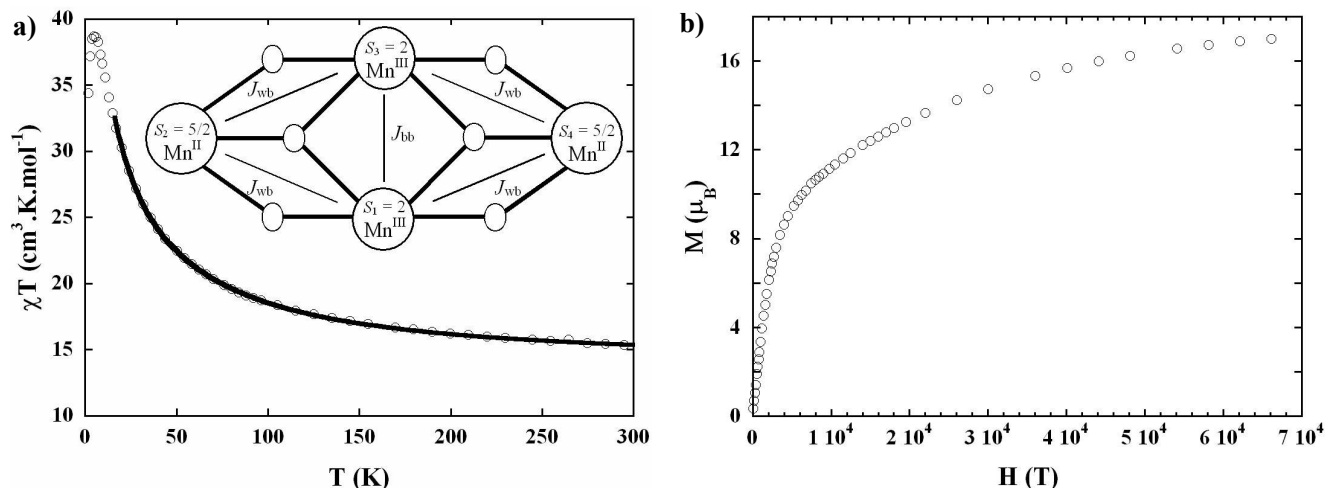


Figure 3.6 : a) Les symboles (O) représentent la variation à 1000 G du produit χT en fonction de la température de **5**. Le trait plein est le meilleur paramétrage obtenu des données expérimentales de 300 K à 13 K avec $J_{wb}/k_B = 1,22(1)$ K, $J_{bb}/k_B = 13,3(2)$ K et $g = 1,93(0)$. En encart : représentation schématique du complexe. b) Les symboles (O) représentent la variation à 1,85 K de l'aimantation de **5** en fonction du champ.

Dans le but de déterminer les valeurs des interactions entre sites magnétiques (insert figure 3.6.a) (J_{wb} entre ions Mn(II) et Mn(III) et J_{bb} entre ions Mn(III)), nous avons utilisé l'expression générale de la susceptibilité magnétique obtenue par Yoo *et al.* [Yoo, 2001] dans la limite bas champ (l'Hamiltonien utilisé ici $H = -2J_{bb}(S_1 \cdot S_3) - 2J_{wb}((S_2 + S_4) \cdot (S_1 + S_3))$). Pour éviter les effets d'anisotropie ou les interactions entre complexes les données de 300 K à 10 K au-dessus du maximum en χT ont été paramétrées. Les meilleurs résultats ont été

obtenus pour $J_{wb}/k_B = 1,22(1)$ K et $J_{bb}/k_B = 13,3(2)$ K et $g = 1,93(1)$ (figure 3.6.a) et semblent raisonnables avec ce qui est connu dans la littérature [Yoo, 2000 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003].

Les mesures d'aimantation à 1,85 K viennent corrélérer l'état de spin fondamental du complexe $S_T = 9$ avec une saturation qui tend vers $18 \mu_B$ à 7 T (figure 3.6.b).

3.1.3.2.2. Mesures dynamiques

Les mesures de la susceptibilité alternative ont été réalisées de 1,82 K à 5,00 K pour des fréquences de 1,0 à 1488,1 Hz d'oscillation du champ magnétique de ± 3 G autour de 0 G. Deux modes de mesures ont été effectués à fréquence fixe et température variable, ou à fréquence variable et température fixe. Les diverses mesures dynamiques montrent que ce composé est une SMM avec une énergie d'activation de $\Delta_A/k_B = 19,6$ K et un facteur pré-exponentiel $\tau_0 = 8,55 \times 10^{-9}$ s. La dépendance en fréquence et température de la susceptibilité χ'' et la variation linéaire de type Arrhenius de $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température sont représentés en figures 3.7.a et 3.7.b, respectivement.

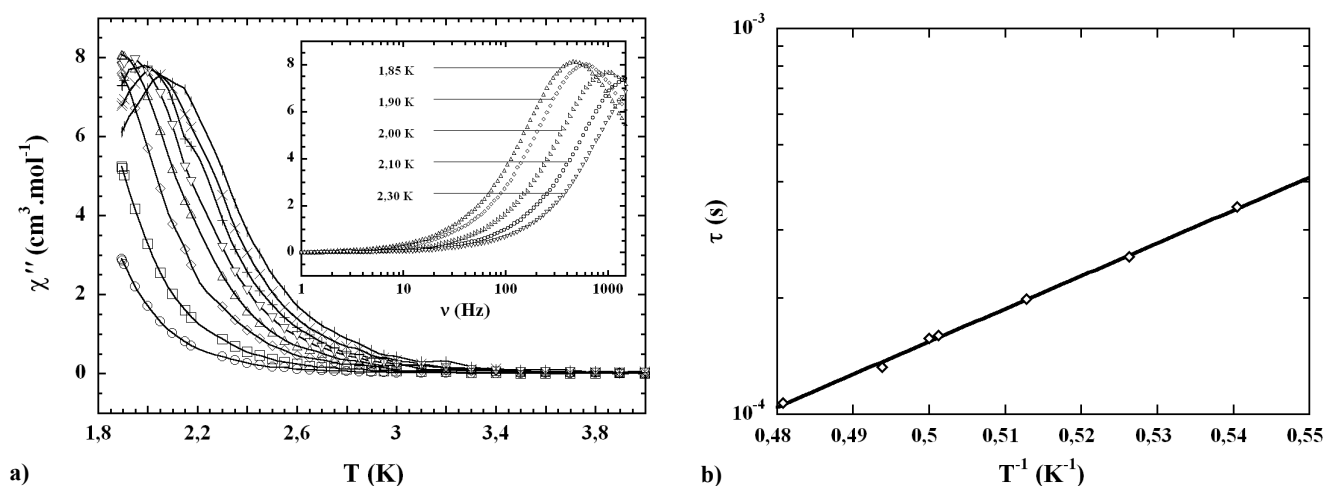


Figure 3.7 : a) Représentation de la susceptibilité χ'' de **5** en fonction de la température à 0 G (\circ 99,947 Hz, \square 199,89 Hz, \diamond 400,64 Hz, \triangle 600,96 Hz, ∇ 801,28 Hz, $+$ 997,34 Hz, \times 1201,9 Hz, $|$ 1488,1 Hz). En encart : Représentation de la susceptibilité χ'' en fonction de la fréquence à 0 G. b) Les symboles (\diamond) représentent la variation à 0 G de $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température pour **5**. Le trait plein est le paramétrage obtenu avec la relation d'Arrhenius.

En résumé ce composé est très intéressant étant données (i) ses propriétés structurales qui permettent d'envisager des édifices 1D par remplacement des molécules de H_2O et NO_3 par des ligands pontants ; (ii) ses propriétés magnétiques remarquables de SMM qui sont détectables au-dessus de 1,82 K.

3.2. Matériaux hybrides

3.2.1. Synthèse de matériaux hybrides

Sur la base des travaux déjà réalisés sur le sujet [Coradin, 2002 ; Willemin, 2003], le protocole adopté pour l'insertion des silices mésoporeuses avec le composé **5** est relativement simple. Seule une étape de dégazage de la silice a été rajoutée pour s'assurer de la complète accessibilité des pores par les molécules à insérer. Ce dégazage consiste à placer 60 mg (1 mmol) de silice dans un schlenk surmonté d'un septum et relié à une pompe

à vide. Le tube est alors chauffé à 100°C, puis pompé délicatement entraînant une légère dépression dans le système. Par ce procédé, une bonne partie des fluides contenus dans les pores de silice (de l'eau essentiellement et quelques gaz atmosphériques) devrait être évacuée. Au bout de 24 h la pompe a été arrêtée et une solution de 20 mL d'acétonitrile (notée **A**) contenant la quantité voulue de complexe (soit 0,1 ou 0,05 mmol en fonction des essais) a été ajoutée dans le schlenk au travers du septum à l'aide d'une seringue. De cette manière la silice ne réadsorbe pas d'eau par remise en contact avec le milieu ambiant. Le système est alors laissé sous vive agitation pendant 24 h. La solution est ensuite filtrée sur fritté puis la poudre récupérée est lavée à l'acétonitrile jusqu'à ce que le filtrat soit complètement incolore.

De nombreux essais ont été effectués en faisant varier les différents paramètres expérimentaux comme le type de silice, la concentration de la solution A en complexe, le rapport silice / complexe ou encore la cinétique d'insertion. Le mode d'insertion a également été modifié en introduisant par exemple directement la silice dans la solution initiale de synthèse du composé **5** comme elle est décrite dans le paragraphe 3.1.2.2. Toutefois le comportement des matériaux synthétisés au cours de ces différents essais étant identique, il a été décidé de ne présenter que quelques échantillons significatifs. Le tableau 3.1 présente un résumé de ces différentes synthèses.

Les poudres récupérées après filtration sont homogènes et leur teinte rose pâle semble tout à fait normale étant donnée la couleur bordeaux sombre des cristaux de **5**. La masse de ces poudres est en moyenne 11 à 26% supérieure à la masse de silice introduite initialement. Sachant que le composé **5** est parfaitement soluble en solution aux concentrations utilisées (il n'y a aucun signe de précipitation dans les solutions A de départ), ce gain significatif en masse peut avoir deux origines : soit le composé **5** a été effectivement adsorbé par la silice ou en surface soit dans les pores, soit le complexe a été chimiquement modifié au contact de la silice pour aboutir à un nouveau composé insoluble dans l'acétonitrile. Cette dernière hypothèse semble toutefois moins probable puisque les poudres sont à première vue homogènes.

Tableau 3.1 : Listes de matériaux hybrides étudiés et leur synthèse.

Nom du composé	Nom de la silice	Masse de silice introduite (mg)	Masse de complexe introduit (mg)	Rapport molaire Si / complexe	Masse de poudre récupérée (mg)
SiH1	SiM6	60	130	10 / 1	67
SiH2	SiM11	60	130	10 / 1	72
SiH3	SiM17	60	130	10 / 1	76
SiH4	SiM6	60	65	20 / 1	75
SiH5	SiM11	60	65	20 / 1	66
SiH6	SiM17	60	65	20 / 1	70

3.2.2. Caractérisations

La stratégie de caractérisation des matériaux hybrides obtenus est fonction des différentes techniques directement à disposition. Les propriétés magnétiques de tous les échantillons préparés ont été déterminées au magnétomètre – susceptomètre. Ensuite, les échantillons possédant des propriétés magnétiques intéressantes ont été étudiés de façon plus approfondie.

3.2.2.1. Magnétomètre – susceptomètre SQUID

Il s'agit dans cette partie de ne faire finalement qu'une première caractérisation des propriétés magnétiques. Dans le cadre d'une détermination simple et rapide du comportement de SMM, il suffit dans un premier temps de suivre l'évolution des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité ac de l'échantillon soumis à un champ magnétique alternatif à différentes fréquences.

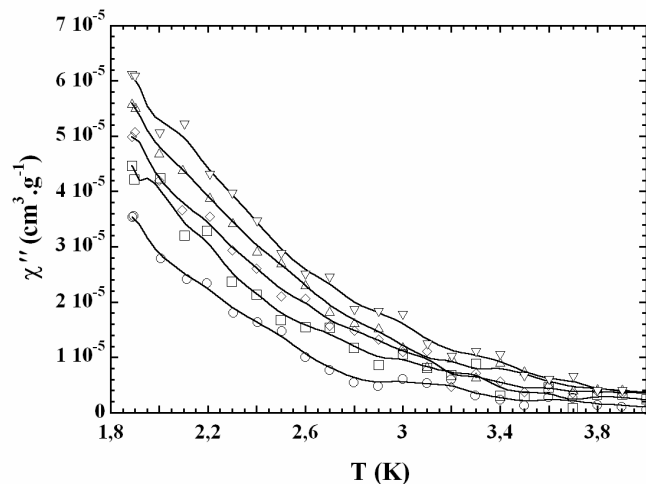


Figure 3.8 : Représentation de la susceptibilité χ'' du composé SiH1 en fonction de la température à 0 G (○ 498,67 Hz, □ 801,28 Hz, ◇ 997,34 Hz, △ 1302,1 Hz, ▽ 1488,1 Hz).

Les premières mesures dynamiques de susceptibilité magnétique indiquent une dépendance des signaux χ' et χ'' en fonction de la température à différentes fréquences pour les échantillons SiH1, SiH2, SiH3, SiH4 et SiH6. Par exemple pour le composé SiH2, la figure 3.8 est une représentation de χ'' (en $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la température à différentes fréquences. Ce signal suggère le comportement de SMM, toutefois comparativement au composé **5** pur (figures 3.7.a) le signal ac est beaucoup plus large et survient à plus basse température. Cependant comme on le verra dans le chapitre suivant, dépendant de l'environnement et de l'arrangement cristallographique plusieurs autres membres de cette même famille de tétramères SMM exhibent une relaxation à plus basse température, exactement comme ces composés hybrides. A priori le signal magnétique détecté est donc celui d'une SMM mais pas celui du composé **5**. Ce dernier aurait pu adopter une autre configuration, une autre orientation des complexes entre eux induite éventuellement par la structuration dans les pores de la silice. Toutefois on peut aussi envisager que l'organisation de ces complexes en surface de la silice donnerait ce même comportement magnétique. En revanche pour le composé SiH5 il n'y a aucun signal χ' et χ'' signe de l'absence de SMM (décomposition du complexe) ou alors on est en présence d'une nouvelle phase SMM dont le signal ac apparaîtrait à encore plus basse température.

Ainsi après cette première étape de caractérisation il est encore impossible de conclure sur la nature exacte du composé magnétique présent dans le milieu, mais il semble qu'il a la signature d'une SMM. Toutefois avant de poursuivre cette étude magnétique nous avons caractérisé ces matériaux hybrides par les techniques habituelles d'analyse des silices mésoporeuses (DRX, BET, MET).

3.2.2.2. DRX

La figure 3.9 représente les diffractogrammes de la silice pure SiM11 et du composé hybride SiH2 enregistrés exactement dans les mêmes conditions. Bien que les réflexions d'ordres supérieurs ne soient pas très visibles dans SiH2, elles sortent bien en $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$ par rapport à la première réflexion, preuve que la structure

hexagonale est bien préservée après insertion. Pour SiH2 la première réflexion sort pour $d_{100} = 85 \text{ \AA}$ soit $a = 98 \text{ \AA}$, compte tenues des incertitudes de mesure ces résultats sont identiques aux données de SiM11 (avec $d_{100} = 87 \text{ \AA}$ et $a = 100 \text{ \AA}$). L'intensité des harmoniques plus faible dans SiH2 que dans SiM11 et la réflexion (100) plus large pour le matériau hybride indique une plus grande dispersion en taille du paramètre a dans le composé hybride. Ce comportement peut-être dû soit à une dégradation partielle de la mésostructure, soit à la présence d'éléments lourds comme le manganèse dans les pores ce qui a pu modifier les qualités d'absorption du matériau.

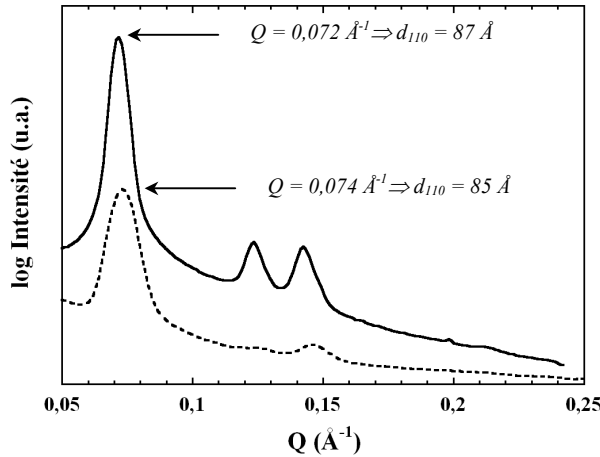


Figure 3.9 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des échantillons SiM11 (trait plein) et SiH2 (en pointillés).

3.2.2.3. BET

Les mesures de sorption d'azote permettent de sonder la porosité des matériaux et peuvent éventuellement apporter des informations sur l'insertion d'entités dans les pores. Les isothermes de sorption de l'échantillon SiH2 sont présentées figure 3.10.a, et comparées à celles obtenues pour la silice de départ (figure 3.10.b). Malgré une nette différence entre les deux isothermes, la forme générale reste identique, un cycle d'hystérésis de type IV caractéristique d'un solide mésoporeux étant observé. On peut remarquer qu'il y a deux pics sur la dérivée de l'isotherme de désorption, ce phénomène est directement lié au problème énoncé dans le paragraphe 2.2.3.3 à savoir que les deux isothermes doivent absolument se rejoindre à $0,42 P/P_0$. Il est possible qu'à la désorption, le diazote bloqué dans les pores obstrués par des particules magnétiques ne puisse plus ressortir aisément, il faut alors attendre une pression bien inférieure à celle nécessaire dans SiM11 pour évacuer la

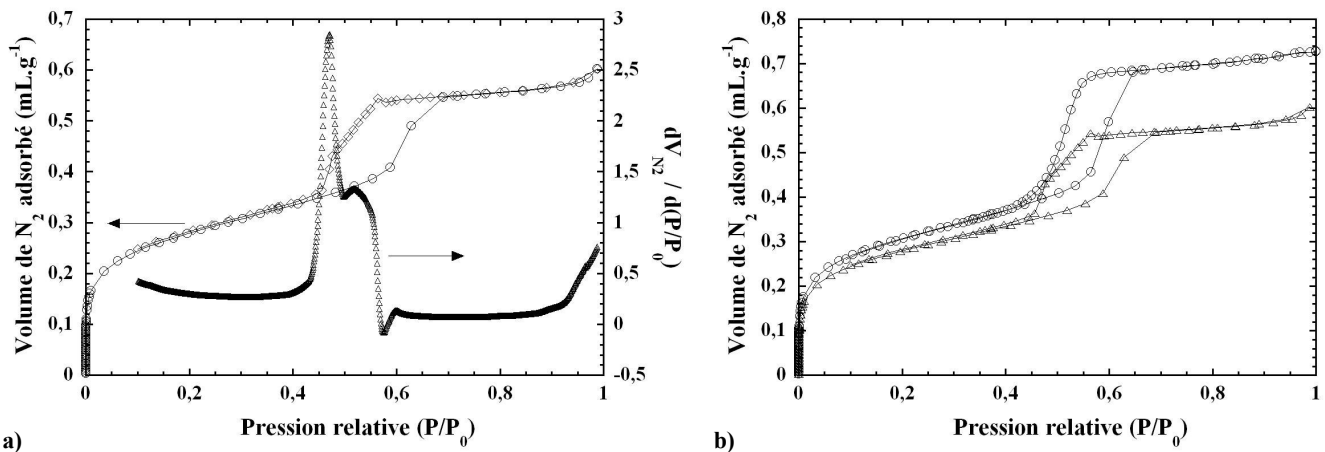


Figure 3.10 : a) Les symboles (○) représentent l'isotherme de sorption du composé SiH2. Les symboles (△) représentent la dérivée du volume désorbé par la pression relative. b) Comparaison des deux isothermes de sorption de la silice pure SiM11 (○) et du composé hybride SiH2 (△).

totalité du gaz adsorbé. Pour déterminer la taille des pores dans ces conditions, on peut *a priori* prendre la valeur de 0,50 P/P_0 au deuxième pic ce qui correspond à un diamètre des pores de 50 Å. Finalement la taille moyenne des pores n'a pratiquement pas varié entre la silice de départ et le matériau hybride obtenu après insertion.

Les propriétés de sorption ont donc été fortement modifiées, avec notamment une diminution de 10% de la surface BET équivalente du matériau ($S_{BET} = 580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour SiM11 contre $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour SiH2). De même le volume poreux total diminue passant de $0,79 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ pour SiM11 à $0,59 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ pour SiH2. En outre, la largeur de l'hystérésis croît ce qui indique que la distribution en taille des pores est beaucoup plus large dans le matériau hybride que dans la silice de départ. Ce résultat est en accord avec les conclusions des données RX et semble confirmer l'existence de pores bouchés ou occupés par des entités insérées.

La BET finalement n'apporte pas de preuves directes de l'insertion des complexes dans la silice, cependant la modification notable des propriétés de sorption du composé est un indice tangible de l'obstruction des pores. Toutefois il semble impossible de conclure si les pores sont simplement bouchés en surface ou bien, si effectivement ils sont encombrés sur toute leur longueur. Éventuellement la MET, seule technique d'observation à l'échelle des structures étudiées, peut être une caractérisation directe de l'organisation des SMM dans les pores.

3.2.2.4. MET

Les différents clichés des silices mésoporeuses imprégnées du composé **5** sont présentés figure 3.11. La structure mésoporeuse est conservée quel que soit l'échantillon, et le matériau semble homogène à cette échelle. Les contrastes sont plus accentués que sur les clichés obtenus avec la silice de départ, ce qui constitue un indice éventuel qu'un composé de densité électronique plus élevée que la silice a été introduit dans le matériau. En effet, la présence de manganèse, atome plus riche en électrons que le silicium, peut expliquer ce phénomène. Par ailleurs sur certains clichés (f), on peut clairement distinguer des zones plus sombres sur, entre ou à l'intérieur des grains de silice. En revanche, il n'est pas possible de conclure quant à l'éventuelle insertion des complexes dans les pores de la silice. D'après les clichés (d) (coupe perpendiculaire aux pores) ou (c) (coupe longitudinale aux pores), aucun agrégat ne semble obstruer les pores. En revanche, il semble assez évident sur le cliché (d)

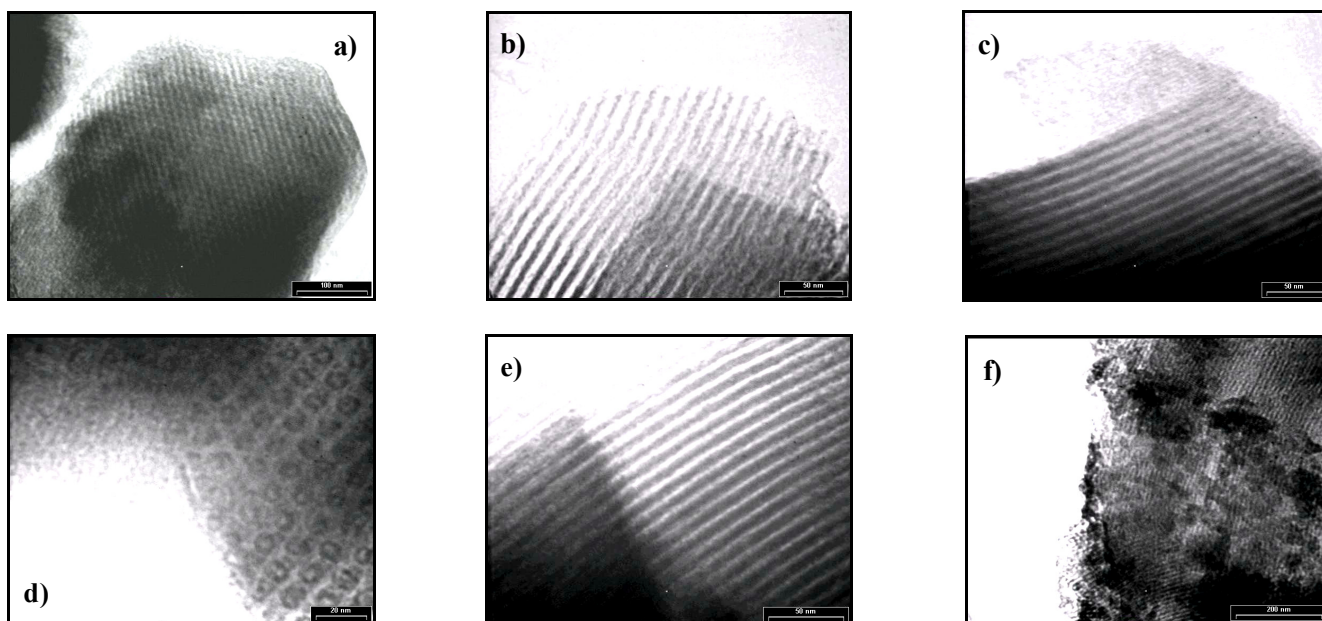


Figure 3.11 : Clichés de MET des échantillons a) SiH1, b) SiH2, c) SiH3, d) SiH4, e) SiH5 et f) SiH6.

que les murs de silice sont plus clairs que les pores, du moins que le contour des pores puisque le centre des pores est de nouveau clair. Ceci pourrait être dû à la présence d'un composé avec une densité électronique plus élevée que la silice tapissant les parois des pores. Par ailleurs les analyses élémentaires réalisées par diffraction des électrons sur l'ensemble des composés présentés donnent des résultats à peu près identiques, en moyenne sur les différents points sondés de l'échantillon on trouve un taux de l'ordre de 92% atomique de silicium pour 8% de manganèse. Ce rapport qui ne semble pas dépendre de la quantité de complexe introduit au départ correspond en masse à 68% de silice (SiO_2) pour 32% de composé **5**. Néanmoins comme on l'a vu avec les résultats des données magnétiques, il est certain que le composé magnétique présent n'est pas **5** mais un autre composé. Le composé SiH5 dont le cliché apparaît en (e) conserve également la mésostructure du matériau de départ, toutefois comme les autres composés il y a également une grande quantité de manganèse avec la silice.

Finalement, on peut conclure qu'une quantité non négligeable de manganèse est présente dans les matériaux hybrides. Cependant il n'existe aucune certitude sur la localisation des composés à base de manganèse dans la silice. Par ailleurs la présence de manganèse dans le composé SiH5 alors qu'aucun signal magnétique de SMM n'est détectable, indique que le manganèse existe sous des formes différentes dans SiH5 et les autres matériaux.

3.2.2.5. Microscopie optique

Pour sonder les structures des matériaux mésoporeux, les chimistes et physico-chimistes utilisent classiquement la MET notamment pour étudier l'insertion d'objets dans des matrices poreuses. Dans notre étude la meilleure preuve du confinement d'objets dans les pores serait naturellement un cliché de MET. Néanmoins,

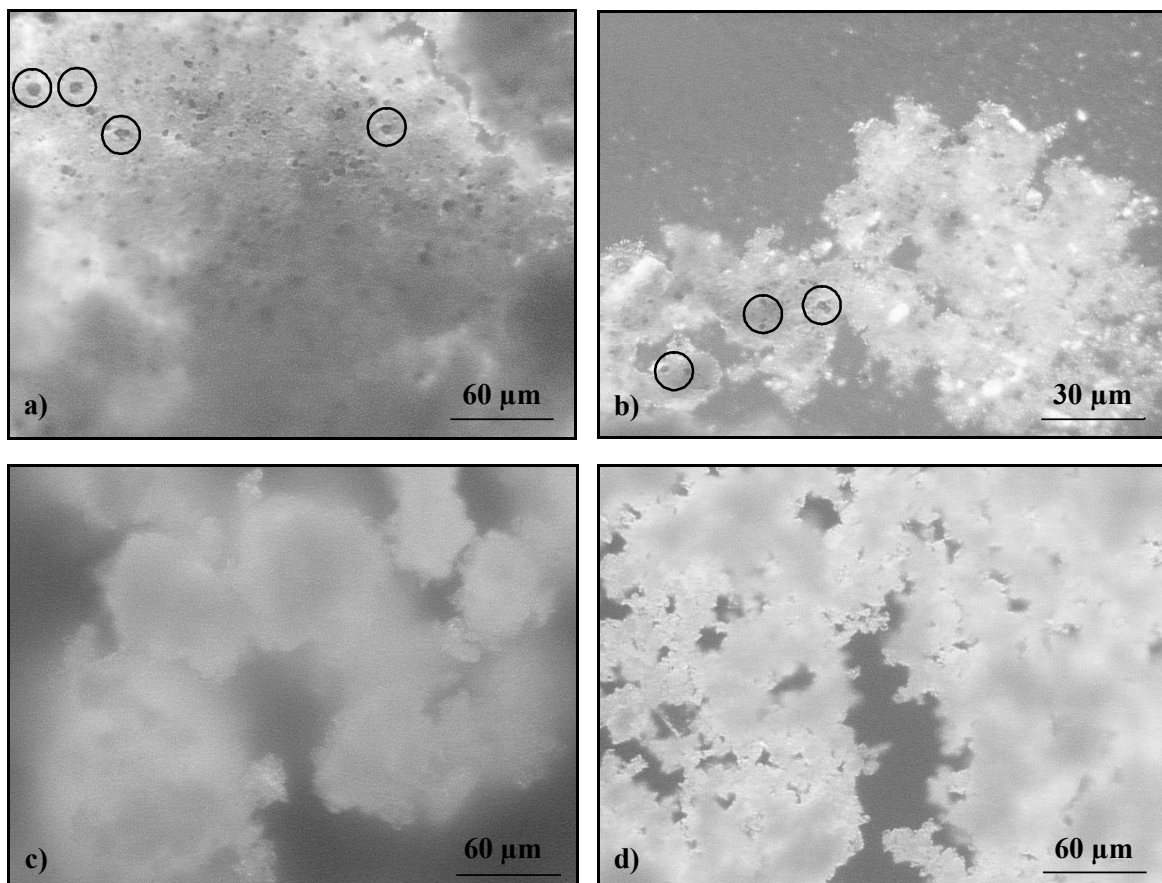


Figure 3.12 : Clichés de microscopie optique des échantillons a) SiH_2 , b) SiH_4 , c) SiH_5 et d) SiM_{11} . En noir sont entourés les microcristaux les plus remarquables.

cette méthode d'analyse est efficace à l'échelle nanométrique et n'est pas sensible ou peu aux objets de plus grandes dimensions, elle néglige totalement l'aspect des matériaux aux plus grandes dimensions.

Les résultats de MET n'étant pas concluant, nous avons décidé de caractériser également tous les matériaux hybrides synthétisés par microscopie optique afin de s'assurer de l'homogénéité des poudres. Les clichés en figure 3.12 ont été pris sur les échantillons SiH2, SiH4, SiH5 et SiM11. Alors que l'échantillon SiH5 ressemble beaucoup à la silice pure avec effectivement une teinte plus beige marron, les composés SiH2 et SiH4 sont bien différents. On observe clairement de petites tâches sombres, comme de petits objets piégés entre les grains de silices. Il s'agit vraisemblablement de microcristaux de moins de 5 μm d'une phase contenant du manganèse, peut-être voisine du composé **5**. Ces cristaux sont probablement responsables du signal magnétique observé puisque le composé SiH5 qui ne contient pas ce type de microcristaux ne donne pas ce signal magnétique.

3.2.3. Conclusions

Les propriétés magnétiques des matériaux hybrides proviennent en fait d'un composé probablement SMM (sur la base des propriétés magnétiques) qui a cristallisé en surface de la silice. Aucune des techniques traditionnelles de caractérisation utilisées n'avait permis de conclure auparavant sur ce point, contrairement aux clichés de microscopie optique. Il s'agit donc de la première caractérisation à effectuer sur ce type de matériaux hybrides obtenus par insertion de composés moléculaires dans une matrice inorganique poreuse. Toutefois il y a un point intrigant, le nombre de microcristaux en surface de la silice ne peut pas expliquer toutes les pertes de surface et de volume spécifiques équivalents BET. De même le rapport atomique à peu près constant Si / Mn : 92 / 8, même dans l'échantillon SiH5 qui n'a pas de microcristaux laisse supposer qu'il y a bien une autre espèce contenant du manganèse présente dans ces échantillons, qui est localisée au niveau des parois des pores (figure 3.11.d). Cette espèce serait donc un produit de décomposition de **5** qui ne possède pas de propriétés de SMM.

Nous avons donc réorienté notre travail en vérifiant dans un premier temps par microscopie optique les échantillons des toutes premières études [Coradin, 2002 ; Willemin, 2003] menées sur ce sujet, ceci afin de déterminer la présence ou non de microcristaux. Par ailleurs, la probable décomposition du composé **5** pendant la réaction d'insertion montre qu'il est trop instable et qu'il ne convient pas à ce type de chimie. Il est donc important de choisir un nouveau composé SMM assez robuste pour pouvoir poursuivre ce travail avec de meilleures chances de réussite.

4. Réinterprétation des études antérieures décrites dans la bibliographie

Les travaux précurseurs dans le domaine ont porté sur l'insertion de gros complexes type $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \bullet 2\text{CH}_3\text{CO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ et quelques dérivées, et sur de plus petites entités comme les tétramères de manganèse $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN} \bullet (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Toutes les études des propriétés magnétiques ayant été réalisées au Centre de Recherche Paul Pascal dont une partie pendant mon stage de DEA, tous ces composés hybrides étaient encore à disposition pour les vérifications nécessaires. A l'époque toutes les caractérisations d'usage BET, DRX et MET réalisées par Dr. Joulia Larionova avaient permis de conclure à l'insertion d'objets dans les pores de la silice. Des études complémentaires par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM), par microanalyses, par spectroscopie IR et avec un magnétomètre – susceptomètre SQUID avaient permis l'identification de ces objets insérés comme étant les complexes introduits dans la solution de départ.

4.1. Vérification des échantillons

Aucune caractérisation par microscopie optique de ces matériaux n'ayant été effectuée au cours des études précédentes, ceci a donc été réalisé au cours de cette thèse sur l'ensemble de ces composés. Sont présentés figure 4.1, les clichés de microscopie optique de quelques silices contenant les complexes de manganèse. Les photographies (a) et (b) concernent des matériaux possédant un signal caractéristique des SMM insérées en

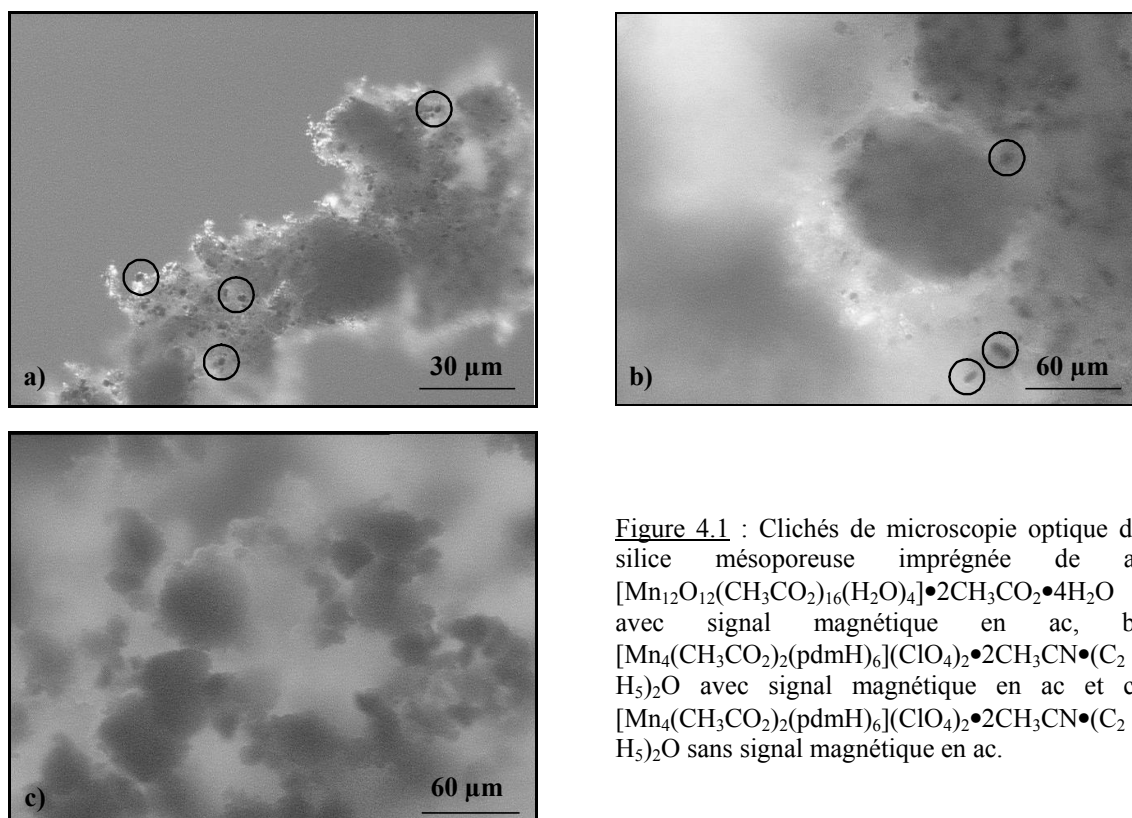


Figure 4.1 : Clichés de microscopie optique de silice mésoporeuse imprégnée de a) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \bullet 2\text{CH}_3\text{CO}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ avec signal magnétique en ac, b) $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN} \bullet (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ avec signal magnétique en ac et c) $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN} \bullet (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sans signal magnétique en ac.

magnétisme et le cliché (c) correspond à un matériau hybride dont la caractérisation magnétique n'avait révélé aucune trace de SMM. Il est évident que les petits grains marron sont des microcristaux des complexes de départ ayant cristallisé en surface de la silice. Exactement comme dans les composés vus dans les paragraphes précédents. Quand il y a une réponse magnétique, il y a présence de microcristaux, et inversement. Ceci confirme donc que le magnétisme observé est essentiellement le résultat de la présence de microcristaux et ne correspond pas au comportement magnétique de SMM insérée dans la silice.

4.2. Conclusions

L'analyse minutieuse par microscopie optique des matériaux hybrides indique sans ambiguïté la présence de microcristaux à l'origine des propriétés magnétiques observées. Ceci confirme bien la difficulté d'analyse de tels composés puisque toutes les caractérisations effectuées sur ces composés convergeaient a priori vers la confirmation de l'insertion des SMM dans les pores. Dans ce cas, seule la microscopie optique permet d'éviter une interprétation potentiellement abusive des résultats. Cependant à l'heure actuelle aucune technique à notre disposition ne semble permettre la caractérisation non ambiguë d'objets insérés dans les pores des matériaux mésostructurés. En conséquence pour minimiser les risques co-cristallisation, il apparaît nécessaire de travailler dans les conditions de synthèses optimales afin d'obtenir les matériaux les plus propres possibles. Pour cela nous avons dû choisir une nouvelle SMM plus robuste et améliorer techniquement le système d'insertion.

5. Nouvelle tentative et solutions mises en œuvre

La famille des SMM est relativement vaste et le choix du bon complexe doit être judicieux pour éviter les problèmes de co-cristallisation voire de décomposition du composé de départ. Pour se fixer un premier critère de sélection, il est plus raisonnable de rester dans le groupe des polyoxo-manganates étant donné que la synthèse de ce type de composés nous est familière. Plus le complexe sera compact plus il sera robuste. Les entités de trop haute nucléarité auront donc toujours tendance à se décomposer plus facilement, donc il faut se concentrer sur un motif métallique petit. La plus petite SMM connue est un dimère de manganèse (III) avec une base de Schiff [Miyasaka, 2004b]. Cependant ce ligand est volumineux, encombrant et plutôt fragile, et dans ces conditions il paraît hasardeux d'utiliser ce type de composé. Il existe des trimères aux propriétés de SMM [Ferbinteanu, 2005], certes il y a du manganèse mais aussi du nickel et surtout des ligands cyanures dont on ne connaît absolument pas le comportement avec la silice au cours du processus d'insertion. Finalement ces complexes ne semblent pas être les composés idéaux. Dans la classe des tétramères de manganèse, il y a plusieurs familles de complexes aux propriétés de SMM comme ceux qui ont déjà été utilisés dans ce travail ou la série de composés $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}]$ qui nous a semblée plus prometteuse.

5.1. Tétramère $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{dbm}]$

De nombreux exemples de complexes à valence mixte $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}]$ existent dans la littérature [Hendrickson, 1992 ; Wemple, 1993 ; Aubin, 1996 ; Wang, 1996 ; Wang, 2000 ; Aliaga, 2001 ; Aromi, 2002] dont certains sont des SMM. D'un point de vue synthétique, ces composés sont pour la plupart très faciles à préparer en quantité raisonnable. Structuellement, le coeur plus compact de ce type de complexe les rend plus robustes, en revanche à cause de leur topologie les connecter de manière unidimensionnelle semble difficile. Pourtant si on ne s'attache, dans un premier temps, qu'à tester l'effet de confinement de SMM et à l'influence sur les propriétés magnétiques, ce type de composé est très intéressant. Très peu de ces complexes possèdent des propriétés magnétiques de SMM au-dessus de 1,82 K, ainsi le choix s'est porté sur le composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6) (figure 5.2) [Wang, 1996 ; Aromi, 2002], où dbm est le ligand dibenzoylméthane (figure 5.1).

5.1.1. Synthèse du complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6)

Cette synthèse se déroule en deux étapes [Aromi, 2002]. Tout d'abord, le complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ est préparé en dissolvant 0,96 éq. de dbm dans 0,33 éq. d'acide acétique puis en y ajoutant 1,00 éq. d'acétate de manganèse (II). Une fois le mélange homogène, de l'eau est additionnée avec 0,37 éq. de permanganate de potassium. Le composé désiré est obtenu sous forme de poudre après précipitation avec du diéthyléther (rendement 20% par rapport à la quantité de manganèse introduite au départ).

2,42 éq. d'acide chlorhydrique dans de l'acétonitrile sont additionnés à 1,00 éq. de

$[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ dissous dans du dichlorométhane. Le composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (**6**) est obtenu sous forme de poudre après précipitation avec du diéthyléther (rendement 47% par rapport à la quantité de complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ introduite au départ). Les caractérisations structurale et magnétique sont en accord avec la formule proposée pour ce composé dans la littérature.

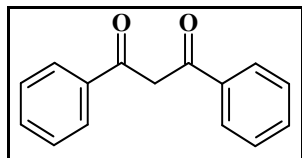


Figure 5.1 :
Représentation du ligand
dibenzoylméthane (dbm).

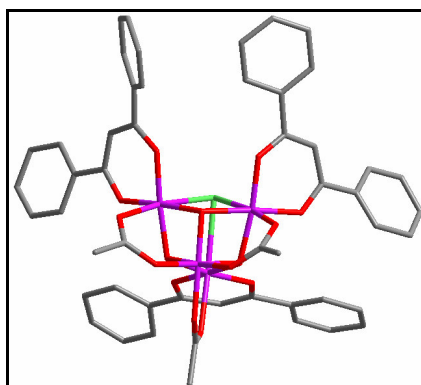


Figure 5.2 : Représentation
du
complexe
 $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$
[Wang, 1996]. Les atomes
d'hydrogène sont omis pour
plus de clarté. Les atomes de
carbone apparaissent en gris,
en rouge les oxygènes, en
vert le chlore et en violet les
manganèses.

5.1.2. Structure cristalline du complexe 6

Le cœur de la structure cristalline est constitué d'atomes de manganèse placés aux sommets d'une pyramide trigonale liés entre eux par des ions $\mu_3\text{-O}^{2-}$ sur les faces externes et par l'ion $\mu_3\text{-Cl}^-$ sur la base, pour former l'unité $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}]^{4+}$ schématisée figure 5.3. La coordination périphérique est apportée par trois ligands dbm^- et trois ions acétates pontants en mode *syn-syn*. L'examen des

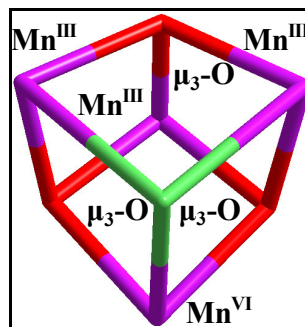


Figure 5.3 : Cœur
 $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}]^{4+}$
du
complexe **6**. En rouge
les oxygènes, en vert le
chlore et en violet les
manganèses.

différentes charges dans le complexe indique que trois des ions métalliques sont Mn^{3+} , le dernier étant Mn^{4+} . Les longueurs de liaisons $[\text{Mn}-\text{O}]$ comprises entre 1,841 Å et 1,962 Å montrent que le manganèse en position apicale est dans l'état d'oxydation +IV. Les sites Mn^{III} possèdent une sphère distordue due aux effets Jahn-Teller le long de l'axe qui les lie au chlore. Les liaisons $[\text{Mn}(\text{III})-\text{O}]$ dans le plan sont en moyenne sur les trois ions de l'ordre de 1,921 Å, les distances $[\text{Mn}(\text{III})-\text{O}]$ et $[\text{Mn}(\text{III})-\text{Cl}]$ valent respectivement 2,165 Å et 2,651 Å dans les directions Jahn-Teller. Les six noyaux aromatiques des ligands dbm sont disposés de sorte à former un parapluie à demi-fermé (figure 5.2), créant une cavité dans laquelle se trouve l'ion halogénure.

5.1.3. Magnétisme du complexe 6

Les propriétés magnétiques ont été étudiées essentiellement dans le but de vérifier les résultats de la bibliographie [Wang, 1996 ; Aromi, 2002] et pour avoir une base de comparaison avec les matériaux hybrides à base de ce complexe.

5.1.3.1. Mesures statiques

La figure 5.4.a montre les mesures de susceptibilité magnétique réalisées à 1000 G de 300 K à 1,82 K. A 300 K le produit χT vaut 11,5 $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ puis croît jusqu'à 13,2 $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 54 K pour décroître à 10,7

$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,82 K. Ce comportement est tout à fait identique à ce qui est connu dans la littérature [Wang, 1996], c'est à dire des interactions ferromagnétiques J entre ions Mn(III) et antiferromagnétiques J' entre ions Mn(III) et Mn(IV) (insert figure 5.4.a). Les données expérimentales ont été reproduites en utilisant le modèle de Heisenberg – Van Vleck employé par Wang *et al.* [Wang, 1996] avec l'Hamiltonien $H = -2J(S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_2) - 2J'(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_1 \cdot S_4)$. Les données en dessous de 50 K non pas été prises en compte pour éviter les problèmes dus à l'anisotropie et aux interactions inter-complexes. Les paramètres $J/k_B = -35,2(7)$ K et $J'/k_B = 15,5(2)$ K et $g = 2,06(6)$ (figure 5.4.a) ont ainsi été déterminés. Ces valeurs sont proches de celles rencontrées dans la littérature avec $J/k_B = -40,6$ K et $J'/k_B = 11,9$ K et $g = 1,98$ [Wang, 1996]. Avec ces interactions, on peut déjà conclure que l'état de spin fondamental du complexe vaut $S_T = 9/2$. Les mesures d'aimantation à 1,85 K viennent confirmer ce résultat avec une saturation qui tend vers $9 \mu_B$ au delà de 7 T (figure 5.4.b).

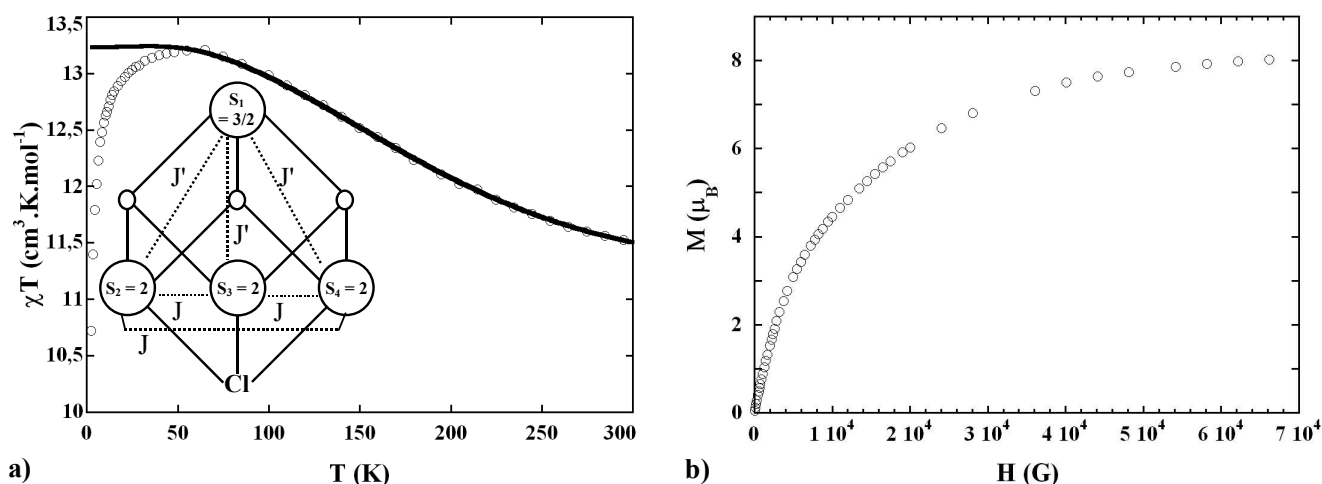


Figure 5.4 : a) Les symboles (○) représentent la variation à 1000 G du produit χT en fonction de la température de **6**. Le trait plein est le meilleur paramétrage obtenu des données expérimentales de 300 K à 50 K avec $J/k_B = -35,2(7)$ K, $J'/k_B = 15,5(2)$ K et $g = 2,06(6)$. b) Les symboles (○) représentent la variation à 1,85 K de l'aimantation de **6** en fonction du champ.

5.1.3.2. Mesure dynamiques

Les mesures de la susceptibilité alternative ont été réalisées de 1,82 K à 5,00 K pour des fréquences de 1,0 à 1488,1 Hz d'oscillation du champ magnétique de ± 3 G autour de 0 G. Deux modes de mesures sont effectués et se complètent, à fréquence fixe et température variable ou à fréquence variable et température fixe.

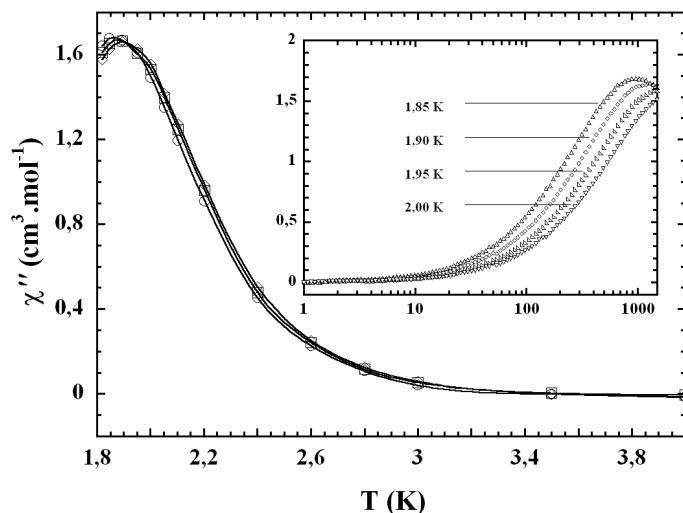


Figure 5.5 : Représentation de la susceptibilité χ'' du complexe **6** en fonction de la température à 0 G (○ 1302,1 Hz, □ 1399,3 Hz, ◇ 1488,1 Hz). En encart : Représentation de la susceptibilité χ'' en fonction de la fréquence à 0 G.

Les diverses mesures dynamiques montrent une dépendance en fréquence et en température de la susceptibilité χ'' (figure 5.5). Toutefois le maximum du signal se situe aux limites de mesures en température et en fréquence. Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision la variation thermique de τ , la barrière Δ_A et τ_0 . En revanche, à première vue cette expérience confirme que ce composé est le complexe **6**, ce signal étant tout à fait comparable avec ce qui est connu pour ce composé avec un comportement de SMM dont les caractéristiques sont $\Delta_A/k_B = 18,7$ K et $\tau_0 = 1,17 \times 10^{-8}$ s [Aubin, 1996].

5.2. Nouveau système d'insertion

Le système adopté et réalisé au laboratoire est constitué d'une pompe à vide secondaire turbo moléculaire (P) reliée par l'intermédiaire de la vanne (V) à un réacteur (R). Le réacteur est connecté *via* un système "Rotaflo" (F) à vide à une ampoule (A) et le tout est relié à une jauge de pression (J). En sommet de l'ampoule il y a un septum (S) maintenu en place par un écrou en plastique assurant l'étanchéité parfaite du système (figure 5.6). La jauge directement connectée à la pompe en marche indique un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar, quand on place le réacteur et l'ampoule avec (F) fermé ou ouvert le vide atteint alors est de 10^{-6} mbar. La masse voulue de silice est placée au fond du réacteur avec un barreau aimanté. La pompe étant en marche et la vanne (F) ouverte, on ouvre très délicatement la vanne (V) de sorte à amener progressivement le vide dans le système. Le réacteur est ensuite placé dans un bain d'huile à 100°C pendant 24 h. Au bout de ce temps, la silice et le système sont dégazés, et la jauge indique alors des pressions de l'ordre de 10^{-5} mbar. Les vannes (V) et (F) sont

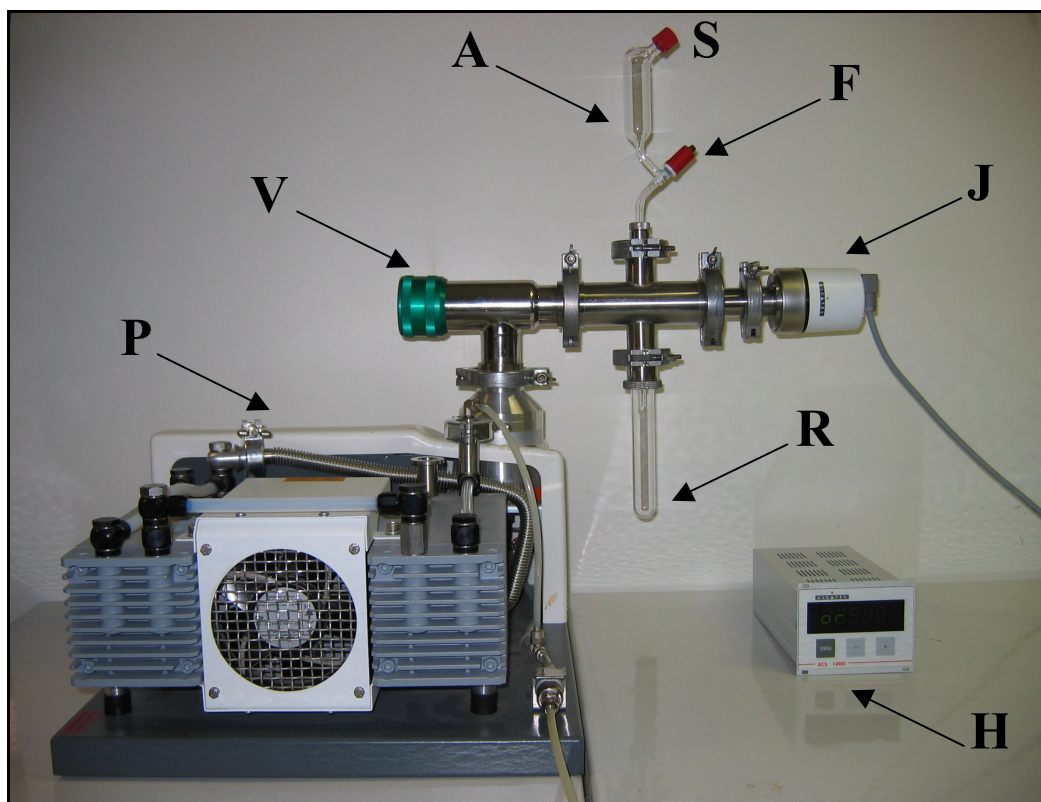


Figure 5.6 : Photographie du système d'insertion avec (P) pompe turbo, (V) vanne à vide, (A) ampoule, (S) septum, (F) vanne Rotaflo, (J) jauge de pression, (R) réacteur et (H) lecteur de pression.

ensuite fermées sans que l'indication de la jauge ne varie trop, on arrive à 5×10^{-5} mbar. Il s'agit ensuite d'introduire la solution d'insertion dans le système sans que la silice ne soit remise à l'atmosphère. La première étape consiste d'abord à introduire dans le milieu du solvant pur pour saturer le système en vapeur de sorte à éviter la cristallisation du composé si la solution d'insertion était directement mise dans le milieu. Pour cela, un petit volume de solvant est introduit dans l'ampoule (A) (avec (F) fermé) par le septum (S) à l'aide d'une seringue. Inévitablement un peu d'air est rentré dans (A), donc (F) est délicatement ouverte pour laisser passer le solvant puis est refermée avant que la totalité du solvant ne soit passé. Ensuite la solution d'insertion est introduite de la même manière dans (A) puis dans (R). De cette façon on évite que l'air ne pénètre dans le système et que des microcristaux ne se forment. Finalement le mélange dans le réacteur (R) est agité le temps nécessaire à température ambiante et à la pression de vapeur saturante du solvant. A la fin le système est remis à pression atmosphérique, et le mélange est traité comme indiqué dans la partie expérimentale.

5.3. Matériaux hybrides

5.3.1. Synthèse

Comme dans le paragraphe 3.2.1, le comportement des matériaux synthétisés au cours de ces différents essais étant identique, il a été décidé de ne présenter ici que quelques échantillons significatifs. Pour les synthèses, on utilise 60 mg (1 mmol) de silice dans le réacteur (R), 5 mL d'acétonitrile pour saturer le milieu en vapeur et une solution d'insertion contenant 0,1 à 0,05 mmol (suivant les essais) de complexe (**6**) dans 20 mL d'acétonitrile. On suit alors exactement le procédé décrit dans le paragraphe précédent. Après la remise à pression atmosphérique, le mélange contenu dans le réacteur est filtré sur fritté puis subi plusieurs lavages à l'acétonitrile jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. La poudre est récupérée, séchée à l'air et enfin pesée. Il est également intéressant de noter que la cristallisation du composé contenu dans le filtrat aboutit de nouveau au composé **6**. Le tableau 5.1 est un résumé des synthèses choisies.

Tableau 5.1 : Liste de matériaux hybrides étudiés et leur synthèse.

Nom du composé	Nom de la silice	Masse de silice introduite (mg)	Masse de complexe introduit (mg)	Rapport Si / complexe	Masse de poudre récupérée (mg)
SiH7	SiM1	60	115	10 / 1	49
SiH8	SiM11	60	115	10 / 1	55
SiH9	SiM11	60	58	20 / 1	65
SiH10	SiM16	60	115	10 / 1	62
SiH11	SiM17	60	115	10 / 1	58

Les poudres récupérées après filtration sont homogènes et leur teinte marron semble tout à fait en accord avec la couleur orange des cristaux de **6**. La masse de ces poudres est inférieure à la masse de silice introduite initialement. Il y a certainement eu un peu de perte de matière lors de la phase de filtration.

5.3.2. Caractérisations

5.3.2.1. Microscopie optique et MET

La première technique de caractérisation utilisée a donc été la microscopie optique pour s'assurer de l'absence de petits cristaux dans les échantillons. Ils ont tous été analysés et quelques clichés sont reportés en figure 5.7. Après un lavage minutieux de la silice il n'y a plus de microcristaux. Les échantillons sont parfaitement homogènes et aucune trace de microcristaux n'est observable ce qui confirme que les procédures d'insertion et de lavage utilisées sont efficaces.

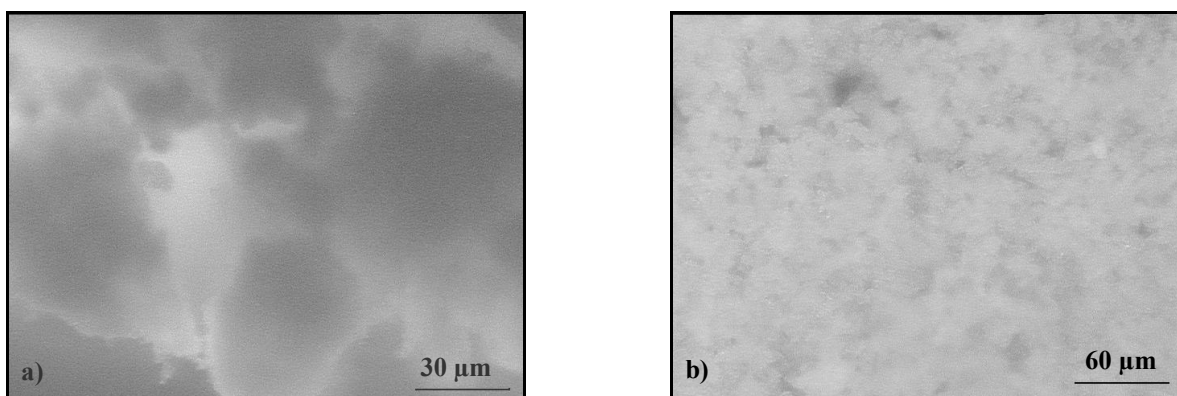


Figure 5.7 : Clichés de microscopie optique des échantillons a) SiH7 et b) SiH10.

Par ailleurs, les clichés MET (figure 5.8) de ces échantillons révèlent que la structure mésoporeuse est conservée et aucun objet dans les pores des matériaux n'est observable. Les analyses élémentaires réalisées par diffraction des électrons sur l'ensemble des matériaux présentés donnent des résultats à peu près identiques. En moyenne sur les différents points sondés de l'échantillon, on trouve un taux de l'ordre de 85% atomique de silicium pour 15% de manganèse. Ce rapport ne dépend ni du type de silice ni de la quantité de complexe introduite au départ et correspond en masse à 54% de silice (SiO_2) pour 46% de composé **6**. Ce dernier point est très étonnant puisque ces analyses indiquent que la moitié de l'échantillon serait constitué de complexe **6**. Dans l'hypothèse où le composé **6** n'est pas décomposé, il ne peut se situer que dans les pores du matériau puisqu'on n'a pas observé de microcristaux en surface.

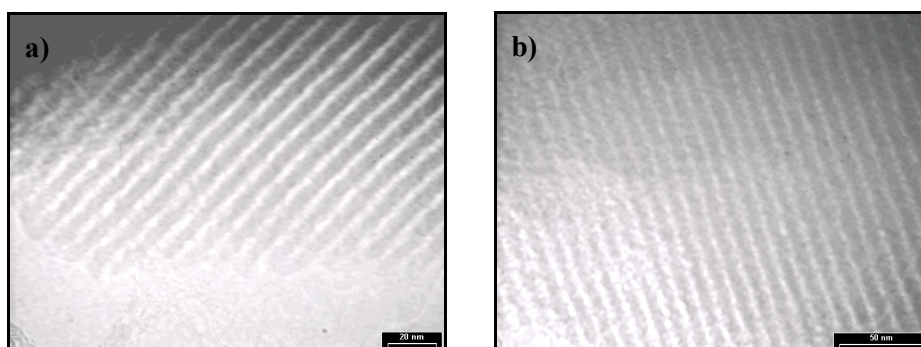


Figure 5.8 : Clichés de MET des échantillons a) SiH8 et b) SiH11.

5.3.2.2. Analyses par sorption d'azote

Les mesures de sorption de gaz ont été réalisées sur plusieurs échantillons et les mêmes phénomènes y sont observables à chaque fois. L'isotherme de sorption du matériau SiH10 est présentée figure 5.9.a de même que la comparaison entre les deux isothermes du composé hybride et de la silice pure (SiM16) figure 5.9.b. L'allure générale de l'isotherme est conservée après insertion. La largeur de la boucle d'hystérésis de type IV est

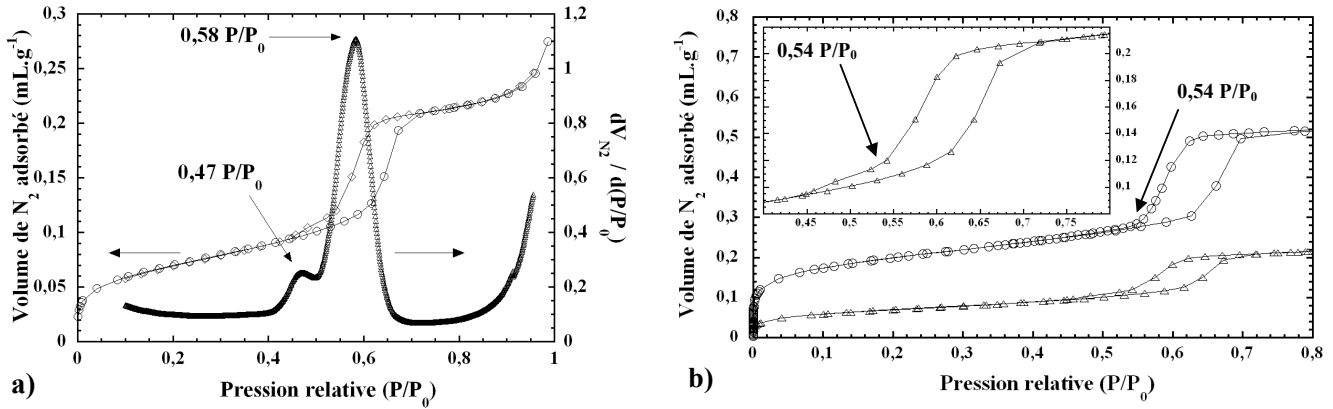


Figure 5.9 : a) Les symboles (○) et (◇) représentent respectivement les isothermes d'adsorption et de désorption du composé SiH10. Les symboles (△) représentent la dérivée du volume désorbé par la pression relative. b) Comparaison des deux isothermes de sorption de la silice pure SiM16 (○) et du composé hybride SiH10 (△). En insert : zoom sur l'hystérésis de sorption dans le composé SiH10.

identique au composé de départ. Il y a donc encore présence d'une structure mésoporeuse avec la même distribution des tailles des pores. Comme pour l'échantillon SiH2 (paragraphe 3.2.2.3), l'isotherme de désorption traîne un peu et donc deux pics sont observables sur la dérivée. Le premier pic à 0,58 P/P_0 correspond à une famille de pores de diamètre moyen 61 Å, très proche de celle existant dans la silice pure SiM16 à 65 Å. Le deuxième pic à 0,47 P/P_0 est en faveur de l'existence d'une nouvelle famille de pores de taille moyenne 48 Å qui n'existe pas dans le composé de départ (voir la dérivée de l'isotherme de SiM16 en annexe 8.1). Contrairement aux isothermes de sorption de l'échantillon SiH2 (figure 3.10.a) et de celle donnée en exemple au paragraphe 2.2.3.3 (figure 2.12), pour lesquelles les boucles d'hystérésis se referment brutalement proche de la pression critique de 0,42 P/P_0 , dans le cas du composé SiH10 (et tous les autres de cette série) les isothermes d'adsorption et de désorption se rejoignent finement. En effet, les hystérésis sont identiques entre SiM16 et SiH10 jusqu'à la pression où la boucle se referme pour la silice pure à 0,54 P/P_0 (figure 5.9.b). A cette pression il y a alors un léger changement de pente de l'isotherme de désorption du composé SiH10 qui va alors rencontrer l'isotherme d'adsorption à 0,42 P/P_0 . En 2002 Van Der Voort *et al.* [Voort, 2002] a observé ce même type d'isotherme (figure 5.10) sur des échantillons de silice mésoporeuses type SBA-15 contenant des nanoparticules de silice. A l'adsorption une seule marche est observable sur l'isotherme, donc il n'y a qu'une seule porosité (comme dans la silice pure). A la désorption deux marches sont présentes, celle à haute pression indique la même porosité que le matériau sans nanoparticules et l'autre est une conséquence des nanoparticules.

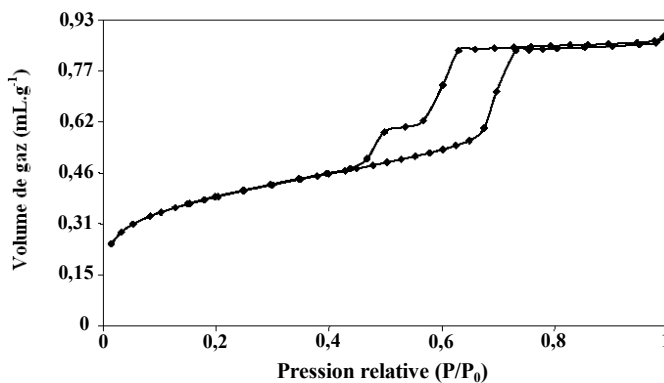


Figure 5.10 : Isotherme de sorption de diazote pour une silice mésoporeuse type SBA-15 contenant des nanoparticules de silice [Voort, 2002].

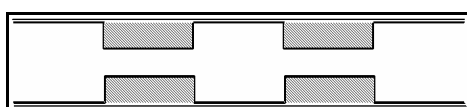


Figure 5.11 : Vue schématique le long d'un pore obstrué par des objets en gris donnant une géométrie en 'bouteille d'encre'.

Ces agrégats obstruant les pores sur leur longueur, la taille des pores n'est plus homogène et la désorption contrairement à l'adsorption n'est plus régulière ce qui induit l'existence d'une "marche". Par ailleurs, des travaux théoriques [Neimark, 2000 ; Sarkisov, 2001 ; Vishnyakov, 2003] traitant de l'effet de la géométrie des pores sur la forme des isothermes de sorption, viennent corroborer cette interprétation. En effet, ces isothermes de désorption à deux marches sont très similaires aux simulations obtenues pour des matériaux dont les pores seraient en "bouteilles d'encre" ("ink – bottle") (figure 5.11). Dans ces conditions on observe effectivement deux tailles de pores différentes ce qui explique le comportement rencontré. Finalement, les pores de ces matériaux hybrides sont certainement obstrués par des particules conduisant à une isotherme d'allure différente de celle observée à l'adsorption. De plus les surfaces BET et les volumes poreux de tous ces matériaux hybrides chutent drastiquement. Ainsi, la surface spécifique équivalente de SiH10 est de $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (contre $375 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans SiM16, soit une perte de 64%) et le volume poreux vaut $0,23 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (pour $0,76 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dans SiM16, soit une perte de 70%).

La technique de sorption de gaz indique clairement que des objets se trouvent dans les pores du matériau et retardent la désorption de l'azote, ce qui explique le changement de forme de l'isotherme de désorption. De plus les premières analyses élémentaires, effectuées lors de l'observation par MET des composés, ont permis de déterminer qu'une grande quantité de manganèse se situe dans le matériau. Une manière très rapide de savoir si le complexe **6** de départ est toujours présent, est donc maintenant de faire une caractérisation magnétique.

5.3.2.3. Magnétisme

Pour commencer, il faut préciser que toutes les données qui suivent sont exprimées en fonction de la masse de composé (et non de la quantité de matière), puisque nous ne connaissons pas exactement la quantité de silice par rapport aux sites magnétiques. Toutes les mesures réalisées au magnétomètre – susceptomètre SQUID sur les différents échantillons étant identiques, les données du matériau SiH10 sont présentées dans la suite. Les mesures dynamiques ne révèlent pas le signal caractéristique de **6** et les mesures statiques ne correspondent pas non plus à ce composé. En effet, le paramétrage (de 300 à 50 K) par la loi de Curie montre la présence dans le matériau d'un composé magnétique présentant de faibles interactions antiferromagnétiques de l'ordre de -4 K (figure 5.12.a). Par ailleurs, le paramétrage (de 300 à 175 K) du rapport $1/\chi$ du composé **6** en fonction de la

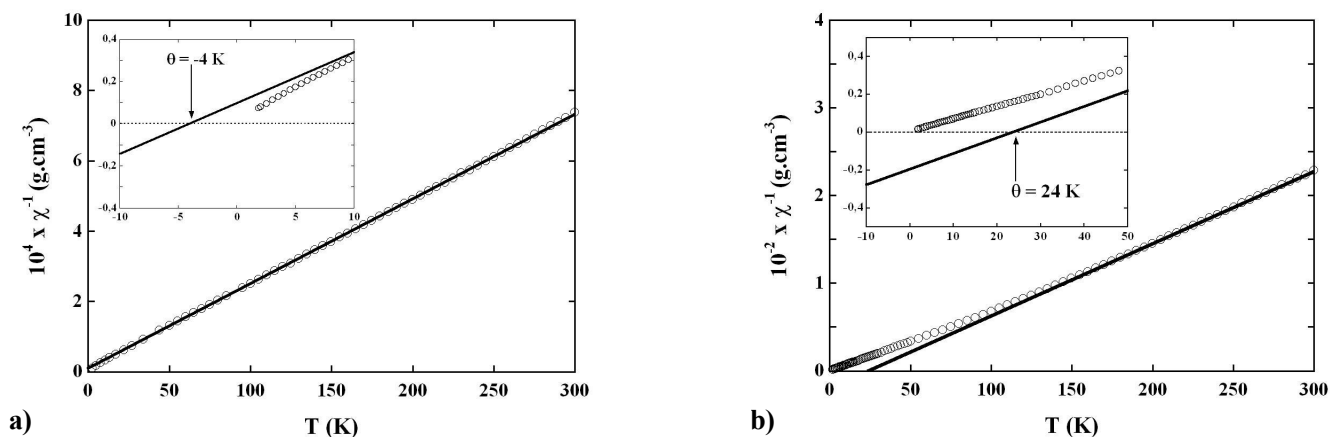


Figure 5.12 : Les symboles (O) représentent le rapport $1/\chi$ à 1000 G en fonction de la température pour les matériaux a) SiH10 et b) $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (**6**). Le trait plein est le paramétrage linéaire de 300 à 50 K pour a) et de 175 à 300 K pour b). En insert, sont représentées les zones où les droites du paramétrage coupent l'axe des abscisses.

température indique clairement la présence d'interactions ferromagnétiques de l'ordre de 24 K (figure 5.12.b). A l'évidence le composé **6** n'est plus présent dans la silice mésoporeuse, un nouveau composé magnétique s'y trouve. Deux solutions sont alors envisageables, soit le complexe **6** réorganisé dans les pores de silice donne un signal magnétique ac à des températures inférieures à 1,85 K et n'a plus le même comportement à haute température, soit le complexe **6** a été dégradé lors de la synthèse du matériau. De toute évidence, l'appareillage à notre disposition ne permet pas de caractériser complètement le composé réellement inséré dans la structure mésoporeuse. La technique du μ -SQUID est plus appropriée, car les mesures jusqu'à 0,04 K peuvent être effectuées sur une infime quantité d'échantillon permettant par la même occasion de sonder l'homogénéité de l'échantillon.

Les figures 5.13 représentent l'aimantation normalisée à l'aimantation à saturation du composé SiH10 en fonction du champ. L'expérience (a) a été réalisée pour une vitesse de balayage du champ de $0,14 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ à différentes températures et l'expérience (b) à 0,5 K à différentes vitesses (le signal étant symétrique par rapport à 0, seule la partie en champ positif est présentée). En figure 5.13.a, on observe un phénomène d'hystérésis symétrique par rapport au champ nul, avec une largeur de la boucle qui diminue avec l'augmentation de la température de 0,5 K à 6 K. En revanche, à très basse température (0,04 K) la largeur de l'hystérésis diminue de nouveau et l'aimantation du système n'est pas à saturation sauf à très basse température et haut champ. Sur la figure 5.13.b, on voit que plus la vitesse de balayage du champ est importante plus l'hystérésis est grande, mais c'est surtout la forme particulière en "ailes de papillon" du signal qui est remarquable. En effet l'hystérésis est plus large à haut champ qu'elle ne l'est à bas champ (insert 5.13.b). Ce signal magnétique observé au μ -SQUID n'est pas simple à interpréter, mais à l'évidence il ne correspond pas à celui du complexe **6** ou d'ions anisotropes Mn^{III} et Mn^{VI} (constitutifs de **6**). On peut toutefois déjà avancer que l'entité qui donne ce signal magnétique est un petit spin avec une faible anisotropie. En effet, d'une part la forme de l'hystérésis est typiquement due à un problème de thermalisation de l'échantillon [Chiorescu, 2000a ; Chiorescu, 2000b ; Chiorescu, 2000c ; Chiorescu, 2003] ; ce comportement est intrinsèque au composé qui a des difficultés à suivre la température de l'environnement où il se trouve. En général on rencontre ce phénomène pour des petits spins avec une anisotropie D assez faible. D'autre part, pour un spin élevé anisotrope la courbe d'aimantation aurait d'abord eu une pente très importante au départ puis, à cause de l'anisotropie, le signal aurait "trainé" avant d'atteindre la saturation. Typiquement c'est le signal que l'on observe pour le composé **5** figure 3.6.b. En revanche la courbe d'aimantation à 0,04 K du composé SiH10 (figure 5.13.a) est bien arrondie, et ne ressemble pas à celle du composé **5**. Il semblerait que ce type de signal pourrait être celui d'entités polymétalliques, possédant un spin total petit et assez isotrope (compte tenu de la saturation vers 1 T) [Wernsdorfer, discussion privée]. Ceci suggère que ces complexes ou nanoparticules pourraient être composés d'ions Mn^{II} couplés antiferromagnétiquement. Par ailleurs l'échantillon mesuré étant placé sur un réseau de μ -SQUID, il est alors possible de sonder l'homogénéité du signal magnétique en différents points du composé. Dans le cas des matériaux hybrides testés, il est apparu que le signal détecté est bien identique en tout point de l'échantillon. Ceci semble indiquer que l'insertion du composé magnétique observé est bien homogène dans tout le matériau.

Les mesures des propriétés magnétiques indiquent clairement que le complexe **6** a été décomposé lors du processus d'insertion et que le nouveau composé magnétique présent dans le milieu n'est pas une SMM. Pour déterminer la nature de ce composé ou du moins avoir quelques renseignements supplémentaires, il est

nécessaire de faire une analyse des éléments chimiques contenus dans ces matériaux avant de conclure ce travail.

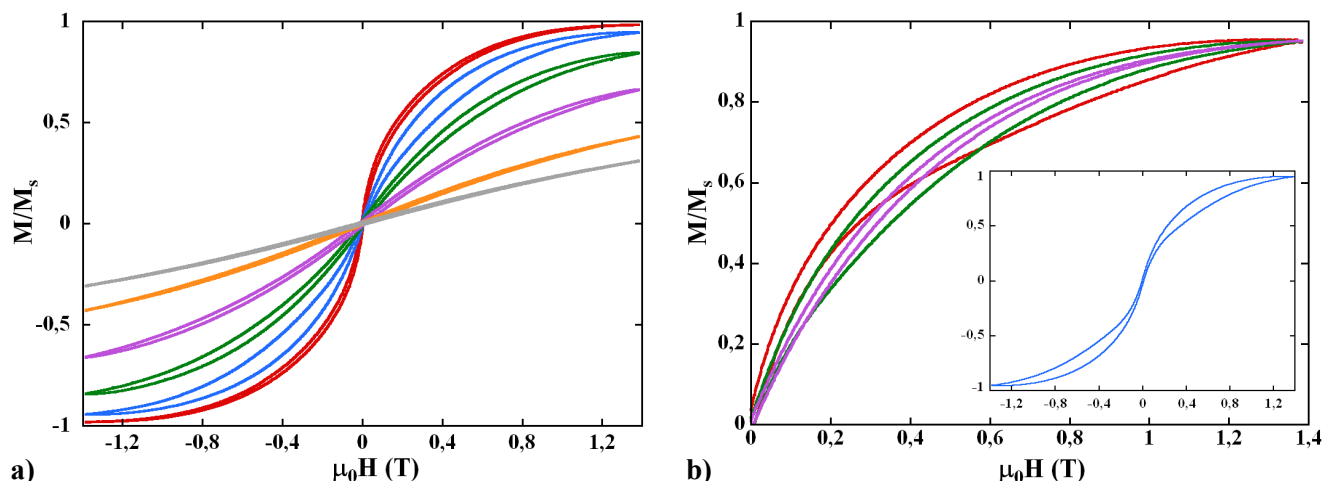


Figure 5.13 : Représentations de l'aimantation normalisée à l'aimantation à saturation du composé SiH10 en fonction du champ. a) à $0,14 \text{ T.s}^{-1}$ à différentes températures (rouge $0,04 \text{ K}$, bleu $0,5 \text{ K}$, vert 1 K , violet 2 K , orange 4 K et gris 6 K) et b) à $0,5 \text{ K}$ à différentes vitesses de balayage du champ (rouge $0,560 \text{ T.s}^{-1}$, bleu $0,280 \text{ T.s}^{-1}$, vert $0,140 \text{ T.s}^{-1}$ et violet $0,017 \text{ T.s}^{-1}$). En insert, aimantation à $0,280 \text{ T.s}^{-1}$ et à $0,5 \text{ K}$ de $-1,4 \text{ T}$ à $+1,4 \text{ T}$.

5.3.2.4. Techniques d'analyses chimiques : Analyses élémentaires et spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour pouvoir identifier la nature du composé présent dans le matériau, on a dû faire appel à plusieurs techniques d'analyses différentes.

Analyses élémentaires

Les résultats des microanalyses sont présentés dans le tableau 5.2. Considérant la formule du composé **6** ($\text{Mn}_4\text{O}_{15}\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{Cl}$), il est impossible que tout le manganèse présent dans la silice soit sous la forme de ce complexe. Il y aurait un trop gros déficit en carbone. En effet, pour l'échantillon SiH7, le plus pauvre en manganèse, il faudrait 10,5% de carbone pour être dans les proportions du composé **6**. Pour l'échantillon SiH8, le plus riche en manganèse, il faudrait 17,8% de carbone pour être dans ces proportions. Or, il y a moins de 6% de carbone dans chaque composé. Ce résultat confirme la décomposition du composé **6** dans le matériau hybride

Tableau 5.2 : Résultats des analyses élémentaires des composés hybrides

Nom du composé	C%	Si%	Mn%
SiH7	2,81	30,62	3,78
SiH8	5,73	26,31	6,38
SiH9	5,51	27,12	6,13
SiH10	5,38	26,98	6,09
SiH11	2,87	27,20	5,47

% : en grammes pour 100 grammes de composé

Spectroscopie de photoélectrons X

Dans le but de connaître l'état d'oxydation du manganèse dans le matériau, des mesures de XPS ont été réalisées. Les résultats sur les différents échantillons mesurés sont présentés dans le tableau 5.3.

Grâce à cette technique, il est possible de déterminer le pourcentage atomique des différents atomes présents dans le matériau et identifier le nombre d'environnements différents pour un même élément (pour ce

Tableau 5.3 : Table de résultats des mesures XPS (somme de chaque élément (At.%)).

Éléments	SiH8	SiH9	SiH10	SiH11
O	53,20	63,94	56,19	57,85
Si	25,41	20,82	29,55	17,97
C	14,16	8,26	10,11	17,76
Mn	1,92	0,18	1,21	1,46
F	5,29	6,80	2,94	4,96

dernier point, il faut se référer au tableau en annexe 8.2). Les éléments les plus abondants sont l'oxygène, la silice, le carbone et enfin, en très petite quantité le manganèse. Il y a quatre types d'atomes d'oxygène, six types de silicium quatre types de carbone et quatre types de manganèses (figure 5.14). Les atomes de fluor présents dans tous les échantillons sont probablement dus au système d'insertion, notamment aux joints d'étanchéité et au septum qui en contiennent. En revanche, les matériaux ne semblent pas contenir de chlore qui est un élément constitutif du complexe **6**. Tous les atomes de manganèse sont au degré d'oxydation (+II) mais il y a trois environnements chimiques différents. Le complexe **6** étant constitué d'ions Mn^{III} , Mn^{IV} et de chlore, il est à présent évident que ce composé n'existe plus dans le milieu. Tous les ions manganèses contenus dans la silice ont été réduits au cours du processus d'insertion. Pourtant les ions non imprégnés dans la silice qui partent dans le filtrat lors du lavage recristallisent sous la forme du complexe **6** (synthèse en paragraphe 5.3.1). Dans ces conditions il semblerait que la silice réduise ou catalyse la réduction du manganèse, ou bien il s'agit d'un phénomène provoqué par la faible pression du milieu durant l'insertion. Par ailleurs il ne faut pas oublier que la technique XPS est une analyse de surface sur une épaisseur de 10 nm (et 80% du signal proviennent de la première épaisseur de 3 nm). Ainsi il est très probable que seule la petite quantité de manganèse en surface a pu être détectée et le reste en profondeur dans le matériau n'a pas été caractérisé. Donc la plus grosse partie des ions manganèses se situe certainement dans les pores de la silice et leur détection est rendue très difficile.

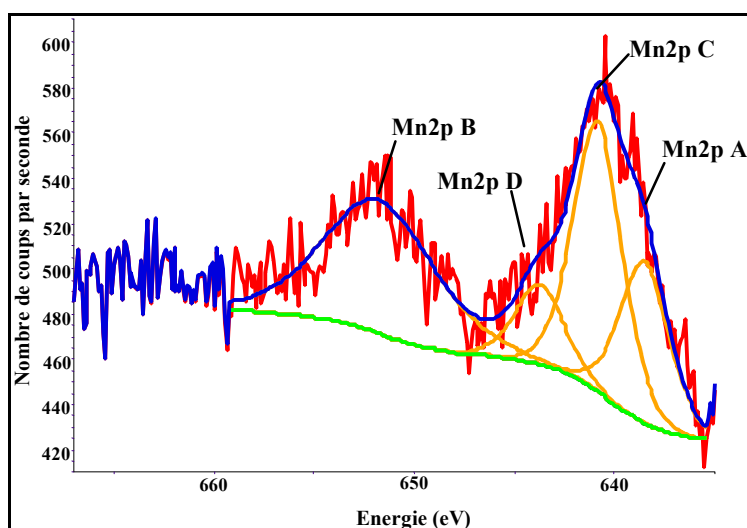


Figure 5.14 : Spectre XPS de l'échantillon SiH8, avec en rouge les données expérimentales, en bleu les données lissées, en vert la ligne de base et en jaune les courbes représentatives de chaque espèce de manganèse (+II).

5.3.2.5. Analyse thermo-gravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM)

Pour déterminer les molécules présentes dans le matériau, des mesures d'ATG-SM ont été effectuées. Tout d'abord la décomposition thermique du complexe **6** a été étudiée pour pouvoir comparer ensuite avec une silice

imprégnée. Toutes les décompositions thermiques des matériaux hybrides étant identiques, les mesures sur le composé SiH10 sont prises en exemple.

Étude de la décomposition thermique du complexe 6

a) Allure de la courbe ATG-DTG : La figure 5.15 représente la perte de masse du complexe 6 et la dérivée de cette courbe (abscisse "DTG") en fonction de la température. La décomposition thermique s'effectue en trois étapes principales vers 210°C, 260°C et 475°C avec des pertes de masse respectives d'environ 5%, 25% et 30%.

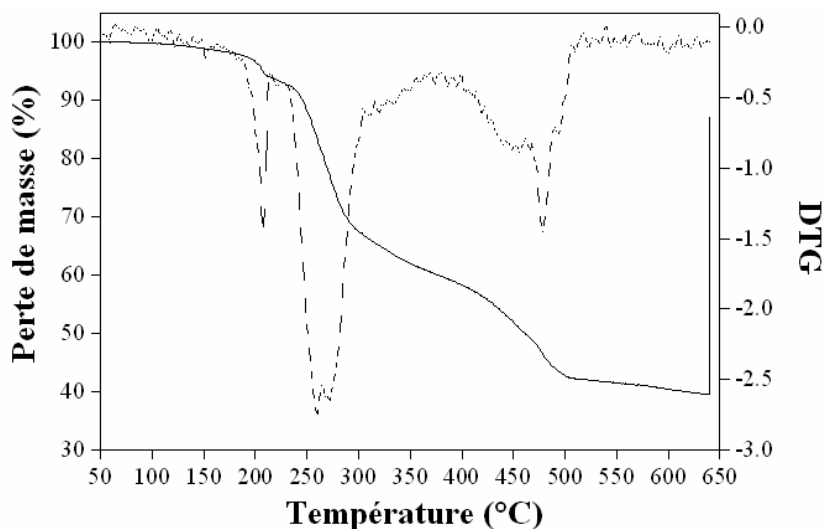


Figure 5.15 : Etude de la décomposition thermique du complexe 6 par ATG-SM.

b) Interprétation des pertes de masse avec les courbes d'évolution des fragments m/z en fonction de la température : L'évolution des principaux fragments détectés en fonction de la température est présentée figure 5.16. Ces courbes indiquent que les ligands acétates (fragments m/z = 15 (CH₃), 43 (CH₃CO) et 58 (CH₃COCH₃) issu d'un réarrangement) sont décomposés en deux étapes vers 210 et 260°C. En revanche, la dégradation thermique des ligands dbm a lieu en trois étapes comme l'atteste le dégagement des fragments caractéristiques des noyaux aromatiques (fragments m/z = 78 (phényle), 52, 51, 50 issus de la fragmentation de groupement phényle) à 210, 260 puis à 475°C. Ces dégagements sont également accompagnés de libération de

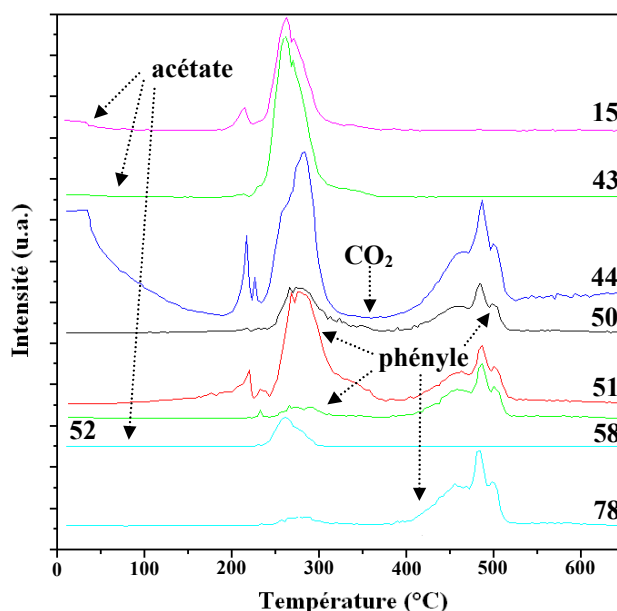


Figure 5.16 : Evolution de l'intensité (en unité arbitraire) des différents fragments m/z en fonction de la température pour le complexe 6. Les fragments sont indiqués au-dessus des courbes qui les représentent.

CO₂ (m/z = 44).

Étude de la décomposition thermique de la silice mésoporeuse imprégnée du complexe 6

a) Allure de la courbe ATG-DTG : La figure 5.17 représente la perte de masse du composé SiH10 et la dérivée (abscisse "DTG") en fonction de la température. La décomposition thermique de SiH10 s'effectue de manière continue entre 50 et 650°C sans que l'on puisse distinguer clairement d'étapes particulières. La perte de masse globale est de l'ordre de 13 à 15%.

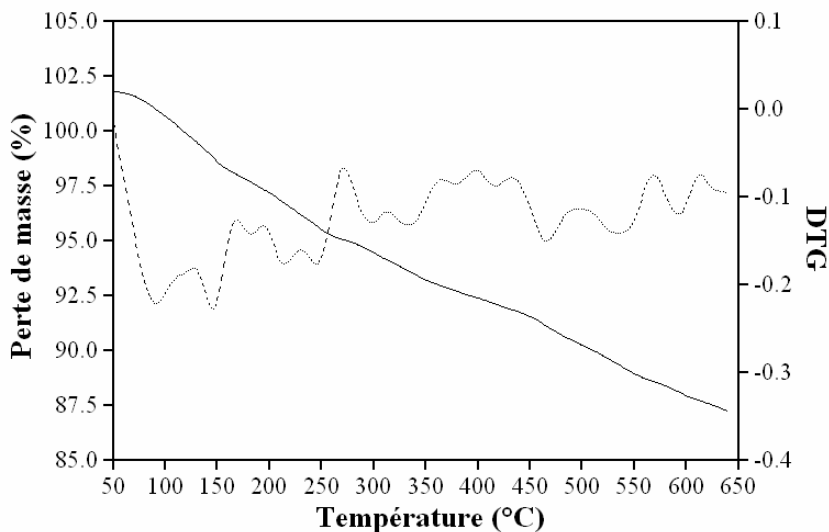


Figure 5.17 : Etude de la décomposition thermique du composé SiH10 par ATG-SM.

b) Interprétation des pertes de masse avec les courbes d'évolution des fragments m/z en fonction de la température : L'évolution des principaux fragments détectés en fonction de la température est présentée sur la figure 5.18. D'une manière générale, très peu de fragments sont détectés ce qui est en faveur de faibles quantités d'espèces organiques insérées dans la silice. Tout d'abord une perte d'eau notable a lieu entre 50 et 150°C, probablement de l'eau adsorbée sur la silice (fragments m/z = 17, 18). Par ailleurs, des fragments liés aux ligands acétates (fragments m/z = 15 (CH₃), 43 (CH₃CO), 58 (CH₃COCH₃)) sont libérés à des températures plus basses que dans le complexe massique (vers 150°C) indiquant probablement la présence d'acide acétique libre

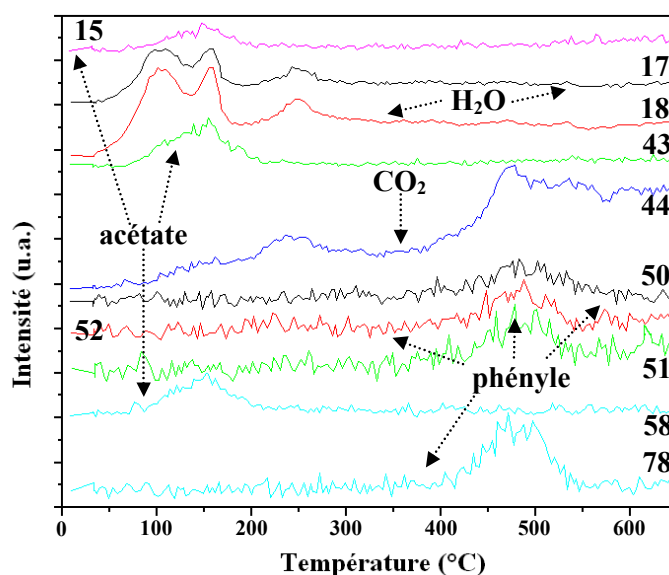


Figure 5.18 : Evolution de l'intensité (en unité arbitraire) des différents fragments m/z en fonction de la température pour le composé SiH10. Les fragments sont indiqués au-dessus des courbes qui les représentent.

(non coordonné). Enfin, seule la dégradation thermique des ligands dbm à haute température (vers 480°C) est observée comme l'atteste le dégagement des fragments caractéristiques des noyaux aromatiques (fragments $m/z = 78$ (phényle), 52, 51, 50 issus de la fragmentation de groupement phényle). Cependant, ces espèces se situent au seuil de détection de la technique et il n'est pas possible d'exclure un dégagement à plus basse température.

En résumé, le comportement thermique du matériau hybride est difficilement interprétable mais présente des différences avec celui du complexe **6** seul. En particulier, les ligands acétates qui partent à plus basse température que dans le complexe pur ne semblent plus coordonnés aux ions manganèses. En revanche le dégagement des différents groupements issus du dbm a été détecté à des températures similaires à celles observées pour **6** ce qui indique qu'une partie de ce ligand est toujours coordonné à des ions manganèses.

5.4. Conclusions

Le nouveau système d'insertion utilisé et l'emploi systématique de la microscopie optique pour caractériser les matériaux hybrides ont permis l'obtention de composés de qualité pour réaliser une étude du confinement d'objets magnétiques dans des silices mésoporeuses. Il a été ainsi déterminé avec certitude que les molécules SMM introduites au départ dans le milieu n'existent plus dans le composé final. Il semblerait que la silice ne soit finalement pas chimiquement inerte vis à vis des composés de coordination et induise la réduction des ions métalliques entraînant la décomposition des complexes. La nouvelle espèce magnétique présente dans la silice n'a pas été clairement identifiée ce qui sera une tâche difficile compte tenu de la complexité du milieu. En revanche la combinaison de toutes les mesures effectuées aboutit à la conclusion que ce nouvel objet magnétique est une entité polymétallique à base de Mn^{II} et de ligands dbm contenue majoritairement dans les pores de la mésostructure.

6. Conclusion générale et perspective

Le travail présenté dans ce chapitre fait suite aux premières tentatives d'insertion de SMM dans des silices mésoporeuses [Coradin, 2002 ; Willemin, 2003]. Afin de poursuivre cette étude, nous nous sommes appliqués à la synthèse et la caractérisation précise des structures hôtes et de nouveaux complexes SMM. Après avoir apporté quelques modifications au protocole d'insertion décrit dans la littérature, les premiers matériaux hybrides ont été obtenus et leurs caractérisations ont conduit exactement aux résultats publiés [Coradin, 2002 ; Willemin, 2003]. Toutefois aucune preuve directe irréfutable du confinement des complexes dans les pores n'a pu être apportée. Étant donné que ces nouveaux matériaux hybrides possédaient exactement les mêmes propriétés magnétiques que le complexe de départ, il a fallu s'assurer que ce signal ne provenait pas de la coexistence du matériau de départ (par exemple des microcristaux) avec la silice. La vérification par microscopie optique de ces nouveaux échantillons, et par la suite de tous ceux déjà publiés, a montré que le signal magnétique provenait probablement de microcristaux. A la suite de cette constatation, une nouvelle SMM plus robuste a été choisie et toute la technique d'insertion a été repensée afin d'optimiser toutes les conditions de synthèse. Il a été conclu de l'étude des nouveaux matériaux que le complexe de départ a été réduit au cours du processus d'insertion et, que le nouveau composé magnétique formé à base d'ions Mn(II) et du ligand dbm ne possédait pas les propriétés de SMM.

Pour pouvoir conclure définitivement quant à l'insertion et l'organisation de SMM au sein de réseaux unidimensionnels, de nombreuses études sont encore à mener. Il est envisageable de poursuivre ce travail en fonctionnalisant la silice avec les ligands constitutifs du complexe SMM voulu, on pourrait par exemple utiliser des SMM dont les ligands porteraient des fonctions silanols ou du moins à base de silicium. Dans cette optique on peut s'inspirer des travaux réalisés sur l'organisation sur des surfaces en or de SMM dont les ligands sont fonctionnalisés avec des groupements thiol [Cornia, 2003 ; Cornia, 2004]. L'insertion de complexes plus petits est également une voie à explorer, par exemple de nouveaux trimères de manganèse aux propriétés de SMM ont récemment été publiés [Stamatatos, 2005]. A la suite de cette étude quelques doutes subsistent quant à l'influence de la matrice poreuse en silice sur la réduction des ions manganèses. Il serait certainement intéressant voire nécessaire de tester d'autres types de matériaux mésoporeux, mais également d'utiliser des SMM à base d'autres métaux : Fe₄ [Barra, 1999], Ni₄ [Moragues-Cánovas, 2004] ou des monomères SMM à base de terres rares [Ishikawa, 2003]. Concernant la synthèse de SCM dans les pores qui était un des objectifs, les travaux doivent être menés en parallèle à ceux sur l'insertion de SMM. En effet, avec les SCM on peut supposer que la force motrice de l'insertion sera la réaction entre les briques constitutives de la chaîne-aimant : par exemple, les complexes $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]$ pour le système SCM $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$, [Clérac, 2002]. Ces briques réagiront les unes avec les autres dans les pores de la matrice et donc, ne se décomposeront pas plus aussi facilement (cas des SMM). Les pores de silice serviront alors de microréacteur à la réaction de formation de la chaîne. D'ores et déjà les premiers essais dans cette voie sont encourageants et demandent à être poursuivis.

De toute évidence les possibilités sont multiples. Même si ce type de matériau sera toujours très difficile à caractériser et il faudra notamment être très critique et réservé sur les résultats annoncés.

7. Partie expérimentale

7.1. Mesures physico-chimiques

a) *Microscopie électronique en transmission (MET)*. Les observations par MET ont été réalisées au CREMEM à Talence. L'appareil un microscope JEOL 2000 FX (tension d'accélération de 200 kV). Les échantillons ont été préparés comme suit : des particules de silice ont été dispersées dans l'eau et une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de cuivre enduite d'une membrane de carbone.

b) *Diffraction des rayons X sur poudre*. Les analyses ont été effectuées au CRPP à Pessac par Marie-France Achard. L'instrument utilisé se compose d'une source de rayons X générée par une anode tournante de 18 kW (Rigaku-200) en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ et le monochromateur est un cristal de Ge (111). Le rayonnement est collecté un détecteur bidimensionnel de type "Imaging Plate" ("Mar Research", Hambourg). L'échantillon sous forme de poudre est mis dans un capillaire placé à 500 millimètres du détecteur.

c) *Sorption d'azote*. Les mesures ont été réalisées au LCOO à Talence en collaboration avec le Prof. Thierry Toupance. L'appareil utilisé pour les mesures est un "micrometrics ASAP 2010". Les échantillons sont soigneusement dégazés environ 12 h à 100°C à 7×10^{-6} atm avant que la mesure ne soit faite.

e) *Diffraction des rayons X sur monocristal*. Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie K_{α} de Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à 150 K. Un monocristal de bonne qualité maintenu par de la graisse est placé sur une fibre de verre puis transféré sur le goniomètre. Le programme Denzo-SMN [Otwinowski, 1996] est utilisé pour l'intégration des données. Le logiciel Scalepack [Otwinowski, 1996] permet de corriger les données des effets de polarisation de Lorentz. Les structures ont été résolues par des méthodes directes puis affinées par une méthode des moindres carrés sur F^2 en utilisant le logiciel SHELXTL [Sheldrick, 1997a ; Sheldrick, 1997b]. L'ensemble des structures ont été réalisées en collaboration avec Yang-Guang Li (Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China) et Xavier Le Goff (CRPP).

d) *Mesures magnétiques*. Les mesures des propriétés magnétiques ont été effectuées à l'aide de deux appareillages :

- un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID de Quantum Design (MPMS-XL) sur des échantillons en poudre, au CRPP (Pessac),
- un réseau de μ -SQUIDs [Wernsdorfer, 2001], sur lesquels sont déposés les échantillons directement sous forme de poudre dans le cas des matériaux hybrides. Ces mesures ont été effectuées au LLN à Grenoble en collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer.

d) *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)*. Les mesures XPS ont été réalisées au CRMD à Orléans par Roland Benoît. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un Escalab 250 Thermo Électronique équipé d'une source X en aluminium (1486,4 eV). Les échantillons ont été broyés et placés sous ultravide ($p = 10^{-9}$ mBar). Les énergies obtenues caractérisant les différents états chimiques ont été corrigées de l'effet de charge et référencées au carbone C_{1s} à 284,6 eV.

e) *Thermo-gravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (ATG-SM)*. Les mesures de ATG-SM ont été

effectuées au LCOO (Talence) par Odile Babot. L'appareil est constitué d'une thermobalance STA 409 de NETZSCH couplée au spectromètre de masse Thermostar de Balzers. Les mesures ont été faites sous courant d'Argon Alphagaz Ar 2.

f) Caractérisations physico-chimiques. Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service central d'analyses à Vernaison (CNRS). Les résultats de ces microanalyses sont exprimés en % massique, en gramme de l'élément dosé pour 100 g d'échantillon. Les spectres infra-rouge des différents échantillons ont été réalisés au CRPP (Pessac) à l'aide d'un spectromètre Nicolet 750 Magna-IR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) en pratiquant l'échantillonnage avec une pastille en KBr.

7.2. Synthèses

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés comme reçus sans davantage de purification.

7.2.1. Composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) [Yoo, 2001]

Dans un bécher, 0,395 g (1,38 mmol) de bromure de manganèse $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution, 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu conduisant à solution légèrement rose. Après 1 min, 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau sont introduits, le mélange prenant alors une couleur rose orangé très intense. Après une heure d'agitation (bécher bouché), la solution est filtrée puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube recouvert de parafilm percé de sorte à permettre une évaporation lente du solvant est laissé une semaine sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux en forme de petits blocs marron apparaissent au bout de six jours. Ceux-ci sont lavés à l'acétonitrile et isolés avec un rendement de 20%. Une structure aux rayons X montre que ces cristaux appartiennent à la phase $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ (4). Pour plus de renseignements sur ce dernier complexe, il faut se référer au chapitre suivant. Le protocole proposé dans la littérature [Yoo, 2001] ne nous a permis d'aboutir au composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) normalement attendu.

7.2.2. Composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)

Dans un bécher, 0,500 g (1,38 mmol) de perchlorate de manganèse $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution, 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu ce qui conduit à une coloration rose pâle de la solution. Après 1 min, on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de TeaOH à 20% en masse dans l'eau, le mélange prenant alors une couleur rose bordeaux très intense. Au bout de 10 min, 0,049 mg (0,58 mmol) de NaNO_3 sont introduits. Après une heure d'agitation (bécher fermé), la solution est filtrée puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé une

semaine sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes allongés bordeaux sombres apparaissent au bout d'une heure. Après six jours ils sont récupérés par filtration puis lavés à l'acétonitrile.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ étant de $1301,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 51%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Mn}_4$: %C 33,23 ; %H 3,88 ; %N 8,62 ; trouvées : %C 33,62 ; %H 3,86 ; %N 8,31.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3411 (s), 2908 (w), 2845 (m), 1604 (s), 1560 (s), 1476 (s), 1433 (s), 1386 (s), 1312 (s), 1288 (s), 1222 (m), 1144 (m), 1114 (s), 1084 (s), 1057 (s), 1041 (s), 822 (m), 755 (s), 715 (m), 672 (s), 621 (s), 568 (s), 531 (m), 484 (w), 410 (m).

7.2.3. Composé $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6)

7.2.3.1. Le complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ [Aromi, 2002]

Dans un bécher, 3,50 g (15,61 mmol) de dbm sont dissous dans 316 mL (328,64 g, 5,47 mol) d'acide acétique glacial. Après dissolution complète, 4,00 g (16,32 mmol) d'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ préalablement dissous dans 46 mL d'eau sont additionnés. Au bout de quelques minutes, 0,95 g (6,01 mmol) de permanganate de potassium préalablement dissous dans 78 mL d'eau sont ajoutés goutte à goutte. Au bout de 3 h d'agitation (le bécher ouvert) un précipité marron orangé se forme, récupéré par filtration et lavé plusieurs fois à l'acétonitrile.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ étant de $1173,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement est de l'ordre de 20% par rapport à la quantité initiale de manganèse introduit.

La cristallisation de cette poudre dans le dichlorométhane conduit à des cristaux marron orangé dont la maille cristallographique déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal correspond à celle de la littérature [Aromi, 2002].

7.2.3.2. Le complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ (6) [Aromi, 2002]

Ce protocole est exactement celui décrit dans la référence [Aromi, 2002]. Dans un bécher, 0,53 g (0,45 mmol) de $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ sont dissous dans 100 mL de dichlorométhane. Une solution de 6 mL d'acétonitrile contenant 108 μL (1,09 mmol) d'acide chlorhydrique à 37% en masse dans l'eau est ajoutée au milieu réactionnel. On laisse agiter (bécher ouvert) jusqu'à l'apparition d'un précipité. 100 mL de diéthyléther sont alors introduits pour tout précipiter. Le précipité marron obtenu est filtré puis lavé à l'acétonitrile.

La masse molaire du $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Cl}]$ étant de $1150,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement de cette réaction par rapport au complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{dbm})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ est de 47%.

La cristallisation de cette poudre dans le dichlorométhane fournit des cristaux marron orangé dont la maille cristallographique déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal correspond à celle de la littérature [Aromi, 2002].

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 1589 (m), 1570 (m), 1558 (m), 1522 (s), 1346 (s), 1320 (s), 1232 (m), 1072 (m), 1026 (m), 943 (m), 763 (m), 723 (m), 686 (m), 650 (m), 613 (m), 592 (s), 576 (s), 544 (m), 530 (m), 513 (m), 470 (w).

7.2.4. Silices type SBA-15

Typiquement, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 30 mL d'eau distillée et 120 mL d'acide chlorhydrique 2M sont portés à la température T . Une masse m de Pluronic est ensuite dissoute dans le milieu réactionnel. Une fois le mélange homogène, une masse m' de TEOS est ajoutée au milieu sous vive agitation. Au bout de 10 min, quand cela est nécessaire un volume v de TMB est additionné. Le mélange obtenu est alors traité thermiquement selon les conditions indiquées (tableau 7.1). La solution est ensuite filtrée puis, plusieurs lavages à l'eau distillée sont effectués jusqu'à disparition totale du tensioactif en excès disparaisse. La poudre blanche ainsi obtenue est séchée à l'air. Enfin, pour éliminer les résidus organiques, la poudre subit une calcination dans un four à l'air ambiant selon le cycle suivant : de la température ambiante à 500°C en 8 h puis un palier de 6 h à 500°C et retour en 4 h à la température ambiante.

Pour les Brij56 et Brij76, les étapes sont exactement identiques, toutefois au lieu d'utiliser m g de Brij on

Tableau 7.1 : Conditions de synthèses des matériaux mésoporeux type SBA-15.

Nom	tensioactif	T (°C)	m (g) / mmol	m' (g) / mmol	v (µL) / mmol	Traitement thermique
SiM2	Brij56	TA	4,0 / 5,86	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / 72 h sans agitation à 100°C au reflux
SiM3	Brij56	TA	4,0 / 5,86	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / 24 h sans agitation à 100°C au reflux
SiM4	Brij56	TA	4,0 / 5,86	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T ballon fermé / 24 h sans agitation à 100°C ballon bouché
SiM5	P85	35	3,2 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / 48 h sans agitation à 80°C au reflux
SiM6	Brij76	TA	4,0 / 3,47	8,8 / 42,24		20 h d'agitation à T au reflux / 24 h sans agitation à 100°C au reflux
SiM7	Brij76	TA	4,0 / 3,47	8,8 / 42,24		20 h d'agitation à T au reflux / filtration / lavages / 72 h à 100°C à l'étuve
SiM8	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / filtration / lavages / 72 h à 100°C à l'étuve
SiM9	P123	60	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / filtration / lavages / 72 h à 100°C à l'étuve
SiM10	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / filtration / lavages / 24 h à 100°C à l'étuve
SiM11	P123	35	5,0 / 0,87	8,8 / 42,24		20 h d'agitation à T au reflux / 48 h sans agitation à 60°C au reflux
SiM12	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / filtration / lavages / 24 h à 80°C à l'étuve
SiM13	L121	35	3,1 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T ballon fermé / 72 h sans agitation à 100°C ballon fermé
SiM14	P123	35	4,0 / 0,69	8,8 / 42,24		20 h d'agitation à T au reflux / 48 h sans agitation à 80°C au reflux
SiM15	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80	232 / 1,66	20 h d'agitation à T au reflux / 24 h sans agitation à 100°C au reflux
SiM16	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T ballon fermé / 24 h sans agitation à 100°C ballon fermé
SiM17	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80		20 h d'agitation à T au reflux / 48 h sans agitation à 60°C au reflux
SiM18	P123	35	4,0 / 0,69	8,5 / 40,80	465 / 3,33	20 h d'agitation à T au reflux / 48 h sans agitation à 60°C au reflux

utilise 20 mL d'eau, 80 mL de HCl 2M et m' g de TEOS.

Toutes les données T , m , m' , v et le traitement thermique sont précisées dans le tableau 7.1.

7.2.5. Silices type MCM-41

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 40 mL d'eau, 1,2 g d'acide sulfurique (96%) et 1,7 g (63 mmol) de silicate de sodium sont mélangés à température ambiante. Après 10 min d'agitation, une solution de 50 mL d'eau contenant 14,2 g (46 mmol) de tensioactif est ajoutée au milieu. L'agitation est poursuivie 30 min avant de l'arrêter puis d'ajouter 20 mL d'eau. Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant six jours. Après filtration, plusieurs lavages et séchage à température ambiante, la poudre blanche récupérée est calcinée selon la procédure utilisée pour les silices de type SBA-15.

7.2.6. Synthèse des matériaux hybrides

7.2.6.1. Silices mésoporeuses et complexe 5

Tout d'abord, 60 mg (1 mmol) de silice sont placés dans un schlenk surmonté d'un septum et relié à une pompe à vide. La base du schlenk est alors placée dans un bain d'huile chauffé à 100°C, puis la pompe étant en marche, elle est mise en contact délicatement avec le schlenk entraînant une légère dépression dans le système de dégazage. Au bout de 24 h le système est isolé, puis une solution de 20 mL d'acétonitrile contenant la masse voulue de complexe (soit 0,1 ou 0,05 mmol en fonction des essais) est ajoutée dans le schlenk (au travers du septum) à l'aide d'une seringue. Le mélange est alors agité vigoureusement pendant 24 h. La solution est ensuite filtrée sur fritté puis la poudre obtenue est lavée à l'acétonitrile jusqu'à ce que le filtrat devienne complètement incolore. Le détail des synthèses est indiqué tableau 7.2.

Tableau 7.2 : Matériaux hybrides préparés avec le complexe 5.

Nom du composé	Nom de la silice	Masse de silice introduite (mg)	Masse de complexe introduit (mg)	Masse de poudre obtenue (mg)
SiH1	SiM6	60	130	67
SiH2	SiM11	60	130	72
SiH3	SiM17	60	130	76
SiH4	SiM6	60	65	75
SiH5	SiM11	60	65	66
SiH6	SiM17	60	65	70

7.2.6.2. Silices mésoporeuses et complexe 6

Pour ces synthèses, le système d'insertion décrit au paragraphe 5.2 (figure 5.6) est utilisé. Dans le réacteur (R) on place 60 mg (1 mmol) de silice avec un barreau aimanté. On ouvre le robinet (F) et on ferme la vanne (V) puis la pompe (P) est mise en marche. Très délicatement on ouvre la vanne (V) de sorte à faire un vide très progressif dans le milieu. Il faut surveiller avec beaucoup d'attention que la poudre ne s'envole pas dans le système. Une fois la vanne (V) complètement ouverte on place le réacteur dans un bain d'huile à 100°C. Le système est alors laissé ainsi pendant 24 h. Au bout ce temps, les vannes (V) et (F) sont fermées et le bain

d'huile est retiré. 5 mL d'acétonitrile sont ensuite introduits dans l'ampoule (A) par le septum (S) à l'aide d'une seringue. La vanne (F) est alors ouverte avec beaucoup de précaution pour laisser passer quelques gouttes de solvant qui de suite se vaporisent dans le système puis tombent dans le réacteur (R). La vanne (F) est ensuite refermée avant que la totalité du solvant ne soit passé dans le réacteur (R). L'afficheur de pression indique alors une pression de $2,5 \times 10^{-2}$ mbar. Ensuite, la solution d'insertion contenant 0,1 mol ou 0,05 mol de complexe (6) dans 20 mL d'acétonitrile est introduite dans l'ampoule (A) puis dans le réacteur (R) suivant le même système que pour le solvant pur. La vanne (F) étant fermée, la vanne (V) est ouverte d'un quart de tour 10 s de sorte à maintenir la pression à $2,5 \times 10^{-5}$ mbar. Puis la vanne (V) est refermée et l'agitation est actionnée. Le système reste ainsi le temps de l'insertion. Après 24 h, la vanne (F) est ouverte et le septum (S) est déconnecté, le système revient alors à pression atmosphérique. Le mélange contenu dans le réacteur est filtré puis subi plusieurs lavages à l'acétonitrile jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. La poudre récupérée est séchée à l'air puis pesée. Le détail des synthèses est indiqué tableau 7.3.

Tableau 7.3 : Matériaux hybrides préparés avec le complexe 6.

Nom du composé	Nom de la silice	Masse de silice introduite (mg)	Masse de complexe introduit (mg)	Masse de poudre récupérée (mg)
SiH7	SiM1	60	115	49
SiH8	SiM11	60	115	55
SiH9	SiM11	60	58	65
SiH10	SiM16	60	115	62
SiH11	SiM17	60	115	58

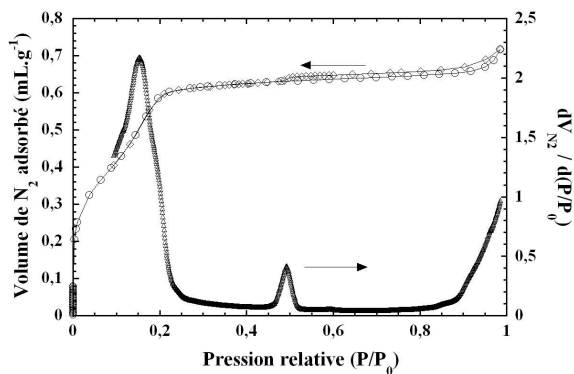
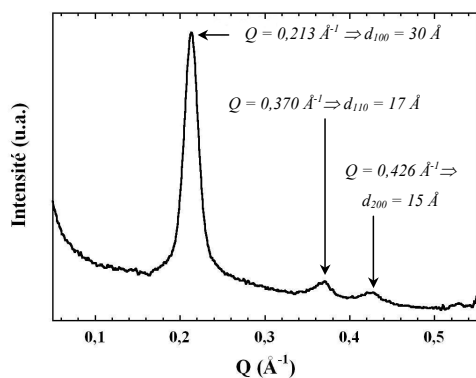
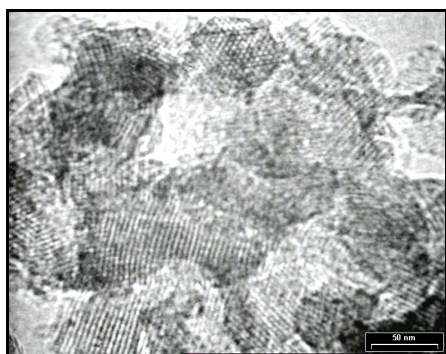
Le filtrat récupéré est alors laissé dans un béccher recouvert de parafilm percé de petits trous. Au bout d'environ une semaine de très beaux cristaux orangés apparaissent dans le béccher. La maille cristallographique de ces cristaux déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal indique qu'il s'agit du composé 6.

8. Annexes

8.1. Caractérisations des matériaux mésoporeux

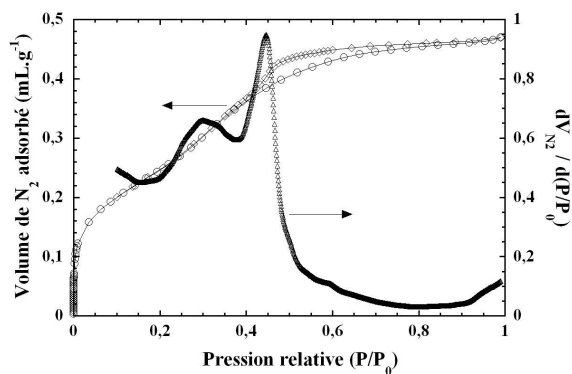
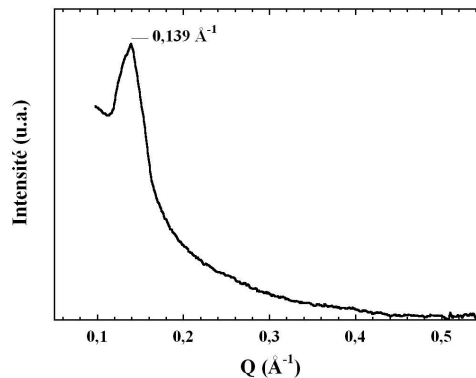
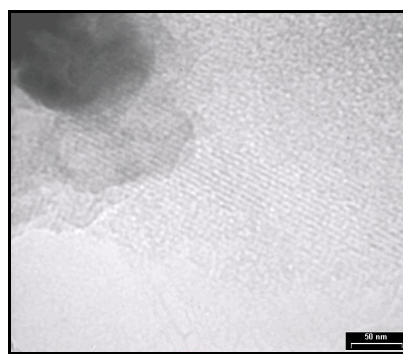
SiM1

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
35	1370	0,72	25	10



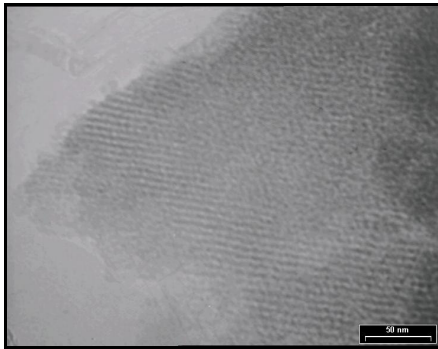
SiM2

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
52	550	0,47	33	19

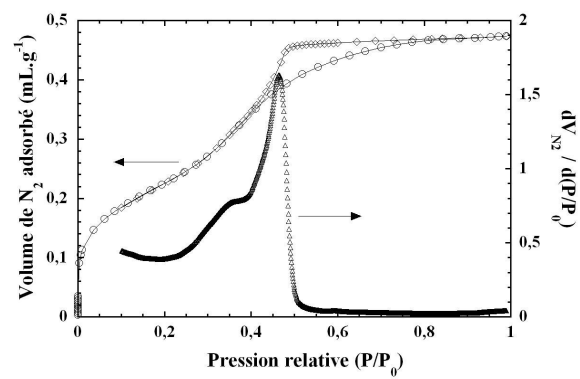
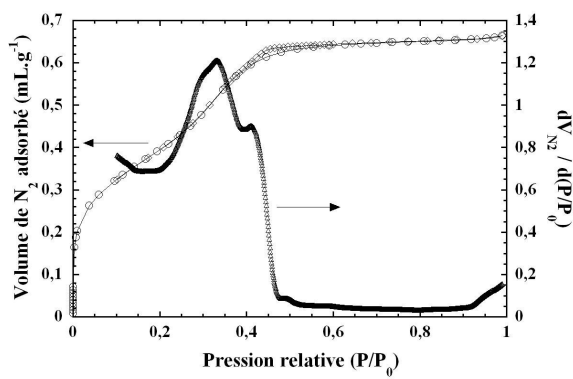
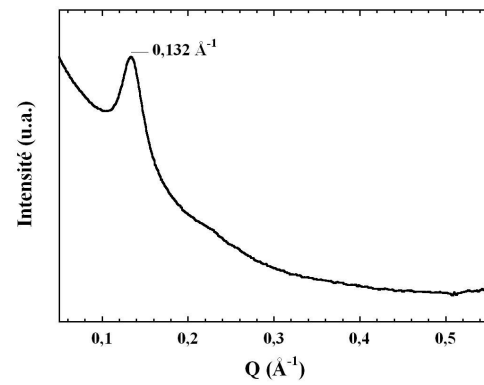
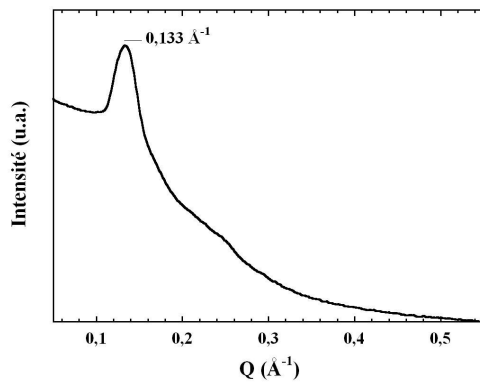
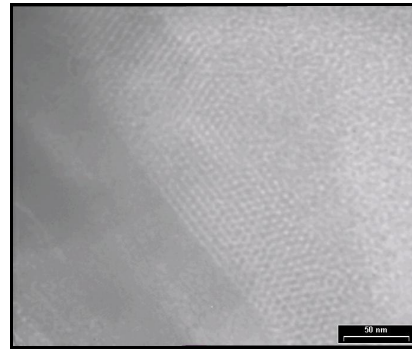


SiM3

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
53	760	0,66	35	18

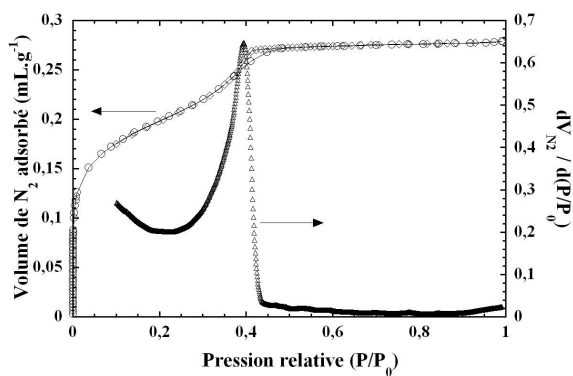
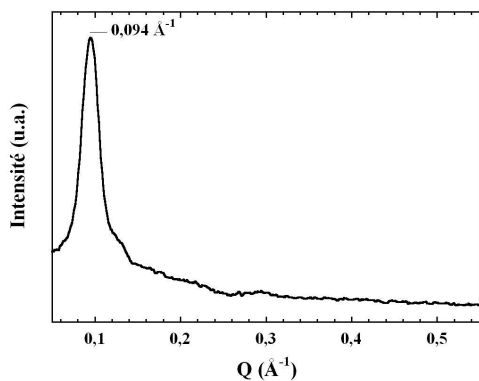
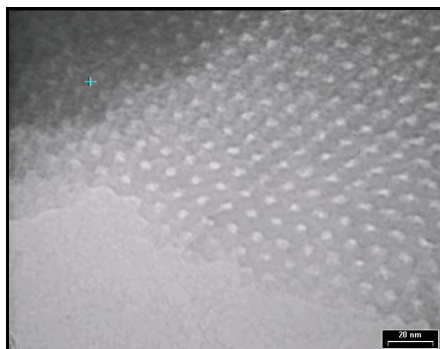

SiM4

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
54	460	0,47	37	17



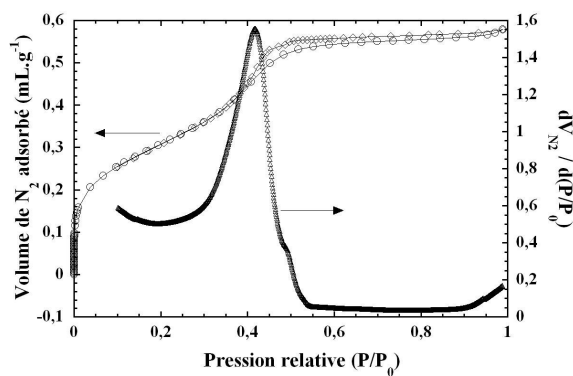
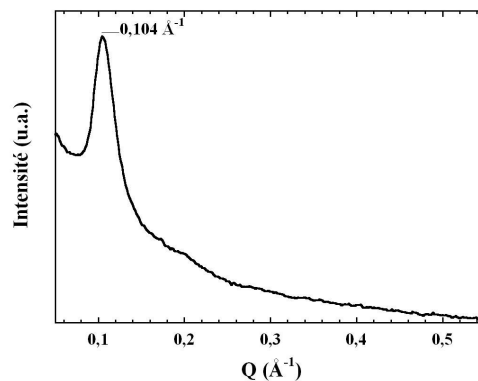
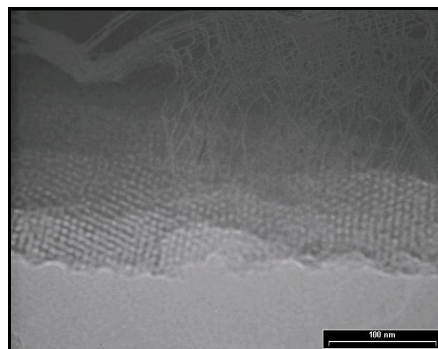
SiM5

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	θ_{BdB} (Å)	e (Å)
74	385	0,29	40	34



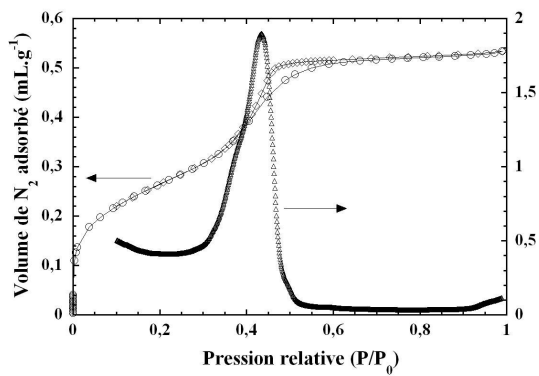
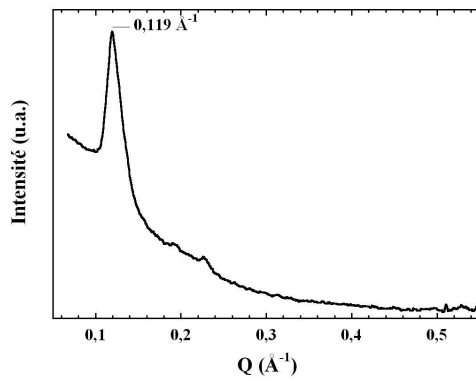
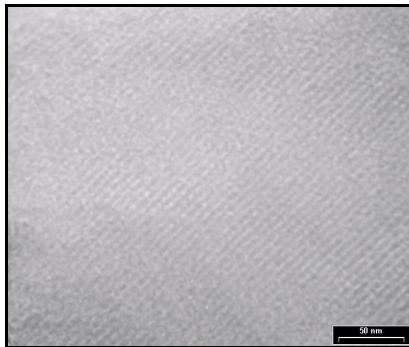
SiM6

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	θ_{BdB} (Å)	e (Å)
67	610	0,61	41	26



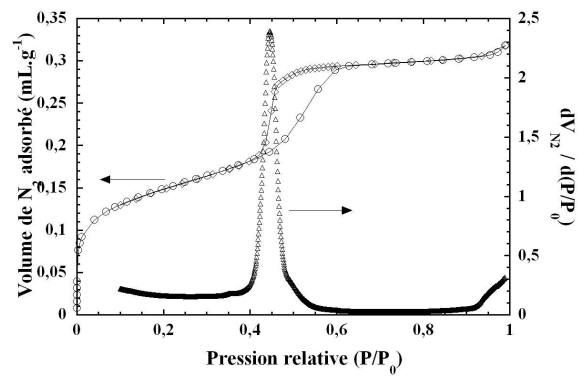
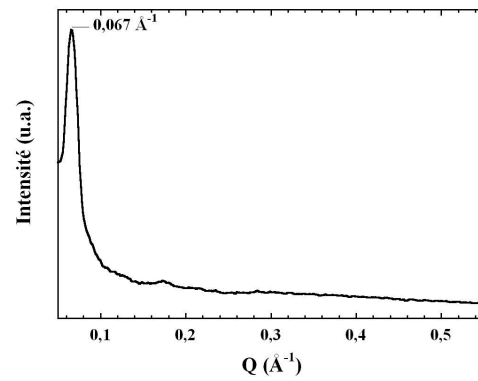
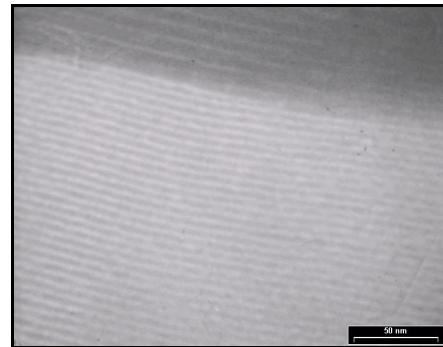
SiM7

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
61	502	0,53	42	19



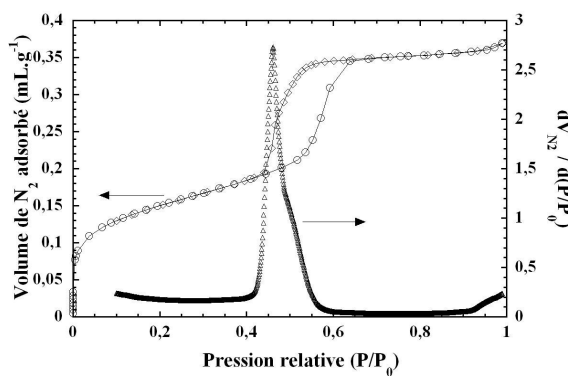
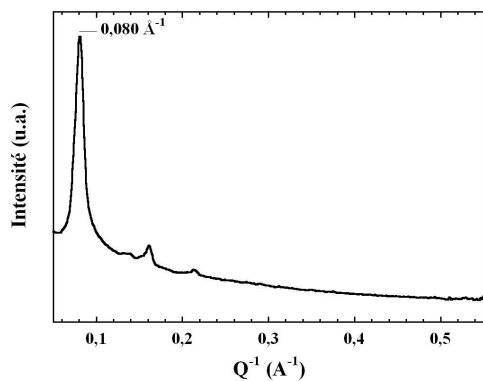
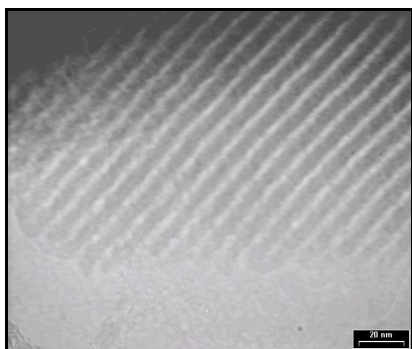
SiM8

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
113	285	0,32	45	68



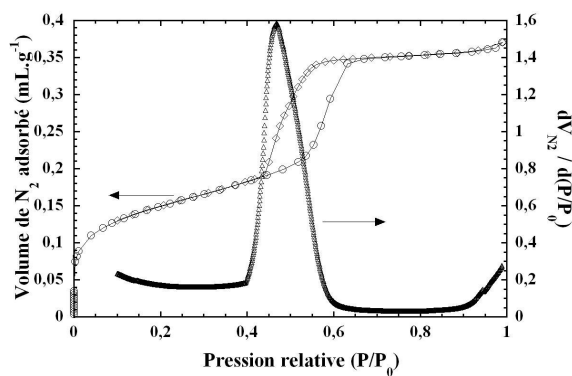
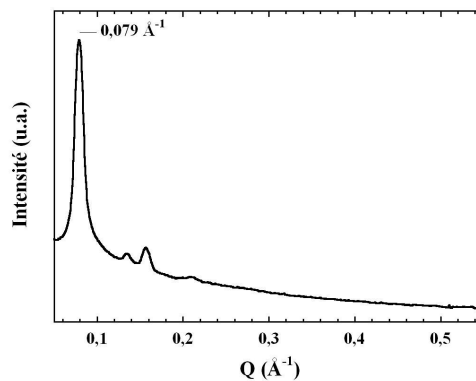
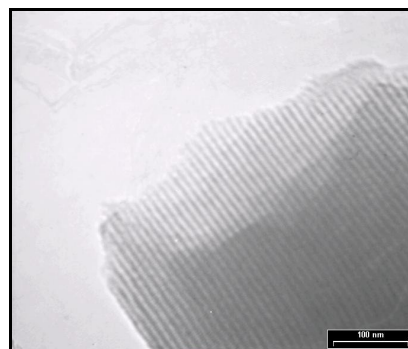
SiM9

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
89	290	0,37	48	41



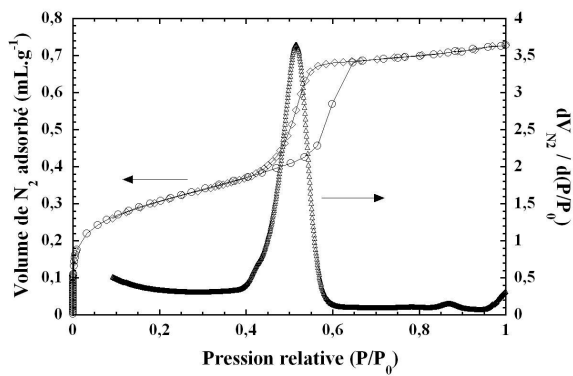
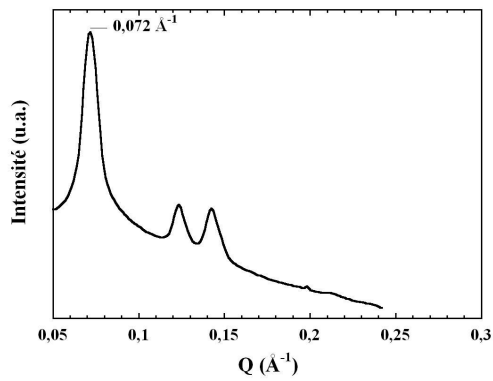
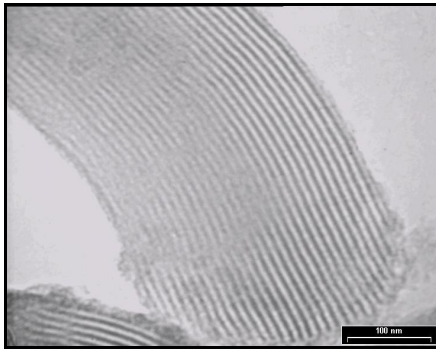
SiM10

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
92	290	0,37	48	44

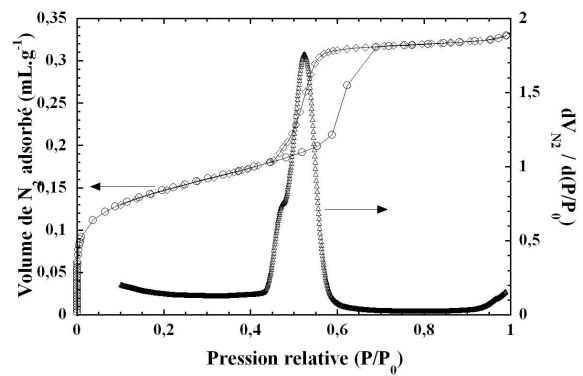
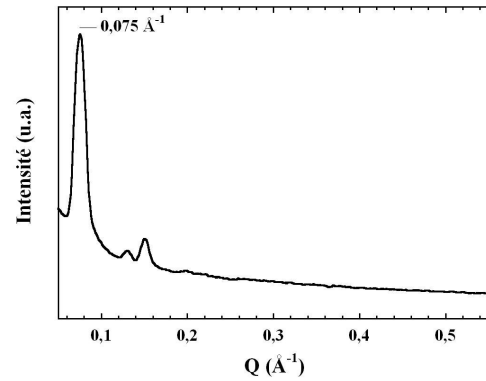
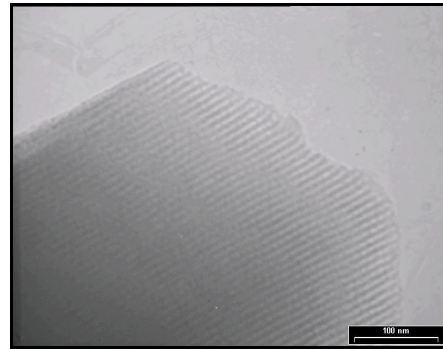


SiM11

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	θ_{BdB} (Å)	e (Å)
100	580	0,73	51	49


SiM12

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	θ_{BdB} (Å)	e (Å)
93	290	0,33	53	40

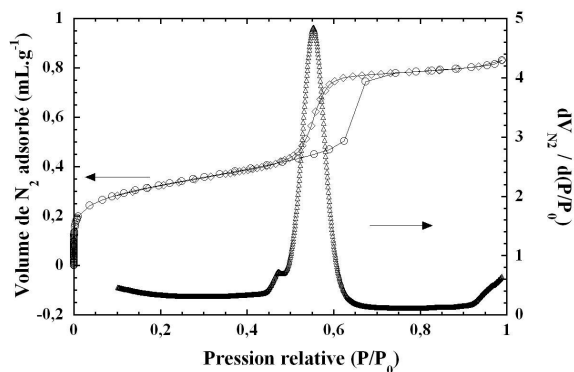
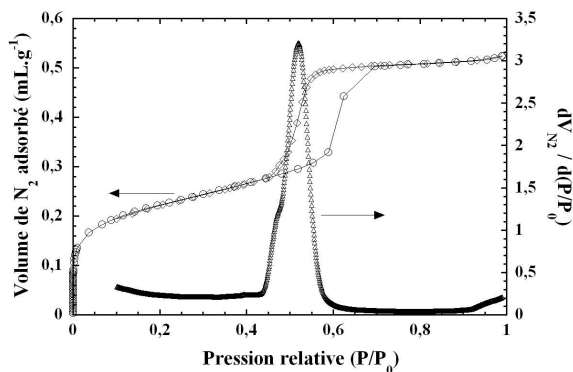
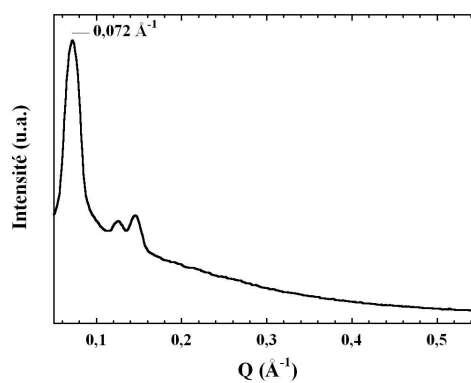
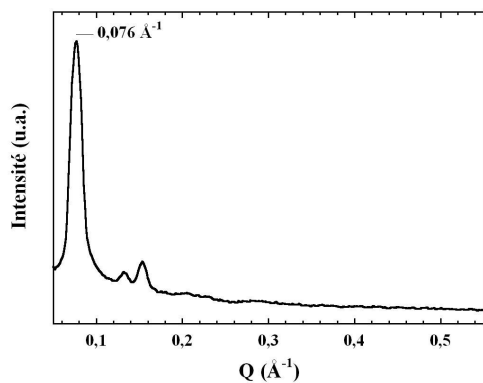
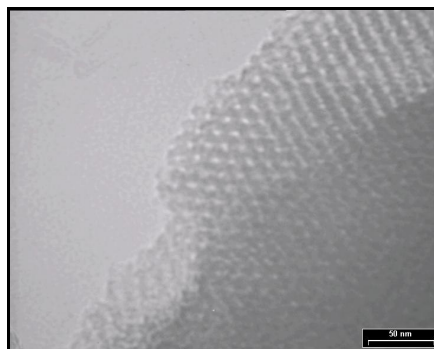
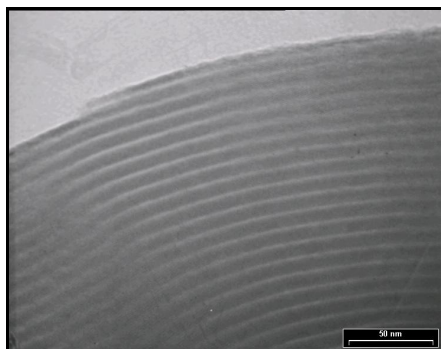


SiM13

SiM14

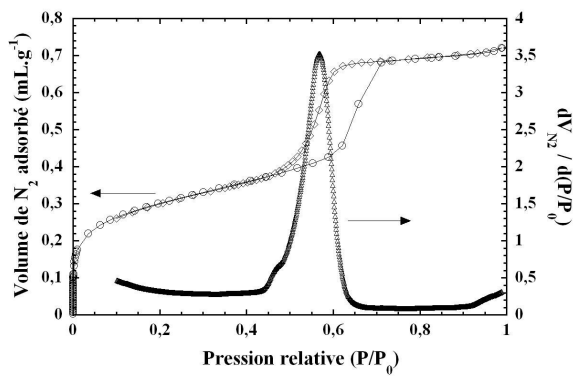
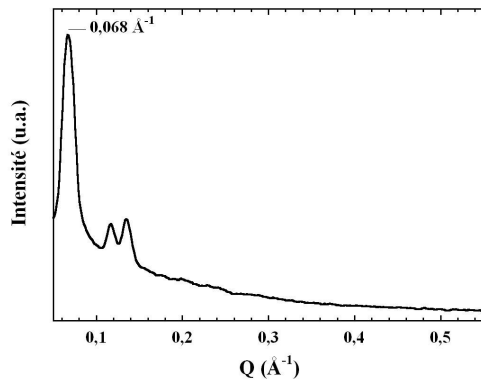
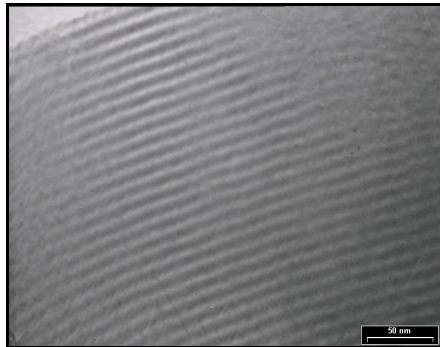
a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
93	427	0,52	53	40

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
98	472	0,84	57	41



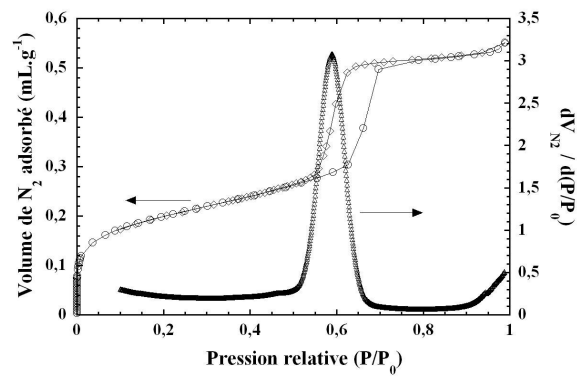
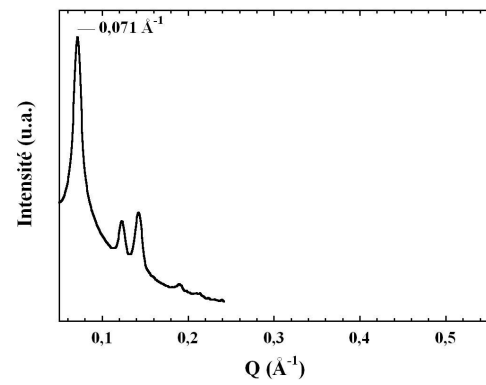
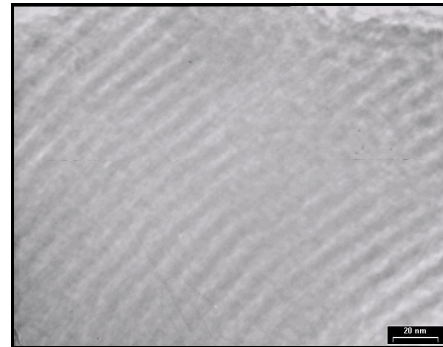
SiM15

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
106	582	0,72	60	46



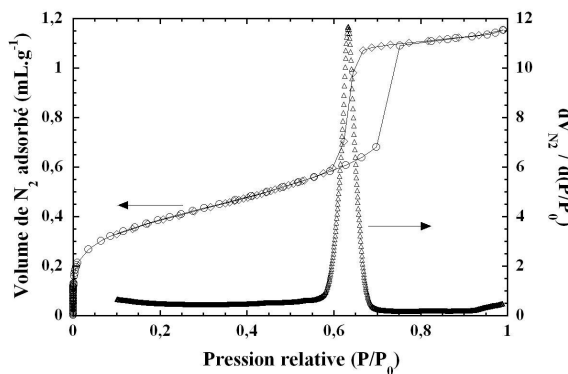
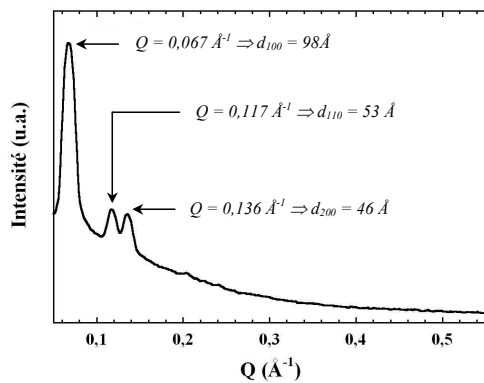
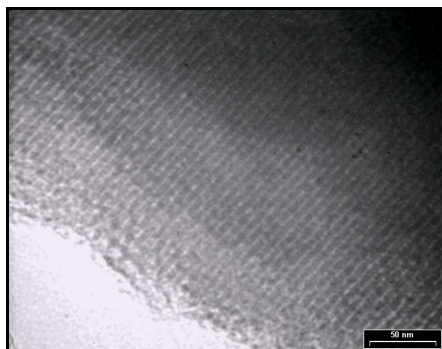
SiM16

a (Å)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{BET} ($mL \cdot g^{-1}$)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
102	375	0,76	65	37



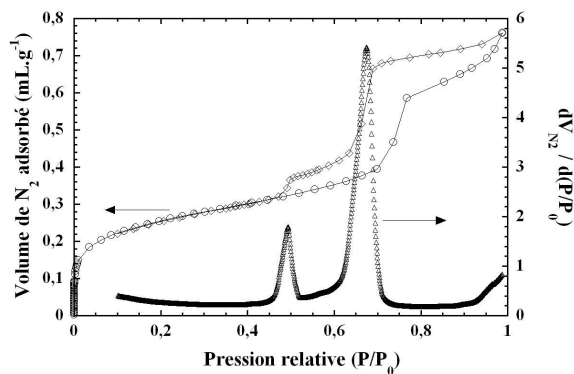
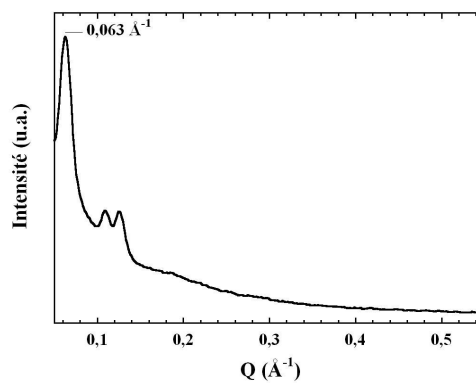
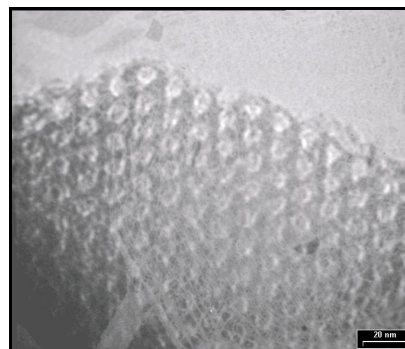
SiM17

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
110	750	1,15	70	40



SiM18

a (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{BET} (mL.g ⁻¹)	ϕ_{BdB} (Å)	e (Å)
113	485	0,76	80	33



8.2. Analyses quantitatives issues des mesures de spectroscopie de photoélectrons X

Tableau 8.1 : Table de résultats des mesures XPS.

Éléments	SiH8		SiH9		SiH10		SiH11	
	Énergie (eV)	(At.%)	Énergie (eV)	(At.%)	Énergie (eV)	(At.%)	Énergie (eV)	(At.%)
O1s A	528,16	4,04	528,16	4,30	528,16	3,67	528,16	3,73
O1s B	528,86	6,05	528,16	12,29	528,13	10,10	528,73	9,04
O1s C	532,41	25,69	531,77	28,60	531,31	24,18	531,94	28,44
O1s D	530,44	17,42	529,89	18,75	529,87	18,24	530,32	16,64
Si2p A	99,26	1,89	99,50	1,74	98,80	1,46	102,05	1,24
Si2p B	100,16	1,16	100,40	0,87	99,70	0,73	102,95	1,07
Si2p C	102,14	5,46	102,06	3,71	101,21	1,84	103,91	2,19
Si2p D	103,04	2,95	102,96	1,85	102,11	0,92	104,81	4,24
Si2p E	104,58	9,15	103,99	8,43	103,51	16,40	103,89	7,12
Si2p F	105,48	4,80	104,89	4,22	104,41	8,20	104,51	2,11
C1s A	283,08	2,31	283,38	1,80	283,27	1,29	283,73	1,50
C1s B	285,75	3,63	285,36	1,79	285,38	5,52	286,12	4,58
C1s C	292,58	5,66	291,89	2,32	292,31	1,31	292,98	6,43
C1s D	288,60	2,56	289,30	2,35	288,76	1,99	291,43	5,25
Mn2p A	643,74	0,50	644,27	0,03	643,62	0,19	644,17	0,48
Mn2p B	640,84	0,70	640,37	0,06	641,20	0,64	640,38	0,69
Mn2p C	638,50	0,60	638,24	0,09	638,21	0,38	638,35	0,29
Mn2p D	651,74	0,12	650,82	0,00	651,47	0,00	650,99	0,00
F1s A	686,71	5,29	685,41	6,80	685,71	2,94	687,26	4,96
Somme de chaque élément (At.%)								
O	53,20		63,94		56,19		57,85	
Si	25,41		20,82		29,55		17,97	
C	14,16		8,26		10,11		17,76	
Mn	1,92		0,18		1,21		1,46	
F	5,29		6,80		2,94		4,96	

9. Bibliographie

- [Agger, 1998] J. R. Agger, M. W. Anderson, M. E. Pemble, O. Terasaki, Y. Nozue, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3345.
- [Aliaga, 2001] N. Aliaga, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1273.
- [Anwander, 2001] R. Anwander, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4419.
- [Aromi, 2002] G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artu, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4, 805.
- [Attard, 1995] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, **1995**, 378, 366.
- [Aubin, 1996] 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.
- [Barra, 1999] 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.
- [Barrett, 1951] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", **1951**, 73, 373.
- [Beck, 1992] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- [Bhattacharjee, 2001] A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1607.
- [Brechtin, 1999] E. K. Brechtin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1999**, 783.
- [Broekhoff, 1968] J. C. P. Broekhoff, J. H. de Boer, *J. Catal.*, **1968**, 10, 377.
- [Brunauer, 1938] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- [Brunauer, 1940] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Demming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 723.
- [Caneschi, 2001] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, A. M. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
- [Cavallini, 2003] M. Cavallini, F. Biscarini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz, J. Veciana, *Nanoletters*, **2003**, 3, 1527.
- [Clérac, 2002] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837.
- [Chen, 1995] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1995**, 4,1.
- [Chenite, 1995] A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1015.
- [Chiorescu, 2000a] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, B. Barbara, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 5496.
- [Chiorescu, 2000b] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 3454.
- [Chiorescu, 2000c] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, 221, 103.
- [Chiorescu, 2003] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, S. Miyashita, B. Barbara, *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 020402.
- [Ciesla, 1999] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous & Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 131.

- [Clemente-León, 1998] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2842.
- [Clemente-León, 1999] M. Clemente-León, H. Soyer, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaès, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2263.
- [Clemente-León, 2003a] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Amorós, J. Ramírez-Castellanos, J. M. González-Calbet, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3089.
- [Clemente-León, 2003b] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo, P. Amorós, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2395.
- [Condorelli, 2004] G. G. Condorelli, A. Motta, I. L. Fragal, F. Giannazzo, V. Raineri, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4081.
- [Coradin, 2002] T. Coradin, J. Larionova, R. Clérac, A. Smith, G. Rogez, C. Guérin, G. Blondin, R. E. P. Winpenny, C. Sanchez, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 896.
- [Corma, 1997] A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- [Cornia, 2003] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van Der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1645.
- [Cornia, 2004] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van Der Zant, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 272.
- [Coronado, 2005] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F.M. Romero, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, A. Gambardella, U. del Pennino, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7693.
- [De Vos, 2002] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3615.
- [Diaz, 1996] J. F. Diaz, K. J. Blkus, *J. Mol. Catal. B : Enzymatic*, **1996**, 2, 115.
- [Emmett, 1937] P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 1553.
- [Feng, 2000] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 994.
- [Ferbinteanu, 2005] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [Fleury, 2005] B. Fleury, L. Catala, V. Huc, C. David, W. Z. Zhong, P. Jegou, L. Baraton, S. Palacin, P.-A. Albouy, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2005**, 2020.
- [Forment-Aliaga, 2003] A. Forment-Aliaga, E. Coronado, M. Feliz, A. Gaita-Ariño, R. Llusar, F. M. Romero, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8019.
- [Frunza, 1997] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Hijft, R. Fricke, *J. Mol. Catal. A*, **1997**, 123, 179.
- [Galarneau, 1999] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous & Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 297.
- [He, 2002] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 214.
- [Hendrickson, 1992] D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2455.
- [Huo, 1994a] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317.
- [Huo, 1994b] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, T. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176.
- [Inagaki, 1993] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.

- [Inagaki, 1996] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 180, 623.
- [Ishikawa, 2003] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694.
- [Jeong, 1997] S. Y. Jeong, J. K. Suh, J. M. Lee, O. Kwon, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 192, 156.
- [Khushalani, 1999] D. Khushalani, G. A. Ozin, A. Kuperman, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1483.
- [Kickelbick, 2004] G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3102.
- [Kim, 1997] S.-S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **1997**, 43, 149.
- [Kresge, 1992] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [Kruk, 2000] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961.
- [Langmuir, 1916] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 2221.
- [Leuenberger, 2001] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789.
- [Linsen, 2003] T. Linsen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant, *Adv. Colloid & Interface Sci.*, **2003**, 103, 121.
- [Lis, 1980] T. Lis, *Acta. Cryst.*, **1980**, B36, 2042.
- [Llewellyn, 1994] P. Llewellyn, U. Ciesla, H. Decher, R. Stadler, F. Schüth, K. Unger, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **1994**, 84, 2013.
- [Lopinsky, 2000] G. P. Lopinsky, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature*, **2000**, 406, 48.
- [Lukens, 1999] W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, *Langmuir*, **1999**, 15, 5403.
- [Mannini, 2005] M. Mannini, D. Bonacchi, L. Zoppi, F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Nanoletters*, **2005**, 7, 1435.
- [Miyasaka, 2004a] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 707.
- [Miyasaka, 2004b] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [Moller, 1998] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950.
- [Moragues-Cánovas, 2004] M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2219.
- [Niemark, 2000] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, R1493.
- [North, 2004] J. M. North, T. J. Manning, J. Purcell, J. A. Nienow, E. Olsen, N. S. Dalal, K. Riddle, J. Ekman, *Carbon*, **2004**, 42, 199.
- [Otwinski, 1996] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **1996**, 276, 307.
- [Ozin, 1998] G. A. Ozin, E. Chomski, D. Khushalani, M. J. MacLachlan, *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, **2002**, 7, 92.
- [Palacio, 2004] F. Palacio, P. Oliete, U. Schubert, I. Mijatovic, N. Hüsing, H. Peterlik, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1873.
- [Rachdi, 1996] F. Rachdi, L. Hajji, C. Goze, D. J. Jones, P. Maireles-Torres, J. Rozière, *Solid State Comm.*, **1996**, 100, 237.
- [Rouquerol, 1994] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. King, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, 66, 8, 1739.

- [Rouquerol, 2003] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, **2003**, P 1 050 1.
- [Sarkisov, 2001] L. Sarkisov, P. A. Monson, *Langmuir*, **2001**, 17, 7600.
- [Selvam, 2001] P. Selvam, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3237.
- [Sheldrick, 1997a] G. M. Sheldrick, SHELXL97, "Program for Crystal Structure Refinement", University of Göttingen", **1997**.
- [Sheldrick, 1997b] G. M. Sheldrick, SHELXS97, "Program for Crystal Structure Solution", University of Göttingen, **1997**.
- [Shi, 2004] J.-L. Shi, Z.-L. Hua, L.-X. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 795.
- [Sing, 1985] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 4, 603.
- [Soler-Illia, 2003] G. J. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, **2003**, 8, 109.
- [Srdanov, 1998] V. I. Srdanov, I. Alxneit, G. D. Stucky, C. M. Reaves, S. P. DenBaars, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3341.
- [Stamatatos, 2005] T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15380.
- [Taguchi, 2005] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous & Mesoporous Mater.*, **2005**, 77, 1.
- [Thomas, 2004] J. M. Thomas, R. Raja, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4110.
- [Vishnyakov, 2003] A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *Langmuir*, **2003**, 19, 3240.
- [Voegtlin, 1997] A. C. Voegtlin, F. Ruch, J. L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Microporous Mater.*, **1997**, 9, 95.
- [Voort, 2002] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, A. V. Neimark, A. H. Janssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, *Chem. Commun.*, **2002**, 1010.
- [Wang, 1996] S. Wang, H.-L. Tsai, E. Libby, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7578.
- [Wang, 2000] S. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1501.
- [Wemple, 1993] M. W. Wemple, H.-L. Tsai, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2025.
- [Wernsdorfer, 2001] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, **2001**, 118, 99.
- [Willemin, 2003] S. Willemin, G. Arrachart, L. Lecren, J. Larionova, T. Coradin, R. Clérac, T. Mallah, C. Guérin, C. Sanchez, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1533.
- [Willemin, 2004] S. Willemin, B. Donnadiou, L. Lecren, B. Henner, R. Clérac, C. Guérin, A. Meyer, A. V. Pokrovskii, J. Larionova, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 919.
- [Wittick, 2004] L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, L. Spiccia, K. J. Berry, *Dalton Trans.*, **2004**, 1003.
- [Yang, 2003] E.-C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1857.
- [Ying, 1999] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.
- [Yoo, 2000] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3615.

- [Yoo, 2001] 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.
- [Yoo, 2005] J. Yoo, W. Wernsdorfer, E.-C. Yang, M. Nakano, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3377.
- [Zhao, 1996] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2075.
- [Zhao, 1998] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548.
- [Zhao, 2002] J. Zhao, F. Gao, Y. Fu, W. Jin, P. Yang, D. Zhao, *Chem. Commun.*, **2002**, 752.
- [Zhou, 1998] W. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R. G. Bell, Q. Ge, *Science*, **1998**, 280, 705.
- [Zobbi, 2005] L. Zobbi, M. Mannini, M. Pacchioni, G. Chastanet, D. Bonacchi, C. Zanardi, R. Biagi, U. Del Pennino, D. Gatteschi, A. Cornia, R. Sessoli, *Chem. Commun.*, **2005**, 1640.

CHAPITRE III

**SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS
DE MOLÉCULES-AIMANTS ORGANISÉES
AU SEIN DE RÉSEAUX DE COORDINATION**

1. Introduction

Au début des années 90, la découverte du comportement de SMM dans la famille bien connue du $[\text{Mn}_{12}]$ [Boyd, 1988 ; Caneschi, 1991 ; Sessoli, 1993] a véritablement suscité l'intérêt des chimistes et des physiciens. Dès lors, la littérature s'est enrichie de nombreuses nouvelles SMM dont l'étude des phénomènes physiques a mené à une relativement bonne compréhension des propriétés magnétiques (chapitre I). Plus récemment, des propriétés similaires ont été mises en évidence dans un système 1D $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]\}_\infty$ [Caneschi, 2001]. L'engouement pour cette nouvelle classe de composés, pour lesquels la théorie prévoit des propriétés d'aimants à des températures plus accessibles pour de potentielles applications que les SMM (chapitre I), a conduit à la synthèse rapide de SCM (chapitre I). Alors que les études des propriétés physiques sont en pleine effervescence, elles ont déjà permis aux chimistes d'appréhender les éléments essentiels à l'obtention d'une SCM :

- chaque unité répétitive doit posséder une anisotropie magnétique uniaxiale et un grand spin fondamental (ingrédients également nécessaires pour avoir une SMM),
- le couplage magnétique entre ces unités ne doit pas mener à l'annulation de l'aimantation le long de la chaîne, en d'autres termes l'arrangement entre briques magnétiques peut être ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques cantés,
- les chaînes doivent être isolées magnétiquement les unes des autres (pour éviter la formation d'un ordre magnétique à longue distance).

En simplifiant l'énoncé, on dirait que les SCM sont un arrangement 1D de SMM en interaction. Il a fallu attendre quatre années après la découverte de la première SCM pour mettre en évidence expérimentalement ce fait [Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005]. D'abord dans le système $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ [Clérac, 2002], il a été prouvé récemment que l'unité constitutive $[\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Mn}]$ est une SMM [Miyasaka, 2005]. Puis, le composé 1D $\{(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_\infty$ (ou $5\text{-MeOsalen}^{2-} = \text{N,N}'\text{-Bis}(5\text{-methoxysalicylidène})\text{-}1,2\text{-éthylènediamine}$) est une SCM constituée par l'unité $[(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Cette brique élémentaire est en tout point identique à $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ qui a été caractérisée comme SMM [Miyasaka, 1998].

Les SMM conservent donc tout leur intérêt dans ce nouveau champ de recherche, et il est très avantageux d'utiliser toutes les connaissances acquises sur ces objets pour synthétiser de nouvelles chaînes-aimants encore plus performantes. Toutefois, sans se limiter à cette vision restrictive, toute organisation de SMM devrait être intéressante étant données les propriétés remarquables de ces molécules. Par exemple, le premier composé tridimensionnel de SMM avec la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4]^{6+}$ s'est avéré être un aimant à basse température [Miyasaka, 2004a]. Réseaux uni-, bi- ou tridimensionnelles à base de SMM, organisations ferro-, antiferro-, antiferro- canté ou ferrimagnétiques des unités constitutives, tout est potentiellement très intéressant et mérite un véritable travail de recherche avec la mise au point d'une méthode de synthèse raisonnée de tels édifices et une étude minutieuse des propriétés physiques.

Dans ce travail de thèse, parallèlement à l'organisation de SMM dans les silices mésoporeuses présentée dans le chapitre II, nous nous sommes fixés comme objectif de structurer ces molécules-aimants au sein de

réseaux de coordination. Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur les arrangements unidimensionnels de SMM, puis éventuellement de plus hautes dimensions selon les synthèses. Dans ce troisième chapitre, les différentes étapes de ce travail sont présentées, et la première consiste à faire un choix judicieux de SMM qui pourra facilement s'imbriquer dans un réseau. Ensuite, après avoir mis en place une stratégie de synthèse à partir de la SMM choisie, les différents composés obtenus sont présentés. Une première partie des études structurale et magnétique est dédiée aux complexes isolés synthétisés. Cette étape permet d'apporter un maximum de connaissances sur les briques constitutives des édifices de plus hautes dimensions. Ainsi la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux matériaux 1D et 2D obtenus par cette méthode de synthèse.

2. La brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, une unité pour la chimie de coordination

En chimie de coordination, le composé 2-hydroxyméthylpyridine (hmpH) (figure 2.1) a été maintes fois utilisé pour ses propriétés de chélate (figure 2.1) conduisant à la synthèse de nombreux complexes. Notamment, la combinaison de ce ligand avec le manganèse mène à des complexes de haute nucléarité (Mn_7 [Bolcar, 1997 ; Harden, 2003], Mn_{10} [Harden, 2003], Mn_{12} [Boskovic, 2002], Mn_{18} [Brechin, 2002 ; Sañudo, 2003 ; Gupta, 2004], Mn_{21} [Sañudo, 2004]). La famille de tétramères centrés sur la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ à valence mixte $2\text{Mn}^{\text{II}} / 2\text{Mn}^{\text{III}}$ [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003] est également connue pour ses propriétés de SMM. De plus la synthèse récente d'édifices de haute dimension, tridimensionnel [Miyasaka, 2004a] et unidimensionnel [Yoo, 2005 ; Lecren, 2005c] basés respectivement sur les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4]^{6+}$ et $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ a mis en valeur toutes les potentialités de ce type d'unités dans l'organisation de SMM au sein de matériaux et leur étude.

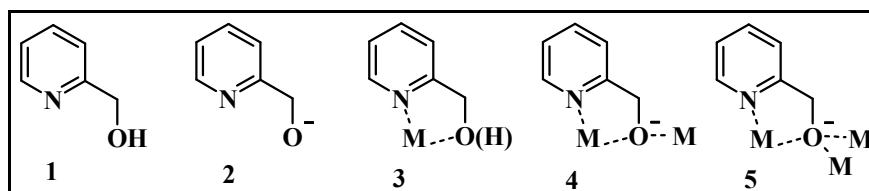


Figure 2.1 : La molécule 2-hydroxyméthylpyridine (1) (notée hmpH), l'ion hmp (2) et ses différents modes de coordination (3, 4 et 5).

Dans cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à la mise en forme par chimie de coordination de la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ au sein d'architectures unidimensionnelles dans le but d'obtenir des SCM et / ou des matériaux aux propriétés magnétiques originales. Des chaînes de tétramères ont pu être synthétisées, mais également des édifices bidimensionnels, parfois de nouveaux complexes mais aussi et surtout des nouveaux tétramères. Dans une première partie, les systèmes contenant l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ décrits dans la littérature sont présentés. Ensuite les propriétés structurales et magnétiques des nouveaux tétramères obtenus au cours de ce travail de thèse sont étudiées afin d'aider à la compréhension des réseaux unidimensionnels et bidimensionnels à base de ces mêmes briques.

2.1. Les matériaux contenant l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ dans la littérature

Bien que le motif $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2]$ soit connu depuis 1999 avec le ligand pdmH [Brechin, 1999] très voisin de hmp (Figure 3.1, chapitre II), c'est en 2001 [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001] que le premier complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**A**) a été publié. En 2003, deux nouveaux tétramères ont été décrits dans la littérature [Yang, 2003] $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**B**) et $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**C**). Puis plus récemment, au cours de ce travail de thèse, la synthèse et l'étude du premier réseau unidimensionnel $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (**D**) ont été publiées [Yoo, 2005]. Dans ce chapitre, on va s'appliquer à faire un

récapitulatif de la synthèse, des caractéristiques structurales et des propriétés magnétiques de ces différents composés qui servira de comparaison et de référence pour l'étude des composés obtenus au cours de la thèse. Toutes les données cristallographiques importantes des quatre matériaux **A**, **B**, **C** et **D** sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Données cristallographiques des composés connus dans la littérature dont la structure contient l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$.

	A	B	C	D
Formule	$\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Br}_4$	$\text{Mn}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$	$\text{Mn}_4\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{O}_{18}$	$\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cl}_4$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1296,18	677,80	1157,56	1138,27
Température (K)	113	150(1)	173(1)	112
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a (Å)	10,907(0)	9,9769(8)	9,9922(6)	11,643(6)
b (Å)	15,788(0)	10,7999(8)	11,3248(7)	11,702(6)
c (Å)	13,941(0)	14,7020(11)	11,8864(7)	17,890(9)
α (deg)	90	90,3370(10)	92,515(2)	72,939(11)
β (deg)	101,21(0)	107,9560(10)	107,576(2)	74,285(9)
γ (deg)	90	111,7740(10)	113,331(2)	70,911(19)
V (Å³)	2354,94	1386,44(18)	1156,71(12)	2160,4
Z	2	2	1	2
Densité (g.cm⁻³)	1,828	1,624	1,662	1,750

2.1.1. Les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

2.1.1.1. Synthèses

Les synthèses indiquées pour les trois complexes **A**, **B** et **C** sont très différentes. Celle concernant le composé **A** est très simple, 1,00 éq. de bromure de manganèse (II) ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans l'acétonitrile est mis en présence de 2,50 éq. de hmpH puis de 0,50 éq. de teaOH à 20% massique en solution aqueuse. Dans la solution laissée à évaporer lentement, des cristaux de **A** apparaissent en une semaine. Des cristaux du composé **B** sont obtenus en une semaine à partir de la recristallisation (dans un mélange diéthyléther / acétonitrile) du précipité formé par l'addition de 1,00 éq. de perchlorate de manganèse (II) ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,46 éq. de hmpH, 0,25 éq. de permanganate de tétrabutylammonium ($(\text{NBu}_4)[\text{MnO}_4]$) et 0,61 éq. de nitrate de sodium (NaNO_3) dans le méthanol. Le composé **C** est obtenu à partir d'une solution d'acétonitrile contenant 1,00 éq. du complexe $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Cl}_3(\text{OH})_3](\text{ClO}_4)\text{Cl}$ [Bolcar, 1997] et 3,44 éq. de nitrate d'argent (AgNO_3). Les cristaux apparaissent au bout d'une semaine par cristallisation de cette solution avec un mélange diéthyléther / hexane.

2.1.1.2. Structures

Les trois composés **A**, **B** et **C** sont constitués par la même unité centrale cationique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ avec

exactement la même organisation des six ligands hmp autour des ions métalliques. Cette brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ est formée de quatre atomes de manganèse, deux Mn(III) et deux Mn(II) organisés dans un mode dicubane et liés entre eux par deux ponts $\mu_3\text{-O}$ et quatre ponts $\mu\text{-O}$ (figure 2.2).

Dans le composé **A**, il y a quatre atomes de brome par unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, deux directement liés aux ions Mn(II) et deux en contre-anion. De plus il y a six molécules d'eau dont quatre en insertion dans la structure et deux qui sont chacune coordonnée à un ion Mn(II). Finalement les ions Mn^{3+} et Mn^{2+} sont tous hexacoordinés dans la structure **A**. L'analyse des longueurs de liaison montre que la sphère de coordination autour des ions Mn(III) est déformée, ce qui est typique de l'effet Jahn-Teller. Ainsi au sein d'un même complexe, les directions Jahn-Teller moyennes passant par les deux ions Mn(III) sont parallèles, et il y a deux types de complexes avec un angle entre les deux directions de 9° . Les atomes de brome coordonnés sur deux complexes voisins sont relativement proches avec une distance minimale de 4,9 Å, de même il existe des liaisons de type hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et celles de solvant qui permettent de stabiliser cette structure.

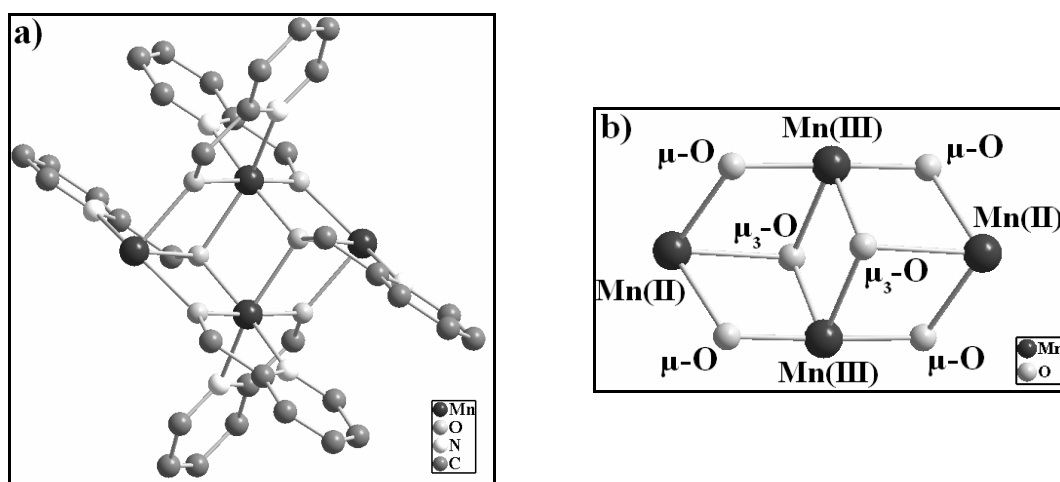


Figure 2.2 : a) Représentation du motif $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Représentation du motif $[\text{Mn}_4\text{O}_6]$ avec des ponts $\mu\text{-O}$ entre des centres Mn(III) et Mn(II), et $\mu_3\text{-O}$ entre deux ions Mn(III) et un Mn(II).

Les composés **B** et **C** sont très similaires, outre la structure du coeur métallique central $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ tout à fait comparable au composé **A**, ici les ions Mn^{2+} sont heptacoordinés. En effet, sur chacun des ions Mn(II) il y a un ion nitrate et une molécule d'acétonitrile pour le composé **B**, et deux ions nitrates pour le composé **C**. Au moins un des ions nitrates étant lié par deux de ces atomes d'oxygène à l'ion métallique, il y a donc bien sept atomes coordonnés à chaque ion Mn(II). Ainsi il faut deux ions perchlorates pour neutraliser l'unité centrale métallique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ cationique dans le complexe **B**, alors que $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_4]$ est déjà neutre pour **C**. Il y a deux molécules d'acétonitrile en insertion pour le composé **B** et une seule pour **C**. Des interactions $\pi\text{-}\pi$ entre noyaux aromatiques de complexes voisins avec une distance de 3,314 Å ont été trouvées dans la structure **B** ce qui n'est pas le cas pour **C** où les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_4]$ semblent bien isolées.

2.1.1.3. Propriétés magnétiques

Le comportement à haute température de ces trois composés est identique étant donnée la similitude des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ constitutives de ces complexes. Ainsi il a été trouvé que les interactions entre ions Mn(III) et Mn(II) (notée J_{wb}) et entre ions Mn(III) (notée J_{bb}) sont ferromagnétiques pour donner un spin total $S_T = 9$. Les valeurs des interactions et du facteur de Landé trouvées pour chaque composé sont indiquées dans le tableau

2.2. Par ailleurs ces composés exhibent tous des propriétés d'aimant moléculaire. L'étude de **A** à basse température montre effectivement que le composé est une SMM avec $\tau_0 = 2,93 \times 10^{-8}$ s, $\Delta/k_B = 15,8$ K et le paramètre d'anisotropie $D/k_B = -0,34$ K calculé par le paramétrage de l'aimantation entre 1,8 et 5 K. Avec la RPE à haut champ, ce même terme d'anisotropie vaut $D/k_B = -0,498$ K et le terme d'anisotropie transverse vaut $E/k_B = 0,124$ K. Cette différence entre les valeurs de D obtenues par les deux méthodes a été expliquée par les auteurs par l'effet tunnel. Ainsi la relaxation de l'aimantation devient indépendante de la température pour un temps $\tau_{QTM} = 1000$ s. Ce phénomène est fréquent dans les SMM, toutefois le temps τ_{QTM} très court laisse penser que le terme transverse E non négligeable régit le processus de relaxation par effet tunnel, ou que de fortes interactions antiferromagnétiques existent entre les complexes [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001]. Finalement des mesures de capacité calorifique [Yamaguchi, 2002] sur cet échantillon montrent qu'en dessous de 1,33 K ce composé présente un ordre tridimensionnel antiferromagnétique. Pour les composés **B** et **C**, l'étude des susceptibilités réelle et imaginaire a été réalisée à des températures trop élevées ou des fréquences trop basses pour pouvoir déterminer les paramètres τ_0 et Δ/k_B . En revanche, des mesures d'aimantation avec la technique du μ -SQUID indiquent que les échantillons **B** et **C** se comportent comme des SMM. Les marches à champ nul puis à intervalles réguliers $\Delta H_z = 0,25$ T pour le composé **C** indiquent l'absence d'interactions entre complexes et permettent d'avoir une estimation de l'anisotropie telle que $D/k_B = -0,336$ K. Pour le composé **B** le décalage de la première marche vers les champs négatifs de $\Delta H_l = -0,08$ T indique la présence d'interactions antiferromagnétiques de -12 mK entre les complexes probablement *via* des interactions π - π .

Tableau 2.2 : Récapitulatif des différentes valeurs caractéristiques des tétramères **A**, **B** et **C**.

Composés	g	J_{bb} (K)	J_{wb} (K)	D/k_B (K)	E/k_B (K)	τ_0 (s)	Δ/k_B (K)	τ_{QTM} (s)	J/k_B (K) [‡]
A	1,94	12,6	1,3	-0,34* / -0,498 [#]	0,12	$2,93 \times 10^{-8}$	15,8	1000	~
B	1,87	14,2	1,4	-0,27* / -0,34 [†]	~	~	~	~	-0,012
C	1,99	9,1	6,0	-0,31* / -0,33 [†]	~	~	~	~	~

Le paramètre d'anisotropie D a été déterminé de différentes manières : * courbes d'aimantation pour $T > 1,8$ K, [#] RPE haut champ et [†] hystérésis magnétiques. [‡] Interaction entre complexes.

2.1.2. La chaîne $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$

La synthèse de ce composé relativement simple nécessite 4,00 éq. de chlorure de manganèse (MnCl_2), pour 1,00 éq. de $(\text{NBu}_4)[\text{MnO}_4]$ et 10,00 éq. de hmpH dans l'éthanol. À cette solution sont alors ajoutés 4,00 éq. de perchlorate de sodium (NaClO_4) puis les premiers cristaux apparaissent au bout de deux semaines.

D'un point de vue structural, le coeur métallique de ce composé est en tout point identique à ceux déjà rencontrés pour les tétramères **A**, **B** et **C** (figure 2.2). Ainsi les mêmes unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ sont reliées entre elles par deux ponts chlores de manière à former un édifice unidimensionnel. La brique élémentaire $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2]^{2+}$ est cationique, et il faut donc deux contre-anions perchlorates pour neutraliser les charges. Ces unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2]^{2+}$ sont situées sur un centre d'inversion, de sorte que deux moitiés $[\text{Mn}_2(\text{hmp})_3\text{Cl}]^+$ indépendantes sont présentes dans la maille élémentaire. Ainsi au sein d'un même complexe les directions Jahn-Teller moyennes sont parallèles, toutefois il y a deux types de tétramères en alternance par chaîne avec un angle de 45° entre les deux orientations.

L'étude des propriétés magnétiques statiques de ce composé révèle un coeur $[\text{Mn}_4]$ de spin total $S_T = 9$, avec un paramètre $D/k_B = -0,62$ K et des interactions entre complexes dans la chaîne $J'/k_B = -0,077$ K. La forte dépendance en température et en fréquence des susceptibilités réelle et imaginaire du composé semble due au tétramère $[\text{Mn}_4]$ et au "canting" provoqué par le non-alignement des spins des tétramères voisins au sein d'une chaîne. Les moments magnétiques des tétramères ne s'annulent pas totalement le long de la chaîne conférant au composé un moment magnétique résiduel. Ainsi, les cycles d'hystérésis de l'aimantation à très basse température (jusqu'à 1,1 K) présentent des marches dont la première en champ négatif serait une conséquence des interactions antiferromagnétiques entre complexes constitutifs d'une même chaîne. Le composé **D** consiste donc en un édifice unidimensionnel d'unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2]^{2+}$ de spin $S_T = 9$ agissant comme des SMM et arrangées de manière antiferromagnétique "cantée". Toutefois, il faut noter que cet article [Yoo, 2005] reste ambigu et les auteurs ne concluent pas clairement quant à la présence d'un ordre ferromagnétique faible ou d'un phénomène de relaxation.

2.2. Généralités sur la méthode de synthèse

Les synthèses des quatre composés **A**, **B**, **C** et **D** sont très différentes et pourtant elles aboutissent toutes au même type de complexes centrés sur le motif $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Il s'agit donc d'un noyau métallique très stable qui devrait cristalliser assez facilement pourvu que les bons éléments se trouvent en solution. Ainsi, dans le but de connecter les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ entre elles il faut dans le milieu du hmpH, une source de manganèse et une entité permettant de lier les tétramères ; l'ordre d'introduction de ces éléments et les rapports stœchiométriques peuvent être inspirés des synthèses des composés existants. Dans la synthèse du composé **D** (publiée à la fin de ce travail de thèse) qui correspond exactement au type de matériau 1D que nous recherchons, du permanganate de tétrabutylammonium est simplement mis en solution avec du chlorure de manganèse. Cette deuxième source de manganèse permet également un apport en ions chlorures qui servent de lien entre les tétramères. Toutefois ce protocole est doublement limitant. D'abord le permanganate de tétrabutylammonium n'étant pas commercial il est nécessaire de le synthétiser, ensuite il faut disposer de plusieurs sels de manganèse (II) afin de faire varier le contre-anion (c'est à dire le type de lien entre les tétramères). Au cours de ce travail, nous nous sommes plutôt inspiré de la synthèse du composé **A** afin de mettre en place un protocole efficace. Plusieurs approches sont alors envisageables. Le nouveau ligand, qui pourrait servir de pont entre les tétramères, est apporté au mélange réactionnel Mn / hmp :

1. Soit en introduisant du manganèse (II) sous forme d'un précurseur qui contient également l'espèce permettant de connecter les tétramères entre eux,
2. Soit la source de manganèse est un sel dont le contre-anion n'a pas une grande affinité pour les liaisons de coordination. Le ligand pontant est ensuite ajouté soit sous sa forme neutre (par exemple un acide carboxylique), soit sous forme d'un sel de sodium ou un autre sel métallique (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)).

Le protocole 1 est pratiquement identique à la synthèse de **A**, seul le bromure de manganèse (II) est remplacé par un autre sel de manganèse (II) tel que le chlorure, le sulfate ou le nitrate de manganèse (II), de

sorte à apporter au milieu de nouveaux ligands qui potentiellement connecteront les tétramères.

Dans le protocole 2, le choix du sel de manganèse de départ est très important car il ne faut pas que le contre-anion se coordine aux ions métalliques. Il ressort de la structure du composé **B** dont les contre-anions sont des ions ClO_4^- que le perchlorate de manganèse (II) serait le meilleur précurseur à utiliser dans ces conditions. Les sels de sodium ajoutés peuvent être du chlorure, du bromure, du nitrate, des sels de carboxylate, tous ces ions ayant la capacité de lier plusieurs centres métalliques et ainsi de ponter des tétramères entre eux. Avec l'ajout d'un autre sel métallique il est aussi envisageable que les tétramères se lient *via* ce nouvel ion métallique introduit dans le milieu, par l'intermédiaire des ligands pontants (voir chapitre IV).

Dans les deux types de synthèse proposés, les exactes proportions stœchiométriques de la synthèse de **A** ont été utilisées et suivant le composé, les rapports manganèse / ligand ou manganèse / sel de sodium ou manganèse / sel métallique varient de 2 à 8. Ainsi, 1,00 éq. d'un sel de manganèse (II) est dissous dans l'acétonitrile avec 2,50 éq. de hmpH et 0,50 éq. de teaOH à 20% massique en solution aqueuse. Suivant le sel métallique de départ la solution prend une coloration de l'orange foncé au bordeaux sombre, et parfois un précipité se forme. Quand le sel de départ ajouté est le perchlorate de manganèse (II), après 10 min d'agitation on ajoute du sel ou du ligand dans les proportions indiquées plus haut. La solution ne change pas de couleur à ce moment, mais parfois un précipité se forme qui disparaît en général au cours de l'heure d'agitation qui suit, sinon il faut filtrer le mélange. Divers procédés de cristallisation interviennent alors pour obtenir de bons cristaux avec le meilleur rendement possible. Selon le composé il faut utiliser soit un système d'évaporation lente dans les conditions atmosphériques normales, soit placer le mélange au froid pour le cristalliser, ou soit utiliser un procédé de diffusion lente de différents solvants. Dans ce dernier cas, le composé à cristalliser est dissous dans un solvant (A) dans lequel on laisse diffuser un autre solvant (B). A et B doivent être alors miscibles et le composé à cristalliser n'est peu ou pas soluble dans (B). Ce processus de diffusion lente s'effectue soit par contact direct des deux solvants entre eux soit par saturation de l'atmosphère en vapeur de solvant (B). Une fois les cristaux formés en quantité, il est plus raisonnable de les retirer de la solution mère pour éviter une évolution ou dégradation du composé. En général les cristaux issus de ces synthèses se conservent très bien dans un mélange toluène / acétonitrile.

2.3. Les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

De nombreux tétramères de manganèse ont pu être obtenus, toutefois il a été décidé de ne présenter dans cette thèse que ceux dont toutes les caractérisations et études nécessaires ont pu être réalisées (tableau 2.3) et dont la synthèse est reproductible.

Par ailleurs, lors de ces synthèses plusieurs autres types de composé ont pu être isolés notamment des heptamères de manganèse avec du hmp (tableau 2.4). Ce même type de complexe avec sept atomes de manganèse et des ligands hmp sont déjà connus dans la littérature [Bolcar, 1997 ; Harden, 2003], toutefois ils n'ont pas de propriétés de SMM. Seules les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont présentées (voir l'annexe 5.1 pour le détail des structures).

Tableau 2.3 : Liste des tétramères de manganèse.

Formule des tétramères	Codes
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$	1
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2,5\text{H}_2\text{O}$	2
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$	3
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4] \bullet \text{H}_2\text{O}$	4
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$	5
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2,75\text{CH}_3\text{CN} \bullet 0,5\text{H}_2\text{O}$	6
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	7
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 3\text{CH}_3\text{CN} \bullet \text{H}_2\text{O}$	8
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{SCN})_4] \bullet 4\text{CH}_3\text{CN}$	9
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 4\text{CH}_3\text{CN} \bullet 2\text{H}_2\text{O}^*$	10
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$	11
$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$	12

* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ étant l'ion benzoate.

Tableau 2.4 : Liste des composés dérivés des synthèses manganèse / hmp.

Formule des composés dérivés	Codes
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Br}_3(\text{OH})_3]\text{Br}_2 \bullet 0,25\text{CH}_3\text{CN} \bullet 5\text{H}_2\text{O}$	1'
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Cl}_3(\text{OH})_3]\text{Cl}_2 \bullet 1,5\text{CH}_3\text{CN} \bullet 3,25\text{H}_2\text{O}$	4'
$[\text{Mn}_2(\text{hmpH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	4''
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9(\text{NCS})_3(\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2 \bullet 6\text{CH}_3\text{CN}$	9'

2.3.1. Synthèse

Selon le protocole 1, des essais ont été réalisés avec les sels de manganèse (II) suivants : l'acétate, l'acétylacétonate, le bromure, le carbonate, le chlorure, le formate, le nitrate, le perchlorate et le sulfate. Quelques-unes de ces synthèses ont permis l'obtention d'un composé de manière reproductible qui a été ensuite totalement caractérisé et étudié. Les composés **1** à **5** sont issus d'une synthèse de type 1, et les détails sur la cristallisation de ces matériaux sont indiqués dans le tableau 2.5 et dans la partie expérimentale.

Étant donnée la grande variété de produits commerciaux à base de sels de sodium, de nombreuses synthèses ^(a) ont été faites suivant le protocole 2. Les synthèses réalisées avec de l'acétate, de l'azoture, du benzoate, du bromure, du chloroacétate, du chlorure, du dicyanoamide, du nitrate, du nitrite et du thiocyanate de

^a On pourra noter que les synthèses tentées avec les sels de sodium : bromate, carbonate, citrate, cyanure, hexafluorophosphate, hydrogéocarbonate, hydrogénophosphate, hyposulfite, fluorure, fumarate, isocyanate, iodure, oxalate, polyphosphate, persulfate, sulfate, sulfite, tartrate, tétraborate n'ont pas permis l'obtention de composés. De même les tentatives réalisées avec des sels de sodium et de métaux n'ont rien donné non plus : dichromate, métavanadate, molybdate, tungstate.

sodium ont toutes permis l'obtention de composés. Certaines de ces synthèses ont donné de façon reproductible quelques tétramères (composés **6** à **10** dans le tableau 2.5) ou des édifices de plus grande dimension qui sont présentés dans la suite (paragraphe 2.4 et 2.5).

Plusieurs essais ont été également tentés avec des sels de chlorure ou de nitrate de manganèse (II), de cobalt(II), de nickel (II), de cuivre (II) et de zinc (II). Certaines de ces synthèses ont abouti à des édifices unidimensionnels présentés par la suite (paragraphe 2.4) et à plusieurs tétramères, toutefois seul le composé **11** de cette série de synthèse a été entièrement caractérisé.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des synthèses des tétramères.

Composés	Sel de manganèse	Sel ajouté (X)	* Mn / hmpH / teaOH / X	Cristallisation	# Rendement %
1	MnBr ₂ •4H ₂ O	~	1 / 2,5 / 0,5	diffusion de diéthyléther	51
2	Mn(NO ₃) ₂ •4H ₂ O	~	1 / 2,5 / 0,5	diffusion de diéthyléther	19
3	Mn(NO ₃) ₂ •4H ₂ O	~	1 / 2,5 / 0,5	évaporation lente	21
4	MnCl ₂ •4H ₂ O	~	1 / 2,5 / 0,5	évaporation lente	21
5	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	~	1 / 2,5 / 0,5	diffusion de diéthyléther	61
6	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaBr	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	diffusion de diéthyléther	35
7	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaNO ₃	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	évaporation lente	51
8	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaNO ₂	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	évaporation lente	45
9	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaNCS	1 / 2,5 / 0,5 / 1	milieu saturé en diéthyléther à 5°C	52
10	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	Na(C ₇ H ₄ O ₂) [†]	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	diffusion d'acétonitrile	61
11	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NiNO ₃	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	évaporation lente	21
12	1 éq. de 5 dissous dans de l'acétonitrile pour 4 éq. de hmpH			diffusion de diéthyléther	41

* Rapport en équivalent ; # Rendement par rapport à la quantité de manganèse de départ. † C₇H₅O₂ étant l'ion benzoate.

Le but de ce paragraphe n'est pas de décrire de façon détaillée les synthèses des différents matériaux mais plutôt de noter les particularités de certaines synthèses. Par exemple, la synthèse du composé **12** est particulière puisqu'un excès de ligand hmpH est directement ajouté sur le complexe **5** déjà cristallisé. Il faut remarquer aussi que la synthèse du composé **1** est identique à celle décrite dans la littérature pour l'obtention du composé **A**. Les conditions stœchiométriques sont exactement les mêmes, seul le mode de cristallisation a changé. En effet, la préparation du composé **A** a été réalisée dans un premier temps pour vérifier la reproductibilité de la synthèse. Tout avait été respecté, y compris le mode de cristallisation par évaporation lente du solvant. Toutefois après plusieurs essais jamais le composé **A** n'a été obtenu. En revanche, le composé **1** a cristallisé à chaque fois mais en très petite quantité. Par la suite, la cristallisation a été améliorée pour obtenir un meilleur rendement en composé **1**. Par ailleurs, lors de la synthèse du composé **1**, les cristaux du composé **1'** apparaissent en premier, après quelques jours ces cristaux se dissolvent pour devenir le composé attendu. Les premiers cristaux à croître dans le milieu de synthèse du composé **4**, sont un mélange des composés **4'** et **4''**. Il faut alors se débarrasser de ces cristaux par filtration et remettre à cristalliser le milieu réactionnel pour enfin obtenir le composé **4**. En réalisant la cristallisation à 5°C le composé **9** est obtenu, et le même type de cristallisation à température ambiante aboutit au composé **9'**. Tous ces composés qui apparaissent en premier ou à plus basse température

sont les produits cinétiques de ces réactions. Très simplement, il suffit de laisser le temps au composé thermodynamique de se former au détriment du produit cinétique, c'est le cas pour la synthèse de **1**. Pour obtenir le produit cinétique, il faut alors baisser la température de sorte à ralentir la formation du produit thermodynamique comme c'est le cas pour **9**. Parfois il faut simplement retirer du milieu les composés cinétiques de sorte à obtenir la cristallisation du produit thermodynamique pur (exemple de la synthèse **4**).

2.3.2. Études structurales des composés 1–12

Les cristaux obtenus pour chaque composé ont fait l'objet d'une étude cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans les tableaux 2.6 et 2.7. Le dernier tableau regroupe également les données cristallographiques des différents composés dérivant de certaines synthèses de tétramères, leur description cristallographique succincte est proposée en annexe 5.1.

Tous ces composés reposent sur un coeur de quatre ions manganèses arrangés dans un mode dicubane et liés entre eux par des ponts oxygènes formant le noyau $[\text{Mn}_4\text{O}_6]$ (figure 2.2.b). L'agencement des six ligands hmp autour de cette unité et la coordinence des ions métalliques permettent de séparer ces composés en différents groupes suivant les caractéristiques géométriques du coeur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Ainsi les complexes **1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** possèdent une unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ "classique" (figure 2.2.a) qu'on retrouve dans les composés **A**, **B**, **C** et **D**. Les composés **4** et **12** possèdent un arrangement particulier et seront discutés séparément.

2.3.2.1. Structure $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ "classique"

2.3.2.1.1. Description de l'unité cationique centrale

Dans un premier temps, la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ constitutive de ces dix composés est décrite. Comme cela a déjà été précisé les ions manganèses liés entre eux par des ponts oxygènes forment une brique dicubane. Les ions Mn(2) sont chacun chélatés par deux ligands hmp et sont liés entre eux par des ponts $\mu_3\text{-O}(1)$ (figure 2.3). Ces deux oxygènes, chacun apporté par un ligand hmp qui chélate individuellement les ions notés Mn(1), permettent de connecter ces atomes de manganèse aux sites Mn(2). Également quatre autres ponts μ -oxygènes provenant des ligands hmp autour des ions Mn(2), renforcent les liens entre les différents ions manganèses. La sphère de coordination autour des ions Mn(2) est ainsi complétée à six atomes dont quatre d'oxygène et deux d'azote. L'analyse des longueurs de liaison entre les ions manganèses et ces atomes met en évidence l'existence d'une distorsion Jahn-Teller au niveau des ions Mn(2). Sur ces axes d'élongation, les distances moyennes (moyenne sur les dix composés discutés) $[\text{O}-\text{Mn}(2)]$ est de l'ordre de 2,25 Å et $[\text{Mn}(2)-\text{N}]$ de 2,21 Å. Dans le plan équatorial les distances sont plus courtes et, en général, comprises dans une gamme moyenne de 1,85 et 2,05 Å. Les axes Jahn-Teller se situent sur les atomes O(1) et N(2) pour les composés **1**, **2**, **5**, **8** et **10** et sur les atomes O(1A) et N(3) pour **3**, **6**, **7**, **9** et **11**. Les composés **2**, **6** et **8** sont particuliers puisque deux cations

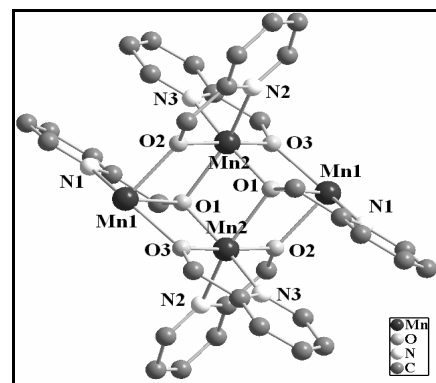


Figure 2.3 : Motif $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ avec la numérotation générale adoptée pour les atomes de manganèse, d'azote et d'oxygène.

Tableau 2.6 : Données cristallographiques des composés 1 – 8.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Formule	Mn ₄ C ₃₆ H ₄₀ N ₆ O ₈ Br ₄	Mn ₄ C ₄₀ H ₅₀ N ₁₂ O ₂₂	Mn ₄ C ₄₀ H ₄₆ N ₁₂ O ₂₀	Mn ₄ C ₃₆ H ₃₈ N ₆ O ₇ Cl ₄	Mn ₄ C ₄₄ H ₅₆ N ₁₀ O ₂₆ Cl ₄	Mn ₄ C _{41,50} H _{48,75} N _{8,75} O _{16,25} Br ₂ Cl ₂	Mn ₄ C ₃₆ H ₅₀ N ₈ O ₂₆ Cl ₂	Mn ₄ C ₄₂ H ₅₁ N ₁₁ O ₂₃ Cl ₂
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1224,14	1270,68	1234,65	1028,28	1502,55	1380,62	1301,50	1368,60
Couleur	Marron orangé	Rose bordeaux	Rose sombre	Violet pâle	Rose fuchsia	Orange foncé	Bordeaux sombre	Rose bordeaux
Forme	Plaquette hexagonale	Aiguille très fine	Bloc hexagonal	Aiguille très fine	Losange épais	Parallélepipède	Aiguille	Losange
Température (K)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)
Groupe d'espace	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	11,986(2)	10,102(2)	20,094(4)	12,860(3)	27,190(5)	11,059(2)	10,084(2)	11,504(2)
<i>b</i> (Å)	16,445(3)	14,204(3)	11,240(2)	14,934(3)	14,242(3)	14,404(3)	11,692(2)	14,123(3)
<i>c</i> (Å)	12,053(2)	17,338(4)	23,101(5)	11,144(2)	15,930(3)	19,114(4)	12,112(2)	19,074(4)
<i>α</i> (deg)	90	83,31(3)	90	90	90	77,22(3)	78,20(3)	76,81(3)
<i>β</i> (deg)	110,40(3)	83,62(3)	102,97(3)	103,30(3)	97,50(3)	83,13(3)	84,40(3)	84,57(3)
<i>γ</i> (deg)	90	88,11(3)	90	90	90	69,40(3)	67,70(3)	69,08(3)
<i>V</i> (Å³)	2226,8(8)	2455,1(8)	5084,4(17)	2082,7(7)	6116(2)	2776,54(10)	1293,0(4)	2818,0(10)
Z	2	2	4	2	4	2	1	2
Densité (g.cm⁻³)	1,826	1,719	1,613	1,640	1,632	1,651	1,671	1,613
<i>μ</i> (mm⁻¹)	4,751	1,101	1,058	1,496	1,071	2,495	1,151	1,058
GOF	0,955	1,026	1,008	1,139	1,033	1,017	0,984	1,193
R₁	0,0343	0,0643	0,0365	0,066	0,0335	0,0484	0,0681	0,0806
wR₂	0,0912	0,1998	0,1327	0,1922	0,0901	0,1468	0,1987	0,2666

$$R_1 = \frac{\sum [F_o - F_c]}{\sum F_o}; wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Tableau 2.7 : Données cristallographiques des composés **9** – **12** et des composés dérivés des synthèses manganèse / hmp.

	9	10	11	12	1'	4'	4''	9'
Formule	Mn ₄ C ₄₈ H ₄₈ N ₁₄ O ₆ S ₄	Mn ₄ C ₃₈ H ₆₆ N ₁₀ O ₂₂ Cl ₂	Mn ₄ C ₄₀ H ₄₂ N ₁₀ O ₂₀ Cl ₂	Mn ₄ C ₃₂ H ₅₆ N ₁₀ O ₂₄ Cl ₄	Mn ₇ C ₅₄ S ₆ H ₆₈ Br ₅ N ₉ 2 ⁵ O ₁₇ 5 ⁰	Mn ₇ C ₅₇ H ₆₈ N ₁₀ S ₅ O ₁₅ 2 ⁵ Cl ₅	Mn ₂ C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₆ Cl ₄	Mn ₇ C ₆₉ H ₇₅ N ₁₈ O ₂₀ Cl ₂ S ₃
Masses molaires (g.mol⁻¹)	1265,00	1545,87	1273,50	1566,63	1917,57	1706,05	724,22	2028,13
Couleur	Violet pâle	Rose sombre	Rose bordeaux	Bordeaux sombre	Rouge bordeaux	Rouge bordeaux	Incolore	Violet sombre
Forme	Cube très fin	Plaquette hexagonale	Aiguille	Losange	Bloc hexagonal	Bloc hexagonal	Parallélépipède	Bloc hexagonal
Température (K)	150(1)	150(1)	150(1)	150(2)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	F 4 ₃ 2	P-3	P-1	R3
a (Å)	14,005(3)	13,484(3)	12,020(2)	14,280(3)	40,374(5)	38,412(2)	7,8930(16)	17,581(3)
b (Å)	14,247(3)	24,639(5)	19,270(4)	15,327(3)	40,374(5)	38,412(2)	9,761(2)	17,581(3)
c (Å)	14,715(3)	10,849(2)	11,540(2)	14,611(3)	40,374(5)	13,205(2)	11,417(2)	24,514(5)
α (deg)	90	90	90	90	90	90	73,50(3)	90
β (deg)	108,38(3)	110,80(3)	103,80(3)	100,33(3)	90	90	70,90(3)	90
γ (deg)	90	90	90	90	90	120	77,20(3)	120
V (Å³)	2786,3(10)	3369,5(12)	2595,8(9)	3146,0(11)	65812(13)	16874(5)	788,9(3)	6561,9(19)
Z	2	2	2	2	32	8	1	3
Densité (g.cm⁻³)	1,508	1,524	1,629	1,654	1,548	1,343	1,524	1,540
μ (mm⁻¹)	1,095	0,894	1,138	1,043	3,528	1,229	1,182	1,186
GOF	1,026	1,017	1,176	0,951	0,988	1,229	1,072	1,218
R₁	0,0491	0,0448	0,0483	0,0545	0,0868	0,1067	0,0394	0,0477
wR₂	0,1426	0,1118	0,1821	0,1186	0,2659	0,3553	0,1308	0,1202

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}; wR_2 = \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]^{1/2}}$$

$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ indépendants sont nécessaires pour générer toute la structure. Ainsi, outre les axes Jahn-Teller portés par les atomes Mn(2), les ions Mn(4) (sites équivalents à Mn(2) dans la deuxième unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$) possèdent des axes d'élongation sur les atomes O(4) et N(5) pour **2** et O(4A) et N(6) pour **6** et **8**. Ces atomes d'azote et d'oxygène, qui définissent qualitativement les directions Jahn-Teller, ne sont jamais parfaitement alignés avec les ions Mn(2) (ou Mn(4)), l'angle formé au sommet du manganèse est compris entre 160,10(6)° (complexe **5**) et 157,17(14)° (complexe **1**). Toutes ces données sont récapitulées dans les tableaux 2.8 et 2.9. Pour comparer l'alignement des axes Jahn-Teller entre eux, on s'attachera dans toute la suite à l'axe passant par les atomes d'oxygène (O(1), O(1A), O(4) et O(4A)) et d'azote (N(2), N(3), N(5) ou N(6)). Ainsi, les deux axes d'élongation Jahn-Teller moyens sur Mn(2) et Mn(2A) sont parallèles entre eux au sein de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ pour tous les composés discutés. Finalement l'analyse des longueurs de liaisons autour de ces différents ions confirme que le degré d'oxydation +II des ions manganèses externes notés Mn(1) (ou Mn(3)) et +III des ions centraux notés Mn(2) (ou Mn(4)). Dans la suite, on verra que l'équilibre des charges au sein de chaque composé confirmera ce résultat.

Tableau 2.8 : Sélection d'angles et de liaisons * dans les composés **1**, **3**, **5**, **7**, **9**, **10** et **11**.

	1	3	5	7	9	10	11
Mn(1)–O(1) (Å)	2,293(3)	2,3021(16)	2,3712(14)	2,275(3)	2,266(6)	2,3466(18)	2,3285(16)
Mn(1)–O(2) (Å)	2,226(3)	2,1970(15)	2,1761(14)	2,185(4)	2,218(3)	2,1949(19)	2,1752(19)
Mn(1)–O(3A) (Å)	2,146(3)	2,1869(15)	2,2472(14)	2,201(4)	2,152(3)	2,1762(19)	2,1844(16)
Mn(1)–N(1) (Å)	2,230(4)	2,2741(19)	2,3361(18)	2,277(5)	2,196(3)	2,277(2)	2,261(2)
Mn(1)– Mn(2) (Å)	3,314(33)	3,277(11)	3,388(38)	3,271(80)	3,304(28)	3,394(47)	3,281(39)
Mn(1)– Mn(2A) (Å)	3,257(33)	3,361(14)	3,323(10)	3,365(71)	3,376(58)	3,288(31)	3,367(17)
Mn(2)– Mn(2A) (Å)	3,194(40)	3,224(61)	3,235(41)	3,253(21)	3,232(24)	3,220(4)	3,226(22)
Mn(2)–O(1) (Å)	2,300(3)	1,9504(15)	2,2436(14)	1,980(4)	2,001(3)	2,2756(19)	2,0682(18)
Mn(2)–O(1A) (Å)	1,958(3)	2,2748(15)	1,9581(14)	2,277(4)	2,206(3)	1,9454(18)	2,1558(16)
Mn(2)–O(2) (Å)	1,897(3)	1,892(22)	1,8749(14)	1,862(18)	1,867(3)	1,8807(18)	1,868(2)
Mn(2)–O(3) (Å)	1,896(3)	1,8708(15)	1,8601(14)	1,881(3)	1,895(3)	1,8705(18)	1,8787(16)
Mn(2)–N(2) (Å)	2,254(4)	2,0340(18)	2,1902(17)	2,055(5)	2,069(3)	2,229(2)	2,100(2)
Mn(2)–N(3) (Å)	2,049(4)	2,2145(18)	2,0450(17)	2,195(5)	2,196(3)	2,054(2)	2,169(2)
Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	96,03(14)	100,48(6)	94,42(5)	100,16(14)	98,80(11)	94,49(7)	96,47(6)
Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	99,72(15)	94,51(5)	99,84(6)	95,38(13)	95,81(11)	99,57(7)	97,27(6)
Mn(1)–O(2)–Mn(2) °	111,57(18)	110,80(7)	113,28(6)	107,61(20)	107,66(13)	112,55(8)	108,31(9)
Mn(1)–O(3)–Mn(2) °	107,19(17)	107,04(7)	107,64(6)	110,67(18)	112,90(14)	108,47(9)	111,77(8)
O(1)–Mn(2)–O(1A) °	83,14(12)	80,83(6)	79,51(6)	80,56(15)	79,74(11)	80,87(8)	80,38(6)
Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	96,87(14)	99,17(6)	100,50(6)	99,39(15)	100,26(12)	99,12(7)	99,69(8)
N(2)–Mn(2)–O(1) °	157,17(14)	164,22(7)	160,10(6)	162,08(16)	160,98(12)	158,67(7)	162,37(7)
N(3)–Mn(2)–O(1A) °	162,37(14)	158,31(6)	164,13(6)	159,24(15)	158,11(11)	163,14(8)	159,71(7)

* En gras, les données relatives aux atomes portant les axes d'élongation Jahn-Teller et aux distances entre ions métalliques.

Tableau 2.9 : Sélection d'angles et de liaisons * dans les composés **2**, **6** et **8**.

	2	6	8
Mn(1)–O(1) / Mn(3)–O(4) (Å)	2,272(2) 2,297(24)	2,308(3) 2,279(37)	2,313(3) 2,301(37)
Mn(1)–O(2) / Mn(3)–O(5) (Å)	2,200(2) 2,182(22)	2,141(40) 2,154(38)	2,172(3) 2,174(38)
Mn(1)–O(3A) / Mn(3)–O(6A) (Å)	2,184(2) 2,201(17)	2,182(36) 2,203(10)	2,180(3) 2,183(10)
Mn(1)–N(1) / Mn(3)–N(4) (Å)	2,276(3) 2,254(39)	2,217(4) 2,224(49)	2,267(3) 2,24(5)
Mn(1)– Mn(2) / Mn(3)– Mn(4) (Å)	3,366(41) 3,385(36)	3,268(10) 3,237(44)	3,363(67) 3,255(43)
Mn(1)– Mn(2A) / Mn(3)– Mn(4A) (Å)	3,263(52) 3,272(56)	3,376(67) 3,380(41)	3,286(24) 3,356(39)
Mn(2)– Mn(2A) / Mn(4)– Mn(4A) (Å)	3,211(46) 3,229(43)	3,207(33) 3,198(34)	3,202(33) 3,210(34)
Mn(2)–O(1) / Mn(4)–O(4) (Å)	2,277(2) 2,297(2)	1,962(3) 1,954(3)	2,267(3) 1,960(3)
Mn(2)–O(1A) / Mn(4)–O(4A) (Å)	1,959(2) 1,948(2)	2,277(3) 2,272(3)	1,969(3) 2,264(4)
Mn(2)–O(2) / Mn(4)–O(5) (Å)	1,864(15) 1,866(18)	1,880(29) 1,875(29)	1,887(27) 1,855(29)
Mn(2)–O(3) / Mn(4)–O(6) (Å)	1,863(2) 1,888(22)	1,885(89) 1,883(30)	1,867(3) 1,881(30)
Mn(2)–N(2) / Mn(4)–N(5) (Å)	2,231(3) 2,217(3)	2,043(44) 2,033(4)	2,212(3) 2,034(4)
Mn(2)–N(3) / Mn(4)–N(6) (Å)	2,048(3) 2,047(3)	2,233(11) 2,236(4)	2,049(3) 2,229(5)
Mn(1)–O(1)–Mn(2) / Mn(3)–O(4)–Mn(4) °	95,46(8) 94,91(8)	99,56(15) 99,49(11)	94,47(10) 99,30(13)
Mn(1)–O(1)–Mn(2A) / Mn(3)–O(4)–Mn(4A) °	100,65(10) 100,53(10)	94,85(11) 95,95(12)	99,94(11) 94,66(15)
Mn(1)–O(2)–Mn(2) / Mn(3)–O(5)–Mn(4) °	107,14(11) 107,61(11)	108,55(17) 106,75(13)	111,67(10) 107,52(14)
Mn(1)–O(3)–Mn(2) / Mn(3)–O(6)–Mn(4) °	110,6(1) 111,53(11)	112,03(14) 111,42(15)	108,39(12) 111,15(18)
O(1)–Mn(2)–O(1A) / O(4)–Mn(4)–O(4A) °	81,70(10) 81,31(9)	81,92(12) 81,91(12)	82,03(11) 81,33(14)
Mn(2)–O(1)–Mn(2A)° Mn(4)–O(4)–Mn(4A) °	98,3(1) 98,69(10)	98,08(12) 98,09(12)	97,96(11) 98,67(14)
N(2)–Mn(2)–O(1) / N(5)–Mn(4)–O(4) °	158,29(9) 157,66(9)	162,41(14) 164,16(17)	158,01(11) 164,04(15)
N(3)–Mn(2)–O(1A) / N(6)–Mn(4)–O(4A) °	162,80(11) 162,94(11)	157,48(13) 158,64(14)	162,50(12) 159,61(14)

* En gras, les données relatives aux atomes portant les axes d'élongation Jahn-Teller et aux distances entre ions métalliques.

C'est au niveau de la coordination des atomes Mn(II) que ces dix composés se différencient. Dans les composés notés **1**, **6** et **9** les ions Mn(II) sont entourés de six atomes (hexacoordinés), et dans les tétramères **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **10** et **11** ces mêmes ions ont un environnement de sept atomes (heptacoordinés).

2.3.2.1.2. Complexes avec des ions Mn(II) hexacoordinés

Les complexes $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ (**1**) et $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2,75\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**6**) sont similaires avec une molécule d'eau et un ion bromure pour compléter la sphère de coordination des ions Mn(II) et donner l'unité constitutive dicationique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$. Toutefois ces complexes ne sont pas isomorphes et cristallisent dans les groupes d'espace monocliniques $P2_1/n$ et $P-1$, respectivement pour **1** et **6** qui diffèrent également au niveau du contre-anion et des molécules de solvant en insertion dans les structures.

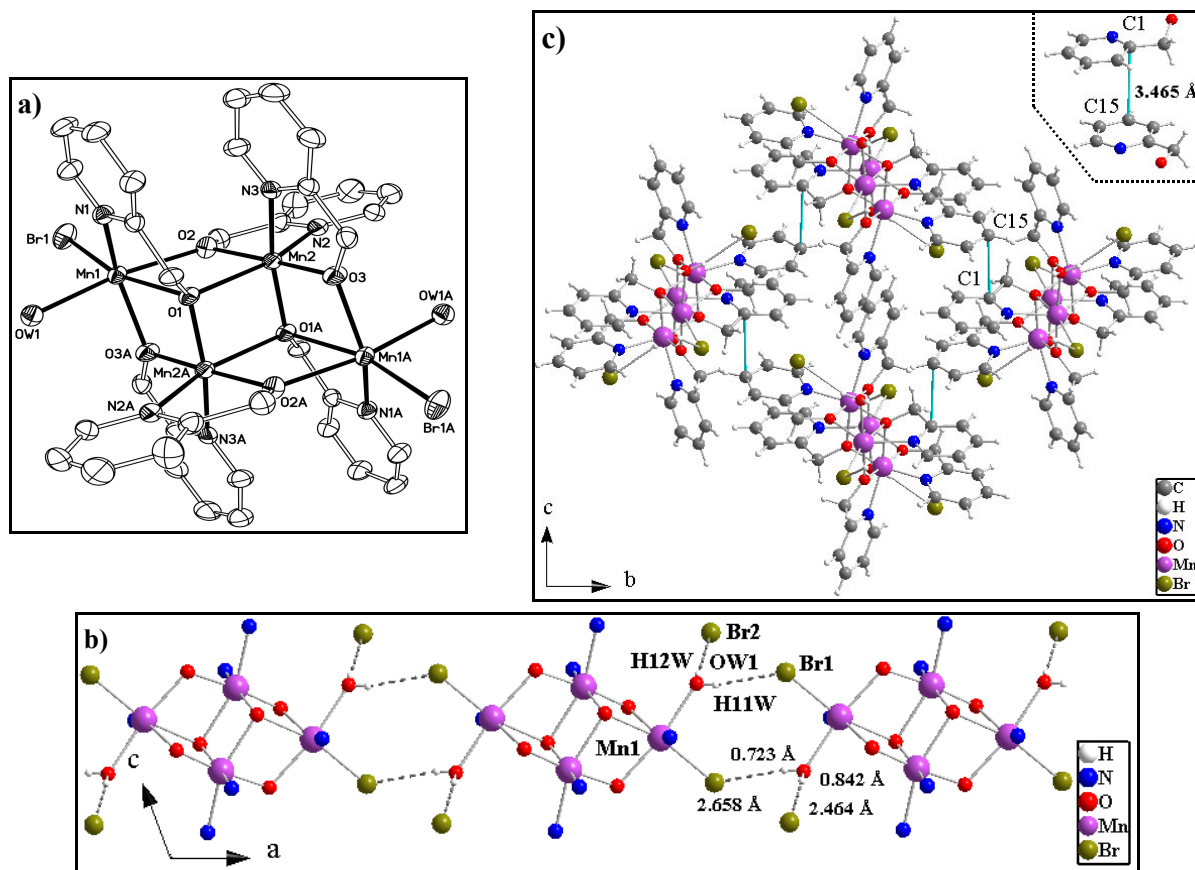


Figure 2.4 : a) Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ du complexe **1** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Chaîne supramoléculaire formée par les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ et les contre-anions Br(2). Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés. c) Arrangement des chaînes supramoléculaires. Les liaisons en cyan représentent les interactions π - π entre noyaux aromatiques.

Le composé **1** (figure 2.4.a) est très similaire au complexe **A**. Comme celui-ci les deux ions bromures notés Br(2) permettent d'équilibrer les charges, toutefois aucune molécule de solvant en insertion n'a été trouvée dans la structure **1**. Ainsi les tétramères sont moins éloignés et peuvent s'organiser sous forme de chaînes supramoléculaires au sein desquelles ils sont connectés entre eux par liaison hydrogène. Toutes les chaînes sont parallèles à l'axe *a* (figure 2.4.b) et constituées de tétramères dont les directions Jahn-Teller sont exactement parallèles au sein d'une même chaîne. Toutefois il existe deux types de chaînes dont les directions Jahn-Teller des complexes forment un angle de $19,5^\circ$. Les différentes connexions par l'intermédiaire de l'atome H(11W) se font entre Br(1) et O(W1A) liés au Mn(II), avec une distance $[\text{Br}(1)\cdots\text{O}(W1A)]$ de $3,365 \text{ \AA}$. L'autre atome H(12W) permet la connexion avec les contre-anions Br(2) avec $[\text{Br}(2)\cdots\text{O}(W1)] = 3,284 \text{ \AA}$. Des interactions π - π

sont aussi présentes entre noyaux aromatiques de complexes voisins avec une distance entre plans aromatiques de l'ordre de 3,465 Å (figure 2.4.c).

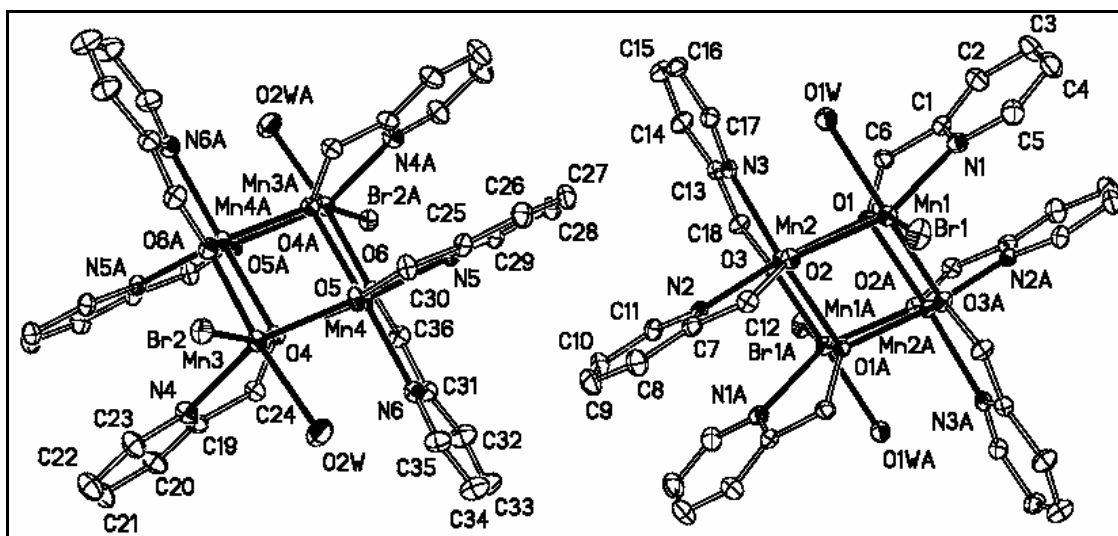


Figure 2.5 : Représentation de type ORTEP des deux cations $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ constitutifs du complexe **6** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Deux cations indépendants $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ sont nécessaires pour générer la structure du composé **6** (figure 2.5). Deux contre-anions perchlorates par unité cationique permettent d'apporter la neutralité au système et des molécules d'acétonitrile et d'eau sont insérées dans la structure. Ces deux types de tétramères avec un angle de 9° entre les directions Jahn-Teller moyennes forment des chaînes supramoléculaires (figure 2.6). Les complexes d'orientation différente sont liés entre eux par des liaisons hydrogène de l'atome Br(2) à l'atome O(W1) sur le tétramère voisin *via* l'atome d'hydrogène H(W1A) avec une distance $[\text{Br}(2)\cdots\text{O}(W1A)]$ de 3,427(38) Å (figure 2.6). De la même manière que O(W1) est connecté à Br(2), il est également en interaction avec l'atome N(41) d'une molécule d'acétonitrile, comme O(W2) est lié à N(71) d'une autre molécule d'acétonitrile et à O(11) d'un contre-anion. Avec ce système de liaisons hydrogène les chaînes supramoléculaires sont relativement bien isolées les unes des autres, et aucune interaction de type π - π entre noyaux aromatiques n'a été trouvée.

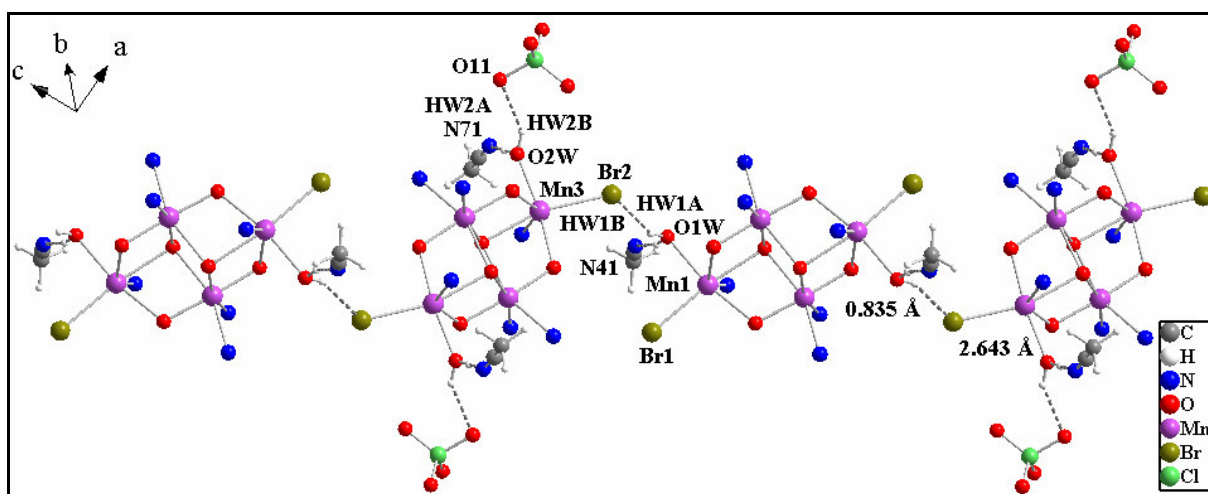


Figure 2.6 : Chaîne supramoléculaire dans le composé **6** formée par les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$. Les liaisons hydrogène entre les tétramères, les contre-anions et les molécules de solvant en insertion dans la structure sont représentées en pointillés.

Ces deux systèmes **1** et **6**, bien que formés des mêmes motifs $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ liés entre eux par liaisons hydrogène, sont très différents. Dans le cas de **1**, les chaînes sont constituées de complexes avec une même orientation mais il y a deux types de chaînes. Ensuite les complexes interagissent par l'intermédiaire des deux atomes de brome et des deux molécules d'eau portées par un même ion Mn(II). Concernant la structure de **6**, il y a une seul type de chaîne formée de deux unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ différentes reliées entre elles par un seul atome de brome et une seule molécule d'eau. Finalement dans ces deux structures les contre-anions viennent se placer autour des chaînes toutefois le perchlorate étant plus volumineux que le brome, finalement c'est dans la structure **6** que les chaînes sont les plus isolées les unes des autres.

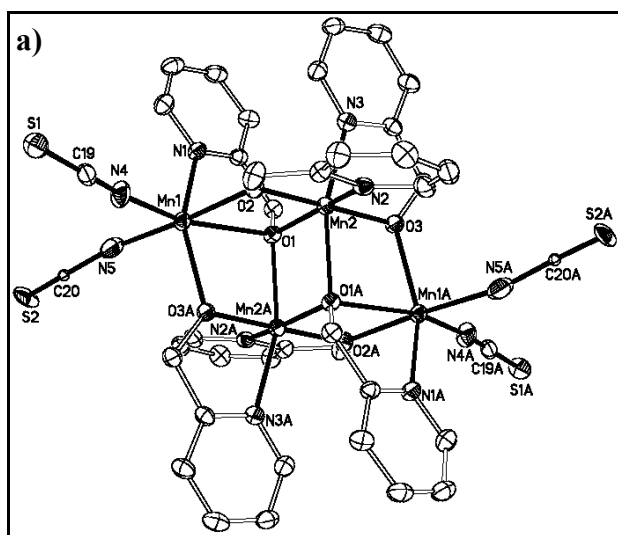
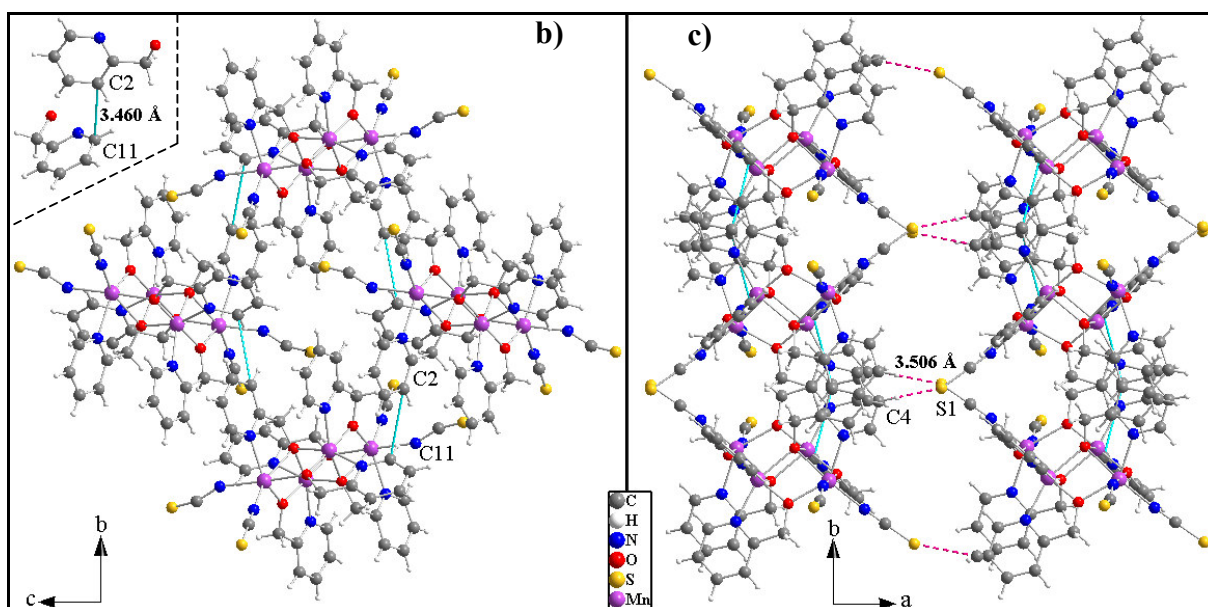


Figure 2.7 : a) Représentation de type ORTEP du cation du coeur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NCS})_4]$ du complexe **9** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Arrangement des coeur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NCS})_4]$. En cyan sont représentées les interactions π - π entre noyaux aromatiques et les traits en pointillé rose indiquent les interactions hydrogène. b) Plan de tétramères. c) Connexions entre les plans.



Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**9**) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Le coeur de **9** est déjà neutre compte tenu des quatre ligands thiocyanates (SCN^-) qui sont liés deux à deux aux ions Mn(II) (figure 2.7.a). Cette structure contient quatre molécules d'acétonitrile en insertion. Dans la structure cristalline, les complexes sont mutuellement reliés par un plan de glissement induisant deux orientations des directions Jahn-Teller avec un angle de $78,3^\circ$. Le composé **9** est constitué de plans supramoléculaires de tétramères (avec les deux orientations) liés par l'intermédiaire d'interactions π - π entre les noyaux aromatiques des ligands hmp. La séparation moyenne entre deux noyaux aromatiques adjacents est environ $3,46 \text{ \AA}$ (figure 2.7.b). En outre, les couches supramoléculaires sont liées ensemble par l'intermédiaire d'interactions faibles de

type hydrogène entre le soufre des anions SCN^- et les groupes C–H de hmp (figure 2.7.c), tel que la distance la plus courte $[\text{C}(4)\cdots\text{S}(1)]$ vaut 3,506 Å. Les molécules d'acétonitrile résident dans l'espace libre entre les couches et donnent des liaisons hydrogène avec les ligands hmp adjacents. La séparation la plus petite entre les atomes N de CH_3CN et C du hmp est 3,466 Å.

2.3.2.1.3. Complexes avec des ions Mn(II) heptacoordinés

Les composés **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **10** et **11** se différencient, comme cela a déjà été précisé, par le mode de coordination des ions Mn(II), et peuvent être de nouveau répartis en sous-groupes selon le type de ligands rencontrés sur les centres Mn(II). En effet les composés **2**, **3**, **7**, **8** et **11** possèdent des ions nitrates comme ligand alors que le tétramère **10** est lié à un ion carboxylate. Le composé **5** est particulier puisqu'il n'est lié qu'à des molécules de solvant qui tiennent lieu de ligand.

Ainsi le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**5**) (figure 2.8) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$. **5** contient un noyau centrosymétrique cationique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, quatre anions perchlorates et deux molécules d'acétonitrile. Dans la structure cristalline, il y a deux types de complexes dont les directions Jahn-Teller forment un angle de 26,5°. Les cations $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ voisins sont reliés ensemble par les anions $\text{Cl}(1)\text{O}_4^-$ et $\text{Cl}(3)\text{O}_4^-$ pour former un réseau tridimensionnel (figure 2.9) par l'intermédiaire de liaisons hydrogène *via* les oxygènes O(W) des molécules d'eau coordonnées au complexe. Les longueurs de liaison entre les atomes d'oxygène de l'eau et du perchlorate sont $[\text{O}(11)\cdots\text{O}(W2)] = 2,815$ Å, $[\text{O}(13)\cdots\text{O}(W1)] = 2,843$ Å et $[\text{O}(31)\cdots\text{O}(W1)] = 2,826$ Å. L'anion $\text{Cl}(2)\text{O}_4^-$ et les molécules d'acétonitrile sont confinés dans l'espace libre du cadre tridimensionnel supramoléculaire et interagissent avec le complexe par de faibles liaisons hydrogène.

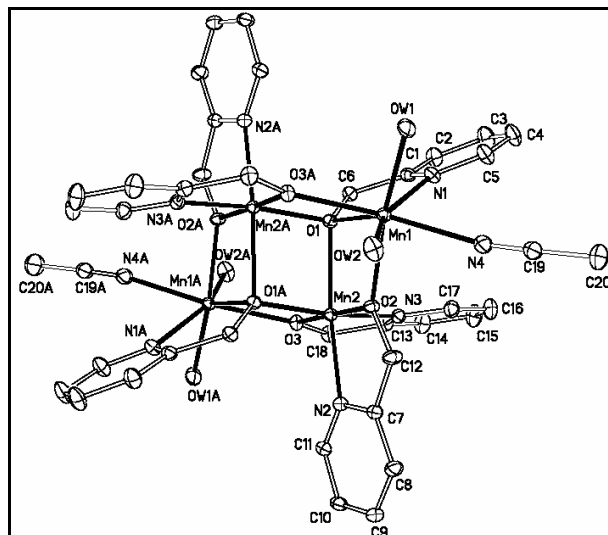


Figure 2.8 : Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (**5**) avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

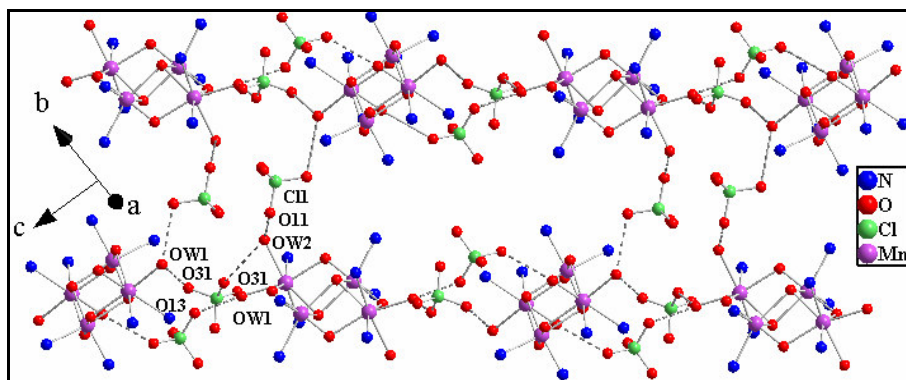


Figure 2.9 : Arrangement des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ dans le composé **5**. Les liaisons hydrogène sont en pointillés.

La structure de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) (figure 2.10.a) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Les sphères de coordination des ions Mn(II) sont complétées par des benzoates ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$) et de l'eau donnant l'unité cationique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Le composé est

neutre grâce à deux contre-anions perchlorates et contient six molécules de solvant en insertion dont quatre d'acétonitrile et deux d'eau. Dans la structure cristalline, les complexes sont mutuellement reliés par un plan de glissement induisant deux orientations Jahn-Teller séparées d'un angle de $79,1^\circ$. Le complexe **10** est formé de chaînes supramoléculaires le long de l'axe *c* constituées de tétramères avec les mêmes orientations (figure 2.10.b). Les molécules d'eau en insertion assurent le pont par l'atome noté O(W2) entre les atomes O(W1) de l'eau et O(5) du benzoate qui sont liés aux tétramères. Ces liaisons de type hydrogène sont de 2,751 Å pour [O(5)··O(W2)] et de 2,752 Å pour [O(W1)··O(W2)]. Toutes les chaînes supramoléculaires sont liées ensemble par l'intermédiaire d'interactions faibles de type hydrogène entre contre-anions et ligand hmp. Les longueurs de liaison typiques entre les atomes d'oxygène des perchlorates et les groupes C–H de hmp sont [O(11)··C(6)] = 3,419 Å et [O(12)··C(8)] = 3,095 Å. De plus, il y a des interactions hydrogène entre les molécules CH₃CN et les ligands hmp. La distance la plus petite entre les atomes N du solvant et C de hmp [N(200)··C(5)] vaut 3,345 Å.

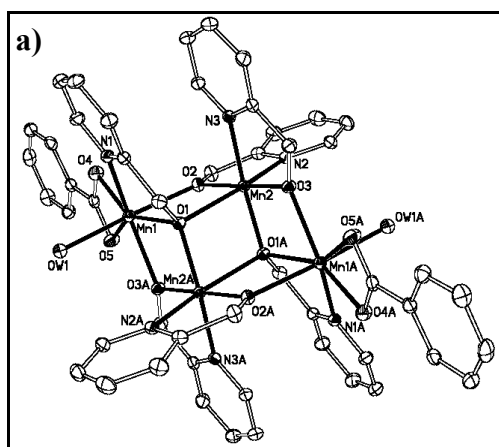
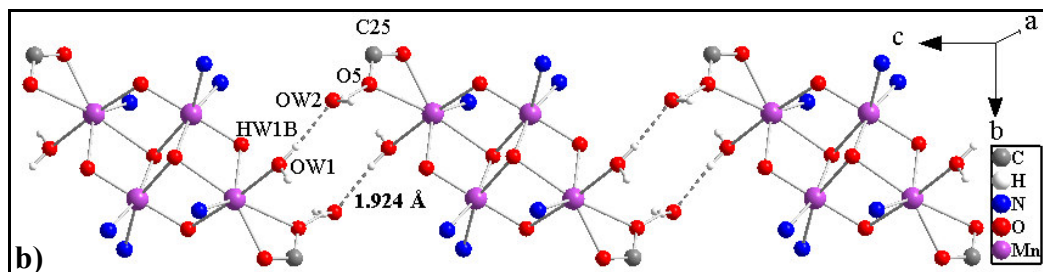


Figure 2.10: a) Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2]^{4+}$ du composé **10** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Chaîne supramoléculaire formée par les tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2]^{2+}$ et les molécules d'eau en insertion.



Famille de tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2]^{2+}$

Les composés restants, dont les ions Mn(II) sont liés aux nitrates, sont constitués d'un cation central $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2]^{2+}$. Cette charge positive est compensée pour les composés **7**, **8** et **11** par des contre-anions perchlorates et par des ions nitrates pour **2** et **3**.

Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) (figure 2.11) qui cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ est le plus simple de cette série sans molécule de solvant en insertion dans la structure. La sphère de coordination des ions Mn(II) est complétée par une molécule d'acétonitrile. L'angle formé par les axes Jahn-Teller entre deux tétramères voisins est faible de l'ordre de $5,8^\circ$. Tous les tétramères sont reliés ensemble

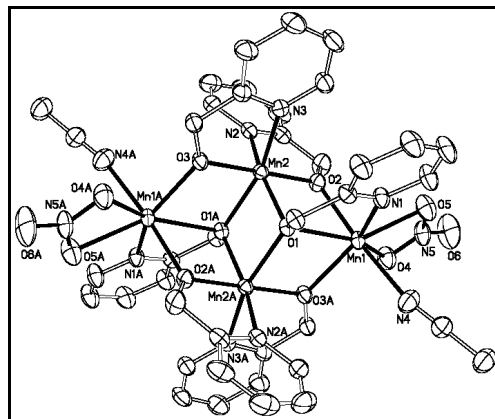


Figure 2.11 : Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ du composé **11** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

via les contre-anions par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (figure 2.12). Les séparations entre les oxygènes du perchlorate et le carbone de hmp sont de l'ordre de 3,217~3,574 Å.

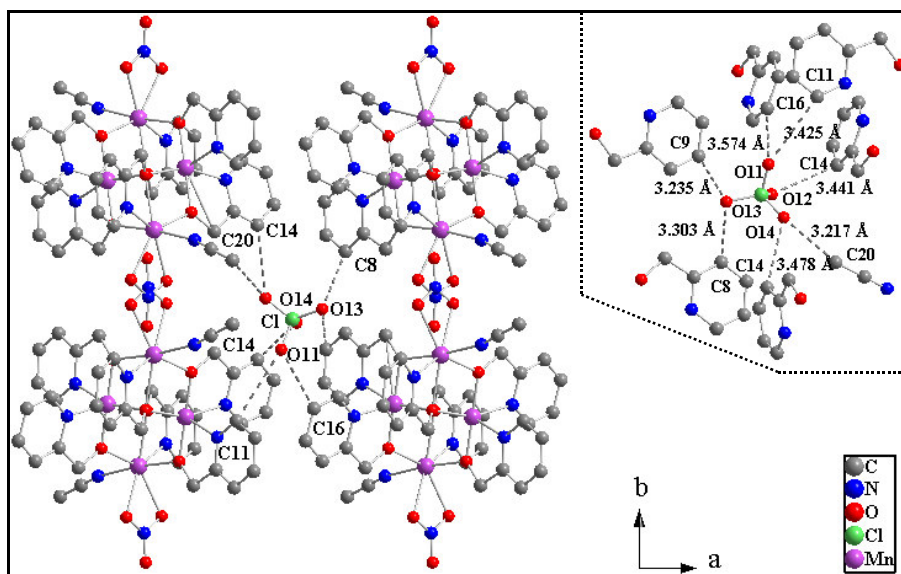


Figure 2.12 : Arrangement des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ dans **11**. Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés.

Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) (figure 2.13) cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P(-1)$. La sphère de coordination des ions Mn(II) est complétée par une molécule d'eau et il y en a quatre autres en insertion dans la structure. Une analyse structurale soignée indique que le centre de symétrie du complexe est situé sur le centre d'inversion de la maille élémentaire, et donc toutes les directions Jahn-Teller des tétramères sont parfaitement alignées. Dans l'arrangement tridimensionnel de **7**, de nombreuses liaisons hydrogène existent entre les atomes d'oxygène de l'eau coordonnée et des contre-anions ou de l'eau en insertion dans la structure. Mais aucune de ces liaisons n'est assez courte pour laisser penser qu'une interaction magnétique existe entre complexes.

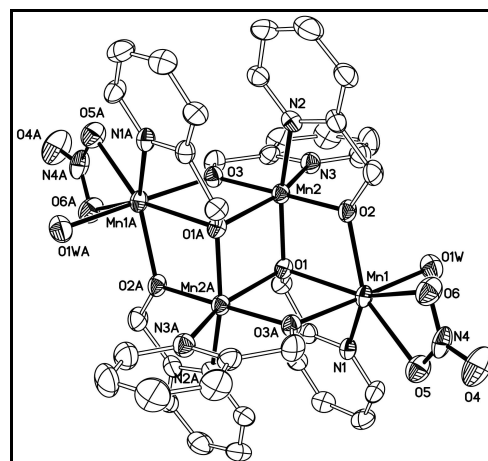


Figure 2.13 : Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ du composé **7** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P(-1)$ (figure 2.14.a). La sphère de coordination des ions Mn(II) est complétée par une molécule d'eau. Quatre molécules de solvant en insertion sont présentes dans cette structure, dont trois d'acétonitrile et une d'eau. Il existe deux orientations de complexes avec un angle entre les directions Jahn-Teller de $13,3^\circ$. Les cations forment un réseau bidimensionnel supramoléculaire (figure 2.14.b) dans le plan (010) par l'intermédiaire d'interactions hydrogène entre des oxygènes des ligands NO_3^- et H_2O et les groupes C–H des ligands hmp. Les distances les plus courtes $[\text{O}(23) \cdots \text{O}(\text{W1A})]$, $[\text{O}(23) \cdots \text{C}(18\text{B})]$ et $[\text{O}(13) \cdots \text{C}(17\text{A})]$ sont de 3,006 Å, 3,148 Å et 3,102 Å, respectivement. En outre, il y a de faibles interactions π - π entre ces couches supramoléculaires. La distance moyenne entre deux noyaux aromatiques adjacents des groupes hmp est de 3,556 Å. Par ailleurs, il y a des interactions étendues parmi les cations tétranucléaires, le contre-anion et les molécules de solvant. La distance la plus courte entre les groupes ClO_4^- et C–H de hmp est 3,002 Å, alors que la plus courte entre deux

oxygènes de molécules H₂O de solvant et d'un ligand est 2,789 Å. Les anions ClO₄⁻ sont liés aux molécules d'insertion CH₃CN et H₂O à une distance de 2,963 Å et 3,132 Å, respectivement.

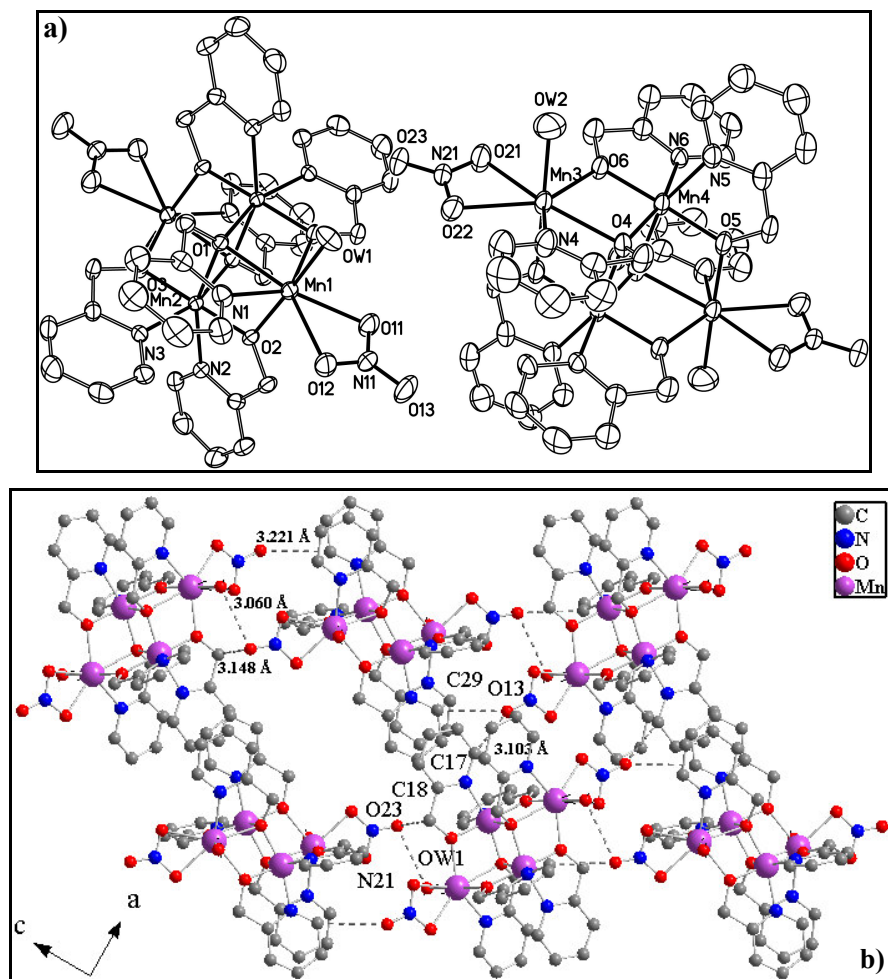


Figure 2.14 : a) Représentation de type ORTEP des cations $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ du composé **8** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Arrangement des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ dans le composé **8**. Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés.

Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (figure 2.15.a) cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P(-1)$ avec deux cations $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ indépendants. La sphère de coordination autour des ions Mn(II) est complétée par une molécule d'eau, les charges positives sur chaque tétramère sont contre-balançées par des anions nitrates et il y a des molécules d'eau de solvant en insertion. Étant donnée la présence de deux complexes différents, on trouve deux centres Mn(2) et Mn(4) possédant des axes d'élongation Jahn-Teller $[\text{N}(2)-\text{Mn}(2)-\text{O}(1)]$ et $[\text{N}(5)-\text{Mn}(4)-\text{O}(4)]$. Les directions d'élongation ne sont pas exactement parallèles entre les deux complexes et forment un angle d'environ $12,1^\circ$. La présence de ces axes d'élongation Jahn-Teller confirme que les ions Mn(2) et Mn(4) sont trivalents. Le complexe **2** est formé d'une chaîne supramoléculaire qui se compose de tétramères liés entre eux par des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène du nitrate (ligand) et de carbone du hmp tel que $[\text{O}(13) \cdots \text{C}(12)] = 3,354 \text{ \AA}$ (figure 2.15.b). En plus de ces interactions, les contre-anions et les molécules de solvant sont très proches des ions nitrates coordonnés aux ions métalliques avec des distances de l'ordre de 2,787 Å.

Le composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**3**) (figure 2.16.a) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$. La sphère de coordination des ions Mn(II) est complétée par une molécule d'eau. L'unité constitutive de **3** est formée de deux tétramères avec deux orientations différentes, et l'angle existant entre les deux directions Jahn-Teller est de $78,8^\circ$. Dans l'arrangement de **3** (figure 2.16.b), les tétramères forment un réseau bidimensionnelle dans le plan (010) par l'intermédiaire d'interactions hydrogène entre les

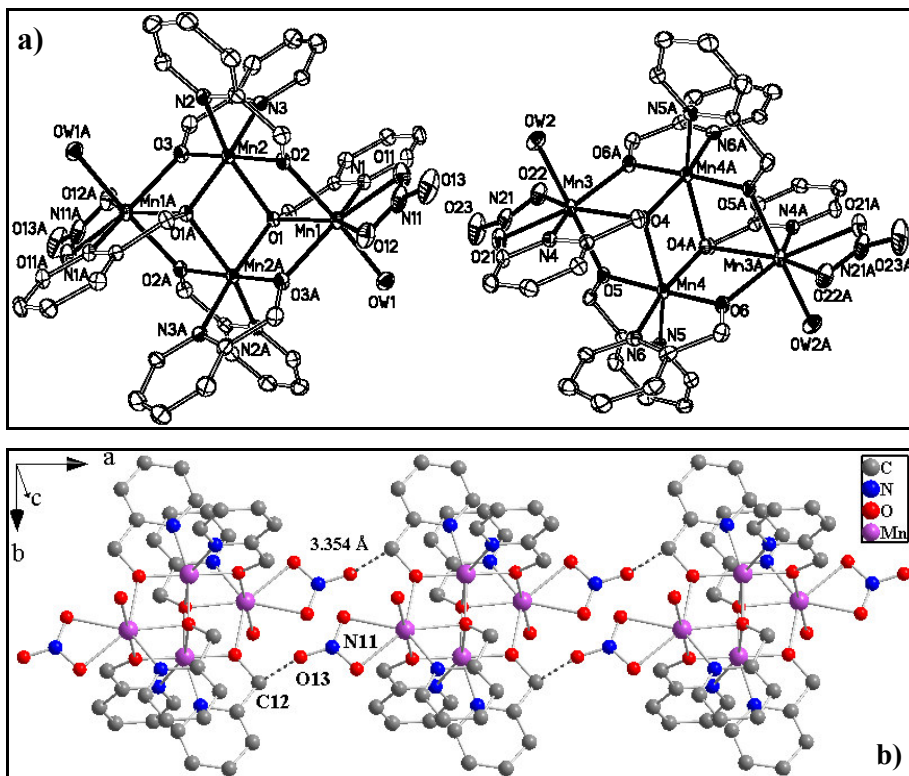


Figure 2.15 : a) Représentation de type ORTEP des deux cations $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ constitutifs du composé **2** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Arrangement des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$. Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés.

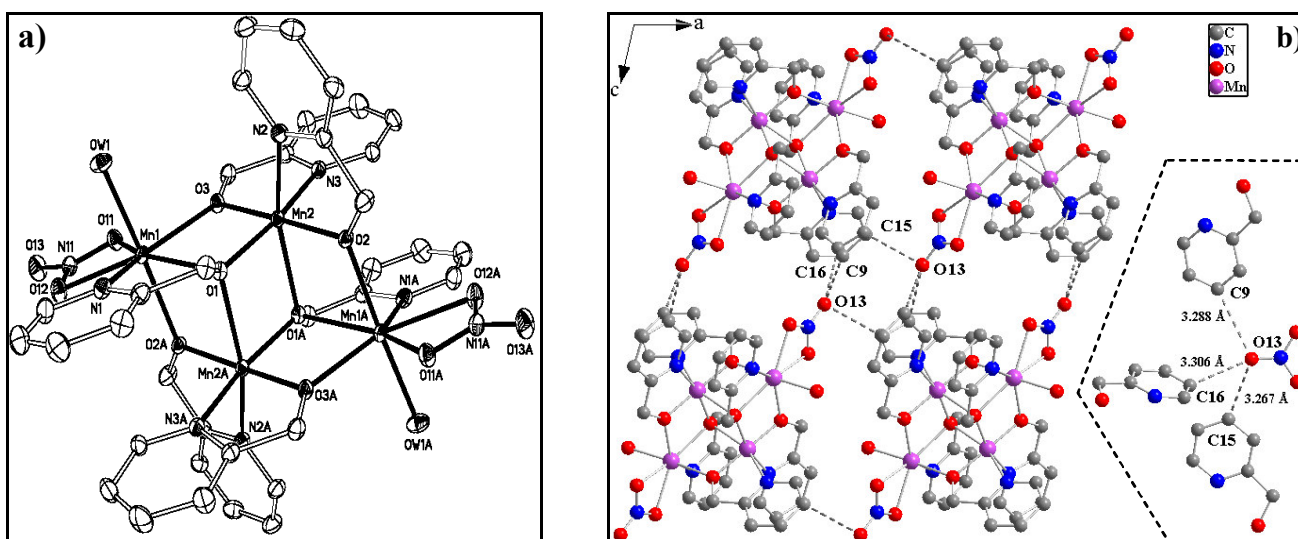


Figure 2.16 : a) Représentation de type ORTEP du cation $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ du composé **3** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Arrangement des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$. Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés.

atomes d'oxygène des ligands nitrates et les groupes C–H des ligands hmp. La distance la plus courte entre eux est 3,267 Å. Ces couches supramoléculaires sont encore reliées ensemble *via* les contre-anions par l'intermédiaire d'interactions hydrogène comme indiqué figure 2.16.b.

2.3.2.2. Le complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

$[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (figure 2.17) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$, la structure de **4** est bâtie autour du noyau neutre centro-symétrique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4]$ composé de quatre ions manganèses hexacoordinés et disposés dans un mode dicubane. Dans l'unité constitutive de **4**, une molécule d'eau de solvant a été trouvée. Contrairement aux autres tétramères, le complexe **4** montre des modes de coordination peu communs toutefois le motif métallique central reste identique (figures 2.2.b et 2.17). Les emplacements

hexacoordinés Mn(III) sont juste chélatés par un seul ligand hmp. Les autres ligands hmp chélatent les Mn(II), et lient les ions Mn(III) et Mn(II) entre eux *via* μ -O(2) et μ -O(3), et l'oxygène μ_3 -O(1) permet également de relier les deux ions Mn(III) ensemble. La sphère de coordination des sites Mn(III) est complétée par des anions Cl(2) pour former le motif [Cl(hmp)Mn(2)-O(1)O(1A)-Mn(2A)(hmp)Cl] se trouvant sur un centre d'inversion. Finalement les ions Mn(II) sont liés aux ligands Cl(1) et Cl(1A). Comme prévu pour des ions Mn(II), les distances autour de Mn(1) (et Mn(1A)) sont trouvées dans la gamme de 2,119(5) à 2,511(3) Å. Les distances autour de Mn(2) (et Mn(2A)) sont sensiblement plus longues en position axiale [Mn(2)-Cl(2)] = 2,453(15) Å et [Mn(2)-O(1A)] = 2,368(3) Å que dans le plan équatorial (valeur moyenne 1,937(4) Å), indiquant une déformation de type Jahn-Teller. Les atomes Cl, Mn, et O n'étant pas alignés, ces deux axes forment un angle de 171,79(9)°. Au sein d'un même tétramère, les directions Jahn-Teller moyennes passant par les atomes Cl(2) et O(1A) sont parallèles entre elles. Cependant il y a deux orientations de complexes avec un angle de 82,6° en tenant compte de l'angle entre [Cl(2)-O(1A)] et [Cl(2A)-O(1)]. Les tétramères de même orientation sur un même axe sont reliés les uns aux autres par les ligands Cl(1) *via* les oxygènes O(W1) des molécules de solvant H₂O en insertion, formant ainsi une chaîne supramoléculaire (figure 2.18). Les distances entre [Cl(1)··O(W1)] et [Cl(1A)··O(W1)] sont respectivement de 2,627 et 3,180 Å. Les chaînes supramoléculaires voisines sont liées ensemble par l'intermédiaire de liaisons faibles entre Cl(1) et les groupes C-H des ligands hmp avec des distances de l'ordre de 3,468 Å.

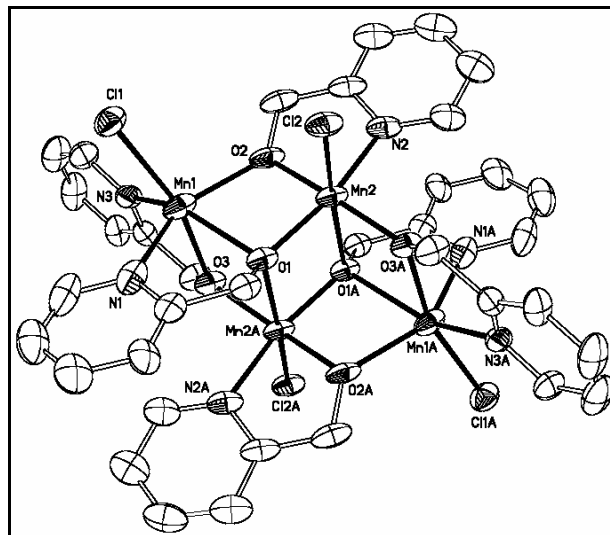


Figure 2.17 : Représentation de type ORTEP de l'unité [Mn₄(hmp)₆Cl₄] du composé **4** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

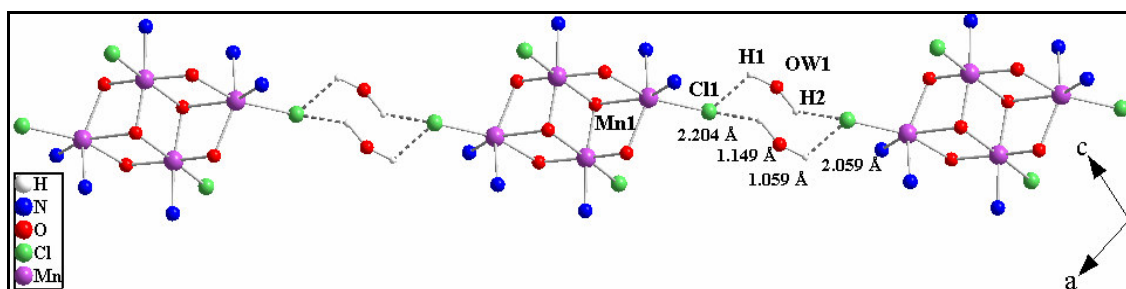


Figure 2.18 : Chaînes supramoléculaires dans le composé **4** formées de tétramères [Mn₄(hmp)₆Cl₄] et de molécules d'eau. Les liaisons hydrogène dans le matériau sont représentées en pointillés.

2.3.2.3. Le complexe [Mn₄(hmp)₆(hmpH)₂](ClO₄)₄•2CH₃CN (**12**)

L'analyse structurale du composé [Mn₄(hmp)₆(hmpH)₂](ClO₄)₄•2CH₃CN (**12**) montre un noyau cationique centro-symétrique [Mn₄(hmp)₆(hmpH)₂]⁴⁺, quatre anions (ClO₄⁻) et deux molécules de solvant en insertion (figure 2.19). Tous les angles et liaisons utiles à la description de la structure sont reportés dans le tableau 2.10. Le même noyau [Mn₄O₆] (figure 2.2.b) se retrouve dans cette structure avec tous les centres métalliques hexacoordinés, toutefois les ligands ne sont pas arrangés de la même façon. De plus, contrairement aux autres

composés qui voient les sphères de coordination des ions Mn(II) complétées par des molécules de solvant ou d'autres ligands (NO_3^- , SCN^- , ...), dans le composé **12** tous les noyaux $[\text{Mn}_4]$ sont entourés par huit ligands hmpH (sous ses formes protonnée et déprotonnée). Les ions Mn(III) sont individuellement chélatés par deux ligands hmp, dont les atomes d'oxygène permettent de connecter les ions métalliques. Deux de ces ponts $\mu_3\text{-O}(1)$ et $\mu_3\text{-O}(1A)$ permettent à la fois de relier les trois ions Mn(III) (Mn(2) et Mn(2A)) et Mn(II). Les ligands chélatant les ions Mn(II) apportent des atomes d'oxygène $\mu\text{-O}(2)$, $\mu\text{-O}(3)$ qui permettent de lier un ion Mn(II) et Mn(III). Finalement, un autre ligand hmpH est coordonné à chacun des ions Mn(II), et les oxygènes O(4) pointent vers l'extérieur du coeur du complexe. Ainsi ces atomes O(4) sont protonnés, la confirmation en est apportée par l'équivalence des

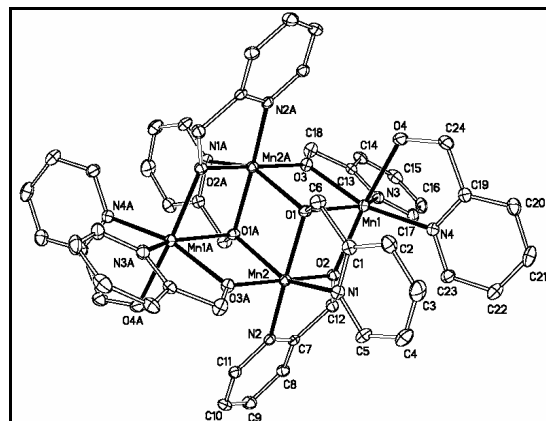


Figure 2.19 : Représentation de type ORTEP de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2]^{4+}$ du composé **12** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Tableau 2.10 : Sélection d'angles et de liaisons * pour les composés **4** et **12**.

	12		4
Mn(1)–O(1) (Å)	2,247(2)	Mn(1)–O(1) (Å)	2,273(3)
Mn(1)–O(2) (Å)	2,141(2)	Mn(1)–O(2) (Å)	2,119(5)
Mn(1)–O(3) (Å)	2,149(2)	Mn(1)–O(3) (Å)	2,218(4)
Mn(1)–O(4) (Å)	2,220(2)	Mn(1)–Cl(1) (Å)	2,511(3)
Mn(1)– Mn(2) (Å)	3,196(32)	Mn(1)– Mn(2) (Å)	3,223(6)
Mn(1)– Mn(2A) (Å)	3,317(3)	Mn(1)– Mn(2A) (Å)	3,422(62)
Mn(2)– Mn(2A) (Å)	3,353(2)	Mn(2)– Mn(2A) (Å)	3,340(18)
Mn(2)–O(1) (Å)	2,007(2)	Mn(2)–O(1) (Å)	1,935(4)
Mn(2)–O(1A) (Å)	2,275(2)	Mn(2)–O(1A) (Å)	2,368(3)
Mn(2)–O(2) (Å)	1,873(2)	Mn(2)–O(2) (Å)	1,885(4)
Mn(2)–O(3A) (Å)	1,881(2)	Mn(2)–O(3A) (Å)	1,893(4)
Mn(2)–N(1) (Å)	2,221(2)	Mn(2)–Cl(2) (Å)	2,4529(15)
Mn(2)–N(2) (Å)	2,034(3)	Mn(2)–N(2) (Å)	2,035(5)
Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	97,21(9)	Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	99,62(16)
Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	94,36(9)	Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	94,96(13)
Mn(1)–O(2)–Mn(2) °	105,42(10)	Mn(1)–O(2)–Mn(2) °	107,09(24)
Mn(1)–O(3)–Mn(2) °	110,54(11)	Mn(1)–O(3)–Mn(2) °	112,46(16)
O(1)–Mn(2)–O(1A) °	77,10(8)	O(2)–Mn(1)–Cl(1A) °	82,0(2)
Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	102,87(9)	Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	101,31(14)
N(1)–Mn(2)–O(1A) °	151,24(9)	Cl(2)–Mn(2)–O(1A) °	171,79(9)

* En gras, les données relatives aux atomes portant les axes d'élongation et aux distances entre ions métalliques.

charges et la présence de liaison hydrogène avec le contre-anion tel que $[O(4)\cdots O(22A)] = 2,779 \text{ \AA}$. La conséquence d'un tel mode de coordination étant que les distances entre les sites Mn(II) et Mn(III) sont différentes de celles des autres complexes, elles sont plus courtes entre les ions Mn(II) et Mn(III) mais plus longues entre les ions Mn(III). L'équilibre des charges et la présence sur le Mn(2) d'un axe d'élongation Jahn-Teller $[N(1)\text{--}Mn(2)\text{--}O(1A)]$ permettent de confirmer que les ions manganèses Mn(1) sont bivalents et les ions Mn(2) sont trivalents.

Les atomes N(1), Mn(III) et O(1A) qui portent les axes Jahn-Teller ne sont pas alignés et forment un angle de $151,24(9)^\circ$. Les axes passant par les atomes N(1) et O(1A) sont parallèles entre eux dans un même tétramère. Dans la structure cristalline, des complexes sont mutuellement liés par un plan de glissement induisant deux orientations de ces directions Jahn-Teller avec un angle de $35,3^\circ$. Dans le complexe **12**, il n'y a aucune interaction directe entre les complexes adjacents.

2.3.2.4. Bilan de l'analyse structurale

Les douze tétramères de manganèse présentés sont constitués du même coeur métallique, formé de deux ions Mn^{2+} et deux ions Mn^{3+} . Toutefois, l'organisation des ligands hmp autour de ce coeur sépare ces complexes en deux séries, les tétramères dits "classiques" et les tétramères dits "atypiques". Dans la série "classique", il y a deux groupes, les composés **1**, **6** et **9** ont des ions Mn^{2+} dans un environnement octaédrique, et pour **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **10** et **11** ces ions Mn^{2+} sont heptacoordinés. Cependant, cette différence n'affecte pas la géométrie du coeur métallique $[Mn_4O_6]$. En revanche, ce coeur $[Mn_4O_6]$ est très différent pour les complexes "atypiques" **4** et **12**, notamment le motif $[Mn(2)\text{--}O(1)\text{--}Mn(2A)\text{--}O(1A)]$ est plus étiré, ainsi les angles au sommet des oxygènes sont plus grands et au sommet des manganèse plus petits que pour leurs équivalents dans les tétramères "classiques" (voir tableaux 2.8 et 2.10). Tous ces tétramères possèdent des ions Mn^{3+} dont la sphère de coordination est déformée à cause de l'effet Jahn-Teller. Ainsi, l'angle α entre les différentes orientations de tétramères au sein d'une même structure a été déterminé (tableau 2.11), en assimilant la direction d'élongation Jahn-Teller à l'orientation du complexe. Tous les édifices formés au sein des différentes structures sont stabilisés par le biais de liaisons plus ou moins fortes de type Van Der Waals ou électrostatiques entre les unités centrales métalliques, les contre-anions et les différentes molécules de solvant en insertion. Finalement, à part les complexes **7** qui semblent bien séparés, tous les autres tétramères sont plus ou moins en interaction 1D, 2D ou 3D *via* des liaisons hydrogène ou $\pi\text{--}\pi$ au sein de leur structure respective. Il est alors possible de différencier parmi ces interactions celles qui sont courtes comme dans **1** et **6** où il y a seulement trois atomes entre les centres Mn^{2+} de complexes voisins, moyennes comme dans le composé **10** où les centres Mn^{2+} de complexes voisins interagissent *via* une seule molécule d'eau, et celles qui sont longues comme dans le composé **5** où il y a des molécules de perchlorate entre chaque tétramère. Le tableau 2.11 est un récapitulatif sommaire des données importantes concernant les structures qui viennent d'être étudiées.

Tableau 2.11 : Récapitulatif des données structurales importantes concernant les tétramères $[Mn_4]$.

Composés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Angles α (deg)	19,5	12,1	78,8	82,6	26,5	9	0	13,3	78,3	79,1	5,8	35,5
Arrangement / Interactions	1D* / courtes	1D / longues	2D / moyennes	1D / moyennes	3D / longues	1D* / courtes	isolé	3D / longues	3D / moyennes	1D / moyennes	3D / longues	isolé

* les complexes **1** et **6** forment des chaînes bien isolées les unes des autres dans leur structure.

2.3.3. Propriétés magnétiques

Pour arriver à une bonne compréhension des propriétés magnétiques de ces composés, le plus large domaine de température doit être exploré. À haute température, il est alors possible de déterminer les interactions entre centres métalliques du cœur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. À plus basse température, siège des phénomènes quantiques, on peut sonder des grandeurs bien plus petites telles l'anisotropie des complexes ou les interactions inter-moléculaires. Dans un premier temps, les propriétés à haute température des composés seront présentées, suivies de l'étude à basse température. Pour finir les cas particuliers des composés **1** et **6** seront traités.

2.3.3.1. Propriétés à haute température

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de poudre polycristalline avec un susceptomètre – magnétomètre SQUID. Tous les tétramères dits "classiques" se comportant de la même façon à haute température ($> 1,85$ K), la description des différentes propriétés et l'exploitation des mesures magnétiques se feront donc sur quelques exemples. En revanche, les deux échantillons "atypiques" seront présentés à part.

2.3.3.1.1. Susceptibilité magnétique

Les figures 2.20.a et b montrent la représentation graphique du produit χT en fonction de la température à 1000 G respectivement pour les composés **5** et **7**. Pour le tétramère **5**, la valeur de χT croît de $15,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K, pour atteindre un maximum de $40,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 3 K puis diminue à $39,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,8 K. Exactement la même évolution est observable pour le composé **7**, de $15,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K χT augmente jusqu'à $38,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5,3 K et décroît sensiblement jusqu'à $33,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,8 K.

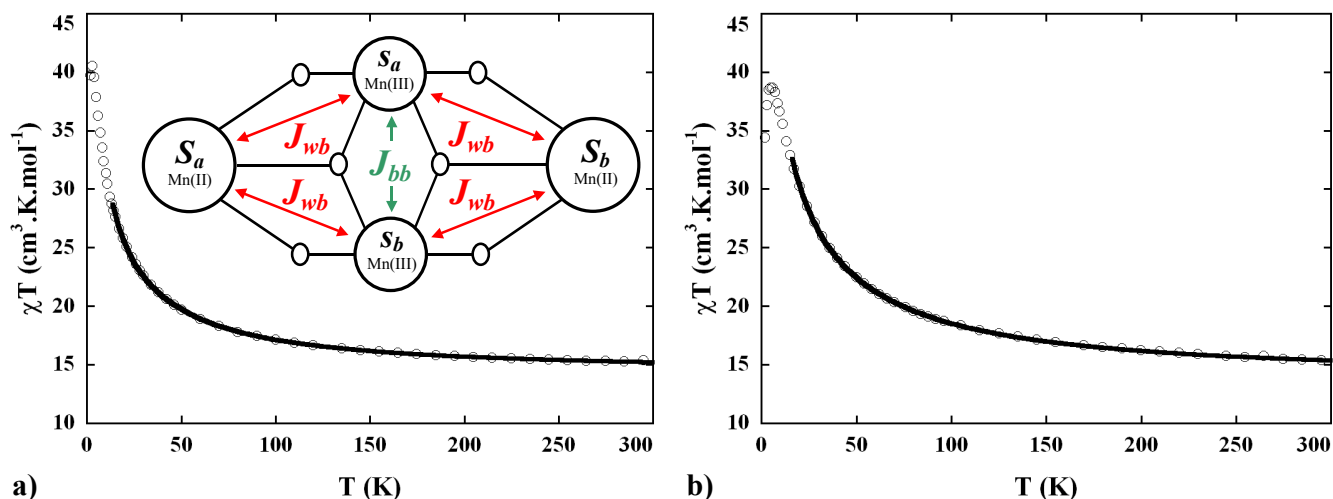


Figure 2.20 : Les symboles (O) représentent la variation à 1000 G du produit χT en fonction de la température, a) du complexe **5** et b) du complexe **7**. Le trait plein est le meilleur fit obtenu avec les paramètres $J_{wb}/k_B = 0,65(2) / 1,22(1)$ K, $J_{bb}/k_B = 8,5(5) / 13,3(2)$ K et $g = 1,96(1) / 1,93(0)$ respectivement pour **5** / **7**. En encart : représentation schématique des interactions dans le complexe.

Ce comportement similaire dans tous les composés étudiés (sauf **4** et **12**) a déjà été rencontré par G. Christou et D. N. Hendrickson [Yoo, 2001] dans des composés possédant le même cœur de manganèse [Yoo, 2000 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003]. La valeur de χT à haute température correspond à la constante de Curie typique attendue pour 2 Mn(II) ($S = 5/2$) plus 2 Mn(III) ($S = 2$) autour de $14,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'augmentation du produit χT avec la diminution de la température est due aux interactions ferromagnétiques entre les centres métalliques, aboutissant à un spin total $S_T = 9$. Le maximum attendu pour $S_T = 9$ et $g = 2$ est de $45,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, toutefois

les premiers états excités étant certainement très proches (tableau 2.12), le maximum du produit χT pour la plupart des composés est inférieur à cette valeur. Finalement la chute de χT à basse température est une conséquence de la présence d'anisotropie magnétique et / ou d'interactions entre tétramères. Dans le but de déterminer les interactions entre Mn au sein d'un complexe, nous avons utilisé le même modèle de Heisenberg – Van Vleck que celui employé par G. Christou et D. N. Hendrickson [Yoo, 2001]. L'Hamiltonien utilisé ici est $H = -2J_{bb}(S_a \cdot S_b) - 2J_{wb}((S_a + S_b) \cdot (S_a + S_b))$ (encart figure 2.20.a). L'expression générale de Van Vleck a été utilisée pour paramétrer les différentes courbes de χT en fonction de la température et déterminer les interactions J_{bb} entre Mn(III) et J_{wb} entre Mn(III) et Mn(II). Pour les composés **1** et **6**, nous avons utilisé le même Hamiltonien mais considéré des interactions inter-tétramères (zJ') à l'approximation champ moyen. Dans ces conditions, il est alors possible de déterminer une interaction zJ' ^(b) entre les complexes de l'ordre de 12 mK pour **1** et **6**. On peut remarquer que la valeur de l'interaction est comparable, ce qui est en accord avec les similarités des liaisons hydrogène dans les deux composés (paragraphe 2.3.2.1.2). Par ailleurs, étant donnée la difficulté à séparer les interactions entre complexe de l'anisotropie à basse température, seules les données de 10 K au-dessus du maximum en χT ont été utilisées. Les données des différents composés ont pu être paramétrées convenablement (figures 2.20.a et b), et les résultats sont présentés dans le tableau 2.12. Clairement dans tous ces composés (**1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **7**, **8**, **10** et **11**) les différents centres métalliques sont ferromagnétiquement couplés pour donner un état fondamental $S_T = 9$. Les valeurs de J_{bb} et J_{wb} pour les différents composés sont similaires à celle trouvées dans la littérature, et les valeurs de g restent raisonnables.

Tableau 2.12 : Résultats des paramétrages du produit χT en fonction de T pour les différents composés.

Composés	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	zJ'/k_B (K)	$(S_{T(9)} - S_{T(8)})/k_B$ (K)
1	2,03(1)	0,92(1)	10,9(2)	-0,015(2)	7,36
2	1,96(2)	0,80(5)	7,1(1)	~	6,40
3	1,97(1)	0,95(6)	11,8(3)	~	7,60
4	1,96(1)	-1,24(4)	11(2)	-0,095(1)	9,92*
5	1,96(1)	0,65(2)	8,5(5)	~	5,20
6	1,97(1)	1,25(2)	7,3(3)	-0,012(2)	10
7	1,93(1)	1,22(1)	13,3(2)	~	9,76
8	1,96(1)	1,17(0)	7,61(1)	~	9,36
9	2,02(1)	1,51(6)	6,5(3)	~	12,08
10	2,09(1)	0,48(2)	11(2)	~	3,84
11	1,95(1)	1,30(0)	10,6(1)	~	10,4
12	2,05(1)	-0,92(1)	0,25(5)	~	7,36*

* J_{wb} étant négatif, l'état fondamental vaut 1, donc la différence entre les deux états les plus proches est $S_{T(1)} - S_{T(0)}$.

^b Afin de tenir compte des interactions entre complexes, la définition suivante de la susceptibilité a été employée :
où χ_0 est la susceptibilité des unités isolées, z le nombre des voisins les plus proches et J' est l'interaction magnétique entre les unités.

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{2 \cdot z J' \cdot N}{g^2 \cdot \mu_B^2} \chi_0}$$

Le composé **4** a un comportement différent des autres tétramères comme le montre la représentation graphique du produit χT en fonction de la température à 1000 G (figure 2.21.a). Le produit χT croît doucement de $14,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K jusqu'à $16,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 66,5 K pour ensuite chuter rapidement. Cette décroissance brutale est une conséquence d'interactions antiferromagnétiques dans le composé intra- ou inter-complexe. En reprenant l'Hamiltonien déjà utilisé traité en champ moyen ^(b), un paramétrage très raisonnable des toutes les données a pu être obtenu (figure 2.21.a), pour $g = 1,96(1)$, $J_{wb}/k_B = -1,24(4) \text{ K}$, $J_{bb}/k_B = 11(2) \text{ K}$ et une valeur des interactions entre molécules $zJ'/k_B = -0,095(1) \text{ K}$. Contrairement aux autres complexes l'interaction J_{wb} est négative, cette différence de comportement peut s'expliquer par les paramètres géométriques de la structure. En effet, comme cela est expliqué au paragraphe 2.3.2.2, les angles autour des ions Mn^{III} sont différents entre le complexe **4** et tous les autres composés, ce qui modifie le recouvrement orbitalaire et donc les échanges magnétiques. Ainsi le composé **4** est constitué de chaînes de complexes (donc $z = 2$) dans l'état fondamental $S_T = 1$ (ce qui est attendu pour $2 \times 5/2 - 2 \times 2$, encart figure 2.21.a), liés ensemble par des interactions antiferromagnétiques d'environ $-0,045 \text{ K}$.

Le composé **12** présente à peu près le même comportement que **4** toutefois il n'y a pas de maximum atteint. En effet, l'évolution est monotone (figure 2.21.b), le produit χT qui est de $14,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K reste constant jusqu'à environ 100 K puis il commence à diminuer. À partir de 50 K la chute est vraiment rapide pour atteindre $1,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,85 K. Le paramétrage des données avec l'Hamiltonien utilisé plus haut donne $g = 2,05(1)$, $J_{wb}/k_B = -0,92(1) \text{ K}$ et $J_{bb}/k_B = 0,25(5) \text{ K}$. Dans ce composé les interactions ferromagnétiques entre $\text{Mn}(\text{III})$ sont effectivement très faibles et inférieures aux interactions antiferromagnétiques entre $\text{Mn}(\text{II})$ et $\text{Mn}(\text{III})$. Comme dans le composé précédent tout ceci s'explique par des angles de liaisons différents autour des ions métalliques de part la disposition particulière des ligands. Dans ce cas également, le spin de l'état fondamental est $S_T = 1$.

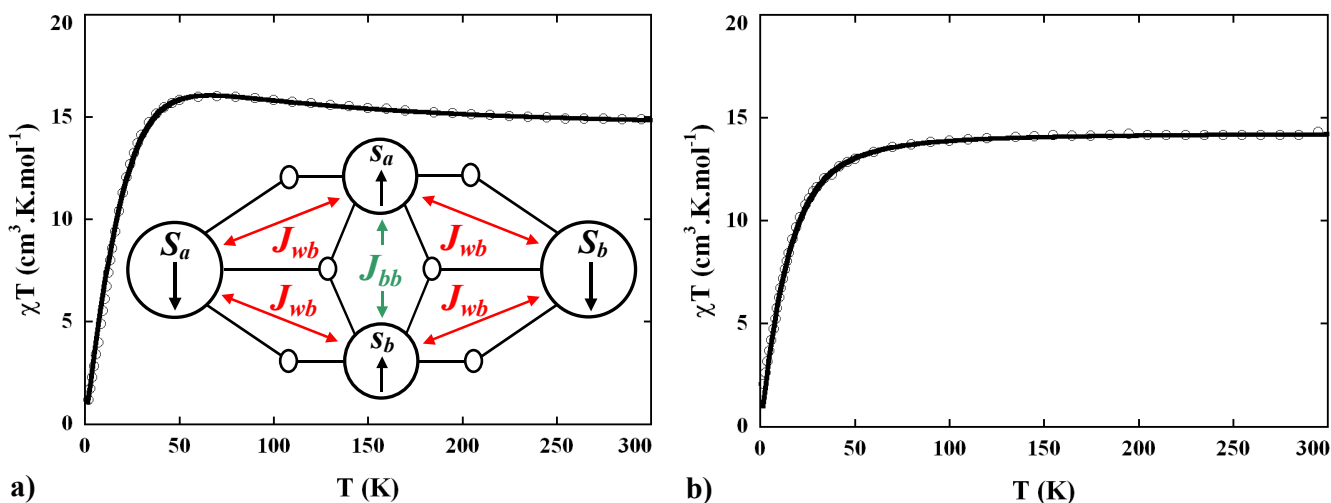


Figure 2.21 : Les symboles (○) représentent la variation à 1000 G du produit χT en fonction de la température a) du complexe **4** et b) du complexe **12**. Le trait plein est le meilleur paramétrage obtenu avec les valeurs $J_{wb}/k_B = -1,24(4) / -0,92(1) \text{ K}$, $J_{bb}/k_B = 11(2) / 0,25(5) \text{ K}$ et $g = 1,96(1) / 2,05(1)$ pour **4** / **12** respectivement, et $zJ'/k_B = -0,095 \text{ K}$ pour **4**.

On notera qu'une première analyse des différentes interactions J_{bb} et J_{wb} en fonction de différents paramètres structuraux (angle $[\text{Mn}(2)\text{-O}(1)\text{-Mn}(2A)]$ ou distance $[\text{Mn}(2)\text{-Mn}(2A)]$) ne permet pas de trouver une corrélation magnéto-structurale simple.

2.3.3.1.2. Aimantation

A basse température, des mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées pour chaque

tétramère. Souvent pour les SMM, on utilise ces mesures d'aimantation de 1,85 à 5 K pour déterminer le paramètre d'anisotropie D . Ceci est réalisé en ne considérant que l'état fondamental S_T , l'anisotropie D de l'état fondamental S_T et en supposant que le premier état excité est peu ou pas peuplé aux températures auxquelles ont été mesurées les aimantations. Le tableau 2.12 indique pour chaque complexe la différence d'énergie entre les états $S_T = 9$ et $S_T = 8$. Celle-ci est relativement faible, et ne permet donc pas de satisfaire aux conditions de ce type d'approche. Toutefois avec l'exemple du complexe **5** (similaire aux composés **1**, **2**, **3**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**) figure 2.22, on voit que la saturation de l'aimantation survient aux environs de $18 \mu_B$ pour des champs de l'ordre de 7 à 8 T, ainsi le spin total de ce type de complexe vaut effectivement 9. Sur la figure 2.22, il est possible d'observer que les aimantations des composés **4** et **12** sont différentes de celle des autres complexes étant donné leur état fondamental $S_T = 1$. À bas champ, l'aimantation augmente rapidement puis semblerait saturer au-dessus de 1 T vers $2 \mu_B$, en accord avec l'état fondamental $S_T = 1$ de ces complexes. Cependant après la saturation effective de l'aimantation, celle-ci augmente plus rapidement au-dessus de 1,5 T. Il faut noter que ce dernier régime est un peu plus marqué pour le composé **4** que pour **12**, et semble indiquer que les états excités des tétramères $S_T = 1$ sont rapidement peuplés en champ.

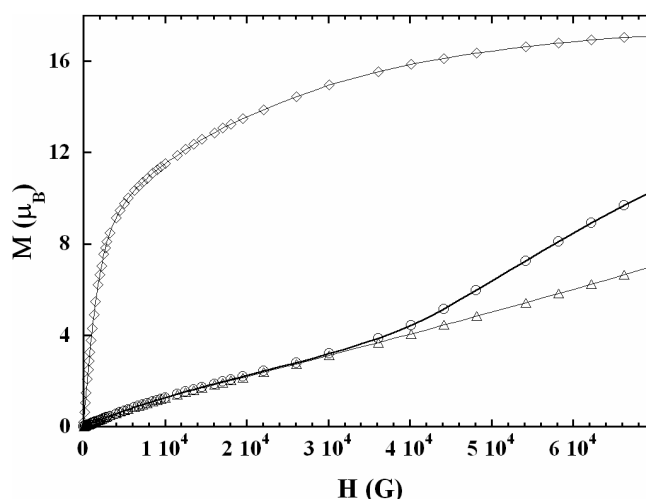


Figure 2.22 : Les symboles \circ , \diamond et \triangle représentent respectivement l'aimantation des composés **4**, **5** et **12** en fonction du champ à 1,85 K.

Les tétramères dits "classiques" possèdent des propriétés magnétiques très proches à haute température qui révèlent un état fondamental $S_T = 9$. Celles-ci sont différentes des propriétés des tétramères dits "atypiques" qui correspondent à un état fondamental $S_T = 1$. À présent, avec l'étude de la relaxation magnétique au-dessus de 1,8 K nous allons voir que les comportements ne sont déjà plus similaires pour la série de composés "classiques". En effet, à plus basse température, les propriétés magnétiques sont gouvernées par les interactions entre tétramères qui sont très différentes dans cette famille de matériaux. Des similitudes entre magnétisme et arrangement structural des tétramères vont servir de fil conducteur pour l'étude de ces composés. Ainsi les complexes **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** ont les caractéristiques classiques de SMM alors que **1** et **6**, dont l'arrangement des tétramères est particulier, ont des propriétés de SMM en interactions unidimensionnelles. Les composés **4** et **12**, qui possèdent un état fondamental $S_T = 1$, ne montrent pas de relaxation lente de l'aimantation au-dessus de 1,85 K au regard des mesures de susceptibilité ac. Nous n'avons donc pas poussé plus loin l'étude de leurs propriétés magnétiques.

2.3.3.2. Complexes magnétiquement isolés ou en faible interaction : modèle de la molécule unique (SMM classique) pour **2**, **3**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**

2.3.3.2.1. Relaxation de l'aimantation : compétition entre le processus d'activation thermique et le régime quantique

Comme tous les composés de cette famille connus dans la littérature [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ;

Yang, 2003], ces nouveaux tétramères devraient montrer des propriétés de SMM. Pour étudier ce phénomène de relaxation lente de l'aimantation, la combinaison des deux techniques de mesures ac (pour $T > 1,85$ K) et dc (pour $1,85$ K $> T > 0,04$ K) est nécessaire afin d'explorer le plus large domaine de température possible. Les mesures ac sont effectuées sur des échantillons en poudre polycristalline et les mesures dc sont réalisées sur un monocristal pour chacun de ces composés à l'aide d'une grille de μ -SQUID.

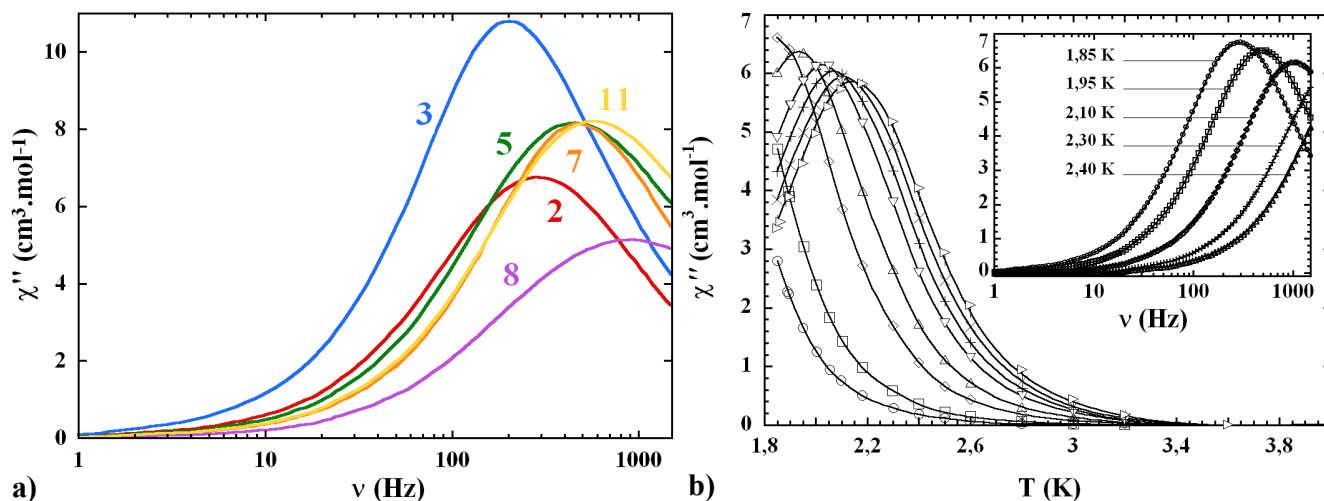


Figure 2.23 : Variations du signal χ'' pour des champs dc de 0 G et ac de ± 3 G. a) Dépendance en fréquence à 1,85 K pour les composés **2**, **3**, **5**, **7**, **8** et **11**. b) Dépendance en température pour le complexe **2** (\circ 50 Hz, \square 99,947 Hz, \diamond 299,52 Hz, \triangle 498,67 Hz, ∇ 801,28 Hz, $+$ 997,34 Hz, \times 1201,9 Hz, $|$ 1399,3 Hz, \triangleright 1488,1 Hz). En encart : dépendance en fréquence pour le complexe **2**.

Comme attendu pour des SMM, la susceptibilité ac est fortement dépendante de la fréquence pour les composés **2**, **3**, **5**, **7**, **8** et **11** (figure 2.23.a). Toutefois ce n'est pas le cas expérimentalement pour les composés **9** et **10** (du moins pour $T > 1,85$ K) puisque le signal ac observé reste très faible, et sans mesure à plus basse température il serait impossible de conclure. À titre d'exemple, la susceptibilité imaginaire (χ'') en fonction de la température (en encart, le même signal est montré en fonction de la fréquence) pour le composé **2** est représentée figure 2.23.b. Pour des fréquences d'oscillation (ν) de 500 Hz un maximum en χ'' est observable pour une température de blocage (T_B) de l'ordre de 1,85 K. Plus ν augmente plus T_B est élevée, et la même évolution est visible sur le graphe de χ'' en fonction de la fréquence. La dépendance linéaire de $\ln(\tau)$ (avec $\tau = 1/(2\pi\nu)$) en fonction de $1/T$ (encart figure 2.24.b) est en accord avec une loi de type Arrhenius indiquant une activation thermique du processus. Ce composé est une SMM avec une barrière d'énergie $\Delta_{eff}/k_B = 20,9$ K et $\tau_0 = 6,7 \times 10^{-9}$ s, comme les composés **3**, **5**, **7**, **8** et **11** (encart figure 2.25) dont les paramètres Δ_{eff}/k_B et τ_0 sont regroupés dans le tableau 2.13. Cette valeur de Δ_{eff} est un peu élevée pour ce type de composés comparée à ce qui est connu dans la littérature. Pourtant cela reste bien en dessous de la valeur réellement attendue, donnée par la relation $\Delta_A/k_B = |D| \cdot S_T^2/k_B = 27,5$ K (avec un D/k_B moyen de $-0,34$ K, déterminé à partir de l'aimantation, voir paragraphe suivant). En effet, la barrière est artificiellement réduite à cause de la relaxation de l'aimantation *via* l'effet tunnel, et donc la barrière d'énergie effective (Δ_{eff}) est mesurée plus petite que celle attendue (paragraphe 2.2.3, chapitre I). Donc dans tous ces composés (à part **9** et **10** dont on n'a pas de signal ac à ces températures), Δ_{eff} est bien plus élevée que dans les autres complexes de cette même famille [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003], ce qui suggère que le "court-circuit" par effet tunnel est moins important. À plus basse température, la relaxation devient trop lente pour être étudiée avec des mesures ac dans cette gamme de fréquences. Ainsi des mesures directes de la relaxation de l'aimantation ont été réalisées jusqu'à 0,04 K,

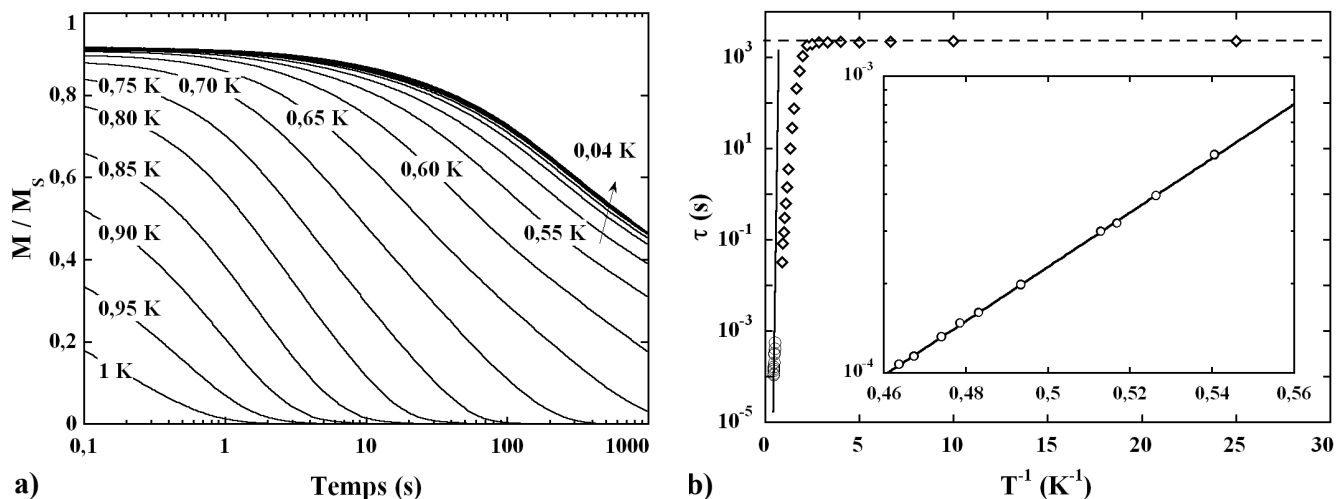


Figure 2.24 : Composé 2. a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_S (où M_S est l'aimantation à saturation du composé sous un champ de 1,4 T) à différentes températures. b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures dc (symboles \diamond) et ac (symboles \circ). En encart, τ en fonction de $1/T$ en utilisant des mesures ac. Le trait plein représente le paramétrage par la loi d'Arrhenius et le trait en pointillés correspond à la détermination de τ_{QTM} .

l'exemple du composé 2 est donné figure 2.24.a. Toutes les courbes $M/M_S(t)$ peuvent être réunies en une seule courbe maîtresse. Le temps de relaxation (τ) est extrait à chaque température (T) quand l'aimantation (normalisée à 1) de l'échantillon atteint la valeur $1/e$. Ces points (τ , $1/T$) complètent parfaitement les premières données obtenues avec les mesures ac (symboles \diamond sur la figure 2.24.b). Au-dessus de 1,8 K, la relaxation de l'aimantation est assistée par la température. En dessous de 1,8 K, la dépendance de τ avec $1/T$ s'écarte de plus en plus de la linéarité, c'est la zone intermédiaire entre 1,8 K et 0,34 K où la relaxation de l'aimantation se fait à la fois par activation thermique et par effet tunnel. En dessous de 0,34 K la fréquence caractéristique est totalement indépendante de la température. On est dans le régime de relaxation de l'aimantation purement quantique, où les spins passent des états $m_S = 9$ à $m_S = -9$ par effet tunnel avec un temps caractéristique $\tau_{QTM} = 2300$ s. Les autres tétramères (étudiés ici) montrent le même comportement comme indiquer sur le graphe de τ en fonction de $1/T$ figure 2.25. Le tableau 2.13 regroupe toutes les données concernant chaque composé.

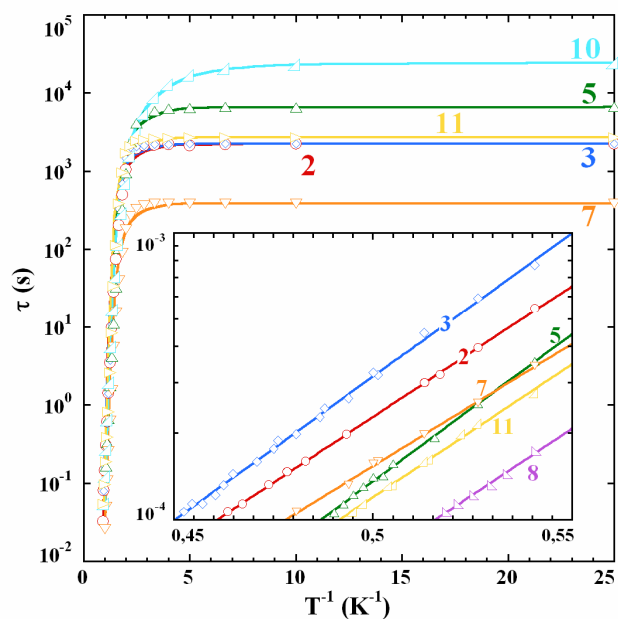


Figure 2.25 : Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures dc, et en encart par des mesures ac (composés 2, 3, 5, 7, 8, 10 et 11).

Les barrières d'énergie théorique Δ_A et expérimentale Δ_{eff} sont plus ou moins écartées suivant les composés. En effet, pour les composés dont ces valeurs sont éloignées, cela suggère que le régime thermique subit les perturbations de l'effet tunnel même à "haute température" réduisant ainsi la barrière expérimentale ; ceci est en accord avec des valeurs de τ_{QTM} petites (exemple du composé 7). En revanche, les complexes qui ont des barrières effectives et théoriques très proches, possèdent des valeurs de τ_{QTM} élevées, ainsi à haute température la relaxation thermique de l'aimantation se fait plus rapidement que le passage par effet tunnel (exemple du composé 5). En fait cette valeur de τ_{QTM} est reliée au paramètre d'anisotropie transverse E . Plus ce paramètre est petit (donc plus τ_{QTM} grand) plus le système aura des difficultés à relaxer par effet tunnel laissant la relaxation

s'effectuer avec la température.

Pour certains composés (**8** et **9**), il est impossible d'exploiter les mesures de relaxation de l'aimantation. Clairement, il y a deux modes de relaxation qu'on ne sait pas différencier pour traiter les données et en retirer τ . Pour le composé **10**, le même cas de figure s'est présenté, toutefois les deux modes étaient assez séparés en temps pour permettre le traitement des données et l'évaluation de τ_{QTM} . Cependant la valeur de $\tau_{QTM} = 23500$ s est vraiment très importante comparées à celle des autres composés. L'origine de ces deux modes de relaxation reste floue, certains travaux dans la littérature [Boskovic, 2003 ; Miyasaka, 2006] attribuent ce phénomène à la présence d'un ordre magnétique à basse température. De toute évidence il faudrait faire des mesures supplémentaires de capacité calorifique, par exemple, pour pouvoir discuter ces résultats voire conclure.

Tableau 2.13 : Résultats du paramétrage de τ en fonction de $1/T$ pour les différents composés.

Composés	Δ_A/k_B (K) *	Δ_{eff}/k_B (K)	$10^{-9} \times \tau_0$ (s)	τ_{QTM} (s)
2	27,5	20,9	6,7	2300
3	29,2	23,1	3,1	2200
5	25,9	23,3	1,1	6900
7	29,1	19,6	8,5	370
8	23,5	21,3	1,7	~
9	28,3	~	~	~
10	30,0	~	~	23500
11	27,5	21,3	2,8	2770

* La formule $\Delta_A/k_B = |D|.S_T^2/k_B$ a été appliquée pour calculer Δ_A/k_B , avec D/k_B l'anisotropie calculée à partir des marches dans les courbes d'aimantation (paragraphe suivant).

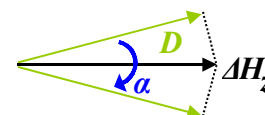
2.3.3.2.2. Anisotropie uniaxiale D et interactions entre complexes zJ'

La figure 2.26.a présente l'évolution de l'aimantation du composé **2** en fonction du champ à différentes températures pour une vitesse fixe de balayage du champ. On observe une relaxation lente de l'aimantation qui se traduit par l'apparition d'une boucle d'hystérésis en dessous de 1,20 K. Le champ coercitif varie fortement avec la température et devient indépendant de la température en dessous de 0,30 K. On passe d'un régime thermiquement activé à un régime purement quantique. Les marches régulières sur les courbes d'aimantation reflètent les transitions par effet tunnel entre $m_S = -9$ et les états $m_S = +9$ (à -0,02 T), $m_S = +8$ (à 0,24 T) et $m_S = +7$ (à 0,50 T). La différence de champ (ΔH_z) entre deux marches consécutives de la courbe d'hystérésis est proportionnelle à D (paragraphe 2.3.2, chapitre I) [Gatteschi, 2003] telle que :

$$\Delta H_z = |D| / (g\mu_B) \quad \text{Équation 2.1}$$

Quand il existe dans le matériau plusieurs espèces magnétiques avec des axes d'anisotropie non parallèles, ce champ ΔH_z est un champ effectif. Quand il n'y a que deux types d'unités magnétiques dont les axes d'anisotropie forment un angle α ^(c), on peut facilement déterminer D en utilisant la relation :

^c Le champ est placé à un angle $\alpha/2$ par rapport aux deux directions Jahn-Teller. Pour réussir à compenser l'énergie d'anisotropie, le champ effectif à appliquer est renormalisé par $1/\cos(\alpha/2)$. La relation $\Delta H_z = |D| / (g\mu_B)$ devient alors $\Delta H_z = |D| / (g\mu_B \cos(\alpha/2))$ (voir schéma ci-contre).



$$\Delta H_z = |D| \left(g \times \mu_B \times \cos(\alpha/2) \right) \quad \text{Équation 2.2}$$

Avec $\Delta H_z = 0,26$ T pour **2**, le paramètre d'anisotropie de l'état fondamental $D/k_B = -0,34$ K est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des complexes semblables [Yoo, 2001 ; Yang, 2003].

Le petit décalage négatif (ΔH_I) par rapport au champ nul de la transition $m_S = \pm 9$ confirme la présence de très faibles interactions antiferromagnétiques entre SMM [Yang, 2003]. La valeur moyenne zJ' de ces interactions est proportionnelle au décalage telle que :

$$\Delta H_I = (2zJ'S_T^2) / (g\mu_B S_T) \quad \text{Équation 2.3}$$

Toutefois, si on connaît avec exactitude le siège de ces interactions, en d'autres termes si on est capable de déterminer quelles sont les espèces magnétiques qui interagissent et quel est l'angle α entre les axes de facile aimantation de ces objets, il est possible de déterminer l'interaction magnétique zJ' entre ces espèces dans le matériau. On peut donc calculer la valeur de J' avec l'expression ^(d) :

$$\Delta H_I = \frac{zJ' \times 2S_T \cos\alpha}{g \times \mu_B \cos(\alpha/2)} \quad \text{Équation 2.4}$$

A partir de la relation 2.3, avec $\Delta H_I = -0,02$ T, $g = 1,96$ et $S_T = 9$, on a une valeur des interactions magnétiques moyennes de l'ordre de $zJ'/k_B = -1,5 \times 10^{-3}$ K dans le composé **2**.

L'observation des courbes d'aimantation des différents composés sur la figure 2.26.b montre clairement que ces échantillons se comportent de manière similaire avec le même système de marches à intervalle régulier. Cependant, le champ coercitif est légèrement plus élevé dans **5** alors qu'il est pratiquement semblable pour **2**, **7** et **11**. Ensuite, la hauteur des marches est différente suivant le matériau, celle-ci étant relative à la proportion de complexes qui passent la transition cela signifie qu'on n'a pas les mêmes probabilités de passages d'un état m_S à

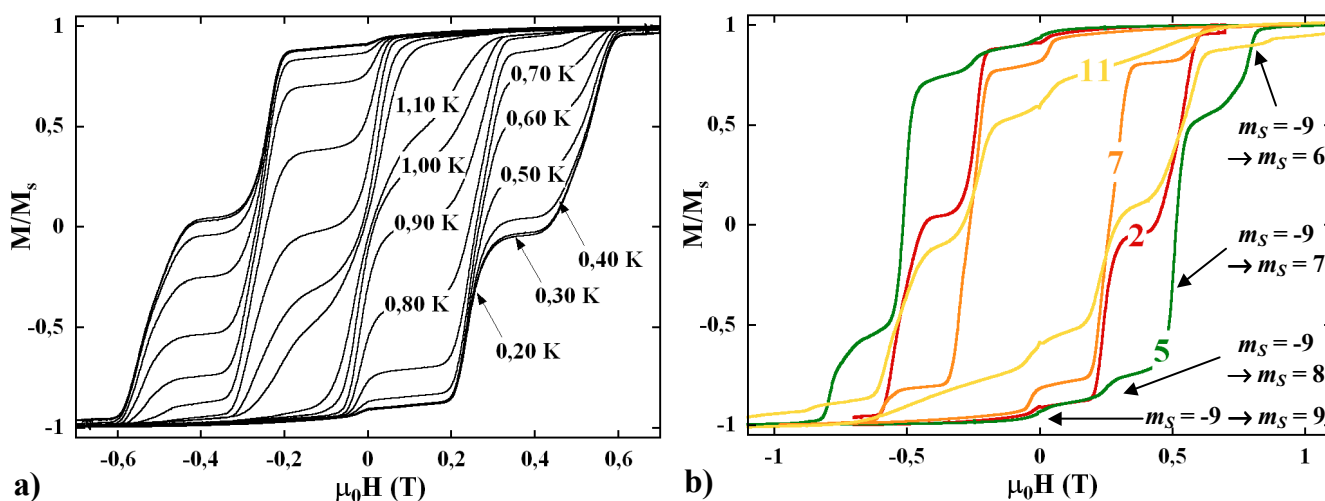


Figure 2.26 : Hystérésis de l'aimantation en fonction du champ pour une vitesse de balayage du champ de $0,07 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ mesurées sur monocristal aligné selon l'axe facile, a) à différentes températures pour **2** et b) à $0,04$ K pour les composés **2**, **5**, **7** et **11**.

^d Cette expression peut être obtenue facilement à partir du cas simple antiferromagnétique dans le modèle d'Ising où le champ critique est $g \cdot \mu_B \cdot \Delta H_I \cdot S_T = 2 \cdot zJ' \cdot S_T^2$ $\text{\textcircled{D}}$ [Chikazumi, 1997]. A cause des deux orientations des complexes, la projection du champ magnétique appliqué sur les deux moments magnétiques résultants devient le champ effectif vu par les deux sous-réseaux. Par conséquent ΔH_I devrait être remplacé dans l'équation précédente par $\Delta H_I \times \cos(\alpha/2)$. L'interaction d'échange entre les deux moments des $[\text{Mn}_4]$ non-parallèles est renormalisée également par l'angle α pour mener à une interaction magnétique effective $J' \times \cos(\alpha)$. L'équation 2.4 est simplement obtenue en remplaçant ces deux composantes renormalisées dans l'équation $\text{\textcircled{D}}$.

l'autre suivant les composés comme cela est attendu pour des valeurs différentes de E . Par ailleurs, la transition entre les niveaux $m_S = -9$ et $m_S = +6$ est observable pour les complexes **11** et surtout **5**, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres matériaux. Pour les composés **5**, **7** et **11**, ΔH_z vaut respectivement 0,25 / 0,26 / 0,26 T, $g = 1,96 / 1,93 / 1,95$ et $\alpha = 26,5 / 0 / 5,8^\circ$, en utilisant la relation 2.2 on trouve donc $D/k_B = -0,32 / -0,36 / -0,34$ K. Avec un décalage négatif en champ de la première transition pour **7** et **11** respectivement de $\Delta H_1 = -0,030$ et $-0,045$ T, à partir de la relation 2.3 on trouve des interactions moyennes dans le composé $zJ'/k_B = -2,2 \times 10^{-3}$ et $-3,3 \times 10^{-3}$ K. Pour **5**, l'observation exactement à champ nul de la transition entre les états $m_S = \pm 9$ atteste de l'absence d'interactions significatives entre complexes. Les SMM dans le matériau **5** sont relativement bien isolées ce qui n'est pas surprenant étant donné que l'analyse structurale de ce composé avait révélé que les complexes étaient bien isolés par les perchlorates (paragraphe 2.3.2.3). Le tableau 2.14 est un récapitulatif des grandeurs obtenues pour les composés **2**, **5**, **7** et **11**.

Les aimantations des composés **3**, **8**, **9** et **10** (figure 2.27), sans être tout fait identiques, ont beaucoup de points communs à celles des composés qui viennent d'être décrits. Dans **3** et **10**, il y a des marches beaucoup plus marquées pour les transitions $m_S = -9$ vers $m_S = 8$. On observe toujours cependant les marches $m_S = -9$ et $m_S = +9$, voire une dernière marche pour la transition $m_S = -9$ vers $m_S = 7$ pour **3**. Pour **8** et **9** les deux premiers sauts dus aux deux premières transitions apparaissent également clairement, mais la probabilité de la transition de l'état $m_S = -9$ vers $m_S = 9$ est bien plus grande que celle de $m_S = -9$ vers $m_S = 8$, comparativement aux autres complexes, ce qui provoque ces différences marquées de hauteur des marches. Globalement pour ces quatre derniers composés, la première transition se produisant en champ négatif, les complexes sont en interaction antiferromagnétique, et l'anisotropie des tétramères, après correction de l'angle α , reste cohérente avec ce qui est connu de ces matériaux. Toutes les valeurs d'anisotropie, de champs et d'interaction pour ces quatre derniers matériaux sont données dans le tableau 2.14. On peut également remarquer que ces quatre derniers composés ont des interactions entre complexes plus élevées que pour les composés **2**, **5**, **7** et **11**.

La répartition des tétramères qui vient d'être faite à partir de la forme des cycles d'hystérésis permet de retrouver les conclusions de l'analyse structurale (tableau 2.11), à savoir que dans certains matériaux les tétramères sont en plus fortes interactions que dans d'autres. Pour les composés **2**, **5** et **7** considérés comme en très faible interaction d'après les structures, les propriétés magnétiques à basse température confirment ces résultats avec des valeurs petites de zJ' . De même, les composés **3**, **9** et **10**, dont l'étude des structures semble indiquer la présence d'interactions élevées entre complexes, possèdent effectivement d'après l'analyse des données magnétiques des zJ' plus grands que dans les composés précédents. Cette analyse reste qualitative puisqu'on peut aussi remarquer que le composé **11** possède une valeur de zJ' élevée alors que l'étude de la structure indique que les tétramères ne sont pas très proches dans le matériau. Toutefois il est vrai que les cycles

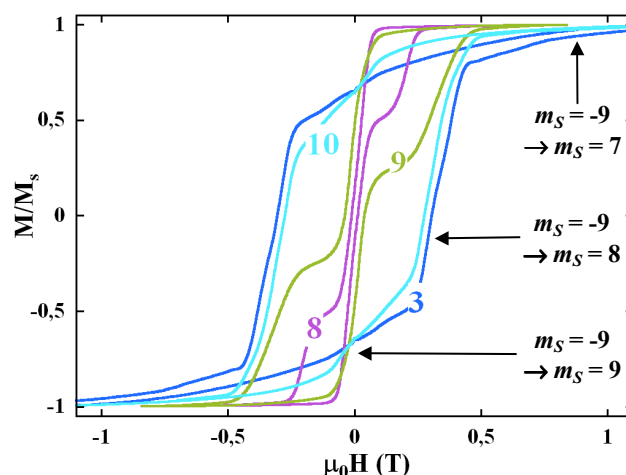


Figure 2.27 : Aimantation en fonction du champ à 0,04 K, mesurée aligné selon l'axe facile du monocristal pour une vitesse de balayage du champ de $0,07 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les composés **3**, **8**, **9** et à $0,008 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ pour **10**.

d'hystérésis de **11** ressemblent plus à ceux des composés **2**, **5** et **7**.

Tableau 2.14 : Résultats de l'interprétation des courbes d'hystérésis magnétiques pour **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**.

Composés	Angle	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	ΔH_I (T)	ΔH_z (T)	zJ'/k_B (K)	D/k_B (K)
2	12,1°	1,96(2)	0,80(5)	7,1(1)	-0,020	0,26	-0,0015	-0,34
3	78,8°	1,97(1)	0,95(6)	11,8(3)	-0,067	0,35	-0,0049	-0,36
5	26,5°	1,96(1)	0,65(2)	8,5(5)	~ 0	0,25	~ 0	-0,32
7	0°	1,93(1)	1,22(1)	13,3(2)	-0,030	0,28	-0,0022	-0,36
8	13,3°	1,96(1)	1,17(0)	7,61(1)	-0,027	0,22	-0,0020	-0,29
9	78,3°	1,96(1)	1,51(6)	6,5(3)	-0,050	0,34	-0,0036	-0,35
10	79,8°	2,09(1)	0,48(2)	11(2)	-0,060	0,34	-0,0047	-0,37
11	5,8°	1,95(1)	1,30(0)	10,6(1)	-0,045	0,26	-0,0033	-0,34

2.3.3.2.3. Anisotropie transverse E : interférences de phases quantiques. Cas du composé **2**.

Afin d'évaluer l'anisotropie transverse E , la méthode Landau-Zener [Wernsdorfer, 1999 ; Wernsdorfer, 2002a ; Wernsdorfer, 2005] a été employée dans le composé **2**.

Oscillations de l'écart tunnel (Δ_{LZ}) – Phase de Berry

Nous avons vu (chapitre I, paragraphe 2.3) que la présence des termes transverses de l'anisotropie, $E(S_{Tx}^2 - S_{Ty}^2)$, conduisait à un mélange des états quantiques à l'approche des croisements de ces états créant ainsi un gap Δ_{LZ} . Ce phénomène permet un passage par effet tunnel des états $+m_S$ à $-m_S$ avec une certaine probabilité tunnel (P_{LZ}) qui permet de quantifier la proportion de spins qui se sont retournés (figure 2.28.a). De plus, cette probabilité, qui est mesurée avec un champ longitudinal variable (H_z), peut être simultanément modulée par l'application d'un champ transverse (H_{Trans}) dans le plan intermédiaire-dur (y,x). L'expression de l'écart tunnel est alors donnée à partir de l'équation de Landau-Zener [Wernsdorfer, 1999] :

$$\Delta_{LZ} = \sqrt{-\frac{2\hbar\mu_0\mu_B}{\pi} |m_S - m_{S'}| \ln(1 - P_{LZ}) \frac{dH_z}{dt}} \quad \text{Équation 2.5}$$

où m_S et $m_{S'}$ sont les nombres quantiques des deux niveaux impliqués, dH_z/dt est la vitesse du champ longitudinal, et \hbar est la constante de Planck. La mesure de la probabilité tunnel permet d'accéder à des valeurs de l'écart tunnel vraiment petites ($> 10^9$ K) inaccessibles autrement avec par exemple des mesures spectroscopiques. Quand un champ transverse est appliqué dans la direction dure (x), des oscillations de P_{LZ} sont observées. Celles-ci sont dues à des interférences quantiques de phases de spins selon le chemin tunnel emprunté (figure 2.28.b). Considérant l'Hamiltonien H (équation 2.1, chapitre I), la période de ces oscillations est donnée par l'équation 2.6. L'anisotropie transverse E peut être ainsi obtenue par la mesure des interférences de phases quantiques.

$$\Delta_{LZ} = \frac{2k_B}{g\mu_B} \sqrt{2E(E + |D|)} \quad \text{Équation 2.6}$$

Jusqu'à présent, ce phénomène n'a été observé que dans deux SMM, les complexes $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ (noté $[\text{Fe}_8]$, où tacn = 1,4,7-triazacyclononane) et $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{n-}$ (avec $n = 0, 1$, ou 2 , et où RCO_2^- est un dérivé carboxylate) [Wernsdorfer, 1999 ; Wernsdorfer, 2002a ; Wernsdorfer, 2005].

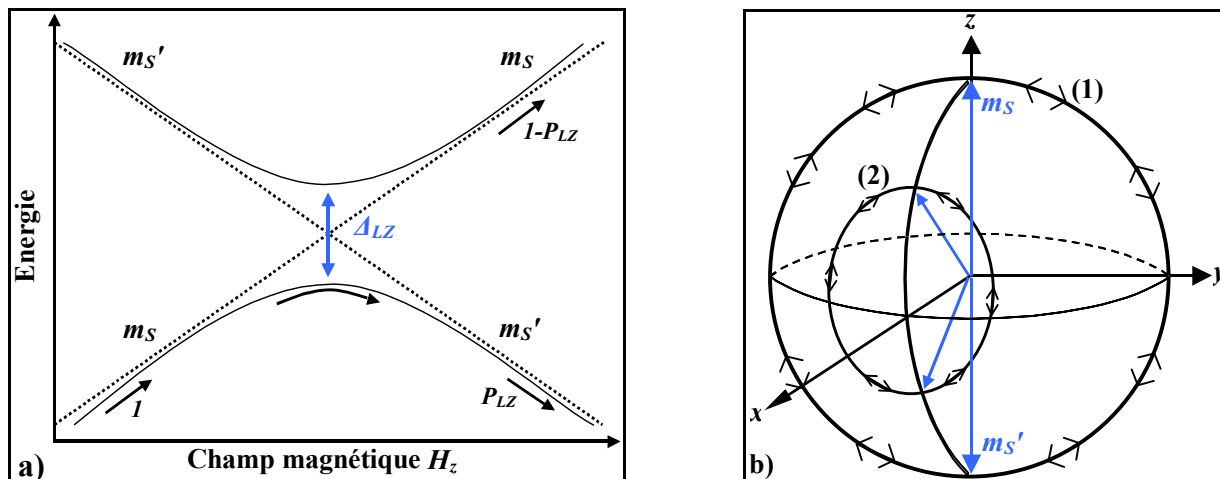


Figure 2.28 : a) Effet d'un champ transverse au niveau d'un croisement avec $E \neq 0$. b) Vue semi-classique du déphasage entre deux chemins symétriques de l'effet tunnel (dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens inverse) : (1) en l'absence de champ (le retournement se fait dans le plan (z,y)) et (2) avec un champ appliqué le long de l'axe dure (x) (selon l'intensité du champ, le retournement a lieu dans des plans parallèles à (z,y)).

Détermination de la valeur du paramètre d'anisotropie transverse E

Cette fraction P_{LZ} est calculée à partir de mesures à 0,04 K sur un cristal dont l'aimantation a été préalablement amenée à saturation par un champ négatif (en général -1,4 T) appliqué dans la direction facile (z) . Lorsqu'un champ transverse (H_{trans}) est fixe dans la gamme 0 – 0,9 T pour un angle φ (défini par rapport à la direction x dans le plan (y,x)), un champ longitudinal (dans la direction z) est appliqué autour de la transition $m_S \leftrightarrow m_{S'}$ à une vitesse de 0,28 T.s⁻¹. Parfois P_{LZ} est trop petite, et il faut alors faire quelques allers-retours en champ juste au niveau de la transition $m_S = \pm 9$ pour qu'une plus grande fraction de molécules retourne son spin. Finalement la réponse magnétique reçue est directement traduite en terme de fraction P_{LZ} [Wernsdorfer, 1999] (figure 2.29.a).

En faisant varier l'intensité de H_{trans} appliqué dans la direction dure ($\varphi = 0^\circ$), on observe des oscillations de P_{LZ} et donc de Δ_{LZ} dues aux interférences constructives ou destructives de phases de retournement quantique des spins selon les deux voies de tunnel [Garg, 1993] (figure 2.29.a). Comme prévu pour des entités dont le spin à l'état fondamental est entier et comme cela a déjà été rencontré dans le complexe [Fe₈] l'écart tunnel est maximum quand H_{trans} est nul. La valeur Δ_{LZ} obtenue pour **2** est autour de 3×10^{-3} K, soit environ trois fois plus grande que celle déterminée pour le complexe le [Fe₈] [Wernsdorfer, 1999]. Comme représenté figure 2.29.b, Δ_{LZ} oscille également quand le champ transverse est appliqué aux alentours de l'axe dur. Avec une telle symétrie de l'anisotropie, ces oscillations disparaissent progressivement quand le champ transverse tourne de (x) vers (y) . En ne considérant que des données obtenues dans la direction dure, il est possible d'estimer une période d'oscillation de 0,40 T, menant à $E/k_B = +0,083$ K (employant l'équation 2.6 avec $D/k_B = -0,35$ K et $g = 1,96$).

La diagonalisation numérique de l'Hamiltonien du système de spin $S_T = 9$, décrit par une matrice carrée [19×19], permet une simulation qualitative des données expérimentales (figure 2.29.b). La valeur de Δ_{LZ} à $H_{trans} = 0$ T et la période des oscillations sont quantitativement reproduites pour $D/k_B = -0,35$ K et $E/k_B = +0,083$ K, en bon accord avec l'expérience. Par ailleurs, il convient de noter que les amplitudes des oscillations de Δ_{LZ} sont moindres en pratique que dans la théorie. Cet effet est probablement dû à la présence de deux complexes dans le matériau dont les axes Jahn-Teller forment un angle de 10° (déterminé par les mesures au μ -SQUID, contre $12,1^\circ$ par la structure), mais aussi aux interactions entre unités. Toutefois ces influences restent minimales et peuvent être négligées pour la détermination de E .

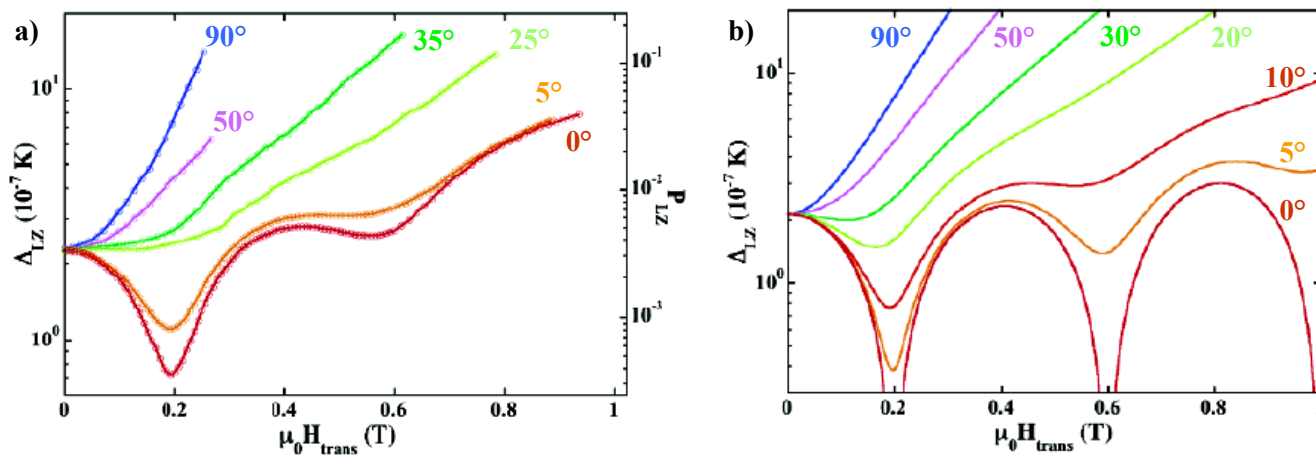


Figure 2.29 : a) Représentation de l'énergie Δ_{LZ} et de la probabilité P_{LZ} de transition par "splitting tunnel" en fonction du champ transverse appliqué dans le plan magnétique (x,y) d'un monocristal de **2**. La direction à 0° correspond à l'axe (x) (dur) et à 90° à l'axe (y) (intermédiaire), la température de la mesure est de $0,04$ K et la vitesse de balayage du champ longitudinal est de $0,28$ T.s $^{-1}$. b) Simulation de l'évolution de l'énergie Δ_{LZ} en fonction du champ transverse à différents angles dans le plan (x,y) pour les transitions quantiques entre les états $m_S = \pm 9$.

2.3.3.2.4. Conclusions

Les propriétés de SMM des composés **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** ont été étudiées en détail permettant ainsi la détermination de grandeurs caractéristiques de ce type de matériaux. L'étude de la dépendance en température et en fréquence de la susceptibilité ac a permis la détermination de paramètres importants tels Δ_{eff} et τ_0 , qui ne varient pas énormément suivant le composé. Par ailleurs il a été possible de suivre à plus basse température la relaxation de l'aimantation par mesures dc, et ces données coïncident bien avec les données à plus haute température obtenues en ac. Le passage entre le régime où la relaxation est thermiquement activée et le retournement de spin par effet tunnel a été observé pour tous les composés, et le paramètre τ_{QTM} a été déterminé. C'est l'anisotropie transverse E qui gouverne ce paramètre τ_{QTM} et la grande variation de ses valeurs (de 370 à 23500 s) suivant le composé laisse penser que ce terme E est très différent également. E est liée à la symétrie de la molécule et l'arrangement des centres métalliques entre eux dans un même complexe, cette grandeur joue un rôle important dans les propriétés de SMM d'un composé au même titre que le spin total (S_T) ou l'anisotropie uniaxiale (D). Toutefois cette valeur de E n'est pas systématiquement déterminée lors de l'étude d'une SMM contrairement au D , car il faut pour cela disposer de la technique de RPE à haut champ ou utiliser la technique Landau-Zeener qui est très lourde à mettre en œuvre (surtout d'un point de vue temps). Pourtant, un phénomène quantique rare connu sous le nom de "phase de Berry" présent dans le composé **2**, nous a permis de déterminer l'énergie Δ_{LZ} de l'écart tunnel et l'anisotropie transverse E . Les interactions entre complexes et l'anisotropie D sont calculées à partir des marches dans les courbes d'aimantation. Cette dernière est à peu près identique pour tous les composés.

2.3.3.3. Complexes en interaction : les chaînes de SMM

Des mesures de cycles d'hystérésis magnétiques ont été réalisées sur des cristaux de **1** et **6** en utilisant un réseau de μ -SQUIDS. La figure 2.30 représente l'aimantation des composés **1**, **2**, **5** et **6** mesurée à $0,04$ K et $0,07$ T.s $^{-1}$. Pour un aimant à molécule unique comme **5** (ou en très faible interaction comme **2**), la première résonance est attendue en champ nul (ou $\Delta H_l = -0,02$ T pour **2**) et elle correspond à la relaxation d'une partie de l'échantillon par effet tunnel entre les états fondamentaux $m_S = -9$ vers $m_S = +9$. Les échantillons **1** et **6** ont un

comportement différent de celui d'une molécule-aimant unique. Les courbes d'aimantation possèdent beaucoup plus de marches et la première résonance est décalée vers les champs négatifs d'une grandeur ΔH_I dix fois supérieure à celle rencontrée dans **2**. Ceci démontre l'existence d'une interaction d'échange antiferromagnétique relativement forte entre les complexes. En effet, l'arrangement unidimensionnel des tétramères dans ces deux structures (figures 2.4.b et 2.6), avec les distances les plus courtes entre deux Mn^{II} de complexes voisins de 6,217 Å pour **1** et de 6,622 Å pour **6** pourrait expliquer la présence d'interactions antiferromagnétiques entre complexes $[Mn_4]$.

En fait le comportement observé rappelle fortement celui connu dans la littérature sous le nom de "exchange-biased quantum tunnelling" (EBQT) [Wernsdorfer, 2002a ; Hill, 2003 ; Tiron, 2003a ; Tiron, 2003b] rencontré dans des réseaux supramoléculaires de tétramères de manganèse. Dans ce type de composé, le comportement quantique des tétramères en interaction antiferromagnétique n'est pas le même que celui du complexe isolé. Cette interaction intermoléculaire implique que chaque tétramère agit comme un dipôle sur ses voisins. Il semblerait que ce même phénomène ait aussi été détecté dans le composé unidimensionnel $\{[Mn_4(hmp)_6Cl_2](ClO_4)_2\}_\infty$ (**D**) [Yoo, 2005] mais sans être réellement étudié. À notre connaissance, à l'heure actuelle il n'y a pas d'explication dans la littérature des cycles d'hystérésis d'aimantation de "chaînes supramoléculaires de SMM". Ainsi, nous nous sommes basés sur les études précédentes concernant les réseaux de $[Mn_4]$ [Wernsdorfer, 2002a ; Hill, 2003 ; Tiron, 2003a ; Tiron, 2003b] pour expliquer d'une manière phénoménologique simple le comportement quantique des composés **1** et **6**.

Tableau 2.15 : Données magnétiques et structurales importantes pour les composés **1** et **6**.

Composés	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	zJ/k_B (K)	Organisation	Angle α entre les directions Jahn-Teller	Distance entre complexe
1	2,03(1)	0,92(1)	10,9(2)	-0,015(2)	Une orientation de complexe par chaîne. Deux types de chaînes.	19,5°	6,217 Å
6	1,97(1)	1,25(2)	7,3(3)	-0,010(2)	Deux orientations de complexe par chaîne. Un seul type de chaîne.	9°	6,622 Å

Le tableau 2.15 regroupe quelques données magnétiques et structurales importantes concernant les composés **1** et **6** dont nous aurons besoin pour la suite. Rappelons toutefois que le composé **1** est constitué de tétramères avec deux orientations, les complexes dans une même orientation sont liés entre eux pour former des chaînes, de sorte qu'il y a deux types de chaînes dans le matériau. Le composé **6** est formé de tétramères avec deux orientations qui sont liés alternativement entre eux pour donner des chaînes. Il n'y a donc qu'un seul type de chaîne dans ce composé.

2.3.3.3.1. Cycles d'hystérésis et interprétation des marches

Comme cela est rappelé dans le tableau 2.15 dans chacune de ces structures il y a deux orientations de

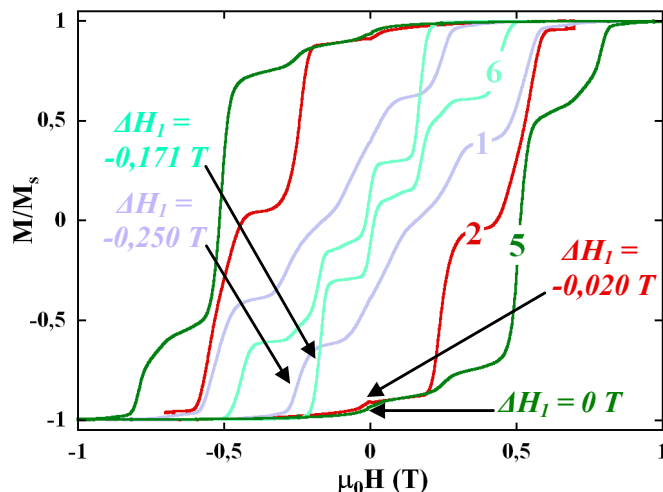


Figure 2.30 : Aimantation en fonction du champ à 0,04 K et 0,07 T.s⁻¹, mesurée sur monocristal pour **2**, **5**, **1** et **6**.

complexes, ainsi pour faire les mesures d'aimantation il a fallu appliquer le champ exactement dans la direction moyenne aux deux orientations de tétramères (axe facile du cristal) pour avoir une réponse bien symétrique des deux complexes. Les mesures réalisées sur monocristal pour chacun des composés sont présentées figures 2.31. Le comportement magnétique des composés **1** et **6** est similaire, les aimantations présentent des marches séparées par des plateaux. La hauteur de ces marches est indépendante de la température en dessous de 0,35 K. Elles sont dues à la relaxation de l'aimantation par effet tunnel (QTM) entre les différents états d'énergie, exactement comme dans la molécule-aimant unique. Comme pour les réseaux de $[\text{Mn}_4]$ [Wernsdorfer, 2002b ; Tiron, 2003a ; Tiron, 2003b] dans ce type de système 1D à EBQT la molécule subit les couplages magnétiques qui entraînent un déplacement de la première résonance. Ici l'interprétation des déplacements des différentes résonances doit tenir compte que dans une chaîne de SMM, chaque molécule subit l'influence équivalente de deux voisins.

Pour expliquer la forme des courbes d'aimantation, rappelons brièvement le modèle de macrospin valable pour les molécules-aimants uniques. La molécule de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^{2+}$ possède un spin 9 et une anisotropie de l'ordre de -0,35 K (compte tenu des résultats pour tous les autres tétramères du type). Pour simplifier par la suite nous nous limiterons au balayage du champ de gauche à droite, le comportement étant analogue pour le retour en champ. L'échantillon est saturé en champ négatif. Les spins sont orientés parallèlement au champ appliqué et seul le niveau $m_S = -9$ est peuplé (à basse température). Le champ est balayé vers les valeurs positives. Il y a un premier croisement entre les niveaux $m_S = -9$ et $m_S = +9$ en champ nul (ou légèrement négatif

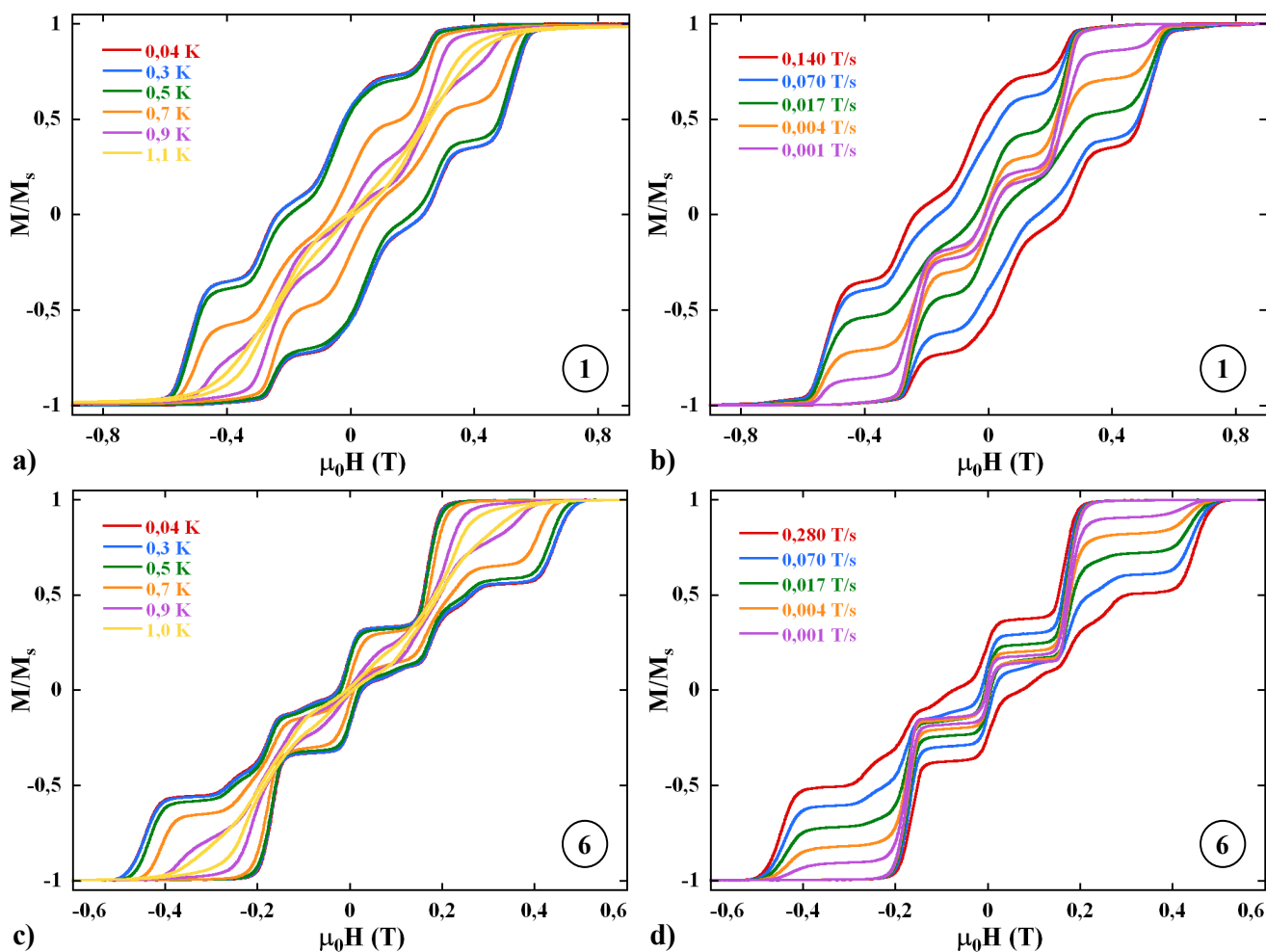


Figure 2.31 : Hystérésis de l'aimantation en fonction du champ, a) et c) pour une vitesse de balayage du champ de $0,014 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ à différentes températures, et b) et c) $0,04 \text{ K}$ à différentes vitesses respectivement pour **1** et **6**.

comme dans **2**, figure 2.26.a), puis au croisement suivant entre les niveaux $m_S = -9$ et $m_S = +8$ une partie de l'échantillon passe dans l'état $m_S = +8$ puis relaxe vers $m_S = +9$, et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les spins soient dans l'état $m_S = +9$. Ces marches en champ sont à intervalle régulier ΔH_z qui permet de calculer D (relation 2.1). Ces marches permettent de déterminer un peigne de marches, à chaque branche du peigne correspond une marche et l'écart entre deux branches voisines du peigne correspond à ΔH_z . Ces peignes, on les retrouve pour tous les tétramères **2**, **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** vus dans la partie précédente. C'est aussi ce comportement qu'on observe dans les composés **1** et **6**, toutefois il faut prendre en compte le couplage antiferromagnétique entre une SMM et ses voisins le long de la chaîne. Nous allons nous servir de la figure 2.32 comme support à l'explication proposée. Dans les composés **1** et **6** les spins sont en interaction antiferromagnétique le long de la chaîne. Sous un champ magnétique appliqué négatif assez fort, tous les spins vont s'orienter parallèlement au champ (cas (a)). Étant donné l'arrangement antiferromagnétique de l'état fondamental, n'importe quel spin dans la configuration (a) se retrouve avec deux voisins retournés (VR). Le champ est alors balayé vers le positif. Le champ d'interaction H_J entre les spins est compensé par le champ appliqué à $-\Delta H_I$ permettant le retournement des spins (de $m_S = -9$ à $m_S = +9$) en position antiferromagnétique. Toutefois, passé ce champ $-\Delta H_I$ il y a toujours des défauts qui subsistent, certains spins sont encore dans un arrangement ferromagnétique (ce sont les cas (b) et (c)) et dans cette configuration ils ont encore un voisin retourné (1VR). Les champs d'interactions ($-H_J$ et $+H_J$) vus par ce type de spin se compensent et la résonance (de $m_S = -9$ à $m_S = +9$) survient alors en champ nul, puis quand un de ces spins se retourne (b) tout le reste suit (c). On arrive alors dans la configuration (d) où les spins sont dans un arrangement antiferromagnétique, et donc tous les spins sont convenablement orientés par rapport à l'état stable, ainsi il y a zéro voisin retourné (0VR). Le champ appliqué continue à augmenter jusqu'à amener l'énergie nécessaire (équivalente donc à ΔH_I) pour compenser le champ d'interaction $-H_J$ permettant alors l'alignement de tous les spins avec le champ.

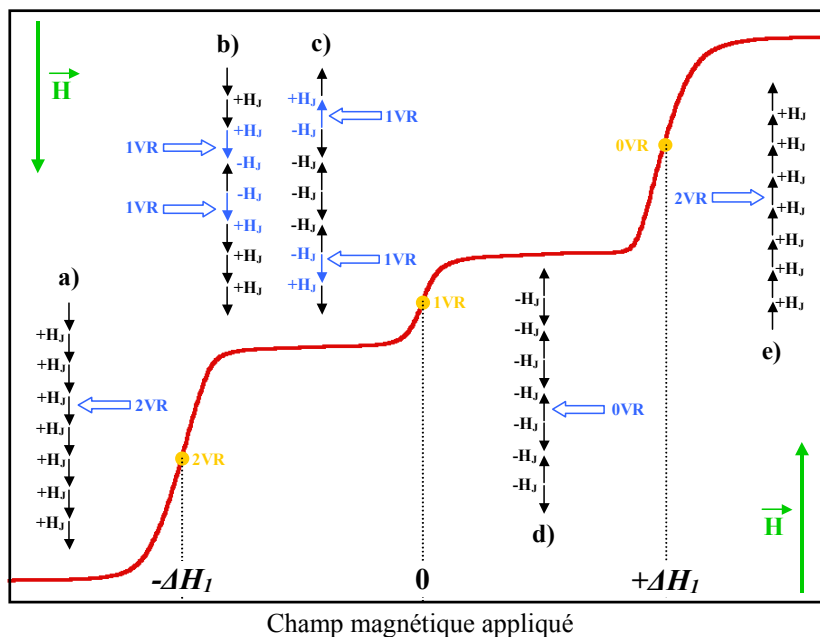


Figure 2.32 : Représentation schématique du retournement des macrospins (flèches) des tétramères dans une chaîne (suite de flèches) quand on part d'un champ magnétique appliqué négatif à positif. (a) Tous les macrospins des chaînes sont alignés suivant le champ < 0 , chaque macrospin à deux Voisins Retournés (2VR) par rapport à l'état stable. (b) et (c) Les macrospins se sont retournés mais il y a quelques défauts qui subsistent (1VR). (d) Tous les macrospins sont arrangés de façon antiferromagnétique (0VR). (e) Tous les macrospins sont alignés suivant le champ > 0 (2VR).

En résumé, il y a trois types de spins qui ont une première résonance ($m_S = -9 \rightarrow m_S = 9$) en $-\Delta H_1$, 0 et $+\Delta H_1$ et donc chacun de ces spins présente les résonances d'une molécule unique. Il y a ainsi trois catégories de transitions représentées par trois peignes décalés d'un champ ΔH_1 . De ce décalage ΔH_1 l'interaction entre tétramères dans la chaîne peut être déterminée (relations 2.3 ou 2.4) alors que l'écart entre deux branches (ΔH_z) d'un même peigne correspond à l'anisotropie (relation 2.2).

2.3.3.3.2. Anisotropie uniaxiale D et interactions entre complexes zJ'

Cas du composé 6

Parmi les deux chaînes de SMM, le complexe **6** est celui qui illustre au mieux le modèle décrit plus haut. Les figures 2.33 représentent les dérivées $d(M/M_S)/dH$ en fonction du champ appliqué qui vont permettre de déterminer les différents points d'inflexion sur les cycles d'hystérésis. Pour simplifier la détermination de ces points, on ne s'intéresse qu'à la montée en champ. À l'observation de la figure 2.33 obtenue aux différentes vitesses de balayage du champ, clairement les pics n'ont pas la même intensité ce qui signifie qu'il n'y a pas la même quantité de complexes qui transite suivant la vitesse. Certains pics sont pratiquement inexistantes selon les vitesses, et il y a également un léger déplacement du maximum d'un même pic suivant la vitesse. Pour déterminer avec exactitude ΔH_1 et ΔH_z il faut se placer dans les conditions les plus proches de l'équilibre, c'est à

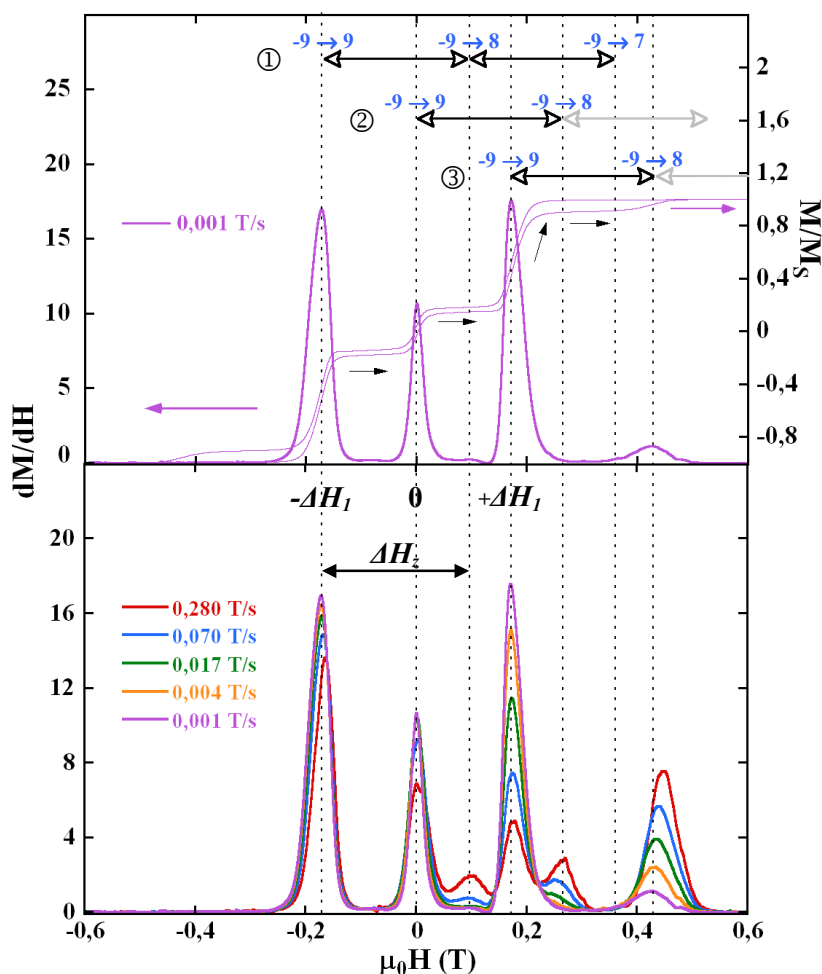


Figure 2.33 : Représentation pour le composé **6** de la dérivée de l'aimantation (M/M_S) par rapport au champ en fonction du champ appliqué pour différentes vitesses de balayage du champ à 0,04 K. La figure supérieure représente le détail pour une vitesse de 0,001 T.s⁻¹, avec l'évolution de l'aimantation correspondant. Il faut noter que ces dérivées ne concernent que la montée en champ. Les traits verticaux en pointillés indiquent les différents pics pris sur la courbe à 0,001 T.s⁻¹, comme tous les pics n'apparaissent pas sur cette courbe on s'est servi des autres courbes pour trouver tous les pics. Les symboles ①, ② et ③ indiquent le début des trois peignes. La valeur de $-\Delta H_1$ est -0,171 T et ΔH_z vaut 0,267 T.

dire à la température et à la vitesse les plus petites. Dans ce cas il s'agit de la courbe en violet à 0,04 K et 0,001 T.s⁻¹. Il a été possible de repérer tous les débuts des peignes, et les branches des peignes impossibles ou difficilement détectables à cette vitesse l'ont été grâce aux autres vitesses. C'est ainsi que les deux premières résonances des trois peignes de $m_S = -9 \rightarrow m_S = +9$ et de $m_S = -9 \rightarrow m_S = +8$ ont été détectées, et sur le peigne qui débute en champ négatif on peut également observer (très faiblement) le pic correspondant à la résonance $m_S = -9 \rightarrow m_S = +7$. En utilisant la relation 2.4 avec $-\Delta H_1 = -0,171$ T, on trouve $zJ'/k_B = -0,0126$ K ce qui est très proche de $zJ'/k_B = -0,0120$ K (provenant du paramétrage de la courbe χT en fonction de T à haute température, voir paragraphe 2.3.3.1.1). Ainsi avec $z = 2$ (puisque'il s'agit d'une chaîne), l'interaction magnétique entre deux unités [Mn₄] est $J'/k_B = -0,0063$ K. De même avec relation 2.2 et $\Delta H_z = 0,267$ T, on trouve $D/k_B = -0,35$ K.

Cas du composé 1

Le comportement du composé 1 est bien moins évident que 6, effectivement d'après la description structurale de ce complexe il y a des interactions π - π entre chaînes supramoléculaires voisines (figure 2.4.c). Ainsi ce n'est plus trois peignes mais deux jeux de trois peignes qui doivent se retrouver dans ces courbes d'hystérésis, avec un décalage ΔH_2 entre deux peignes d'une même catégorie de spins (2 VR, 1 VR ou 0VR). ΔH_2 est le champ nécessaire à compenser l'interaction entre les chaînes voisines. D'autre part comme cela est déjà indiqué figure 2.31, le décalage en champ négatif ΔH_1 est d'environ -0,25 T ce qui est à peu près du même ordre de grandeur que l'écart entre les résonances successives soit une anisotropie d'environ 0,26 T ($D/k_B = -0,35$ K ; $g = 2$).

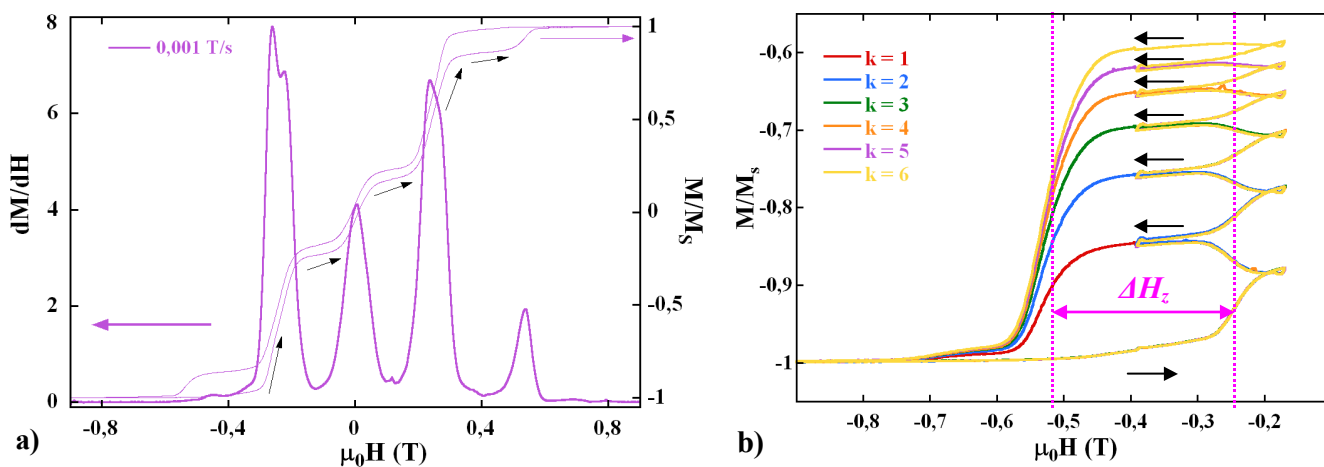


Figure 2.34 : a) Représentation pour le composé 1 de la dérivée de l'aimantation (M/M_S) par rapport au champ en fonction du champ appliqué pour différentes vitesses de balayage du champ à 0,04 K (monté en champ). b) Cycles mineurs dans la boucle d'hystérésis pour le composé 1. L'aimantation est d'abord saturée à -1,4 T puis le champ est amené à -0,17 T à une vitesse de 0,4 T.s⁻¹. Ce champ est alors balayé entre -0,17 T et -0,40 T k fois, puis est renvoyé à -1,4 T à 0,4 T.s⁻¹. La valeur de ΔH_z est 0,288 T.

D'après la figure 2.34.a, les pics sont beaucoup plus larges comparés au composé 6, cela laisse supposer qu'il y a plusieurs pics très voisins les uns des autres. Le fait que plusieurs pics se chevauchent n'est pas étonnant puisque ΔH_1 est très proche de ΔH_z . D'autre part le premier pic est effectivement dédoublé signe qu'une nouvelle interaction intervient dans ce système, et il s'agit donc probablement des couplages entre chaînes supramoléculaires. Ainsi pour avoir une meilleure précision sur l'estimation de l'anisotropie et donc du champ ΔH_z , des cycles mineurs ont été réalisés (figure 2.34.b) [Tiron, 2003a]. L'échantillon est d'abord saturé en champ négatif à -1,4 T, puis le champ est augmenté au-delà de la première résonance (vers -0,2 T), une partie des molécules passe par effet tunnel de l'état $m_S = -9$ à $m_S = +9$ et il y a donc un saut d'aimantation. De suite après

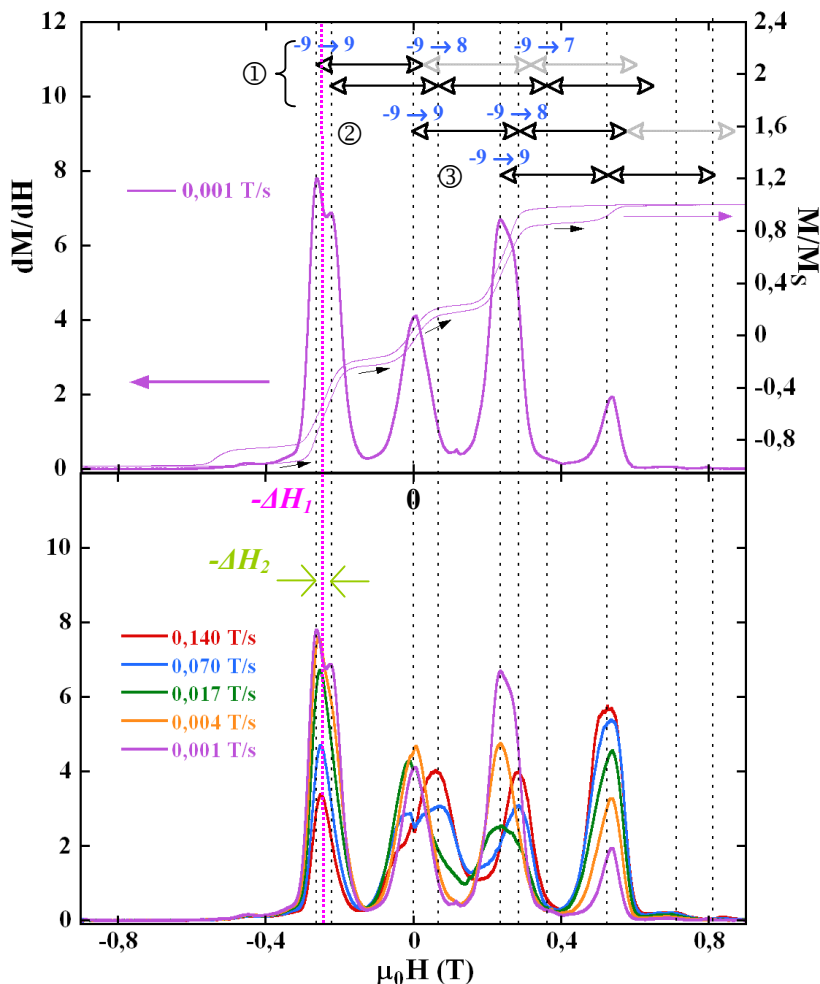


Figure 2.35 : Représentation pour le composé **1** de la dérivée de l'aimantation (M/M_S) par rapport au champ en fonction du champ appliqué pour différentes vitesses de balayage du champ à 0,04 K. La figure supérieure représente le détail pour une vitesse de $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$, avec l'évolution de l'aimantation correspondant. Il faut noter que ces dérivées ne concernent que la montée en champ. Les traits verticaux en pointillés indiquent les différents pics pris sur la courbe à $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$, comme tous les pics n'apparaissent pas sur cette courbe on s'est servi des autres courbes pour trouver tous les pics. Le trait vertical en pointillés roses indique le champ ΔH_1 . Les flèches vertes indiquent le champ ΔH_2 . Les symboles ①, ② et ③ indiquent le début des quatre peignes. Les valeurs de $-\Delta H_1$ est $-0,242 \text{ T}$ et $-\Delta H_2$ vaut $-0,042 \text{ T}$.

avoir passé cette résonance le sens de balayage du champ est inversé et l'aimantation atteint alors un plateau. Puis de nouveau au milieu du plateau le sens du champ est inversé, et on balaie de cette manière la zone autour de la première résonance un nombre k de fois. De cette manière la transition est isolée des autres et on contrôle ainsi la quantité de molécules qui se retourne. Avec $\Delta H_z = 0,288 \text{ T}$ et $g = 2,03$, l'anisotropie D/k_B vaut $-0,36 \text{ K}$.

A présent que D est connue, c'est à dire que l'espacement des branches d'un même peigne est bien déterminé, il est possible de revenir sur les cycles d'hystérésis et déterminer ΔH_1 , ΔH_2 et les différentes résonances. Pour cela on procède comme pour l'étude du composé **6**, on utilise la dérivée de la courbe d'aimantation lors de la montée en champ, puis on se place dans les conditions les plus proches de l'équilibre c'est à dire à $0,04 \text{ K}$ et $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$. Quand des résonances sont masquées à la vitesse de $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$, il est possible qu'elles apparaissent à des vitesses de balayage du champ plus rapides. Il y a quatre débuts de peignes qui ressortent clairement correspondant à chacune des catégories de spins 2 VR (deux peignes notés ①), 1 VR (un peigne noté ②) et 0 VR (un peigne noté ③). En reportant les branches de ΔH_z à partir des quatre départs de peignes trouvés, il a été possible d'attribuer plusieurs résonances comme indiqué sur la figure 2.35. Au champ $-\Delta H_1$, deux débuts du peigne correspondant à la catégorie de spins 2 VR apparaissent à la vitesse la plus lente, ensuite les deux pics se fondent très vite en un avec l'augmentation de la vitesse. La valeur de ΔH_1 est prise

comme la moyenne des champs auxquels sortent ces deux pics. Étant donné que l'interaction au sein d'une même chaîne de tétramères se fait entre complexes dont les axes Jahn-Teller sont parallèles, on utilise la relation 2.3 avec $-\Delta H_1 = -0,242$ T : on trouve ainsi $J'/k_B = -0,0091$ K. En revanche, entre les complexes constitutifs de chaînes voisines, il existe un angle $\alpha = 19,5^\circ$ ainsi en utilisant la relation 2.4 et $-\Delta H_2 = -0,042$ T : on trouve $zJ''/k_B = -0,0033$ K (interaction moyenne entre chaînes).

2.3.3.3. Conclusions

Un phénomène de couplage magnétique a été décrit dans ces deux chaînes supramoléculaires de SMM, et les grandeurs caractéristiques de ces composés ont pu être calculées corroborant les données magnétiques à haute température et les caractéristiques structurales de **1** et **6**. Le tableau 2.16 fait un résumé des différentes données obtenues sur ces complexes.

Une simple approche phénoménologique du comportement magnétique de ces composés a été réalisée au cours de ce travail de thèse, mais il est évident qu'un effort de compréhension reste encore à faire. Il faudrait par exemple étudier l'évolution de la hauteur des marches en fonction de la vitesse et de la température pour aller plus loin. Dans le cas de **1**, on pourrait aussi compléter le travail par une étude de la structure fine des marches dans les boucles d'hystérésis en utilisant la méthode des cycles mineurs, et pouvoir ainsi attribuer toutes les transitions.

Tableau 2.16 : Données magnétiques pour les composés **1** et **6**.

Composés	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	$^*zJ'/k_B$ (K)	D/k_B (K)	$^{\#}zJ'/k_B$ (K)	zJ''/k_B (K)
1	2,03(1)	0,92(1)	10,9(2)	-0,015(2)	-0,36	-0,0183	-0,0033
6	1,97(1)	1,25(2)	7,3(3)	-0,010(2)	-0,35	-0,0126	~ 0

$^*zJ'$: interaction intermoléculaire obtenue par le paramétrage de la courbe χT en fonction de T à haute température. $^{\#}zJ'$: interaction entre tétramères obtenue par les courbes d'aimantation à basse température. zJ'' : interaction entre chaînes supramoléculaires de tétramères obtenue par les courbes d'aimantation à basse température.

2.3.4. Conclusions

D'un ensemble de composés, qui au départ semblaient tout à fait identiques avec le même coeur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, on aboutit à plusieurs catégories de matériaux aux propriétés magnétiques différentes. Le magnétisme à basse température est très sensible aux interactions entre complexes et donc à l'organisation des tétramères entre eux. Une simple modification de la structure avec l'ajout ou la suppression d'une molécule de solvant peut modifier dramatiquement le comportement magnétique. On peut ainsi citer l'exemple du composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**A**) aux propriétés de SMM mais avec un ordre en dessous de 1,33 K, et le même composé $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ (**1**) sans les molécules d'eau qui possède les caractéristiques de SMM avec des couplages unidimensionnels. Moins il y a d'interaction dans la structure plus le comportement est proche de celui de SMM obéissant au modèle de la molécule unique avec un macrospin, c'est le cas des composés **2**, **5**, **7** et **11**. Puis plus les interactions sont élevées plus on s'éloigne de ce modèle (composés **3**, **9** et **10**). Quand les interactions entre tétramères sont plus fortes le modèle de macrospin ne suffit plus. Il faut alors prendre en compte l'influence des molécules voisines sur le macrospin et utiliser le modèle des peignes, cas des complexes **1** et **6**. Donc, les propriétés magnétiques de tous ces composés à basse température sont directement

liées aux interactions entre complexes au sein de la structure. Nous avons vu le cas de molécules isolées ou faiblement liées par de simples interactions supramoléculaires *via* des liaisons hydrogène ou π - π . Quel sera le comportement de SMM liées entre elles par des liens de coordination ? C'est l'objet du paragraphe suivant de ce chapitre.

2.4. Chaînes de complexes $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

Au début de ce travail de thèse, où l'on se proposait d'organiser des SMM au sein de réseaux de coordination unidimensionnels, le choix de l'unité constitutive de départ n'a pas été évident. Des molécules aux propriétés de SMM sont très fréquentes dans la littérature, toutefois il n'y avait pas d'exemples de complexes à la fois SMM et connectés les uns aux autres par des liens de coordination. Quand après la recherche bibliographique, le choix final s'est porté sur la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, nous connaissions les propriétés de SMM de ce type de composés [Yoo, 2001 ; Hendrickson, 2001] mais nous n'avions alors qu'un indice très mince sur les potentialités de cette brique à être structurée en réseau. En effet, seul le composé $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ qui est un enchaînement de brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$ apparaissait dans la littérature [Bhattacharjee, 2001], sans aucune description de la synthèse ni même de détails sur la structure. Les articles sur les réseaux tridimensionnel [Miyasaka, 2004a] ou unidimensionnel [Yoo, 2005] centrés sur ce même type de brique n'ont été publiés qu'une fois la plupart des composés présentés dans cette thèse synthétisés. Finalement, avec le protocole de synthèse que nous avons décidé de mettre en œuvre autour de la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, de nombreux nouveaux composés ont été obtenus, des tétramères aux propriétés de SMM (paragraphe 2.3) mais surtout plusieurs édifices unidimensionnels que nous nous proposons d'étudier dans cette partie du chapitre. Les composés qui suivent (tableau 2.17) sont tous des chaînes de tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$.

Tableau 2.17 : Liste des chaînes de tétramères.

Formule des chaînes de tétramères	Code
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	13
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	14
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$	15
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$	16
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$	17

2.4.1. Synthèse

Les synthèses qui ont permis l'obtention de tous ces composés obéissent toutes au même protocole 2 énoncé dans le paragraphe 2.2. Pour mémoire, le manganèse est introduit dans le milieu sous forme d'un sel de perchlorate de manganèse (II), le hmpH puis la base teaOH sont ajoutés. Une fois le mélange bien homogène, un sel métallique (de sodium ou de métaux de transition) est additionné afin d'apporter le ligand qui va permettre de ponter les tétramères entre eux. Ensuite suivant les modes de cristallisation (déjà vus pour la synthèse des tétramères), des poudres polycristallines ou de gros monocristaux peuvent être obtenus. Les synthèses sont résumées dans le tableau 2.18 et détaillées dans la partie expérimentale de ce chapitre. La quantité de sel final ajouté et la méthode de cristallisation ont été ajustées après de nombreux essais afin d'obtenir les meilleurs rendements et qualité de produit possibles.

Les produits obtenus en général sous forme de poudre polycristalline sont idéaux pour la plupart des

techniques de caractérisations de ce type de composés, toutefois les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ou les études sur monocristal au susceptomètre – magnétomètre nécessitent de gros monocristaux (en particulier pour les mesures magnétiques). Ainsi pour obtenir de gros monocristaux des phases **13**, **14**, **16** et **17**, il faut utiliser une méthode de diffusion lente de diéthyléther dans la solution contenant le composé à cristalliser. La réaction se fait dans un tube long et fin (diamètre de 8 mm, idéalement) de sorte que la surface de contact entre les deux solutions soit minimale permettant ainsi une diffusion très lente. Des cristaux sont obtenus en quantité au bout d'environ trois semaines à un mois. Ils sont en général de bonne qualité et pèsent de 0,1 à 1,0 mg pour les plus gros. Après de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de réaliser la synthèse de gros monocristaux du composé **15**.

Tableau 2.18 : Récapitulatif des synthèses des chaînes de tétramères.

Composés	Sel de manganèse	Sel ajouté (X)	* Mn / hmpH / teaOH / X	Cristallisation	# Rendement %
13	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	Na(CH ₃ CO ₂)	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	évaporation lente	31
14	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	Na(ClCH ₂ CO ₂)	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	évaporation lente	43
15	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaN ₃	1 / 2,5 / 0,5 / 0,85	diffusion de diéthyléther	79
16	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	NaCl	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	diffusion de diéthyléther	52
17	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	MnCl ₂ •4H ₂ O	1 / 2,5 / 0,5 / 0,125	diffusion de diéthyléther	48

* Rapport en équivalent ; # Rendement par rapport à la quantité de manganèse de départ.

La synthèse de la chaîne **17** est différente des précédentes car le dernier sel ajouté, permettant l'apport du chlore, est un sel de métal de transition. Il faut savoir que le même composé **17** peut être obtenu avec les sels de chlorures de cuivre et de zinc. De même, si du chlorure de nickel est introduit en respectant les proportions stœchiométriques de la synthèse **17**, le composé **16** est obtenu. Tout ceci peut s'expliquer par les différentes affinités des ions chlorures pour ces centres métalliques qui auront donc plus ou moins tendance à s'engager dans de nouvelles liaisons. Toutefois, il est plus pratique de travailler, avec une seule source d'ion métallique, pour éviter un désordre structural c'est à dire toute substitution de quelques ions manganèses par d'autres ions métalliques.

2.4.2. Études structurales des composés **13** – **17**

Les cristaux obtenus pour chaque composé ont fait l'objet d'une étude cristallographique par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 2.19.

Tous ces composés ont un arrangement unidimensionnel d'unités [Mn₄(hmp)₆]⁴⁺ reliées entre elles par des ligands organiques carboxylates (**13** et **14**), et inorganiques comme les ions azotures (**15**) ou chlorures (**16** et **17**). Alors que chaque unité est connectée par deux ligands pour **13**, **14**, **15** et **16**, les cations [Mn₄(hmp)₆]⁴⁺ dans **17** sont reliés par un seul pont chlore. Tous ces matériaux étant structurellement très proches, une description générale est d'abord proposée, pour se focaliser ensuite sur les points plus particuliers à chaque composé.

Tableau 2.19 : Données cristallographiques des composés **13**, **14**, **15**, **16** et **17**.

	13	14	15	16 (à 270 K)	16 (à 200 K)	17	
Formule	Mn ₂ C ₄₀ H ₄₄ N ₆ O ₁₉ Cl ₂	Mn ₂ C ₄₀ H ₄₄ N ₆ O ₂₀ Cl ₄	Mn ₂ C ₃₆ H ₅₆ N ₁₂ O ₁₄ Cl ₂	Mn ₄ C ₃₆ H ₃₆ N ₆ O ₁₄ Cl ₄	Mn ₂ C ₃₆ H ₅₆ N ₆ O ₁₄ Cl ₄	Mn ₄ C ₃₉ H _{44,50} N _{7,50} O ₂₀ Cl ₄	
 Masse molaire (g.mol⁻¹)	1203,46	1290,34	1151,43	1138,27	1138,27	1299,88	
Couleur	Rouge bordeaux	Rouge bordeaux	Rose orangé	Rose bordeaux	Rose bordeaux	Rose bordeaux	
Forme	Cube	Cube	Cube très fin	Parallélépipède	Parallélépipède	Parallélépipède	
Température (K)	200(1)	150(1)	100(1)	270(1)	200(1)	150(1)	
Groupe d'espace	<i>P21/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P21/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/m</i>	
<i>a</i> (Å)	9,958(2)	10,151(2)	10,530(2)	19,112(4)	11,634(2)	11,653(2)	23,481(5)
<i>b</i> (Å)	12,333(3)	10,544(2)	16,060(3)	13,634(3)	11,724(2)	11,731(2)	18,669(4)
<i>c</i> (Å)	19,546(4)	11,974(2)	13,260(3)	17,970(4)	17,922(4)	17,921(4)	13,120(3)
<i>α</i> (deg)	90	88,43(3)	90	90	72,40(3)	72,30(3)	90
<i>β</i> (deg)	101,30(3)	89,87(3)	102,79(3)	109,90(3)	74,72(3)	74,81(3)	90,89(3)
<i>γ</i> (deg)	90	75,63(3)	90	90	70,55(3)	70,77(3)	90
<i>V</i> (Å³)	2353,95(80)	1241,03(40)	2186,78(80)	4402,9(15)	2160,74(70)	2167,65(70)	5750,68(200)
<i>Z</i>	2	1	2	4	2	2	4
Densité (g.cm⁻³)	1,695	1,719	1,749	1,717	1,749	1,744	1,501
<i>μ</i> (mm⁻¹)	1,245	1,293	1,332	1,436	1,463	1,458	1,117
GOF	0,979	1,208	1,049	1,161	1,179	1,130	1,105
<i>R</i>₁	0,0467	0,0551	0,0540	0,0344	0,0626	0,0501	0,0695
<i>wR</i>₂	0,1112	0,2046	0,1242	0,1247	0,2168	0,1689	0,2068

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

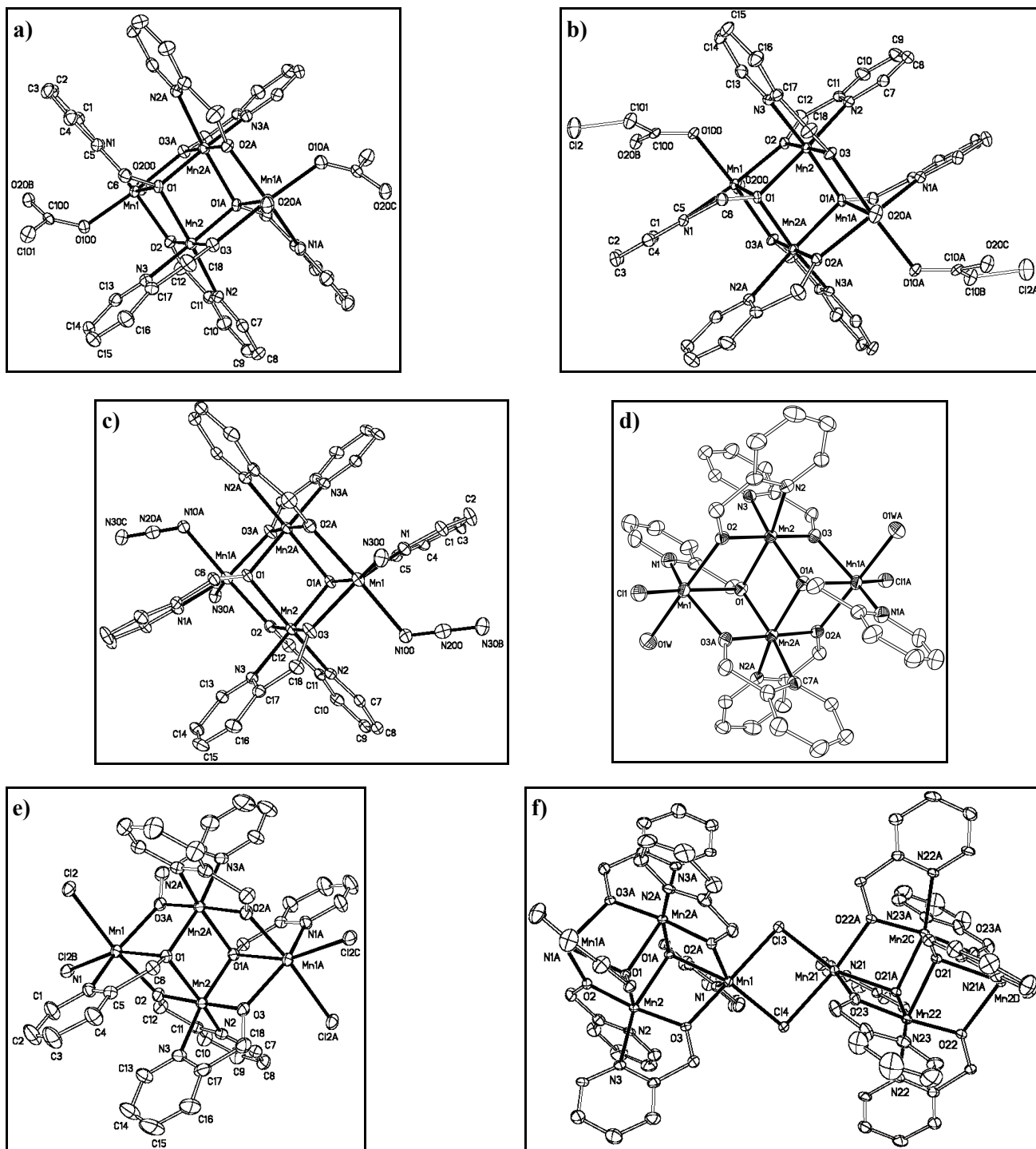


Figure 2.36 : Représentations de type ORTEP avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique, a) de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$ (**13**), b) de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2]^{2+}$ (**14**), c) de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2]^{2+}$ (**15**), d) de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{3+}$ (**17**), e) à 270 K de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (**16**) et f) à 200 K des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (**16**). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Les composés **13** (figure 2.36.a), **15** (figure 2.36.c) et **17** (figure 2.36.d) cristallisent dans les groupes d'espace monocliniques $P2_1/n$, $P2_1/n$ et $C2/m$ respectivement. Seul le composé **14** (figure 2.36.b) cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P-1$.

Le composé **16** est particulier puisque à haute température aux alentours de l'ambiante, la structure est résolue correctement dans un groupe d'espace monoclinique, $C2/c$ (figure 2.36.e). En dessous de 200 K, le cristal est très nettement maclé au regard du dédoublement des tâches de diffraction. Cependant, la résolution de la structure, en tenant compte de cette macle, est possible dans un groupe d'espace triclinique $P-1$ (figure 2.36.f).

On a pu observer que le passage de la maille monoclinique à triclinique (quand on descend en température) est graduel et concomitant de l'apparition de la macle. Entre 300 à 270 K, la maille cristalline est monoclinique et entre 250 et 230 K, les mailles obtenues sont de très mauvaise qualité. Enfin en dessous de 200 K la maille cristalline est triclinique et la structure est de nouveau bonne. On notera que les différents monocristaux qui ont servi à cette étude ont très bien supporté les différences de température, même les chocs thermiques importants quand un cristal est trempé de 300 à 150 K. Donc s'il y a une transition structurale, à l'évidence elle n'est pas du premier ordre ce qui aurait très certainement conduit à briser le cristal. D'autre part les mesures d'analyses enthalpiques différentielles réalisées sur **16** ne montrent aucune anomalie en température ce qui semble indiquer l'absence de transition structurale. Finalement, il n'y a sans doute pas de transition structurale dans ce composé. En effet, il est possible le cristal soit toujours maclé, mais du fait de l'orientation de cette macle et de la résolution du diffractomètre on ne puisse pas la détecter à haute température. La variation thermique des paramètres de maille permettrait alors de révéler cette macle à basse température et la vraie symétrie de la structure cristalline du composé **16**. Il est important de noter que les données cristallographiques basse température (à 150 K) du composé **16** correspondent aux paramètres structuraux du composé **D** (à 112 K) [Yoo, 2005] présenté au début de ce chapitre (tableau 2.1). Ces deux composés sont donc identiques même si les synthèses pour les obtenir sont très différentes (paragraphe 2.1.2 et 2.4.1).

2.4.2.1. La brique élémentaire $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

L'analyse des structures **13**, **14**, **15** et **17** indique un noyau $[\text{Mn}_4]$ (figure 2.37) dans lequel les quatre ions manganèse sont hexacoordinés et arrangés dans un mode dicubane. Les six sites autour des ions internes et quatre pour les ions externes sont occupés par des atomes d'oxygène et d'azote provenant de six ligands hmp. La disposition des ligands autour des centres métalliques forme le coeur $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ qui est en tout point identique à celui des tétramères (**1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**) étudiés dans la partie précédente. Ainsi suivant les calculs des charges et les longueurs de liaison (tableau 2.20), la confirmation est apportée que les ions externes Mn(2) sont divalents et les ions métalliques centraux sont trivalents. La sphère de coordination des deux ions Mn(III) est le centre de distorsion Jahn-Teller avec des liaisons en position axiale vers O(1) et N(2) plus grandes que dans le plan équatorial. Les atomes d'oxygène, de manganèse et d'azote n'étant pas alignés, l'angle $[\text{O}(1)\text{--Mn}(2)\text{--N}(2)]$ est de 158° à 162° suivant le composé (tableau 2.20). En prenant comme référence le vecteur passant par O(1) et N(2), pour chaque composé les axes Jahn-Teller au sein d'une même unité tétranucléaire sont exactement parallèles. Finalement, les ligands organiques ou inorganiques (notés X^-) permettent de compléter la sphère de coordination autour des ions Mn(II) et assurent ainsi le lien entre les unités constitutives $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{X}_2]^{2+}$; la neutralité est apportée par les anions perchlorates.

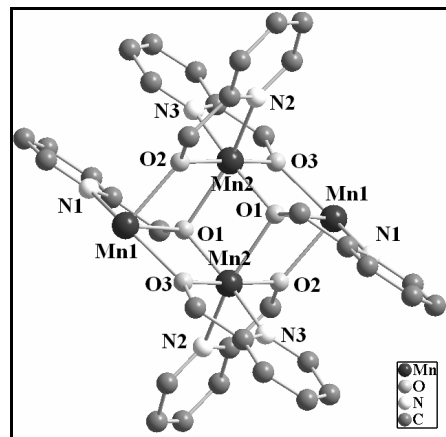


Figure 2.37 : Représentation du motif $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ constitutif des chaînes **13**, **14**, **15**, **16** et **17**. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

Le composé **16** est constitué exactement du même type de brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ (figure 2.37), et la même description peut en être faite. En revanche, à haute température (270 K) une seule brique élémentaire dont les directions Jahn-Teller $[\text{O}(1)\text{--Mn}(2)\text{--N}(2)]$ sont parallèles est présente dans le matériau. À plus basse

température (200 K), deux types de briques sont nécessaires pour former les chaînes mais les directions d'élongation [O(1)–Mn(2)–N(2)] et [O(21)–Mn(22)–N(22)] restent toutes quasi-parallèles. Toutes les données importantes concernant le composé **16** à haute et basse températures sont reportées dans le tableau 2.21.

Tableau 2.20 : Angles et liaisons sélectionnés pour les structures **13**, **14**, **15**, **16** et **17**.

		13	14	16 à 270 K	17			15
Axes Jahn-Teller	Mn(2)–N(2) (Å)	2,208(5)	2,208(14)	2,187(4)	2,169(4)	Mn(2)–N(2) (Å)		2,217(29)
	Mn(2)–O(1) (Å)	2,180(3)	2,259(6)	2,176(3)	2,204(3)	Mn(2)–O(1) (Å)		2,235(4)
	O(1)–Mn(2)–N(2) °	158,99(15)	158,26(1)	160,41(2)	161,25(2)	O(1)–Mn(2)–N(2) °		161,02(16)
Liens Mn(2)–Mn(2A)	Mn(2A)–O(1) (Å)	2,019(3)	1,986(8)	2,041(3)	2,018(3)	Mn(2A)–O(1) (Å)		1,983(4)
	Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	99,67(13)	97,98(1)	100,18(1)	99,93(1)	Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °		100,17(15)
	O(1)–Mn(2)–O(1A)	80,33(13)	82,02(1)	79,82(1)	80,07(12)	O(1)–Mn(2)–O(1A) °		79,83(15)
	Mn(2)–Mn(2A) (Å) °	3,2196(17)	3,209(9)	3,2353(14)	3,235(2)	Mn(2)–Mn(2A) (Å) °		3,239(25)
	Mn(1)–O(1) (Å)	2,322(3)	2,256(23)	2,288(3)	2,255(3)	Mn(1)–O(1A) (Å)		2,238(4)
Liens Mn(1)–Mn(2)	Mn(1)–O(2) (Å)	2,166(3)	2,181(15)	2,156(3)	2,186(3)	Mn(1)–O(3) (Å)		2,144(13)
	Mn(2)–O(2) (Å)	1,885(3)	1,876(15)	1,883(3)	1,869(3)	Mn(2)–O(3) (Å)		1,859(16)
	Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	95,82(13)	94,57(1)	95,29(10)	95,41(1)	Mn(1)–O(1A)–Mn(2) °		98,10(14)
	Mn(1)–Mn(2) (Å)	3,343(19)	3,318(29)	3,299(44)	3,299(19)	Mn(1)–Mn(2) (Å)		3,193(35)
	Mn(1)–O(3A) (Å)	2,216(3)	2,167(15)	2,220(3)	2,159(3)	Mn(1)–O(2A) (Å)		2,197(41)
Liens Mn(1)–Mn(2A)	Mn(2)–O(3) (Å)	1,855(3)	1,868(21)	1,860(3)	1,864(3)	Mn(2)–O(2) (Å)		2,874(15)
	Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	98,86(13)	99,76(1)	98,47(11)	98,10(14)	Mn(1)–O(1A)–Mn(2A) °		94,19(13)
	Mn(1)–Mn(2A) (Å)	3,303(7)	3,249(47)	3,283(41)	3,230(1)	Mn(1)–Mn(2A) (Å)		3,278(33)

Tableau 2.21 : Angles et liaisons sélectionnés pour la structure **16** à 200 K.

	Complexe 1		Complexe 2	
	Macle 1	Macle 2	Macle 1	Macle 2
Axes Jahn-Teller	Mn(2)-N(3) (Å)	2,210(18)	Mn(22)-N(22) (Å)	2,173(19)
	Mn(2)-O(1A) (Å)	2,275(17)	Mn(22)-O(21) (Å)	2,252(17)
	O(1A)-Mn(2)-N(3) °	158,08(4)	O(21)-Mn(22)-N(22) °	159,05(3)
Liens Mn(2)-Mn(2A)	Mn(2)-O(1) (Å)	1,958(28)	Mn(22A)-O(21) (Å)	1,989(33)
	Mn(2)-O(1)-Mn(2A) °	98,49(3)	Mn(22)-O(21)-Mn(22A) °	97,80(3)
	O(1)-Mn(2)-O(1A) °	81,51(3)	O(21)-Mn(22)-O(21A) °	82,20(3)
	Mn(2)-Mn(2A) (Å)	3,213(26)	Mn(22)-Mn(22A) (Å)	3,20(3)
Liens Mn(1)-Mn(2)	Mn(1)-O(1A) (Å)	2,267(26)	Mn(21)-O(21A) (Å)	2,252(19)
	Mn(1)-O(3) (Å)	2,166(19)	Mn(21)-O(23) (Å)	2,175(43)
	Mn(2)-O(3) (Å)	1,881(17)	Mn(22)-O(23) (Å)	1,874(20)
	Mn(1)-O(1A)-Mn(2) °	93,75(2)	Mn(21)-O(21)-Mn(22) °	99,77(16)
Liens Mn(1)-Mn(2A)	Mn(1)-Mn(2) (Å)	3,314(26)	Mn(21)-Mn(22) (Å)	3,248(64)
	Mn(1)-O(2A) (Å)	2,145(37)	Mn(21)-O(22A) (Å)	2,180(19)
	Mn(2)-O(2) (Å)	1,876(25)	Mn(22)-O(22) (Å)	1,880(13)
Liens Mn(1)-Mn(2A)	Mn(1)-O(1A)-Mn(2A) °	99,51(2)	Mn(21)-O(21A)-Mn(22A) °	94,42(16)
	Mn(1)-Mn(2A) (Å)	3,231(62)	Mn(21)-Mn(22A) (Å)	3,305(30)
				3,246(64)

2.4.2.2. Lien et orientation entre tétramères

2.4.2.2.1. Composé 13

Les unités $[\text{Mn}_4]$ sont connectées par les ions Mn(II) *via* deux ponts acétates (figure 2.38.b) en mode *syn-syn* tels que $[\text{Mn(1)}-\text{O(100)}]$ et $[\text{Mn(1)}-\text{O(200)}]$ valent respectivement 2,14(2) et 2,08(4) Å, donnant une chaîne "infinie" le long de l'axe *a* (figure 2.38.a). Les huit atomes engagés dans la connexion entre les tétramères adoptent une configuration en chaise comme représentée figure 2.38.c avec un angle au sommet des ions Mn(II) (notés Mn(1)) de 104,1(1)°. Les angles $[\text{Mn(1)}-\text{O(100)}-\text{C(100)}]$, $[\text{O(100)}-\text{C(100)}-\text{O(200)}]$, $[\text{C(100)}-\text{O(200)}-\text{Mn(1A)}]$ sont respectivement 132,5(3)°, 124,7(5)° et 124,7(3)°.

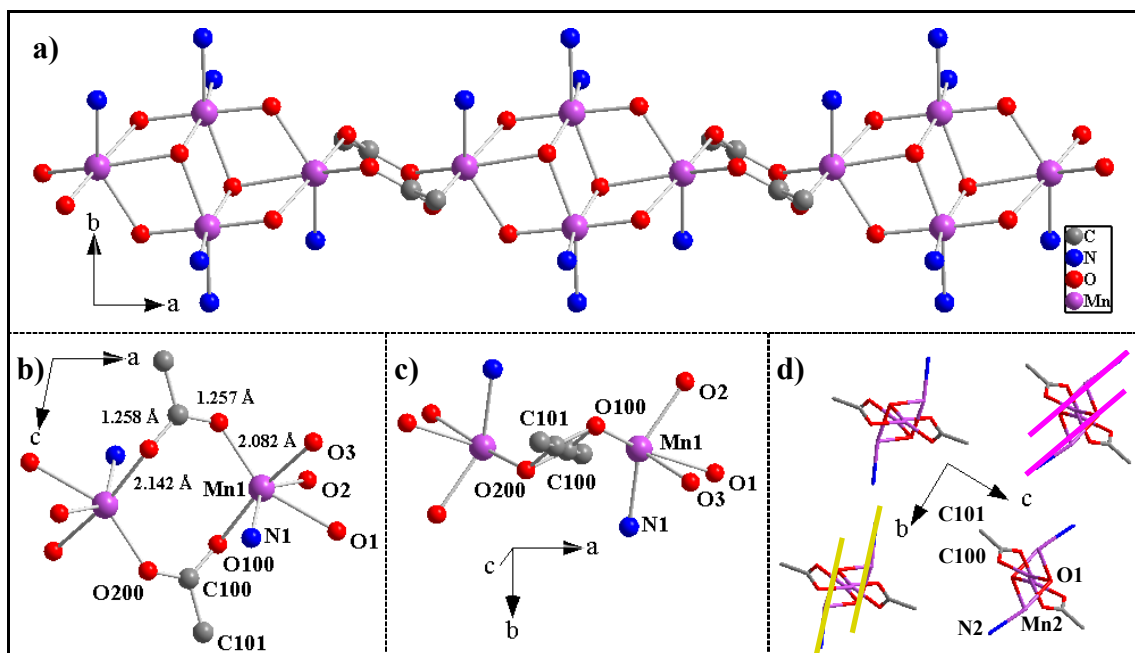


Figure 2.38 : Chaîne $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**13**). Les atomes de carbone, d'hydrogène et les contre-anions sont omis pour plus de clarté. a) Chaîne orientée suivant l'axe *a*. b) Liens dans le composé **13** entre les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$. c) Configuration en forme de chaise du pont acétate. d) Coupe transversales aux chaînes, deux types de chaînes avec chacune une direction Jahn-Teller en rose et jaune (les atomes N_2 et O_1 liés à l'ion Mn(III)) sont ceux qui portent les axes d'élongation).

Au sein d'une même chaîne de complexes, tous les tétramères ont la même orientation, toutefois il existe deux types de chaînes (figure 2.38.d) avec des orientations différentes de $[\text{Mn}_4]$. Comme indiqué figure 2.39, les deux directions des axes Jahn-Teller sont dans un plan (b, Δ) et sont séparées d'un angle de 23° environ de part et d'autre de *b*. Δ' est défini comme l'axe perpendiculaire à *b* et Δ de sorte à former un repère orthogonal. Les axes Δ et Δ' sont dans le plan (a, c) avec Δ à environs 60° de *a* entre \vec{a} et $-\vec{c}$ (encart, figure 2.39). Les ions perchlorates et la molécule d'eau en insertion dans la structure se placent dans les espaces libres, de sorte que les chaînes se trouvent relativement bien isolées les unes des autres (figure 2.40). En effet,

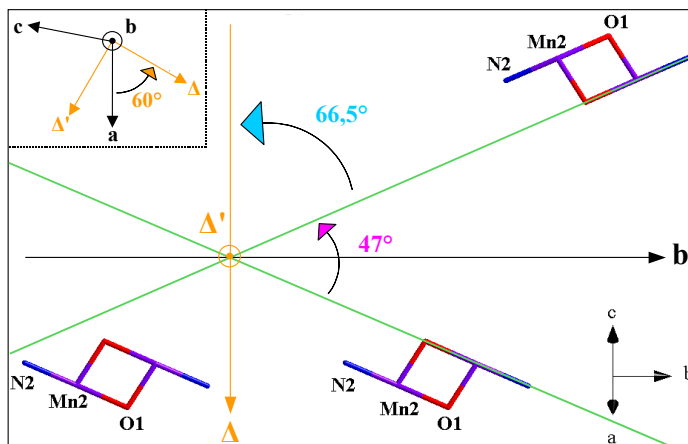


Figure 2.39 : Représentation des directions d'élongation du composé **13** dans le référentiel (Δ, b, Δ') (les atomes N_2 et O_1 liés à l'ion Mn(III)) sont ceux qui portent les axes d'élongation).

les distances les plus courtes entre les atomes d'oxygène des contre-anions et du solvant et les atomes de carbone des ligands hmp dépassent 3,1 Å, avec $[O(11)\cdots C(16)] = 3,129$ Å, $[O(12)\cdots C(101)] = 3,160$ Å et $[O(W2)\cdots C(7)] = 3,217$ Å. Les noyaux aromatiques les plus proches sont $[C(7)\cdots C(9)] = 3,416$ Å et $[C(3)\cdots C(15)] = 3,453$ Å.

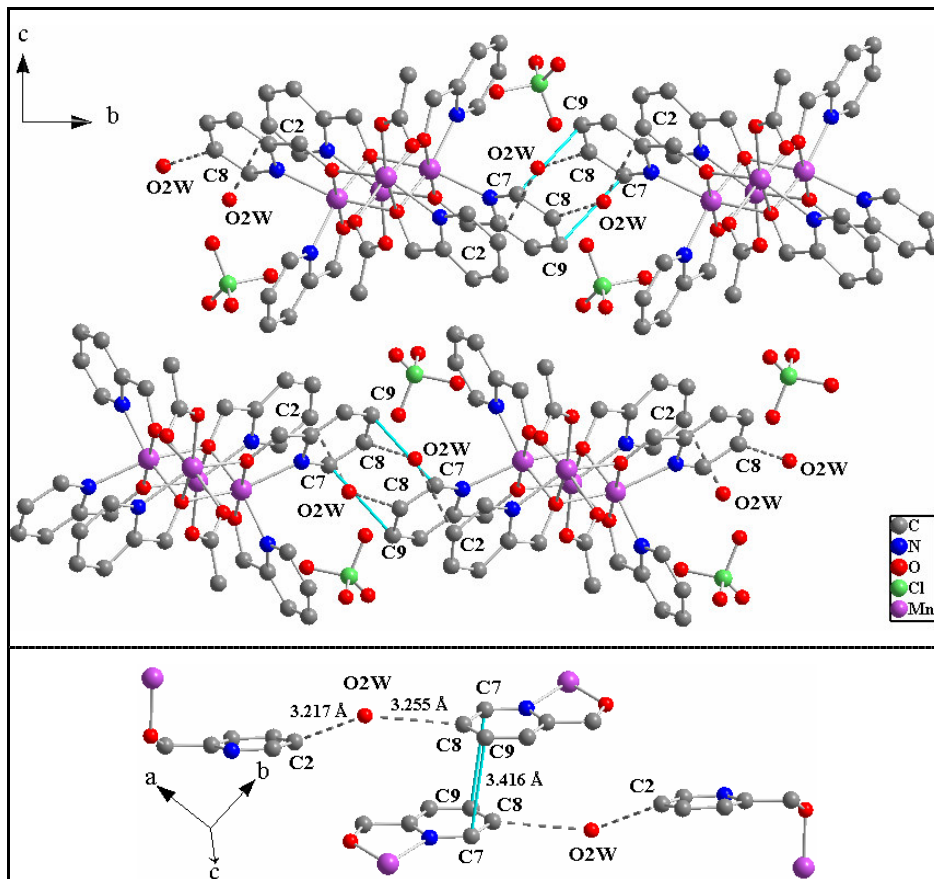


Figure 2.40 : Coupe transversale aux chaînes dans le composé **13** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté). Les interactions π - π entre noyaux aromatiques sont représentées en cyan et en pointillés les liaisons hydrogène. Les chaînes situées dans un même plan (a , b) sont reliées par ces liaisons faibles.

En conclusion cette structure est constituée de deux types de chaînes orientées le long de l'axe a et formées chacune de complexes de manganèse de même orientation et liés entre eux par des ponts organiques acétates. Ces chaînes sont isolées les unes des autres notamment par l'intervention des ions perchlorates et de l'eau qui se placent entre les objets unidimensionnels.

2.4.2.2.2. Composé 14

Les centres Mn(II) de tétramères voisins sont liés *via* deux ponts chloroacétates (figure 2.41.b) en mode *syn-syn* tels que $[Mn(1)-O(100)]$ et $[Mn(1)-O(20A)]$ valent respectivement 2,06(2) et 2,15(5) Å. La chaîne ainsi formée s'étend le long de l'axe a (figure 2.41.a). Comme le composé **13**, la même description peut être employée, les angles $[O(20A)-Mn(1)-O(100)]$, $[Mn(1)-O(100)-C(100)]$, $[O(100)-C(100)-O(200)]$ et $[C(100)-O(200)-Mn(1A)]$ sont respectivement 109,0(1)°, 139,5(3)°, 126,5(4)° et 128,1(3)° (figure 2.41.c). Tous les ions Mn(2) portent des axes d'élongation Jahn-Teller alignés dans une même chaîne et entre chaînes voisines (figure 2.41.d). Toutefois considérant la faible symétrie de cette structure, la détermination de l'orientation de ces axes Jahn-Teller par rapport aux axes cristallographiques simples n'est pas évidente. Les atomes de chlore des ponts chloroacétates permettent aux chaînes de rester éloignées les unes des autres. Ainsi les ions perchlorates et les deux molécules d'eau en insertion se situent dans ces espaces entre chaînes et contribuent à isoler les chaînes

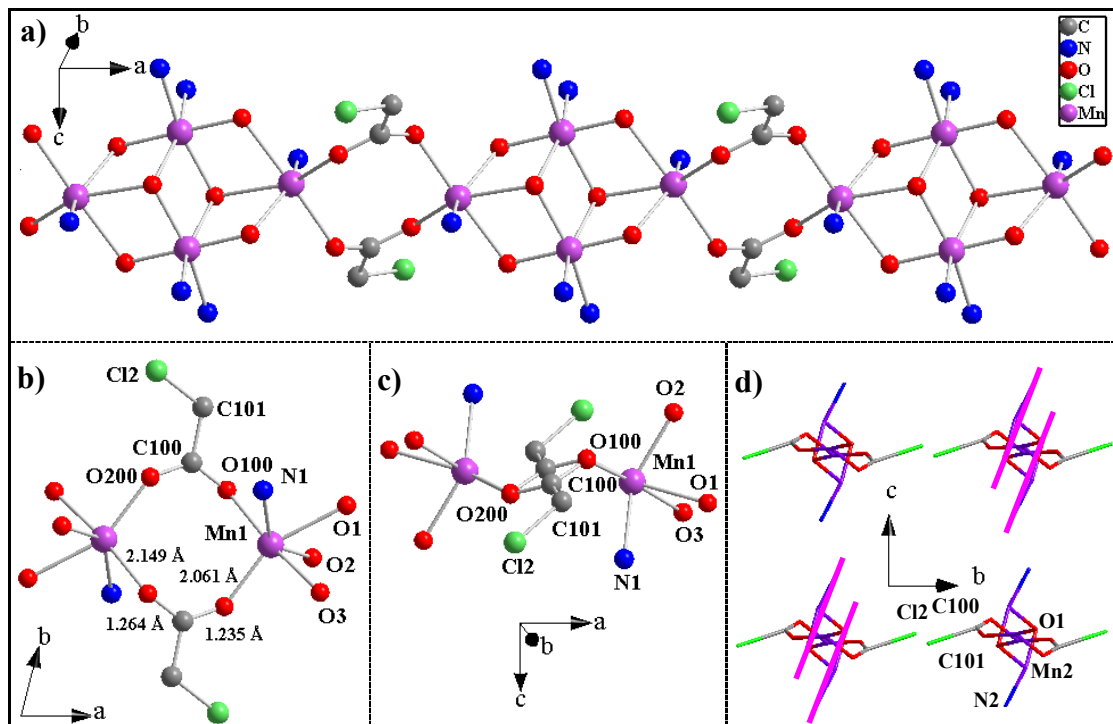


Figure 2.41 : Chaîne $\{[Mn_4(hmp)_6(CICH_2COO)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O\}_\infty$ (**14**). Les atomes de carbone, d'hydrogène et les contre-anions sont omis pour plus de clarté. a) Chaîne orientée suivant l'axe a . b) Liens dans le composé **14** entre les unités $[Mn_4(hmp)_6(CICH_2COO)_2]^{2+}$. c) Configuration en forme de chaise du pont chloroacétate. d) Coupe transversale aux chaînes, un seul type de chaînes avec une direction Jahn-Teller en rose (les atomes N2 et O1 liés à l'ion Mn(III) sont ceux qui portent les axes d'élongation).

(figure 2.42). Les plans des noyaux aromatiques des ligands hmp les plus proches sont à plus de 3,3 Å avec $[C(7) \cdots C(9)] = 3,375$ Å. Les liens entre les contre-anions et les ligands hmp sont tels que $[O(14) \cdots C(101)] = 3,077$ Å, $[O(16) \cdots C(16)] = 3,173$ Å et $[O(15) \cdots C(15)] = 3,363$ Å.

Finalement, ce composé **14** est un ensemble de chaînes le long de l'axe a constituées de tétramères de manganèse de même orientation liés entre eux par des ponts organiques chloroacétates. Les perchlorates et les molécules d'eau en insertion tiennent les chaînes relativement éloignées les unes des autres.

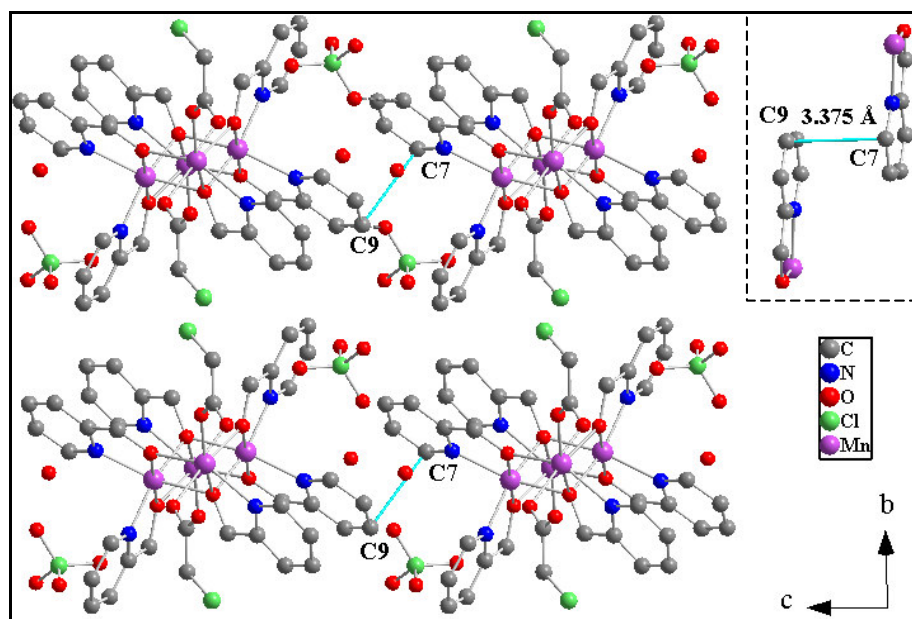


Figure 2.42 : Coupe transversale aux chaînes dans le composé **14** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté). Les interactions π - π entre noyaux aromatiques sont représentées en cyan. Les chaînes situées dans un même plan (a, c) sont reliées par ces liaisons faibles.

2.4.2.2.3. Composé 15

La structure du composé **15** consiste en une chaîne linéaire de tétramères s'étendant le long de l'axe *a* (figure 2.43.a). Les unités sont liées entre elles par les ions Mn(II) avec des ions azotures dans un mode de coordination dit *end-to-end* (figure 2.43.a). Les distances [Mn(1)–N(100)] et [Mn(1)–N(300)] valent respectivement 2,24(3) et 2,11(2) Å, et les angles [Mn(1)–N(100)–N(200)] est de 118,7(5)° et celui [Mn(1)–N(300)–N(200)] de 124,6(5)°. L'angle de torsion τ formé par les plans définis [Mn(1)–N(100)–N(200)–N(30A)] et [Mn(1A)–N(10A)–N(20A)–N(300)] est de 57,6(4)° (figure 2.43.c). L'angle dièdre δ entre le plan défini par les six atomes d'azote et celui auquel appartiennent les atomes N(100), Mn(1) et N(300) est de 37,3(4)° (figure 2.43.b). Les chaînes sont constituées de complexes dont les directions Jahn-Teller sont parallèles (figure 2.43.d) mais entre chaînes voisines les axes d'élongation forment un angle de 15°. Il n'y a pas de molécules de solvant en insertion dans cette structure, seules les deux molécules de perchlorate se trouvent dans les vides entre les édifices unidimensionnels et permettent d'isoler les chaînes les unes des autres (figure 2.44). La distance la plus courtes entre deux noyaux aromatiques de chaînes voisines est [C(3)··C(8)] = 3,551 Å avec des interaction de type σ - π . Entre les contre-anions et les ligands hmp, les longueurs de liaisons sont [O(11)··C(16)] = 3,149 Å et [O(141)··C(149)] = 3,274 Å.

En résumé, ce matériau est constitué de chaînes le long de l'axe *a* de tétramères reliés entre eux par des ponts inorganiques azotures avec une même orientation de complexes par chaîne mais deux types de chaînes. Les contre-anions perchlorates apportent la neutralité au système et permettent d'isoler les chaînes les unes des autres.

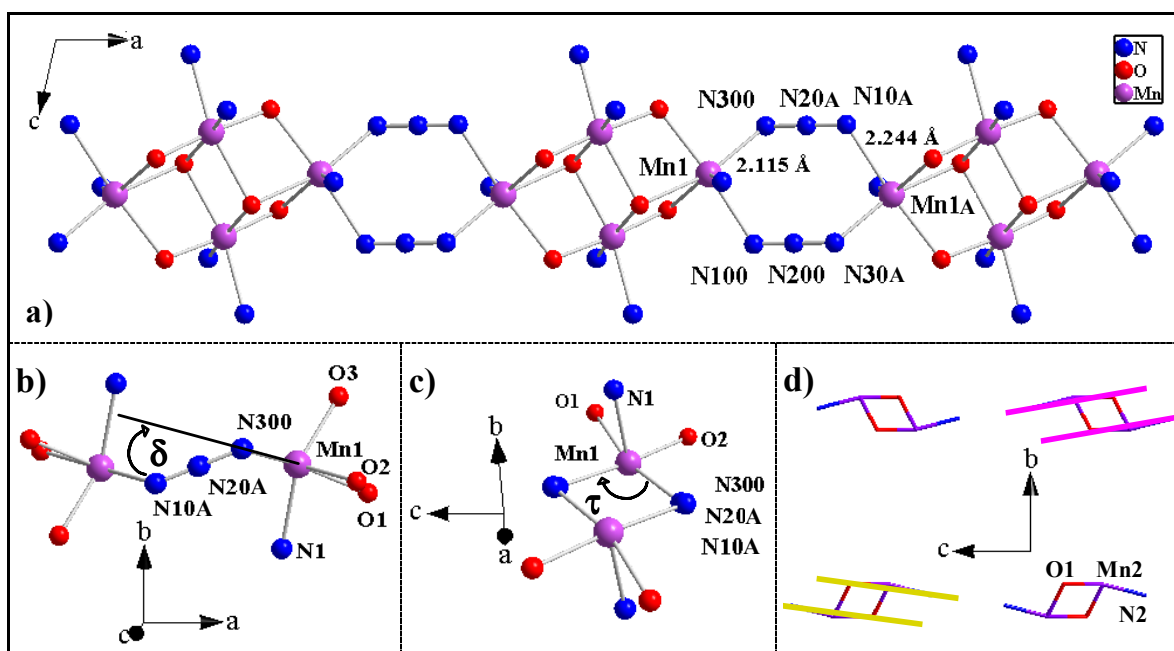


Figure 2.43 : Chaîne $\{[Mn_4(hmp)_6(N_3)_2](ClO_4)_2\}_\infty$ (**15**). Les atomes de carbone, d'hydrogène et les contre-anions sont omis pour plus de clarté. a) Chaîne orientée suivant l'axe *a*. b et c) Pont azoture dans le composé **15** entre les unités $[Mn_4(hmp)_6(N_3)_2]^{2+}$ avec la définition des angles δ et τ caractéristiques de ce type de lien. d) Coupe transversale aux chaînes, deux types de chaînes avec chacune une seule direction Jahn-Teller en rose et jaune (les atomes N2 et O1 liés à l'ion Mn(III) sont ceux qui portent les axes d'élongation).

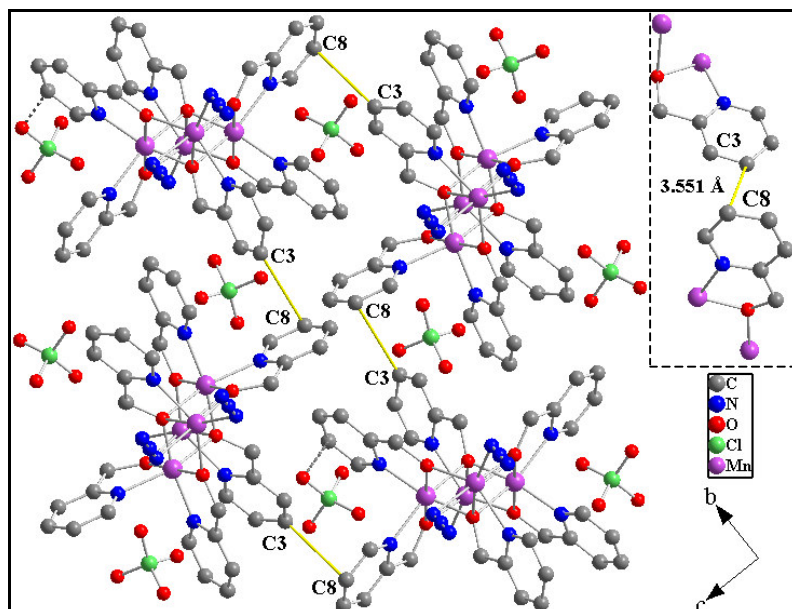


Figure 2.44 : Coupe transversale aux chaînes dans le composé **15** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté). Les interactions σ - π entre noyaux aromatiques sont représentées en jaune.

2.4.2.2.4. Composé 16

A haute température (> 270 K), les tétramères de manganèse forment une chaîne le long de l'axe c dans laquelle les atomes de chlore Cl(2) pontent les tétramères par les ions Mn(II) (figure 2.45.a). Les distances [Mn(1)–Cl(2)] et [Mn(1)–Cl(2A)] valent respectivement 2,59(2) Å et 2,45(4) Å. Les angles [Mn(1)–Cl(2)–Mn(1A)] et [Cl(2)–Mn(1)–Cl(2A)] valent respectivement 93,1(3)° et 86,2(4)°. Comme indiqué sur les figures 2.45.b et 2.45.c, il y a deux orientations de tétramères dans une même chaîne et l'angle entre ces directions d'élongation vaut 47°, toutefois toutes les chaînes sont identiques. Il n'y a pas de molécule de solvant en

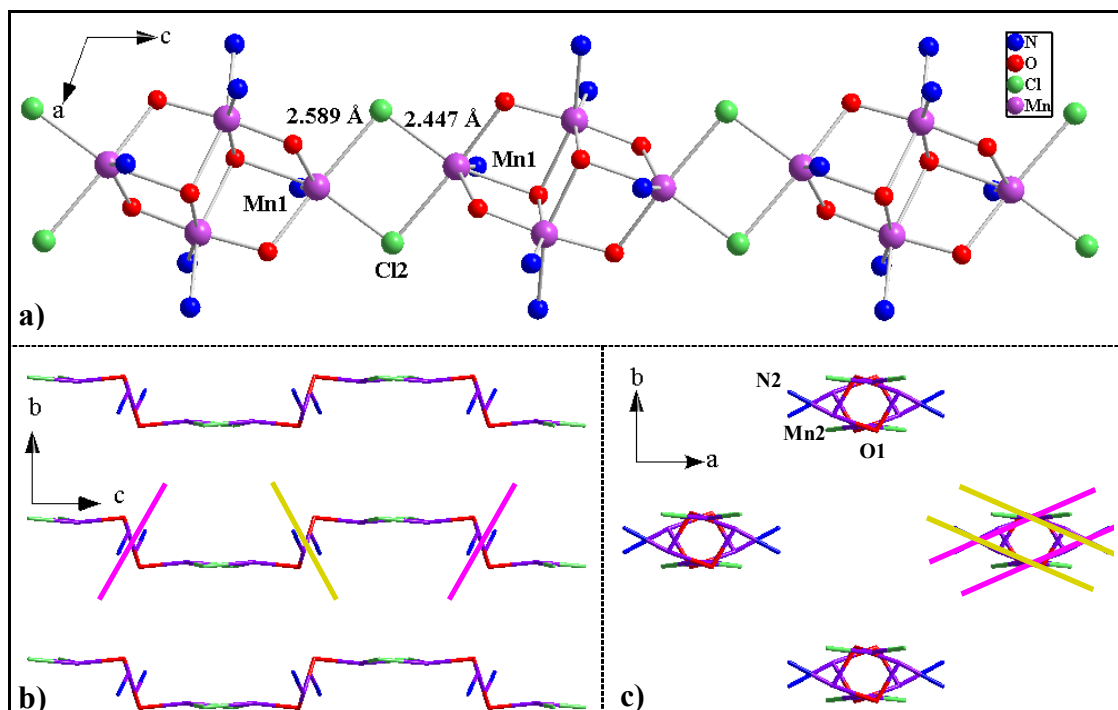


Figure 2.45 : Chaîne $\{[Mn_4(hmp)_6Cl_2](ClO_4)_2\}_\infty$ (**16**) (à 270 K). Les atomes de carbone, d'hydrogène et les contre-anions sont omis pour plus de clarté. a) Chaîne orientée suivant l'axe c . b et c) Représentation schématique des chaînes du composé **16**, n'apparaissent que les atomes de manganèse (Mn1 et Mn2), de chlore (Cl2), d'azote (N2) et d'oxygène (O1) (les atomes N2 et O1 liés à l'ion Mn(III) sont ceux qui portent les axes d'élongation). Il y a un seul type de chaînes (b) avec deux directions Jahn-Teller en rose et jaune (c : coupe transversale aux chaînes).

insertion dans cette structure, mais les contre-anions permettent comme dans les autres composés d'isoler les chaînes les unes des autres (figure 2.46). Ainsi la distance la plus courte entre les noyaux aromatiques de ligand hmp de deux chaînes voisines est supérieure à 3,45 Å avec $[C(7)\cdots C(15)] = 3,497$ Å, il s'agit d'un recouvrement faible de type $\sigma-\pi$. Entre les contre-anions et les ligands, on trouve $[O(11)\cdots C(10)] = 3,314$ Å.

A plus basse température (< 200 K), le composé est maclé et la résolution structurale de chacun des domaines laisse apparaître deux structures très voisines. Dans chacun des arrangements, deux types de complexes sont nécessaires pour former les chaînes orientées le long de l'axe c . L'angle entre les axes d'élongation de ces différents tétramères est $45,9^\circ$ pour la macle 1 et $46,2^\circ$ pour la macle 2 (pratiquement comme la structure à haute température). La différence entre ces deux angles reste dans la barre d'erreur de résolution de la structure des deux macles. Les liens entre complexes sont toujours assurés par les ponts chlorures, et les longueurs et les angles de liaison sont pratiquement identiques au système à haute température, comme indiqué dans le tableau 2.21. Là encore, les chaînes sont relativement bien isolées les unes des autres, par des ions perchlorates qui se placent dans les espaces inter-chaîne.

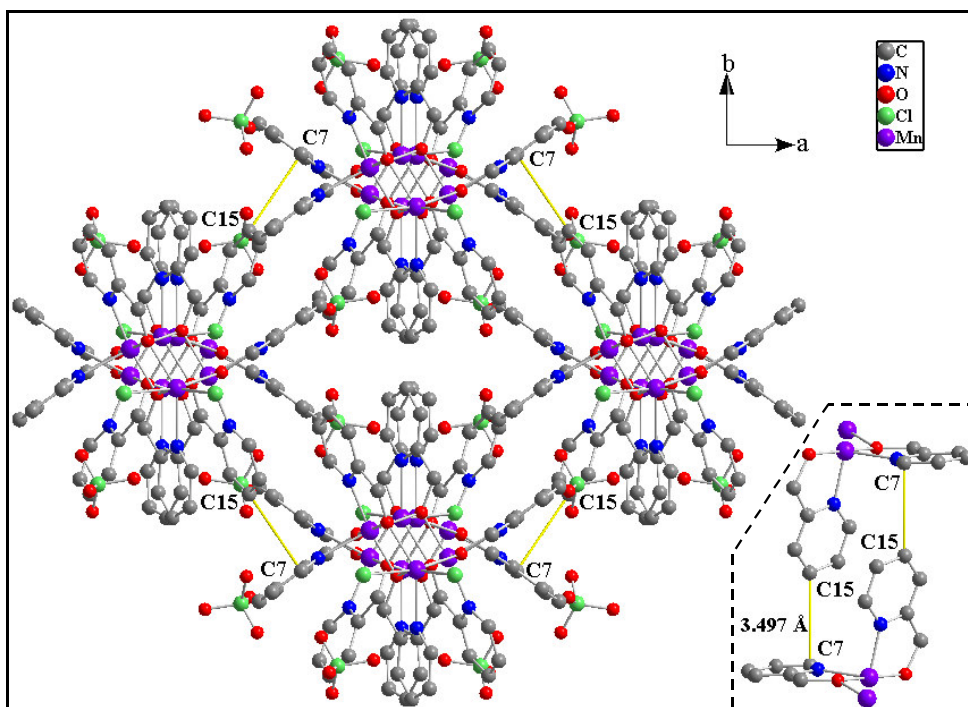


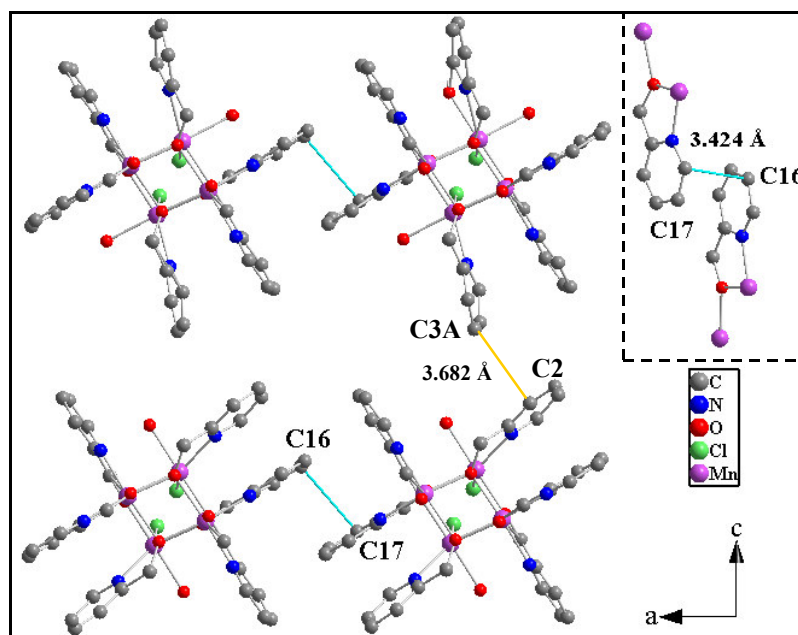
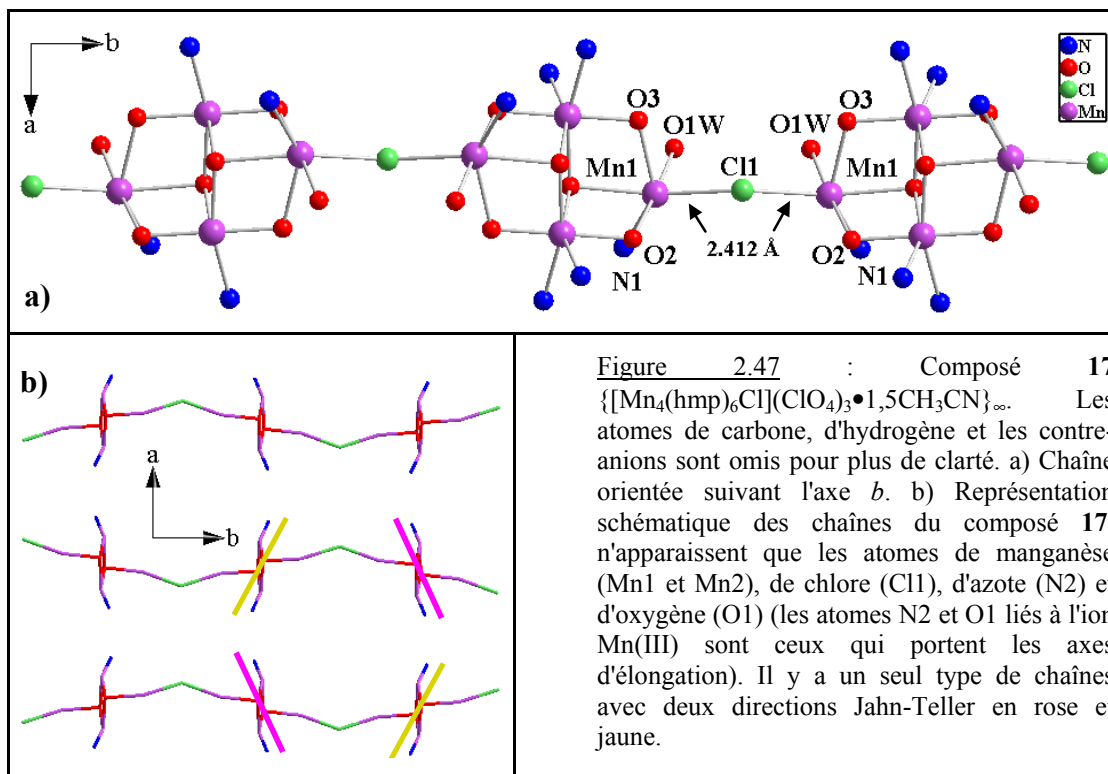
Figure 2.46 : Coupe transversale aux chaînes dans le composé **16** (à 270 K) (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté). Les interactions $\sigma-\pi$ entre noyaux aromatiques sont représentées en jaune. Sauf ces interactions faibles, les chaînes sont complètement isolées les unes des autres.

2.4.2.2.5. Composé 17

Dans ce composé, les différentes unités $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_2Cl]^{3+}$ sont reliées entre elles par un seul pont chlore (Cl(1)), ainsi la charge est compensée par trois anions perchlorates et il y a une molécule et demi d'acétonitrile en insertion dans cette structure. Les chaînes sont parallèles à l'axe b (figure 2.47.a) et sont constituées de deux orientations de complexes dont les axes Jahn-Teller forment un angle de $7,8^\circ$. Toutes les chaînes sont identiques (figure 2.47.b) entre elles et bien que les anions perchlorates et les molécules de solvant se placent entre elles, ces chaînes ne sont pas bien isolées. En effet, comme on peut l'observer figure 2.48, de fortes interactions $\pi-\pi$ lient les chaînes entre elles dans le plan (a,b) avec un recouvrement des noyaux aromatiques entre $[C(16)\cdots C(17)] = 3,424$ Å. Par ailleurs, ces plans de chaînes sont également très proches avec

$[C(2)\cdots C(3A)] = 3,682 \text{ \AA}$, ces deux carbones appartenant à des cycles aromatiques en perpendiculaire l'un par rapport à l'autre (recouvrement $\sigma-\pi$).

Ce composé est donc constitué de chaînes de tétramères orientées le long de l'axe b , et formant des plans étendus par l'intermédiaire d'interactions $\pi-\pi$. Ces réseaux bidimensionnels sont ensuite connectés les uns aux autres *via* des recouvrements $\sigma-\pi$ pour aboutir à un édifice tridimensionnel dont les espaces vides sont occupés par les molécules de perchlorate et de solvant en insertion.



2.4.3. Propriétés magnétiques des chaînes de tétramères

Dans le temps limité de ce travail de thèse, les propriétés magnétiques des cinq chaînes de tétramères n'ont pas pu être étudiées et interprétées en détail. Ainsi nous nous proposons de présenter les trois composés **13**, **14** et **15**, dont nous avons acquis, semble-t-il, une bonne compréhension des phénomènes magnétiques mis en jeu. Concernant les composés **16** et **17**, les différentes données magnétiques et leur interprétation préliminaire sont données en annexe 5.2.

2.4.3.1. Étude des mesures de susceptibilité

2.4.3.1.1. Interactions intra- et inter-tétramères

La figure 2.49 est une représentation graphique du produit χT en fonction de T pour les trois composés **1D** et le composé **5** (SMM étudié au paragraphe 2.3.3.1.1). À 300 K le produit χT vaut 14,98 / 15,56 / 13,22 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **13** / **14** / **15** respectivement. Ces valeurs sont voisines de celle des tétramères isolés, et donc cohérente avec la présence de deux ions Mn(II) et deux ions Mn(III). Le produit χT diminue continûment pour **15**, d'abord légèrement jusqu'à 100 K puis chute de façon plus prononcée dans la gamme 60 – 10 K, pour atteindre 2,3 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,85 K (figure 2.49). En revanche, pour les composés **13** et **14**, χT augmente avec la descente en

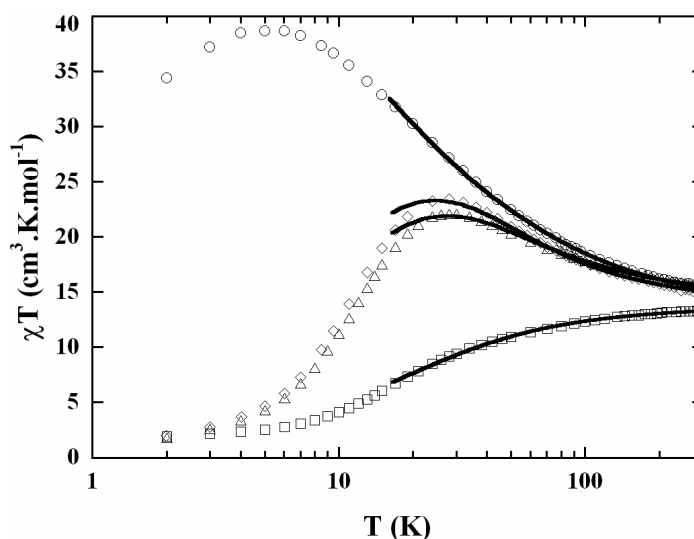


Figure 2.49 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 G pour les trois composés **1D** (**13** \diamond , **14** \triangle et **15** \square) et le composé **7** (\circ). Les traits pleins représentent les meilleurs paramétrages obtenus avec le modèle de tétramères couplés.

température pour atteindre un maximum de 23,44 / 22,50 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 27,2 / 28,0 K pour **13** / **14**. Ensuite χT chute pour atteindre 1,87 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **13** et 2,42 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **14** à 1,85 K. Les comportements de **13** et **14** sont vraiment très proches et ressemblent plus au composé **7** qu'à **15**. La variation thermique du composé **15** est complètement différente de celle des tétramères de manganèse isolés (**1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**) mais rappelle le comportement magnétique observé pour **4** et **12**. Comme indiqué par la diminution du produit χT avec la température, les interactions antiferromagnétiques sont dominantes dans **15**. Néanmoins, une analyse comparative détaillée des paramètres structuraux du noyau $[\text{Mn}_4]$ (de tous les composés **1** à **15**, tableaux 2.8 et 2.9, et tableau 2.20) montre que la géométrie des unités $[\text{Mn}_4]$ dans les chaînes sont bien plus proches de celles des tétramères pour lesquels les interactions sont ferromagnétiques. Il semble donc que les interactions intramoléculaires soient ferromagnétiques dans les unités $[\text{Mn}_4]$ constitutives des composés **13**, **14** et **15**. Par ailleurs, les données magnéto-structurales pour des systèmes Mn(II)–azoture ou Mn(II)–carboxylate confirment qu'une interaction antiferromagnétique est attendue pour des ponts Mn(II)– $(\text{N}_3)_2$ –Mn(II) [Abu-Youssef, 1999 ; Villanueva, 2001] ou Mn(II)– $(\text{OCO})_2$ –Mn(II) [Osawa, 1993 ; Oshio, 1993 ; Cano, 1994 ; Adams, 1995 ; Chen, 1995 ; Matsushima, 1995 ; Albela, 1998]. Ainsi, considérant les résultats obtenus pour les tétramères isolés et les données bibliographiques, l'interaction J_{bb} doit être la plus forte et ferromagnétique, J_{wb} et J sont probablement du même ordre de grandeur respectivement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure 2.50).

Dès lors, deux approches sont envisageables pour déterminer les interactions entre les différents centres métalliques au sein d'une chaîne :

1. Une possibilité consiste à utiliser l'expression de la susceptibilité déduite de l'Hamiltonien décrivant le système $[\text{Mn}_4]$ et à traiter les interactions inter-tétramères (zJ) le long de la chaîne à l'approximation champ moyen. L'interaction zJ correspond alors au couplage entre les ions Mn^{2+} *via* les ponts azotures ou carboxylates (figure 2.50).
2. L'autre solution consiste à considérer le système comme composé de deux dimères : un dimère de Mn(II) avec une interaction J , et un dimère de Mn(III) avec l'interaction J_{bb} . L'interaction J_{wb} entre les ions Mn^{2+} et Mn^{3+} *via* les ponts oxo serait ensuite traitée à l'approximation champ moyen (figure 2.50).

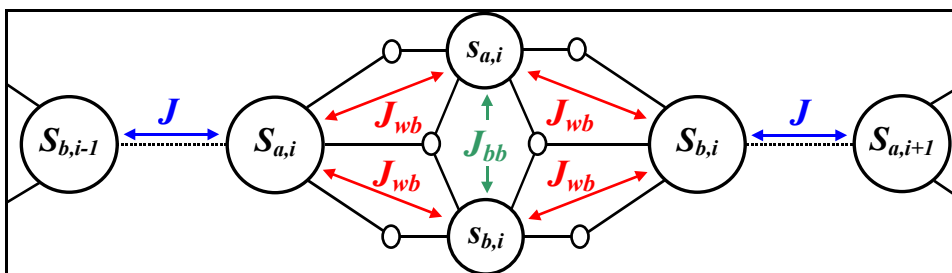


Figure 2.50 : Topologie des interactions entre centres magnétiques et numérotation des atomes de manganèse dans une chaîne de tétramères.

En laissant tous les paramètres libres (g , J_{bb} , J_{wb} et J), aucune des deux solutions envisagées n'a permis d'obtenir un paramétrage convenable des données expérimentales de χT en fonction de T . Avec le premier modèle de tétramères couplés, le paramétrage éprouve des difficultés à converger car il n'arrive pas à séparer les interactions J_{bb} et J_{wb} . En considérant les valeurs de J_{bb} obtenues pour tous les tétramères ($6 < J_{bb} < 13,3$ K), de bons paramétrages (à J_{bb} fixé) ont été obtenus pour **13** / **14** / **15** avec respectivement $J_{bb}/k_B = +6,5(8)$ / $+7,0(6)$ / $6(1)$ K, $J_{wb}/k_B = +1,9(1)$ / $+1,6(1)$ / $+0,5(2)$ K, $g = 1,94(1)$ / $1,98(1)$ / $1,93(1)$ et $zJ/k_B = -0,20(1)$ / $-0,27(1)$ / $-1,0(1)$ K (figure 2.49, entre 300 et 15 K). Avec $z = 2$, l'interaction $J/k_B = -0,10$ / $-0,13$ / $-0,50$ K ainsi calculée correspond au couplage entre deux unités de spin $S_T = 9$ *via* les ponts carboxylates et azotures. Le couplage direct entre deux spins $5/2$ ^(e) vaut alors $J^*/k_B = -1,3$ / $-1,7$ / $-6,5$ K. Les valeurs de J^* pour **13** et **14** sont cohérentes avec les données de la littérature [Osawa, 1993 ; Oshio, 1993 ; Cano, 1994 ; Adams, 1995 ; Chen, 1995 ; Matsushima, 1995 ; Albela, 1998]. En revanche, l'interaction entre ponts azotures dans le composé **15** est trouvée deux à trois fois plus élevée que dans la littérature [Abu-Youssef, 1999 ; Villanueva, 2001]. Un récapitulatif des données obtenues sur ces composés est donné au tableau 2.22. Avec le modèle 2 considérant

Tableau 2.22 : Résultats du paramétrage de χT en fonction de T pour les composés **13**, **14** et **15**.

Composés	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	J/k_B (K)	J^*/k_B (K)
13	1,94(1)	1,9(1)	6,5(8)	-0,10	-1,3
14	1,98(1)	1,6(1)	7,0(6)	-0,13	-1,7
15	1,93(1)	0,5(2)	6(1)	-0,5	-6,5

J interaction entre unités magnétiques $S_T = 9$, déterminée avec le paramétrage de χT en fonction de T à l'approximation champ moyen ; J^* interaction entre ions Mn^{2+} déterminée à partir de J ^(e).

^e L'interaction entre Mn^{2+} peut être déduite de l'interaction J en considérant que $J^* S_{Mn}^2 = J S_T^2$ avec $S_{Mn} = 5/2$ et $S_T = 9$.

deux dimères couplés aucune solution n'a pu être obtenue même en fixant J_{bb} .

Cette première approche est sans doute un peu grossière étant donné que les différents paramétrages sont finalement très approximatifs particulièrement pour le composé **15**. Toutefois, au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous n'avons pas d'autre solution à proposer. Nous pouvons estimer que l'ordre de grandeur des interactions engagées dans ces chaînes de tétramères a été déterminé. Il faut également remarquer que les interactions entre ions Mn^{3+} et Mn^{2+} (J_{wb}) et entre ions Mn^{2+} (J^*) sont pratiquement équivalentes pour **13** et **14**, et voire $J^* > J_{wb}$ pour le composé **15**, et en toute rigueur l'utilisation de l'approximation champ moyen est discutable. Il semble évident que l'interaction antiferromagnétique entre les tétramères est bien plus importante *via* les ponts azotures que les ponts carboxylates, l'allure même du produit χT avec la température confirme ce point.

2.4.3.1.2. Système antiferromagnétique unidimensionnel

Nous disposons de trois composés dont la structure se compose de chaînes de complexes, toutefois d'un point de vue magnétique se comportent-ils en système unidimensionnel ? Dans un premier temps nous étudierons le composé **15** pour ensuite comprendre les effets de la qualité cristalline sur le comportement magnétique. Enfin nous élargirons notre étude aux édifices **13** et **14**.

Étude du composé 15, effet des défauts

Comme prévu par les modèles de chaînes magnétiques, la représentation graphique de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ pour **15** diminue linéairement entre 20 et 10 K confirmant la nature unidimensionnelle des composés et la présence d'interactions antiferromagnétiques (figure 2.51). À plus basse température, $\ln(\chi T)$ ne sature pas vraiment et une composante résiduelle est toujours présente. Ce comportement à basse température est systématiquement observé dans les différents échantillons synthétisés, mais son intensité varie et, est réduite significativement après recristallisation ^(f) du matériau (figure 2.51). En fait, pour une chaîne de spins couplés antiferromagnétiques, on s'attend

en toute rigueur à observer une composante résiduelle puisque la composante perpendiculaire de la susceptibilité devient dominante à basse température. Néanmoins, si cette limite doit être considérée, elle n'explique pas que ce résidu dépende de l'échantillon et semble être une contribution paramagnétique additionnelle due à la qualité cristalline du composé. Ce point est encore confirmé par la représentation graphique de χT en fonction de T

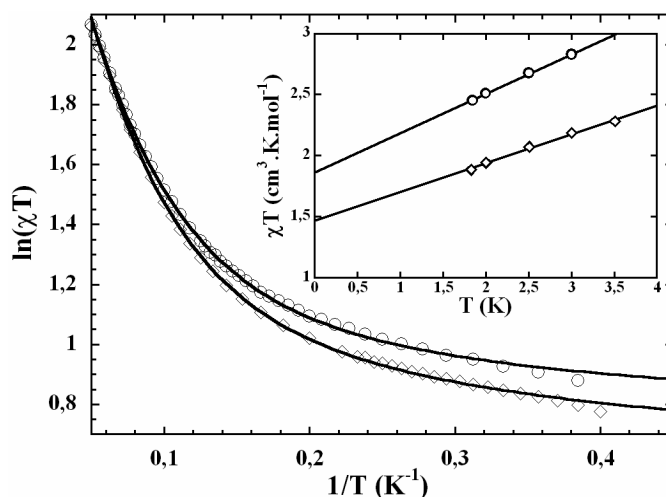


Figure 2.51 : Représentation graphique de $\ln(\chi T)$ (mesures ac à 1 Hz, avec un champ dc nul) en fonction de $1/T$ de 2 à 20 K pour les échantillons cristallisé (O) et recristallisé (\diamond). Les traits pleins sont les meilleurs paramétrages obtenus avec l'équation 2.7. En encart, représentation de χT en fonction de T , mesures dc réalisées à 1000 G pour les deux échantillons.

^f Un échantillon dit "recristallisé" est issu d'un composé sous forme de poudre polycristalline synthétisé exactement comme décrit dans le paragraphe 2.4.1. Cette poudre est dissoute dans l'acétonitrile, la solution est filtrée et le filtrat est laissé à cristalliser par évaporation lente du solvant. Le nouvel échantillon du composé **15** est également au final une poudre polycristalline qui en apparence ne diffère en rien de l'échantillon avant recristallisation.

(encart figure 2.51) qui ne s'extrapole pas à zéro à 0 K et ceci pour les deux échantillons cristallisé et recristallisé. À partir de l'extrapolation à 0 K, une évaluation de la limite inférieure du pourcentage de sites magnétiques résiduels a été faite dans le composé cristallisé à environ 4,8% et après recristallisation à environ 3,7% (en considérant que ces objets paramagnétiques possèdent une constante de Curie d'Ising^(g) pour un spin isolé $S_T = 9$, $C_{lp} = 37,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une évaluation de la limite supérieure du pourcentage de sites magnétiques résiduels est obtenue à 7,0 et à 5,3% respectivement, en considérant la valeur à 1,8 K. Cette composante résiduelle, outre le fait de contenir la susceptibilité perpendiculaire similaire dans tous les échantillons, contient également les défauts dont la quantité diffère d'un lot à l'autre. La contribution des défauts est expliquée par l'aimantation non compensée résultant des segments composés de nombre impair de spins équivalents (ici $S_T = 9$). Expérimentalement, ces défauts peuvent résulter de liens absents ou modifiés entre les unités magnétiques $[\text{Mn}_4]$. Le pourcentage des liens absents est ainsi égal au nombre de segments, soit deux fois le nombre de segments impairs (de 14 à 10% et de 10 à 8% des évaluations réalisées sur les échantillons cristallisé et recristallisé), en considérant bien sûr une probabilité égale d'avoir un segment impair ou pair. Nous avons paramétré les données expérimentales de la susceptibilité en dessous de 20 K avec la relation suivante^(h) :

$$\chi T = \chi_{//} T/3 + 2 \chi_{\perp} T/3 = C \left((1-x) \exp \left(\frac{\Delta_{\xi}}{k_B T} \right) + x/2 \right) / 3 + 2 \chi_{\perp} T/3 \quad \text{Équation 2.7}$$

où $\chi_{//}$ et χ_{\perp} sont les susceptibilités parallèles et perpendiculaires, x est la concentration de défauts, Δ_{ξ} est l'énergie de création des parois et C est la constante de Curie effective par site magnétique. Avec tous ces paramètres laissés libres (tableau 2.23), ce modèle reproduit bien les données expérimentales (figure 2.51) pour une valeur de C de l'ordre de 34 et 35 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement pour les échantillons cristallisé et recristallisé. La valeur de χ_{\perp} varie peu, de 0,29(1) $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'échantillon cristallisé à 0,30(1) $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le composé recristallisé. En revanche, la quantité de défauts x de 34(1) et 29(1)% respectivement pour les échantillons cristallisé et recristallisé, est fortement surestimée par rapport aux résultats déduits de la représentation graphique de χT en fonction de T (encart figure 2.51). L'évaluation de la barrière d'énergie Δ_{ξ} semble moins ambiguë avec une valeur de -25 K pour les deux échantillons cristallisé et recristallisé. Avant de discuter ces différents paramètres (χ_{\perp} , x , Δ_{ξ}), voyons ce qu'il en est des composés **13** et **14**.

Application aux composés 13 et 14

L'allure des courbes de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ pour **13** et **14** (figures 2.52) sont similaires à celles des deux échantillons du composé **15**, et on observe également une composante résiduelle de la susceptibilité sur les représentations de χT en fonction de T (encart figure 2.52). En procédant exactement de la même façon que pour **15**, pour **13** avec $g = 1,94$ on a $C_{lp} = 38,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit un taux d'impuretés paramagnétiques entre 1,0 et 4,7% (soit un total de défauts $2,0\% < x < 9,0\%$). Idem pour **14** avec $g = 1,98$ on a $C_{lp} = 39,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit un taux d'impuretés paramagnétiques entre 3,1 et 6,3% (soit un total de défauts $6,0\% < x < 12,5\%$). En utilisant

^g La constante de Curie d'Ising pour un échantillon sur poudre a été calculée avec la relation $C_{lp} = (N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S_T^2 / k_B) / 3$, avec un spin 9 et la valeur g du composé 1D (déterminée par le paramétrage des données de χT en fonction de T , tableau 2.22).

^h Cette relation provient de la généralisation de la démonstration de Matsubara [Matsubara, 1973] sur l'expression de la susceptibilité des chaînes d'Ising de taille finie, en considérant que dans un modèle 1D Heisenberg anisotrope la longueur ξ de corrélation est activée par la température (comme dans le modèle d'Ising), avec une énergie Δ_{ξ} égale à l'énergie de création d'une paroi [Nakamura, 1977]. Dans le cas d'un système d'Ising $\Delta_{\xi} = 4JS_T^2$, en revanche dans un système 1D Heisenberg anisotrope l'expression de Δ_{ξ} est une fonction compliquée de D , J et S_T .

l'équation 2.7, un bon paramétrage des données de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ a été réalisé pour les deux composés en laissant tous les paramètres libres pour **13** et **14** (figure 2.52), ce qui prouve le caractère unidimensionnel de ces deux composés. Les données sont présentées tableau 2.23 et sont très en bon accord avec les résultats déduits du produit χT en fonction de T .

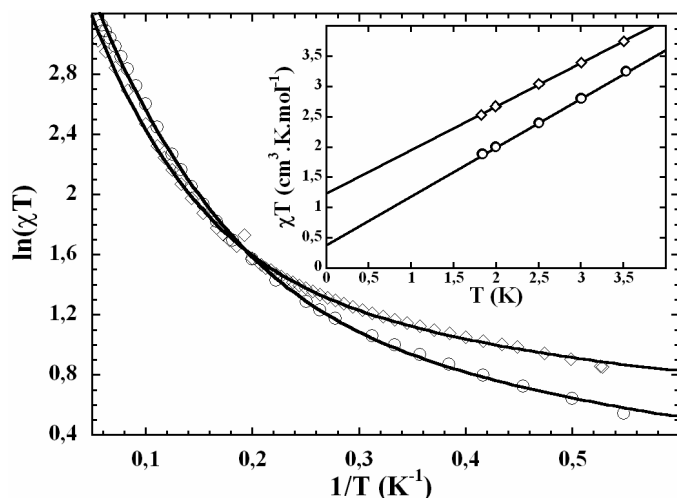


Figure 2.52 : Représentation graphique de $\ln(\chi T)$ (mesures ac à 1 Hz, avec un champ dc nul) en fonction de $1/T$ de 2 à 18 K pour les échantillons **13** (○) et **14** (◇). Les traits pleins sont les meilleurs paramétrages obtenus avec l'équation 2.7. En encart, représentation de χT en fonction de T , mesures dc réalisées à 1000 G.

Dans cette adaptation du modèle d'Ising 1D pour des chaînes de taille finie [Matsubara, 1973] à un modèle d'Heisenberg anisotrope [Nakamura, 1977], la constante C correspond donc à la constante de Curie de l'unité constitutive de la chaîne. En toute rigueur, C doit être de l'ordre de la constante de Curie d'Ising avec $C_I = N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S_T^2 / k_B$ ($C_I = 113,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **15**), ou légèrement inférieure pour un système Heisenberg anisotrope. Toutefois, cette valeur de C ne peut pas être plus petite que la constante de Curie d'Heisenberg avec $C_H = N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S_T(S_T + 1) / 3k_B$ ($C_H = 41,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **15**). Pour **13** et **14**, les valeurs de C sont proches de la constante de Curie d'Ising théorique de ces deux composés (avec pour **13** $C_I = 114,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et pour **13** $C_I = 119,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). En revanche, pour le composé **15**, cette valeur de C est trouvée inférieure à C_H . Il faut alors remarquer que plus J_{wb} est faible devant J^* , plus cette valeur de C s'éloigne de C_I (tableau 2.23). En d'autres termes, cela signifie que dans le composé **15** le spin effectif ne vaut certainement pas 9 et donc le modèle de spin effectif 9 n'est plus complètement valide. Finalement, dans le cas du composé **15**, les paramètres déterminés (C , χ_{\perp}) sont probablement justes mais il faudrait alors considérer des spins effectifs plus petits et non plus des unités avec un état $S_T = 9$. La détermination de la quantité de défauts, x , reste très imprécise dans cette situation, toutefois la valeur de Δ_{ξ} est qualitativement bonne puisque ce paramètre est directement déduit de la partie linéaire de la représentation de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$.

Tableau 2.23 : Données magnétiques pour les composés **13**, **14** et **15**.

Composés	Paramètres déduits de χT en fonction de T				Paramètres déduits de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$			
	J_{wb}/k_B (K)	J^*/k_B (K)	C_{Ip} ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)	x (%)	C ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)	x (%)	$-\Delta_{\xi}$ (K)	χ_{\perp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
13	1,9(1)	-1,3	38,1	2,0 à 9,0	104(5)	3,4(1)	18(1)	1,00(7)
14	1,6(1)	-1,7	39,7	6,0 à 12,5	90(5)	8,9(1)	20(1)	0,96(4)
15 cristallisé	0,5(2)	-6,5	37,7	10 à 14	34(1)	34(1)	25(1)	0,29(1)
15 recristallisé	~	~	~	8 à 10	35(1)	29(1)	25(1)	0,30(1)

J interaction entre unités magnétiques $S_T = 9$, déterminée avec le paramétrage de χT en fonction de T .

2.4.3.2. Relaxation lente de l'aimantation

2.4.3.2.1. Cycles d'hystérésis

Des mesures dc à basse température ont été effectuées au μ -SQUID sur un monocristal du composé **15**. Comme montré figure 2.53, les boucles d'hystérésis de l'aimantation apparaissent en dessous de 2 K avec un champ coercitif dépendant de la température. Ce type de comportement est associé à la relaxation lente de l'aimantation. Il est important de noter que la forme de ces boucles d'hystérésis n'est pas très ressemblante avec celle des complexes $[\text{Mn}_4]$ isolés (figures 2.26). Ceci suggère fortement que le comportement du composé **15** ne provienne pas de SMMs isolées mais que les corrélations magnétiques le long de la chaîne participent activement à cette relaxation lente comme observé dans les chaînes-aimants [Chang, 2002 ; Clérac, 2002 ; Lescouëzec, 2003 ; Liu, 2003 ; Miyasaka, 2003 ; Toma, 2003 ; Chakov, 2004 ; Coulon, 2004 ; Shaikh, 2004 ; Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005]. Ces mêmes mesures n'ont pas été réalisées pour les échantillons **13** et **14**, toutefois étant donné le comportement assez voisin de ces trois composés il est raisonnable de penser que l'aimantation à basse température de **13** et **14** n'est certainement pas trop différente de celle de **15**.

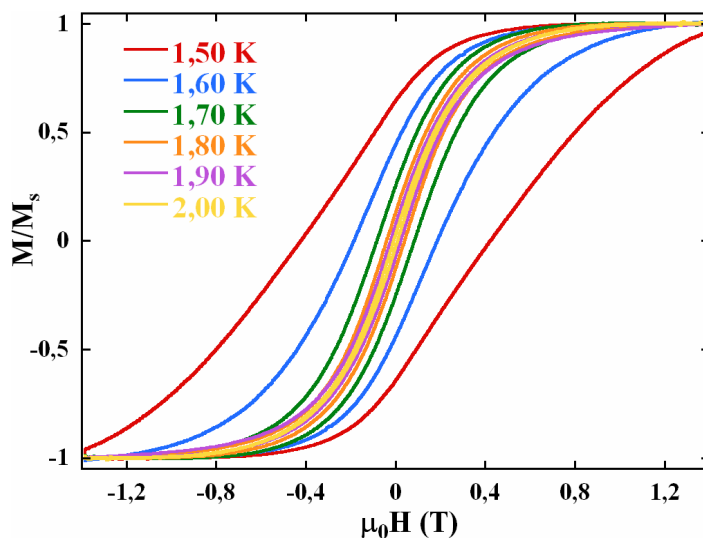


Figure 2.53 : Représentation de l'aimantation M/M_S en fonction du champ appliqué à une vitesse de $0,004 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ et à différentes températures pour le composé **15**.

2.4.3.2.2. Mesures de relaxation (ac et dc) : détermination de la barrière d'activation (Δ_τ) et du temps de relaxation (τ_0)

Pour étudier ce processus de relaxation des mesures de susceptibilité ac ont été réalisées sur le composé **15**. Comme représenté figure 2.54.a, la susceptibilité ac dépend de la fréquence avec un seul mode de relaxation. En raison de la contribution de la susceptibilité perpendiculaire χ_\perp , un décalage de la susceptibilité réelle χ' est observé même à haute fréquence. À plus basse température, le temps de relaxation devient trop lent pour être étudié avec des mesures ac dans la gamme des fréquences disponibles. Donc des mesures directes de la relaxation de l'aimantation ont été effectuées jusqu'à 1,3 K (figure 2.54.b) montrant la présence d'un seul mode. Le temps de relaxation a été extrait à chaque température en prenant τ quand $M/M_S(t)$ atteint $1/e$. Les données pour **7** et **15** (figure 2.54.c) apparaissent sur le graphe de τ en fonction de $1/T$, il est évident que la gamme de temps de relaxation observée dans **15** est complètement différente de celle des $[\text{Mn}_4]$ isolés aux propriétés de SMMs. Pour une température identique, le temps de relaxation est de 3 à 4 ordres de grandeur plus grand dans le composé unidimensionnel **15** que dans **7**. En outre, les données dc à basse température suivent exactement la même loi d'Arrhenius que les données ac à haute température avec $\Delta_\tau/k_B = 47 \text{ K}$ et $\tau_0 = 7 \times 10^{-11} \text{ s}$. Par ailleurs, aucune indication de relaxation quantique par effet tunnel n'a été observée au-dessus de 1,2 K et en dessous de 10^5 s , ce qui est habituellement le cas pour les espèces $[\text{Mn}_4]$ (SMM). En plus, la barrière d'énergie de 47 K est environ deux fois plus grande dans **15** que dans les complexes $[\text{Mn}_4]$. Ces derniers résultats avec les différents échantillons du composé **15** sont également confirmés par les données de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ obtenues pour

13

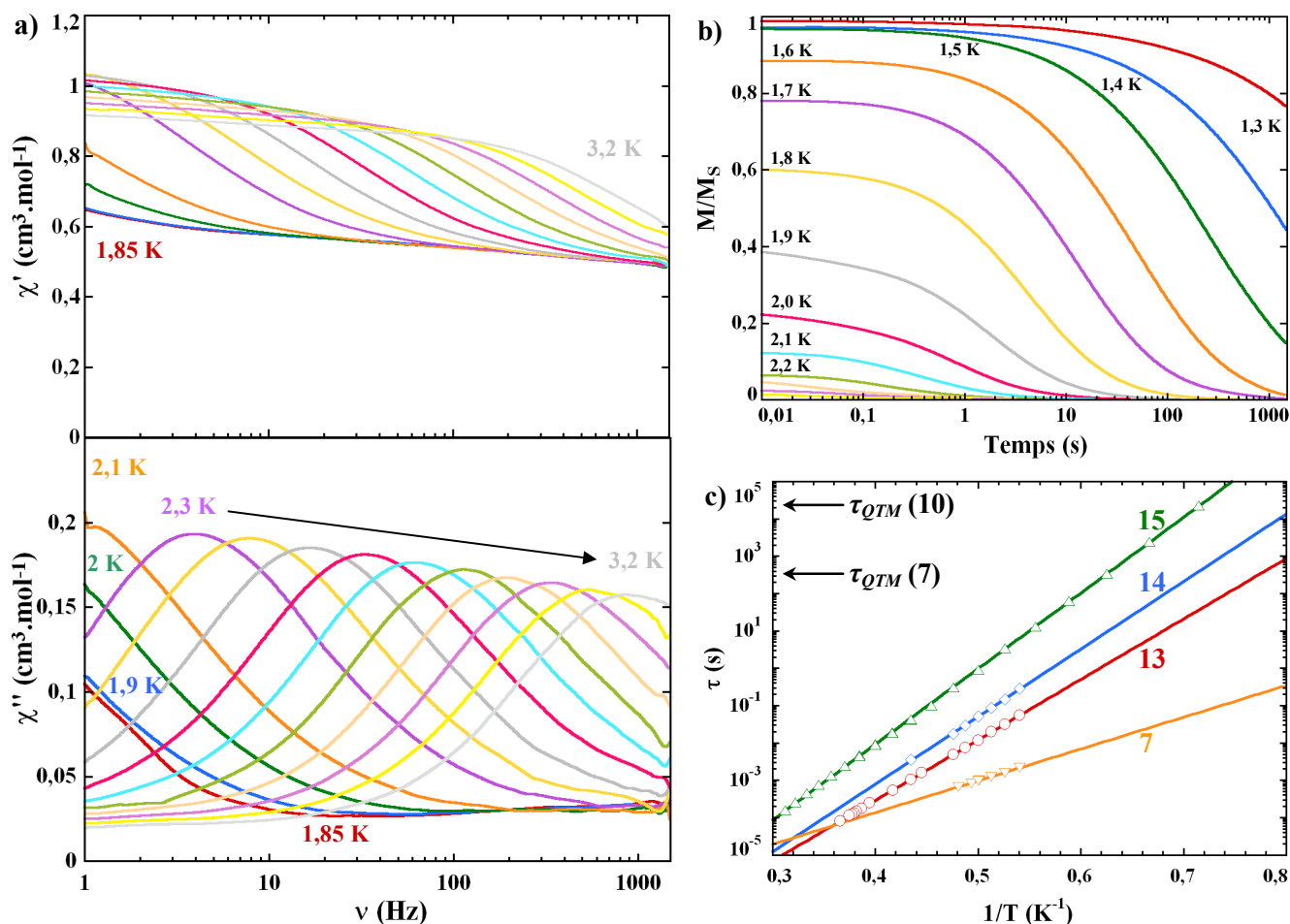


Figure 2.54 : a) Représentation de χ' et χ'' en fonction de la fréquence pour **15** cristallisé (champ dc nul et champ ac = ± 3 G). b) Relaxation de l'aimantation en M/M_S en fonction du temps à différentes températures. c) Représentation du temps τ en fonction de $1/T$. Pour **15** les points ont été déterminés par les méthodes ac et dc, et pour les trois autres composés seules les mesures ac ont servi. Les traits pleins représentent le meilleur paramétrage obtenu.

et **14** (par des mesures ac réalisées sur des poudres polycristallines de **13** et **14**) et montrées figure 2.54.c. Le comportement dynamique de ces deux composés est similaire à **15** et donc très éloigné de celui des SMM simples. Les différentes valeurs de l'énergie d'activation et du temps de relaxation sont reportées dans le tableau 2.24. Clairement l'origine de la relaxation de l'aimantation observée dans les différents composés **13**, **14** et **15** ne peut donc provenir que des chaînes.

Tableau 2.24 : Résultats du paramétrage τ en fonction de $1/T$ pour les composés **13**, **14**, **15** et **7**.

Composés	$\Delta\tau/k_B$ (K)	τ_0 (s)
13	37,3	$9,5 \times 10^{-11}$
14	41,6	$4,6 \times 10^{-11}$
15	47,0	$7,0 \times 10^{-11}$
7	19,6	$8,5 \times 10^{-9}$

2.4.3.2.3. Explication de la relaxation dans une chaîne antiferromagnétique

De par l'arrangement des spins dans les chaînes ferromagnétique et antiferromagnétique, la dynamique de relaxation est forcément différente. En effet, dans une chaîne ferromagnétique, on observe directement la

relaxation de l'aimantation, dans une chaîne antiferromagnétique c'est l'aimantation oscillante ("staggered

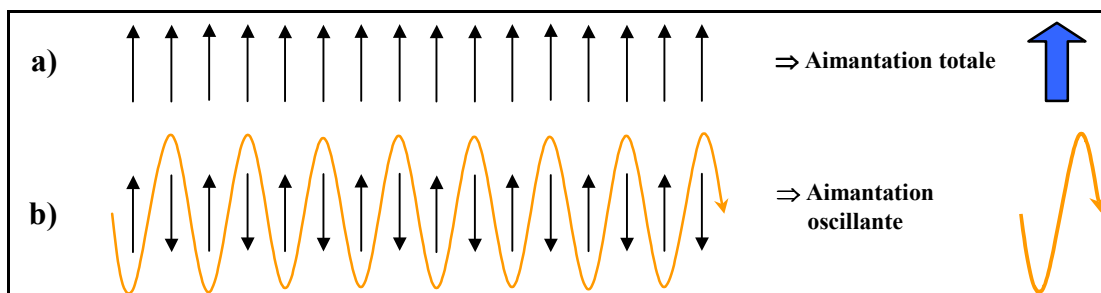


Figure 2.55 : a) Cas d'une chaîne ferromagnétique. b) Cas d'une chaîne antiferromagnétique.

magnetization") qui relaxe (figure 2.55). Cette dynamique des systèmes 1D antiferromagnétiques a été décrite par M. Suzuki et R. Kubo [Suzuki, 1968]. À basse température, la longueur de corrélation du système, ξ , croît et devient plus grande que la distance entre deux défauts. Il faut alors considérer ce type de système comme composé de chaîne de longueur finie. Ces défauts sont d'ordre chimique par exemple un pont manquant entre les unités magnétiques ou un mode de coordination différent du lien pontant. Le temps de relaxation que mettent les spins à se retourner le long d'un segment est proportionnel à L et a été calculé par J. H. Luscombe *et al.* [Luscombe, 1996]. Dans le cas d'un nombre pair d'unités magnétiques, le segment ne possède pas d'aimantation totale (tous les spins se compensent le long du segment) et donc il est impossible de suivre indirectement la relaxation de l'aimantation oscillante par mesure magnétique conventionnelle (ac ou dc). En revanche, avec un nombre impair d'unités magnétiques, l'aimantation par segment est non nulle et correspond à l'aimantation d'une unité magnétique isolée (un des spins n'étant jamais compensé). On peut alors suivre la relaxation de l'aimantation du segment et sonder la dynamique de la chaîne (figure 2.56). Toutefois, quand la distribution des défauts est aléatoire le long de la chaîne, il faut aussi prendre en considération la distribution en taille des segments (une distribution de L). Un modèle tenant compte de la polydispersité a été discuté dans le cas ferromagnétique par D. Dhar et M. Barma [Dhar, 1980]. Ils ont trouvé une dépendance originale du temps de relaxation de l'aimantation. Excepté à des temps très courts ou longs, ils prévoient que l'aimantation devrait évoluer en $\exp(-\sqrt{t/\tau})$, ce qui diffère de la simple dépendance exponentielle obtenue quand une taille régulière de segment est considérée. Ce résultat est également vrai dans le cas antiferromagnétique [Lecren, 2005c]. Les données expérimentales de relaxation présentées en encart de la figure 2.57 confirment les prévisions du modèle polydisperse, des lignes droites sont obtenues quand le logarithme de l'aimantation est tracé en fonction de \sqrt{t} . La susceptibilité ⁽ⁱ⁾ ac mesurée peut également être comparée à la susceptibilité ac théorique calculée numériquement. En comparaison du modèle bien connu de Debye, la différence frappante se situe au niveau de la représentation graphique Cole-Cole qui montre une forme asymétrique. En effet, cette asymétrie se retrouve parfaitement dans les résultats expérimentaux qui sont correctement reproduits par la simulation (figure 2.57). Pour la clarté, seules les données expérimentales obtenues à 2,7 K pour le composé **15** sont représentées sur le graphe, mais le même résultat est obtenu pour d'autres températures. Par conséquent, les données ac et les mesures directes de la relaxation de l'aimantation corroborent tout à fait une description polydisperse du système, comme prévu quand des défauts sont aléatoirement distribués le long de la chaîne.

ⁱ Les deux composantes de la susceptibilité normalisée ont été calculées à partir du modèle polydisperse [Dhar, 1980] : $\chi'_{nor}(\omega) = 1/(2\tau) \times \int_0^\infty \cos(\omega t) \times \exp(-\sqrt{t/\tau}) dt$ et $\chi''_{nor}(\omega) = 1/(2\tau) \times \int_0^\infty \sin(\omega t) \times \exp(-\sqrt{t/\tau}) dt$.

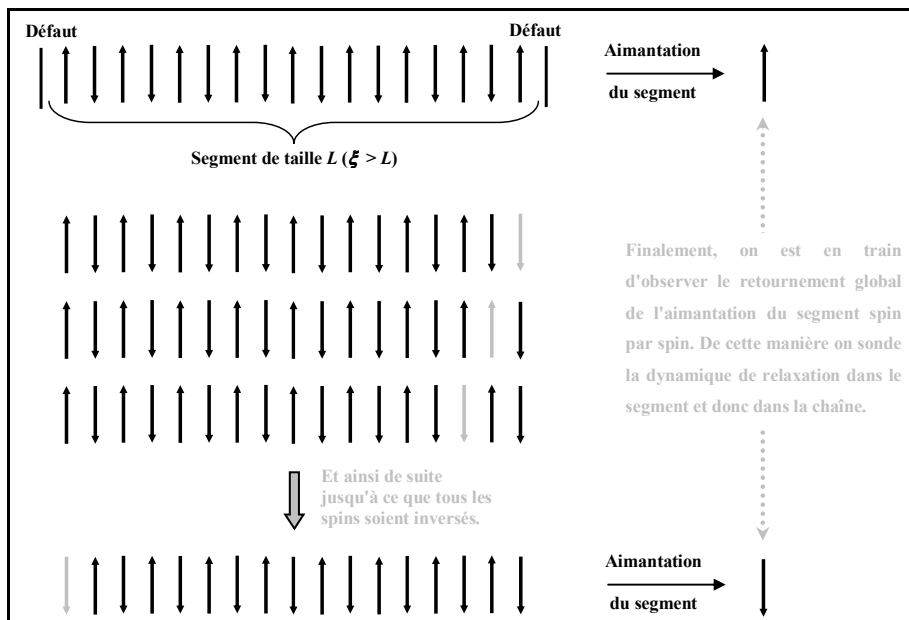


Figure 2.56 : Dynamique de retournement d'une chaîne de longueur L possédant un nombre impair de spins couplés antiferromagnétiquement.

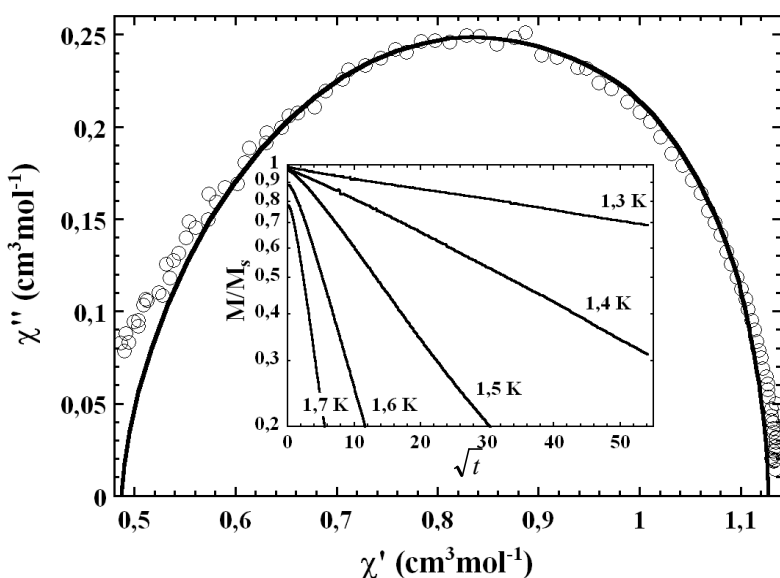


Figure 2.57 : Diagramme de Cole-Cole réalisé à partir des données de susceptibilité ac (χ' et χ'') à 2,7 K (O) pour le composé **15**. Le trait plein représente la simulation à partir du modèle polydisperse. Pour comparer à l'expérience, les composantes normalisées de la susceptibilité théorique ont été recalées telles que : $\chi' = a\chi'_{nor} + b$ et $\chi'' = a\chi''_{nor}$ avec $a = 0,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $b = 0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. En encart, il s'agit des mêmes données qu'en figure 2.54.b en fonction de \sqrt{t} .

2.4.3.2.4. Explication des barrières d'activation Δ_τ et Δ_ξ

Dans ce type de système, l'énergie d'activation (Δ_τ) nécessaire à retourner l'aimantation dans la chaîne est la somme des contributions de l'énergie d'activation (Δ_A) nécessaire à retourner l'aimantation d'une unité anisotrope constitutive de la chaîne⁽ⁱ⁾, et de l'énergie de création de la paroi (Δ_ξ) ; soit $\Delta_\tau = \Delta_A + \Delta_\xi$ [Coulon, 2003 ; Lecren, 2005c]. En considérant la barrière d'énergie expérimentale pour l'unité $[\text{Mn}_4]$ de 21 K et $|\Delta_\xi/k_B| = 18 / 20 / 25$ K pour **13** / **14** / **15** obtenues à partir de l'ajustage de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$, l'énergie prévue $\Delta_\tau = \Delta_A + \Delta_\xi$ atteint 39 / 41 / 46 K. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales observées $\Delta_\tau/k_B = 37,3 / 41,6 / 47,0$ K (tableau 2.24).

La barrière d'activation Δ_ξ correspond à l'énergie de création des parois d'après les travaux de Nakamura *et al.* [Nakamura, 1977], cette valeur est liée au spin des unités magnétiques constitutives de la chaîne, à l'anisotropie de ces spins et à l'interaction magnétique entre ces spins. Des travaux sont actuellement menés au

^j Δ_A correspond à la moyenne de toutes les valeurs de Δ_{eff} pour tous les tétramères isolés (tableau 2.13).

laboratoire afin de déterminer la relation exacte entre A_{ξ} , D , S_T , J_{bb} , J_{wb} et J (figure 2.50).

2.4.3.3. Étude de l'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur ces trois échantillons sous forme de poudre polycristalline pour des champs de -70000 à 70000 G à différentes températures. Les résultats des mesures des composés **15** (échantillons cristallisé et recristallisé) et **13** sont présentés respectivement figures 2.58.a et b. L'évolution de l'aimantation du composé **14** étant similaire à celle de **13**, les mesures ne sont pas montrées ici.

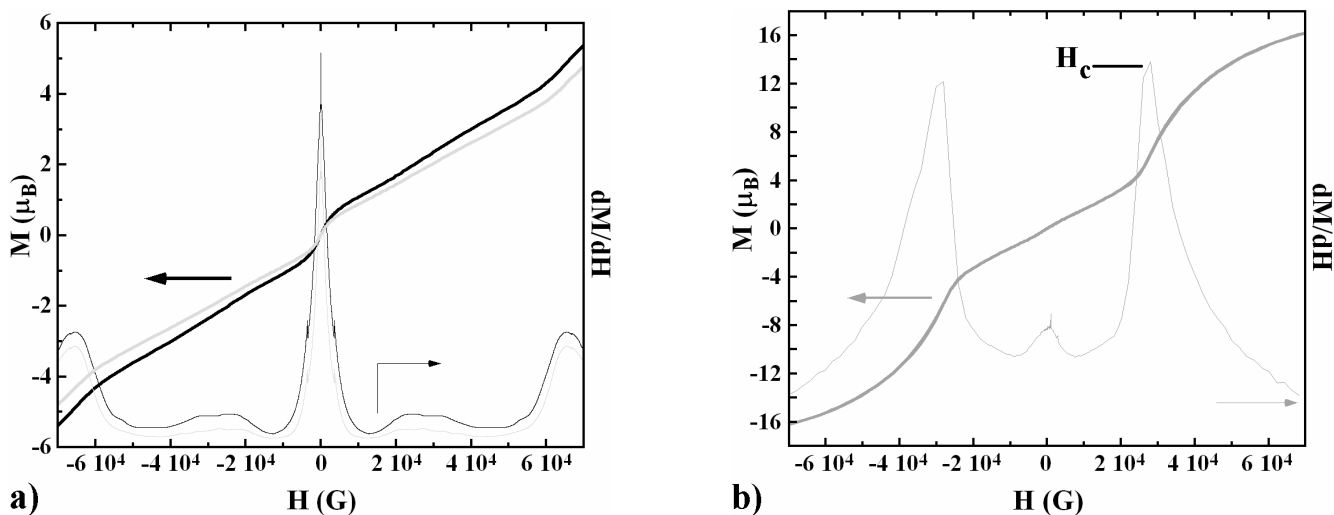


Figure 2.58 : a) Représentation de l'aimantation de -70000 à 70000 G à 1,85 K et de la dérivée dM/dH en fonction du champ pour **15** (en noir pour le composé cristallisé et en gris clair pour le composé recristallisé). b) Représentation de l'aimantation de -70000 à 70000 G à 1,85 K et de la dérivée dM/dH en fonction du champ pour **13**.

Au premier abord, les comportements de ces deux échantillons du composé **15** semblent différents (figure 2.58.a). En effet, à bas champ il y a une augmentation très rapide de l'aimantation jusqu'à 1 μ_B et 0,7 μ_B respectivement pour les composés cristallisé et recristallisé. Il semble y avoir alors un plateau. Ensuite l'évolution est monotone jusqu'à 60000 G où il y a un changement de pente (au même champ pour les deux lots), puis à 70000 G l'aimantation est encore très loin de la saturation et atteint 5,5 μ_B et 4,9 μ_B . Cette évolution est symétrique par rapport au champ nul. Finalement si ce n'est le départ à bas champ qui diffère dans le comportement des deux lots de **15**, ensuite l'évolution de l'aimantation est bien la même mais décalée en ordonnées. Ainsi ce décalage est la confirmation que ce point d'inflexion en champ nul est bien dû aux défauts. Plus il y en a, plus l'augmentation de l'aimantation à bas champ est importante comme on le voit sur la représentation de dM/dH en fonction du champ, le pic est plus intense pour l'échantillon qui contient le plus de défauts (courbe rouge figure 2.58.a).

Pour le composé **13** (**14**), il y a également un point d'inflexion à bas champ dans la courbe d'aimantation à 1,85 K (figure 2.58.b), puis l'aimantation augmente régulièrement avec le champ jusqu'à 28000 G (champ que l'on va noter H_c , avec $H_c = 30000$ G pour **14**) où il y a un changement de pente. Le signal augmente alors plus brutalement pour atteindre 16,5 μ_B à 70000 G (15,3 μ_B pour **14**). On est alors proche de l'aimantation à saturation qui devrait arriver vers 17,5 μ_B (17,8 μ_B pour **14**). Cette évolution est symétrique par rapport au champ nul. Pour les deux composés l'intensité du pic dM/dH à bas champ, bien moins importante que pour **15**, montre que dans **13** et **14** il y a bien moins de défauts, ce qui est cohérent avec les résultats de l'exploitation des données de susceptibilité (paragraphe 2.4.3.1.2).

Il est très probable que les points d'inflexion à haut champ pour les composés **13** et **14** aient la même

origine que celui présent (à haut champ) dans la courbe d'aimantation des composés **15**. Simplement le champ H_C auquel survient le changement de pente est beaucoup plus élevé pour **15** que pour **13** et **14**. On peut avancer que H_C traduit les interactions entre unités au sein de la chaîne, plus importantes dans le composé **15**, puis **14** et enfin **13**, à l'instar du champ à saturation plus grand pour **15**, **14** puis **13**. Par ailleurs, ceci correspond aux résultats du paramétrage de χT en fonction de T (tableau 2.22). Mais pour identifier correctement l'origine du champ H_C , dans un premier temps il faut étudier son évolution avec la température. Des mesures d'aimantation de 0 à 70000 G ont donc été réalisées à différentes températures sur un échantillon en poudre du composé **13** (figure 2.59.a). À basse température, on observe toujours le point d'inflexion à haut champ puis au-delà de 10 K on le perd progressivement. Ce champ H_C est représenté en fonction de la température pour **13** et **14** (figure 2.59.b)^(k). Au premier abord, un tel comportement en température de H_C rappelle fortement le diagramme de phase d'un composé métamagnétique ou antiferromagnétique (voir chapitre I, annexe 5.1). Toutefois, ce champ H_C n'est pas contradictoire avec l'interprétation unidimensionnelle du composé, il pourrait alors s'agir d'un champ caractéristique entre deux régimes d'orientation privilégiée des spins dans la chaîne.

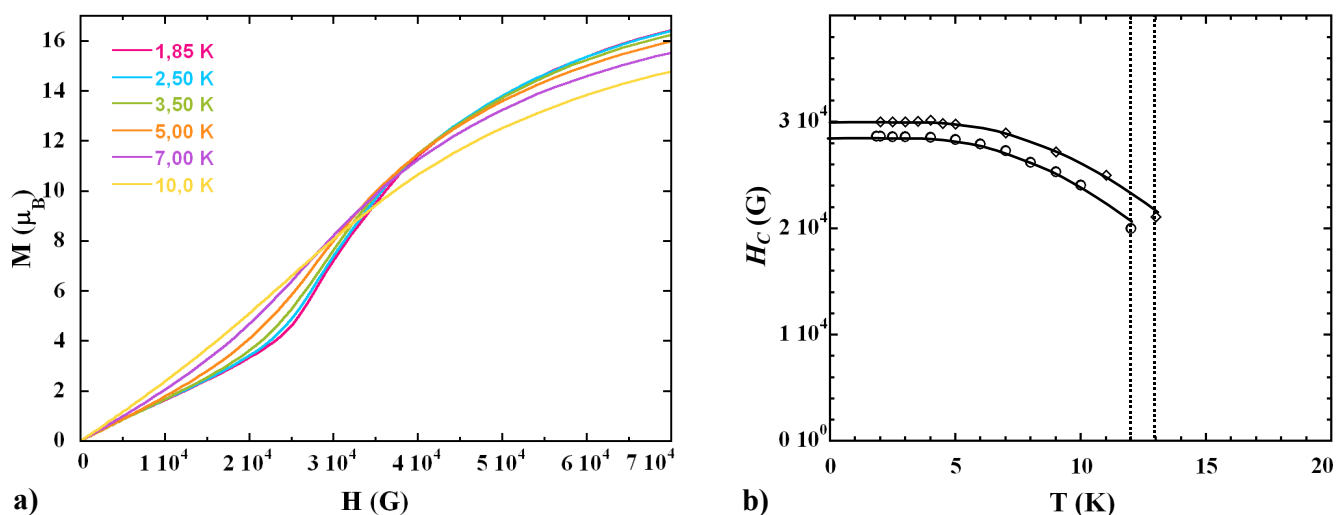


Figure 2.59 : a) Évolution de l'aimantation du composé **13** en fonction du champ à différentes températures. b) Évolution du champ caractéristique avec la température pour les composés **13** (○) et **14** (◇).

En résumé, on retrouve dans l'évolution des aimantations des différents échantillons **13**, **14** et **15** (cristallisé et recristallisé) la présence des défauts révélés par l'étude de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$. Les champs caractéristiques H_C (déterminés au point d'inflexion) et à saturation (supposés par extrapolation) différents pour les trois composés corroborent le premier résultat obtenu par le paramétrage de χT en fonction de T , à savoir que les couplages dans la chaîne **15** sont plus forts que dans **14** puis **13**. Néanmoins, l'étude de ces composés doit être poursuivie si on veut comprendre la présence de ce champ caractéristique dans les courbes d'aimantation.

2.4.3.4. Étude sur monocristal du composé **13**

Pour lever toute ambiguïté quant à la nature 1D des différents composés **13**, **14** et **15**, une étude sur monocristal a donc été réalisée. Avec le composé **14** qui cristallise dans un groupe d'espace triclinique, ce type de mesures est délicat à réaliser voire impossible dans le cas de **15** car les cristaux sont trop petits. En revanche, la forme rectangulaire des cristaux et la maille monoclinique du matériau **13** ont facilité l'orientation du cristal

^k H_C est repoussé au delà de 70000 G pour le composé **15**, il n'est donc pas possible de suivre ce champ en température.

pour trouver les différents axes magnétiques et faire les mesures dans les bonnes conditions. Dans un système monoclinique, l'axe monoclinique b est aussi un axe magnétique [Maaroufi, 1982] et donc les deux autres axes magnétiques se situent dans le plan (a,c) perpendiculaire à b . Les mesures ont été réalisées sur un monocristal de 0,19 mg du composé **13** (figure 2.60).

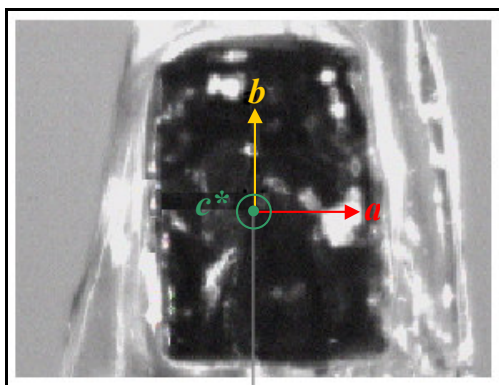


Figure 2.60 : Cristal du composé **13**, rectangle de 0,4 mm \times 0,7 mm et masse de 0,19 mg.

2.4.3.4.1. Détermination des axes magnétiques

Dans un premier temps le cristal est placé de sorte à avoir les axes b parallèle et a perpendiculaire à l'axe de rotation du goniomètre, puis une mesure d'aimantation est réalisée (à température et champ fixes) en fonction de l'angle dans le plan (a,c) . De cette manière il est possible de déterminer les axes magnétiques Δ et Δ' à environ 68° et -22° respectivement de l'axe a (figure 2.61). À l'erreur expérimentale près, il n'est pas surprenant de retrouver les axes déterminés lors de l'étude structurale (paragraphe 2.4.2.2.1), avec Δ et b les axes moyens entre les deux directions Jahn-Teller, et Δ' perpendiculaire à Δ et b (figure 2.62.a). Dans ces trois directions les chaînes voient le même champ et vont donc y répondre symétriquement. Les mesures d'aimantation à 1,85 K dans chacune de ces directions ont été réalisées (figure 2.62.b), pour cela le cristal est positionné de sorte à avoir l'axe magnétique parallèle au champ appliqué. On voit clairement que la direction dure est Δ' , il faut appliquer un très grand champ avant d'arriver à saturation et à 70000 G le signal atteint seulement $10 \mu_B$. Les deux axes Jahn-Teller des deux types de tétramères constitutifs des chaînes sont perpendiculaires à Δ' , donc Δ' est bien l'axe de difficile aimantation pour le cristal et pour les deux types de chaînes. La susceptibilité perpendiculaire peut être déterminée à partir de cette mesure dans la direction dure, ainsi la pente de la courbe d'aimantation correspond à χ_\perp . Le calcul de la pente de l'aimantation sur monocristal dans la direction Δ' donne $\chi_\perp = 0,9$

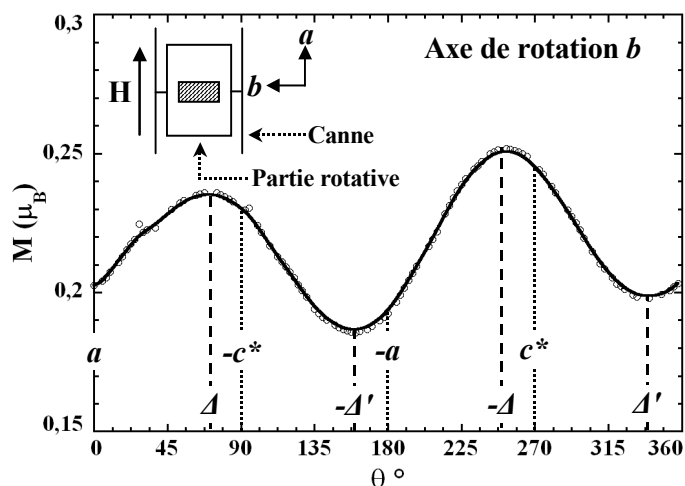


Figure 2.61 : Figure de rotation dans le plan (a,c) à 1000 G et 1,85 K pour le composé **13**. Le schéma représente la position du cristal (rectangle hachuré) sur le goniomètre. Le cristal est posé sur le plan (a,b) et l'axe c^* est perpendiculaire au plan de la feuille et orienté vers le lecteur. Le goniomètre tourne de sorte à avoir l'axe a qui bascule en premier vers l'avant, et le champ appliqué reste toujours parallèle à la canne de mesure. Les axes sont positionnés : a à 0° , Δ à 68° , c à 101° et $-\Delta'$ à 158° .

$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, en bon accord avec la susceptibilité sur poudre (avec $\chi_{\perp} = 1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, tableau 2.23).

Dans les directions b et Δ , on observe un point d'inflexion sur chacune des courbes avec toutefois un saut bien plus marqué suivant b que Δ (figure 2.62.b). Finalement ces deux courbes sont similaires car b et Δ sont les directions moyennes entre les axes Jahn-Teller des deux types de tétramères présents dans le composé **13**. b peut être considéré comme l'axe de pseudo facile aimantation puisque l'aimantation sature plus vite dans cette direction (car b est la bissectrice de l'angle α , le plus petit entre les deux axes Jahn-Teller), et Δ est l'axe pseudo intermédiaire. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, et l'origine des différents points d'inflexion, nous avons suivi l'évolution de l'aimantation dans le plan (b, Δ) .

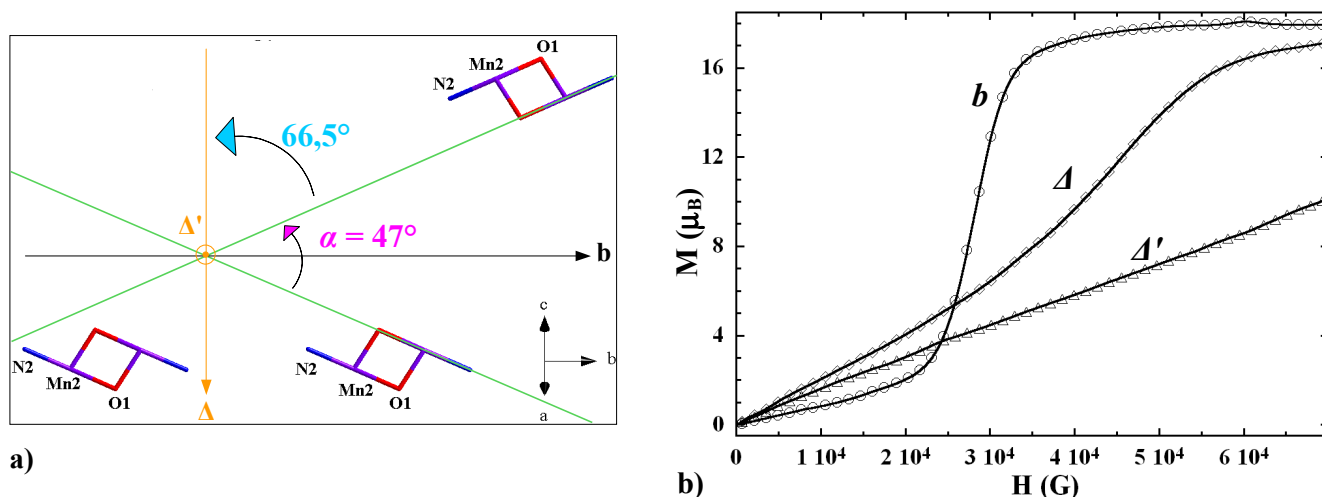


Figure 2.62 : a) Représentation des directions Jahn-Teller (vert) dans le composé **13** (référentiel Δ , b , Δ'). Les atomes N2 et O1 liés à l'ion Mn(III) sont ceux qui portent les axes d'élongation. b) Évolution de l'aimantation du composé **13** dans les trois directions magnétiques.

2.4.3.4.2. Rotation dans le pseudo plan facile intermédiaire

Le cristal a été positionné de sorte à avoir les axes Δ' perpendiculaire et Δ parallèle au champ appliqué. Une fois le cristal bien placé, la mesure de rotation est réalisée pour déterminer la position des extrema, et on trouve Δ à 90° et $-b$ à 180° (figure 2.63). Les mesures d'aimantation de 0 à 70000 G sont alors faites tous les 10° de 0 à 360° dans le plan (b, Δ) , cet angle que l'on note ω est donc l'angle formé entre b et le champ appliqué. Seules les données de 0 à 170° sont présentées car à partir de 180° la courbe se superpose à celle à 0° et ainsi de suite (figures 2.64.a et b). À 0° , il n'y a qu'un seul point d'inflexion, puis avec l'augmentation de l'angle il y a apparition d'un deuxième point d'inflexion. Les champs (H_c) correspondant aux différents points d'inflexion ont

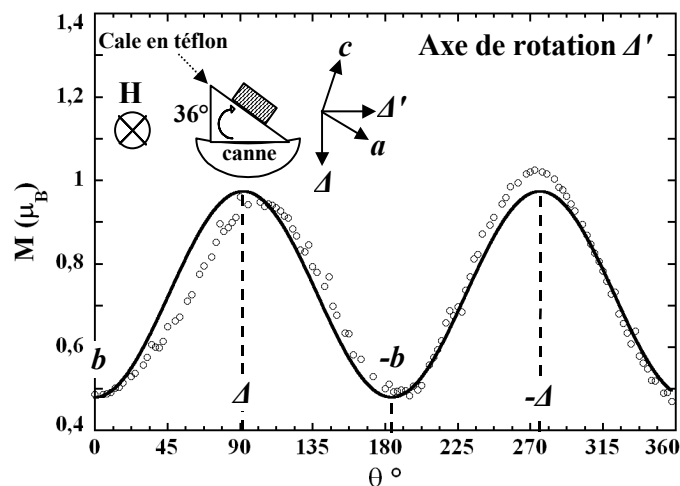


Figure 2.63 : Figure de rotation autour de l'axe Δ' à 1000 G et 1,85 K pour le composé **13**. Le schéma représente l'orientation du cristal (rectangle hachuré) sur la canne de mesure, à l'aide d'une cale de 36° pour avoir Δ' parallèle à l'axe de rotation du goniomètre.

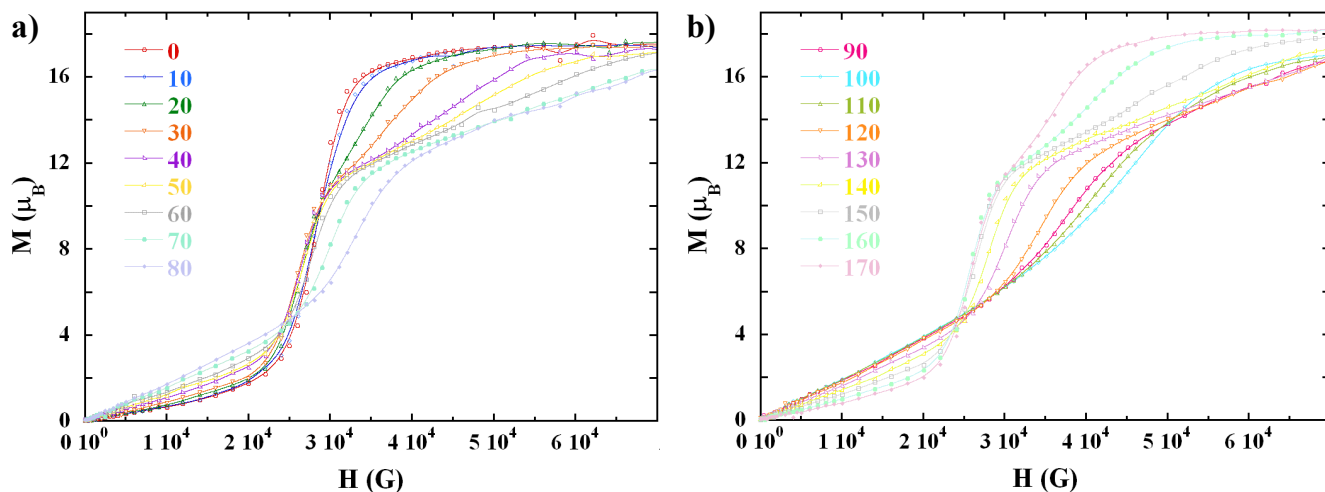


Figure 2.64 : Évolution de l'aimantation en fonction du champ à différentes directions dans le plan (b, Δ), a) de 0° à 80° et b) de 90° à 170° .

été tracés en fonction de l'angle ⁽¹⁾ et on obtient alors la représentation figure 2.65.a. Il y a différents jeux de données qui se détachent, il est alors possible de répartir les points suivant une évolution en forme de parabole du champ H_c avec l'angle ω . Les courbes vertes correspondent à la réponse d'un type de chaîne en fonction de l'angle d'application du champ, et les courbes bleues concordent avec l'évolution de l'autre type de chaîne. L'écart entre les deux minima les plus proches est de 50° , à l'erreur expérimentale près cela correspond à l'angle α entre les deux directions Jahn-Teller. Par ailleurs ces figures de rotation sont toutes superposables en une courbe maîtresse avec un minimum à 26000 G (figure 2.65.b), ainsi les deux types de chaînes réagissent exactement de la même façon, indépendamment l'une de l'autre. Il n'y a donc pas ou très peu d'interactions entre chaînes, c'est une preuve de l'absence d'ordre magnétique dans ce composé.

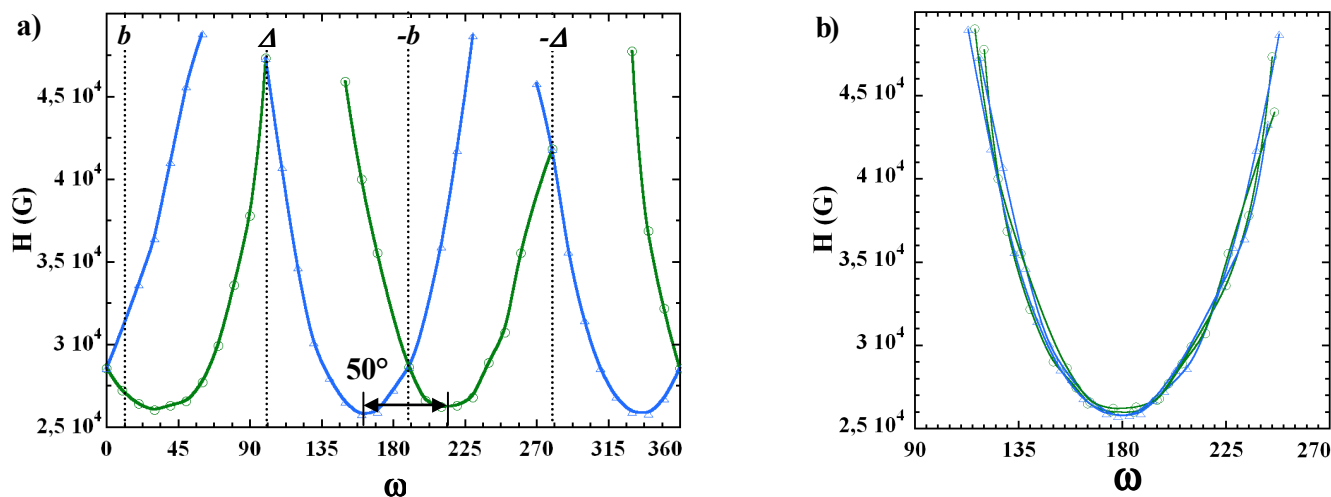


Figure 2.65 : a) Évolution du champ (H_c) au point d'inflexion dans les courbes d'aimantation en fonction de l'angle d'application du champ de 0 à 360° . Les symboles et couleurs servent à rendre compte des différents jeux de points correspondant aux deux types de chaînes. b) Tous les points ont été ramenés à une courbe maîtresse centrée à 180° .

2.4.3.4.3. Effets de la température

Pour poursuivre cette étude, il faut avoir une idée claire des effets de la température sur le comportement du composé. Des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures ont donc été faites

¹ Pour déterminer le champ aux différents points d'inflexion, on a tracé la dérivée de l'aimantation en fonction du champ à chaque angle, H_c correspond aux champs au maximum de chaque pic (on ne prend que les pics à haut champ). Suivant l'angle on peut trouver un à deux champs H_c .

dans les trois directions magnétiques. Il y a effectivement un effet important de la température sur les courbes d'aimantation dans les directions b (figure 2.66.a) et Δ (figure 2.66.b). En revanche, on ne constate aucune variation thermique significative de l'aimantation dans la direction dure (Δ') entre 1,85 et 5 K (figure 2.66.c). Dans la direction dure, l'extrapolation de l'aimantation à sa valeur à saturation ($18 \mu_B$) est peu précise et conduit à une valeur de champ comprise entre $H_{sat1} = 120000$ G et $H_{sat2} = 105000$ G. Dans la direction b , nous nous sommes donnés une méthode pour exploiter les données expérimentales comme cela est présenté figure 2.67.a à 1,85 K. À bas champ, le signal augmente linéairement (trait bleu), puis il y a clairement une zone très pentue (trait violet), ensuite la courbe est très arrondie (trait vert) avant d'arriver à saturation (trait noir). En dépouillant les données comme présenté figure 2.67.a, on peut placer H_{C1} (champ au point d'inflexion) et H_{C2} (champ à saturation dans la direction b). On notera qu'il existe une erreur importante avec une erreur importante sur la valeur de H_{C2} car la droite verte est très difficile à positionner. Pour s'assurer du comportement en température de ce champ H_{C1} , on a également étudié l'évolution des champs H_{max} et H_{min} (figure 2.67.a). Toutes les courbes d'aimantation à différentes températures dans la direction b ont été traitées, ce qui a permis de tracer la figure 2.67.b. Très clairement ces trois champs H_{max} , H_{min} et H_{C1} varient linéairement avec la température et convergent tous vers le même champ à 0 K : $H_{C1} = 29000$ G. Il y a donc une discontinuité en H_{C1} à 0 K et la zone surlignée en violet figure 2.67.a correspond au "souvenir" de cette discontinuité en température. Cette observation est en parfait accord avec la présence d'un ordre magnétique dans les systèmes unidimensionnels uniquement à température nulle.

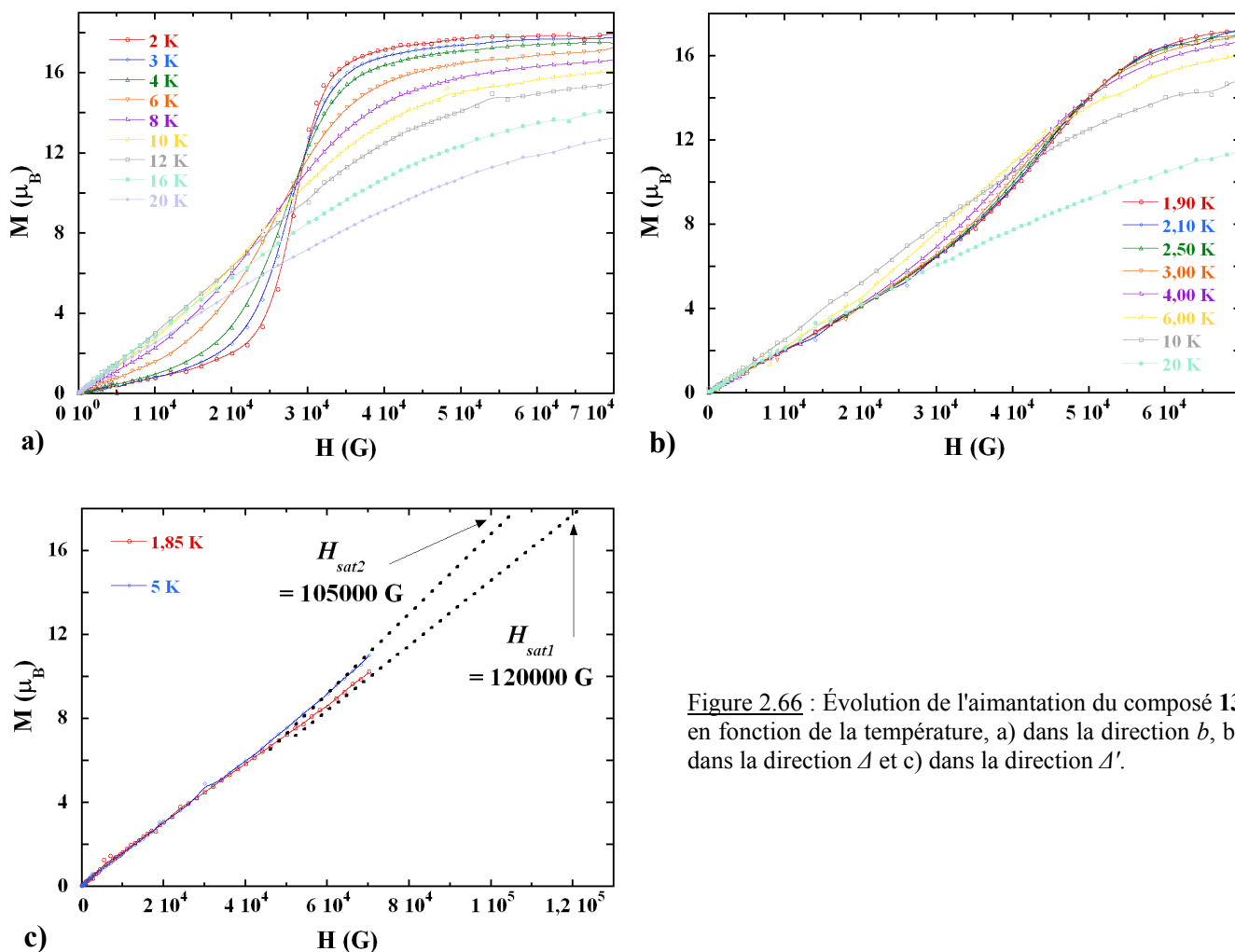


Figure 2.66 : Évolution de l'aimantation du composé 13 en fonction de la température, a) dans la direction b , b) dans la direction Δ et c) dans la direction Δ' .

Pour conclure ce paragraphe, on rappelle les notations adoptées :

- H_{sat} : champ à saturation dans la direction dure (A'), avec $120000 \text{ G} > H_{sat} > 105000 \text{ G}$.
- H_{CI} : champ au point d'inflexion en température, ou à la discontinuité à température nulle dans la direction facile. Il faut remarquer que le champ $H_{CI} = 29000 \text{ G}$ a été déterminé dans la direction b qui n'est pas réellement une direction facile mais pseudo facile (paragraphe 2.4.3.4.1). Une valeur correcte de H_{CI} est donc le champ minimum sur les courbes de rotation à 0 K. Comme on a vu que ce champ varie très peu en température (figure 2.67.b) on peut effectivement considérer $H_{CI} = 26000 \text{ G}$.
- H_{C2} : champ à saturation dans la direction facile.

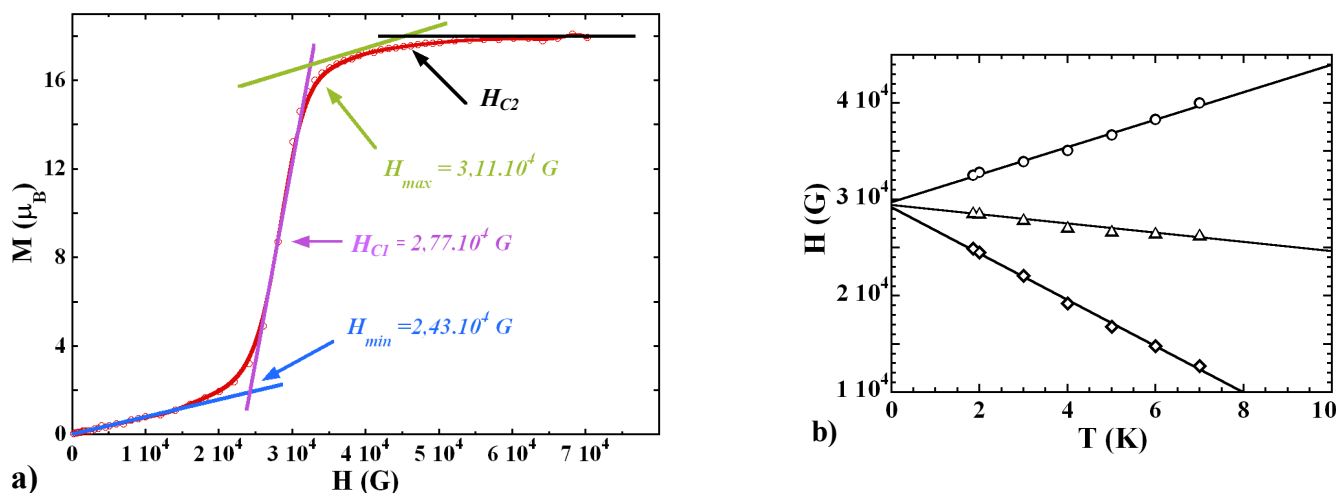
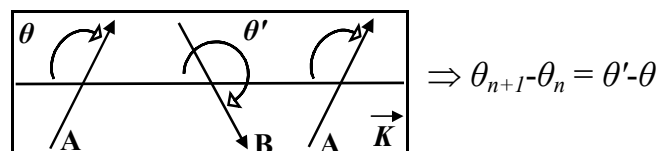


Figure 2.67 : a) Aimantation du composé **13** dans la direction b à 1,85 K (courbe rouge). Les différents surlignages en couleur servent à s'affranchir autant que possible des effets d'arrondis affectés à la température. Les flèches indiquent les points remarquables sur cette courbe. b) Évolution en fonction de la température des points H_{max} (O), H_{min} (◇) et H_{C2} (△) déterminés à partir des aimantations dans la direction b (figure 2.66.a).

L'exploitation des données a été faite et nous nous sommes assurés que nous pouvons nous affranchir des effets de la température. À présent, nous allons présenter le modèle qui nous apporte une première interprétation des phénomènes magnétiques présents dans ce système **13**.

2.4.3.4.4. Description du modèle simple de chaîne antiferromagnétique à température nulle

On considère deux sous-réseaux (A et B) soumis à un champ (\vec{H}), tels que θ (θ') est l'angle formé entre les spins \vec{S}_A (\vec{S}_B) et la direction privilégiée d'aimantation (notée \vec{K}), et ω est l'angle entre \vec{H} et \vec{K} .



L'énergie totale d'un tel système est donnée par la somme des contributions des énergies de couplage avec le champ \vec{H} (Zeeman), d'échange et d'anisotropie, telle que :

$$E = \sum_n -2JS_T^2 \cos(\theta_{n+1} - \theta_n) + \sum_n DS_T^2 \sin^2 \theta_n - \sum_n \vec{\mu}_n \vec{H} \quad \text{Équation 2.8}$$

avec $-2JS_T^2 \cos(\theta_{n+1} - \theta_n) = -2J\vec{S}_{T_{n+1}} \vec{S}_{T_n}$ et $\vec{\mu}_n \vec{H}$ qui dépend de la direction du champ H (donc de ω). J est l'interaction entre les unités magnétiques A et B, S_T est le spin de ces unités, D est le paramètre d'anisotropie et n

correspond au nième spin de la chaîne. L'énergie totale normalisée à la maille s'écrit en fonction de ω telle que :

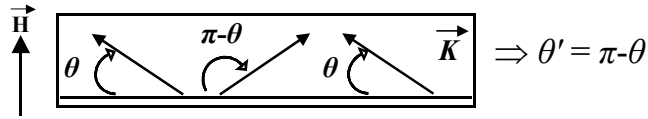
$$\frac{2E}{N} = 2J|S_T^2 \cos(\theta - \theta') + DS_T^2(\sin^2\theta + \sin^2\theta') - g\mu_B HS_T [\cos(\theta - \omega) + \cos(\theta' - \omega)] \quad \text{Équation 2.9}$$

Les deux cas simples où le champ est perpendiculaire ($\omega = \pi/2$) ou parallèle ($\omega = 0$) à la direction \vec{K} sont traités dans la littérature [Herpin, 1968]. Nous allons rappeler les grandes lignes de ce modèle en adaptant les notations de la référence [Herpin, 1968] à celles que nous utilisons dans ce manuscrit. Afin de simplifier les notations, les variables réduites suivantes sont utilisées :

$$r = |D|/(4J) \text{ est une mesure de l'anisotropie} \quad \text{Équation 2.10}$$

$$h = g\mu_B S_T H / (4J|S_T^2) \text{ est une mesure du champ magnétique appliqué.} \quad \text{Équation 2.11}$$

a) \vec{H} et \vec{K} perpendiculaires : $\omega = \pi/2$



L'énergie totale devient alors :

$$\frac{E}{N} = (4J|S_T^2 + DS_T^2) \sin^2\theta - g\mu_B S_T H \sin\theta \quad \text{Équation 2.12}$$

La minimisation de cette énergie permet de montrer que l'aimantation varie linéairement avec le champ et atteint la saturation à un champ, H_{sat} , tel que (figure 2.68) :

$$g\mu_B S_T H_{sat} = 2(4J|S_T^2 + DS_T^2) \quad \text{Équation 2.13}$$

soit $h_{sat} = 2(1 + r)$ Équation 2.14

Ce champ à saturation dépend donc du spin, de l'interaction et du paramètre d'anisotropie.

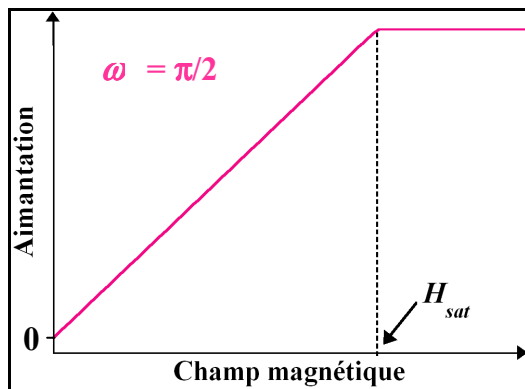
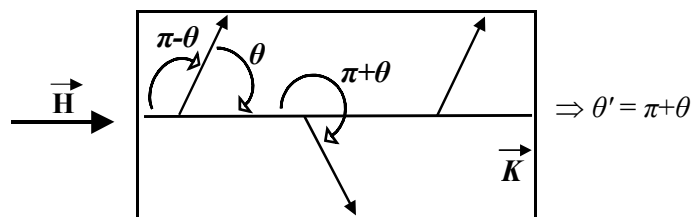


Figure 2.68 : Représentation de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ, quand ce champ est appliqué perpendiculairement à la direction de facile aimantation de la chaîne. L'aimantation atteint la saturation pour un champ noté H_{sat} .

À partir de l'équation 2.13, il est possible de déterminer la relation théorique de la composante perpendiculaire de la susceptibilité magnétique (en considérant que l'aimantation sature à la valeur de $g\mu_B S_T$) :

$$\chi_{\perp} = \frac{(g\mu_B S_T)^2}{2(4J|S_T^2 + DS_T^2)} \quad \text{Équation 2.15}$$

b) \vec{H} et \vec{K} parallèles : $\omega = 0^\circ$



L'énergie totale s'écrit alors :

$$\frac{E}{N} = (4J|S^2 - DS^2)\cos^2\theta - g\mu_B S_T H \cos\theta \quad \text{Équation 2.16}$$

La minimisation de cette énergie par rapport à θ en fonction de H permet d'obtenir le diagramme de phases suivant :

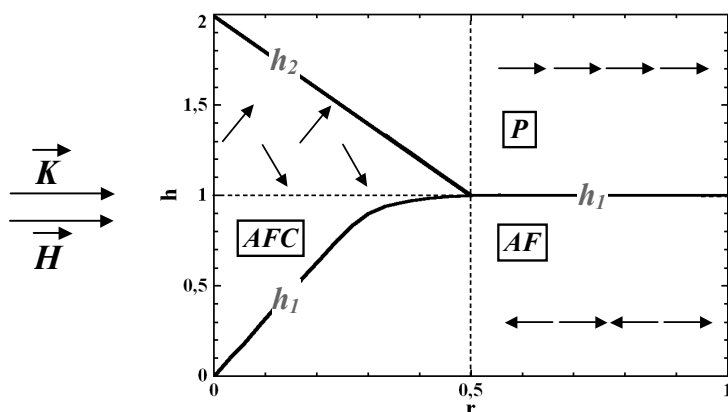


Figure 2.69 : Zones de stabilités des structures saturée (P), antiferromagnétique (AF) et oblique (AFC). Les variables réduites correspondant au champ magnétique (h) et à l'anisotropie (r) sont reportées respectivement en ordonnée et en abscisse. Les flèches représentent l'organisation des spins avec l'axe \vec{K} (de facile aimantation). $\omega = 0^\circ$ donc \vec{H} est parallèle à \vec{K} . Voir le texte pour l'explication de h_1 et h_2 .

Dans cette configuration, deux cas se présentent suivant la valeur de l'anisotropie (figure 2.69) :

- L'anisotropie (D) est élevée avec $r > 1/2$, c'est ce qu'on peut appeler la limite d'Ising (le système est fortement anisotrope). Les spins en position antiferromagnétique vont alors se retourner brusquement quand le champ atteint la valeur H_{CI} (figure 2.70). Il n'y a pas de solution intermédiaire. H_{CI} (ou h_1) est déterminé tel que :

$$h_1 = 1 = \frac{g\mu_B S_T H_{CI}}{4J|S_T^2} \quad \text{Équation 2.17}$$

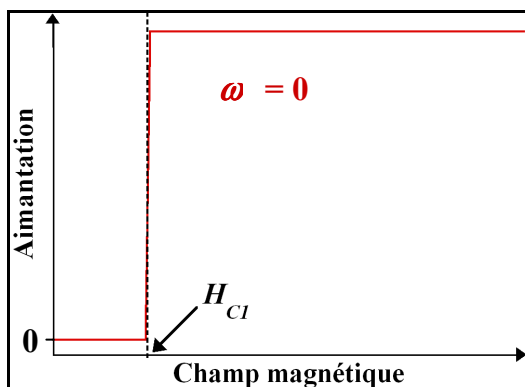


Figure 2.70 : Cas d'un système anisotrope ($r > 0,5$). Représentation de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ, quand ce champ est appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation de la chaîne. L'aimantation atteint la saturation pour un champ noté H_{CI} .

- L'anisotropie (D) est faible avec $r < 1/2$, c'est ce qu'on peut appeler la limite d'Heisenberg anisotrope (le système est peu anisotrope). Le passage de l'état antiferromagnétique (AF) à saturé (P) se fait par l'intermédiaire d'une solution oblique (AFC). Il y a alors deux champs caractéristiques H_{CI} (passage de

AF à AFC) et H_{C2} (passage de AFC à P) (figure 2.71). L'expression des champs caractéristiques est donnée par les relations :

$$g\mu_B S_T H_{C1} = 2\sqrt{DS_T^2(A|S_T^2 - DS_T^2)} \quad \text{Équation 2.18}$$

et
$$g\mu_B S_T H_{C2} = 2(A|S_T^2 - DS_T^2) \quad \text{Équation 2.19}$$

soit
$$h_1 = 2\sqrt{r(1-r)} \quad \text{et} \quad h_2 = 2(1-r) \quad \text{Équations 2.20}$$

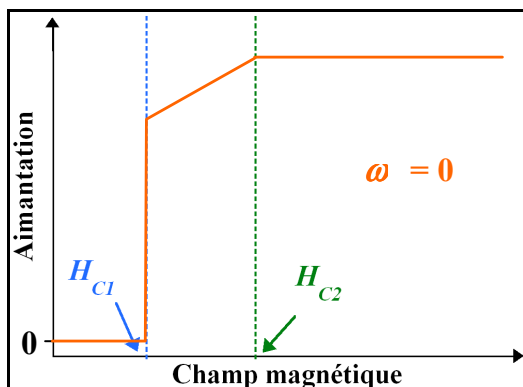


Figure 2.71 : Cas d'un système peu anisotrope ($r < 0,5$). Représentation de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ, quand ce champ est appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation de la chaîne. Il y a deux champs caractéristiques notés H_{C1} et H_{C2} .

2.4.3.4.5. Comparaison théorie simple / expérience

D'après les données expérimentales, nous disposons de $H_{C1} = 26000$ G avec précision, et d'un encadrement assez large du champ H_{sat} avec 120000 G $> H_{sat} > 105000$ G. En revanche, nous n'avons aucune certitude quant à la valeur du champ noté H_{C2} .

Dans un premier temps, nous allons donc nous focaliser sur ce champ $H_{C1} = 26000$ G, et appliquer les deux relations 2.17 (pour un système anisotrope) et 2.18 (pour un système peu anisotrope) pour déterminer l'interaction entre unités magnétiques constitutives des chaînes dans le composé **13**.

Système anisotrope avec $S_T = 9$, on trouve : $J/k_B = -0,097$ K,

Système peu anisotrope, avec $S_T = 9$ et $|D|S_T^2 = 21$ K^(m), on trouve : $J/k_B = -0,101$ K.

Ces deux valeurs de l'interaction entre les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ dans le composé **13** sont, finalement, très peu différentes et cohérentes avec la détermination de ce même paramètre à partir des données du produit χT en fonction de la température avec $J/k_B = -0,100$ K (tableau 2.22). Certes, nous avons à présent une bonne estimation de cette interaction mais cela ne nous permet pas de converger quant à la nature de l'anisotropie magnétique du système (anisotrope donc plutôt Ising, ou peu anisotrope donc plutôt Heisenberg anisotrope). Étant donné tous les tétramères de manganèse isolés étudiés dans la deuxième partie de ce chapitre (paragraphe 2.3.3), nous pouvons avancer que $|D|S_T^2$ ⁽ⁿ⁾ est compris entre 19,5 et 30,0 K. Il est alors possible de déterminer un encadrement de r avec la relation 2.10.

Pour $|D|S_T^2 = 19,5$ K, $J/k_B = -0,100$ K et $S_T = 9$, on trouve : $r = 0,60$,

Pour $|D|S_T^2 = 30,0$ K, $J/k_B = -0,100$ K et $S_T = 9$, on trouve : $r = 0,92$.

^m $\Delta_A = |D|S_T^2 = 21$ K, moyenne sur les énergies d'activation effectives pour tous les tétramères (tableau 2.13).

ⁿ Cet encadrement de $|D|S_T^2$ est obtenu en prenant les énergies d'activation (pour les tétramères, tableau 2.13) minimale Δ_{eff} (qui correspond à une détermination expérimentale toujours plus petite) et maximale Δ_A (détermination théorique toujours plus grande).

Ainsi, quelles que soient les valeurs extrêmes de $|D|S_T^2$ employées, r est toujours supérieur à 0,5. Le composé **13** étudié est donc un système anisotrope (figure 2.69). Figure 2.67.a, on hésitait à positionner un champ H_{C2} , il est à présent probable qu'il n'existe pas puisque $r > 0,5$. Ces arrondis sur les courbes d'aimantation expérimentales (figure 2.66.a), qui peuvent faire penser à la présence de H_{C2} , sont donc probablement un effet de température. On peut également remarquer que les courbes d'aimantation expérimentales à différents angles ω (figures 2.64.a et b) sont similaires aux simulations (annexe 5.3) aux effets d'arrondis près (figures 2.72.a et b). De même le dépouillement ⁽¹⁾ de ces courbes d'aimantation expérimentales (où nous nous n'étions pas préoccupés d'un champ H_{C2}) est donc compatible avec les courbes théoriques dans le cas d'un système d'Ising (annexe 5.3). On voit alors que les figures de rotation expérimentale et théorique (annexe 5.3) sont très proches (figures 2.72.c et d).

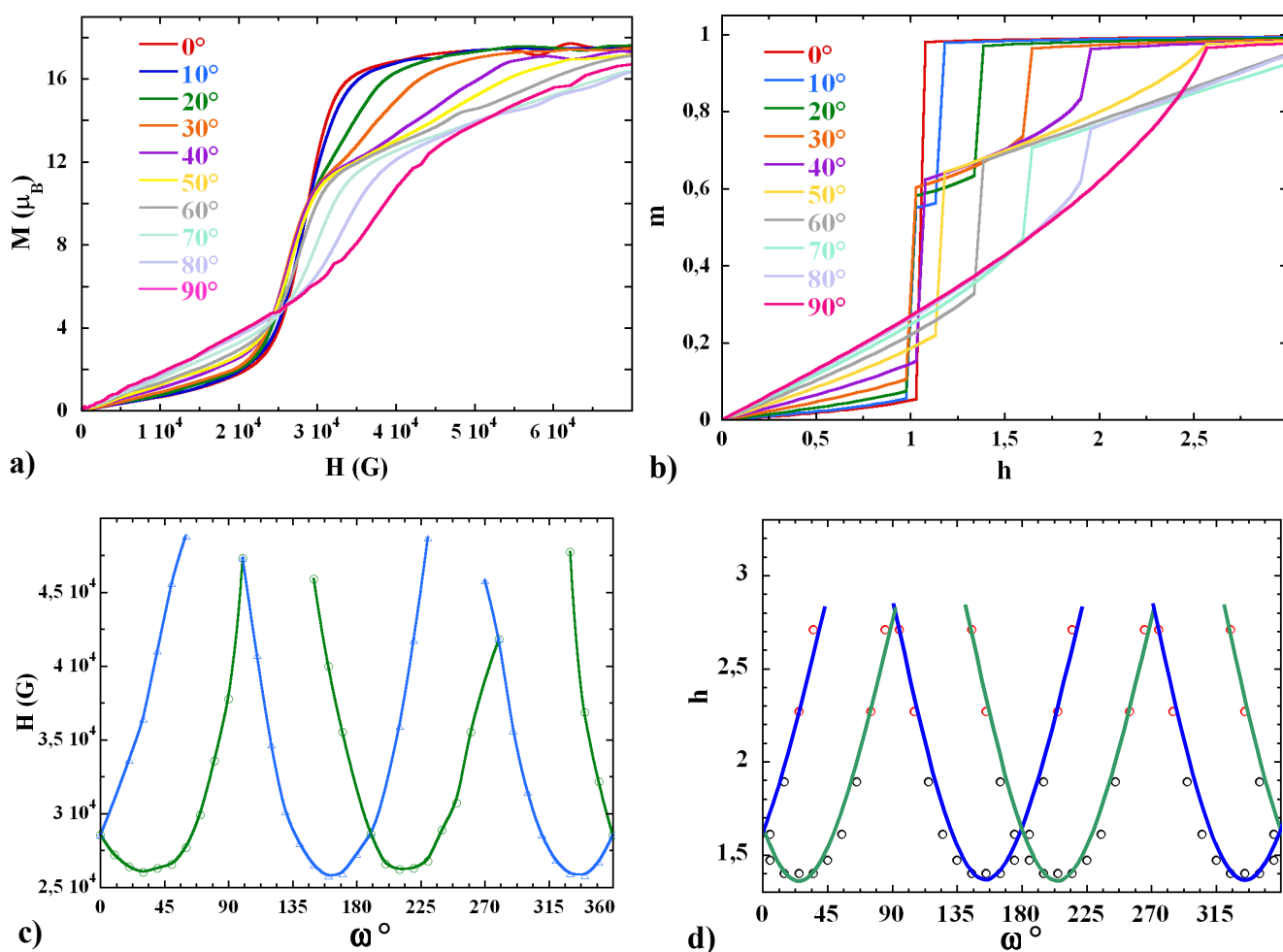


Figure 2.72 : a) Évolution de l'aimantation sur un monocristal du composé **13** en fonction du champ à différents angles ω dans le plan (b, Δ). b) Évolution de l'aimantation m théorique pour $r = 0,7$ (Ising) en fonction de h pour différentes valeurs de l'angle ω . c) Évolution du champ (H_c) au point d'inflexion dans les courbes d'aimantation (a). Les symboles et couleurs servent à rendre compte des différents jeux de points correspondant aux deux types de chaînes. d) Courbes de rotation théoriques, h en fonction de l'angle ω provenant des aimantations théoriques tracées en (b). Voir annexe 5.3 pour plus d'explications.

Dans ce modèle de chaîne antiferromagnétique quel que soit le type de système (anisotrope ou peu anisotrope), on dispose d'une même expression pour déterminer le champ H_{sat} (relation 2.13). L'application numérique avec $|D|S_T^2 = 21$ K, $J/k_B = -0,100$ K et $S_T = 9$, donne $H_{sat} = 88000$ G. Ce champ est relativement faible par rapport à la donnée expérimentale avec H_{sat} compris entre 120000 et 105000 G (figure 2.65.c).

Pour comprendre ce résultat, nous avons réalisé quelques mesures sur un autre échantillon, un monocristal

du composé **14**^(o). Certes ce composé cristallise dans un groupe d'espace triclinique mais après une série de mesures d'aimantation en rotation, les différents axes facile et dure ont été trouvés. Les mesures d'aimantation dans ces deux directions sont présentées figure 2.73. Il a été conclu de l'étude sur monocristal sur le composé **13**, qu'en première approximation les champs caractéristiques pouvaient être directement déterminés à partir des courbes d'aimantation dans les directions magnétiques à 1,85 K. Donc pour le composé **14**, $H_{sat} = 99000$ G et $H_{CI} = 31000$ G. Les mêmes calculs effectués pour le composé **13** donnent pour **14** :

Pour $|D|S_T^2 = 21$ K, $S_T = 9$ et $H_{CI} = 31000$ G avec la relation 2.17, on trouve : $J/k_B = -0,116$ K,

Pour $|D|S_T^2 = 21$ K, $S_T = 9$ et $H_{sat} = 99000$ G avec la relation 2.13, on trouve : $J/k_B = -0,120$ K.

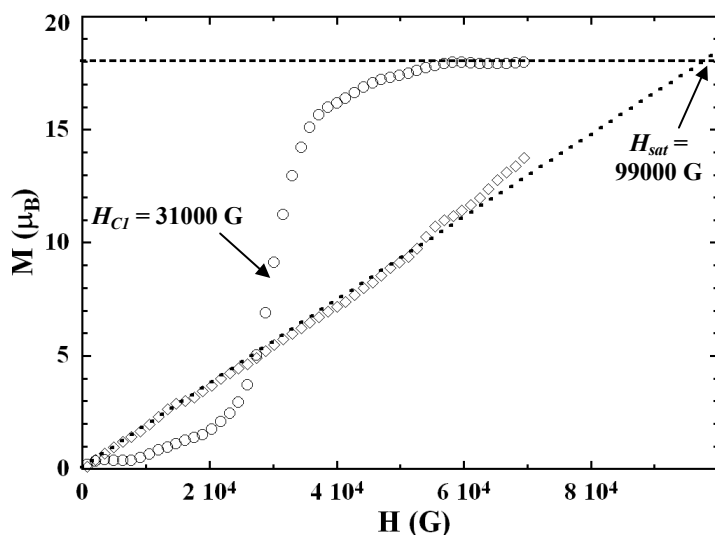


Figure 2.73 : Évolution de l'aimantation sur un monocristal du composé **14** dans les deux directions magnétiques à 1,85 K. Les symboles (○) représentent la direction facile et (◇) la direction dure.

Finalement, ces deux valeurs de l'interaction J entre les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ dans le composé **14** sont très proches et cohérentes avec la détermination de ce même paramètre à partir des données de χT en fonction de la température avec $J/k_B = -0,13$ K (tableau 2.22). La valeur expérimentale de la pente de l'aimantation sur monocristal de **14** dans la direction dure est $\chi_{\perp} = 1,0$ cm³.mol⁻¹, en bon accord avec la susceptibilité perpendiculaire sur poudre (avec $\chi_{\perp} = 0,96$ cm³.mol⁻¹, tableau 2.23) ce qui indique, comme pour le composé **13**, que le monocristal est bien orienté. Il faut aussi noter qu'il est possible de déterminer une valeur théorique

Tableau 2.25 : Valeurs de χ_{\perp} déduites par différentes méthodes pour **13**, **14** et **15**.

Composés	* avec $ D S_T^2/k_B = 21$ K et $\chi_{\perp} = \frac{(g\mu_B S_T)^2}{2(4 J S_T^2 + DS_T^2)}$			# $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$	‡ Étude sur monocristal
	g	J/k_B (K)	χ_{\perp} (cm ³ .mol ⁻¹)	χ_{\perp} (cm ³ .mol ⁻¹)	χ_{\perp} (cm ³ .mol ⁻¹)
13	1,94	-0,10	1,29	1,00(7)	0,9
14	1,98	-0,13	1,13	0,96(4)	1,0
15	1,93	-0,5	0,37	0,29(1)	~

Paramétrage : * avec la relation 2.15 ; # avec le modèle de chaîne de taille finie formée de spins d'Ising adapté à un système Heisenberg anisotrope ; ‡ avec le modèle de chaînes de spins de type Ising couplés antiferromagnétiquement.

^o On rappelle que dans le composé **14**, tous les tétramères sont orientés de la même façon. Ainsi l'axe de facile aimantation des chaînes est aussi l'axe facile du monocristal, et idem pour l'axe dur.

de la susceptibilité perpendiculaire pour les trois composés **13**, **14** et **15**, en utilisant la relation 2.15 avec $|D|S_T^2/k_B = \Delta_A = 21$ K. Les résultats des différentes valeurs de χ_{\perp} apparaissent dans le tableau 2.25. Clairement toutes ces données sont similaires ce qui tend à prouver que le comportement des trois composés peut être expliqué avec le modèle de chaîne de macrospins $S_T = 9$ en interaction antiferromagnétique. Toutefois il y a des incohérences pour **13** puisque les valeurs de l'interaction J ne sont pas identiques dans les directions parallèle et perpendiculaire, et pour **15** le taux x de défauts est surestimé (tableau 2.23).

En première approximation ce modèle de chaîne antiferromagnétique pour des spins anisotropes permet une bonne explication des phénomènes magnétiques présents dans les deux composés **13** et **14**. Mais, clairement on arrive aux limites de ce modèle quand il faut expliquer le comportement des chaînes dans la direction dure pour **13**. Une première explication serait que des interactions entre chaînes dans le composé **13** soient à l'origine du champ H_{sat} plus élevé que prévu par la théorie. L'étude de la structure du composé **13** montre d'ailleurs que les interactions entre noyaux aromatiques de chaînes voisines sont plutôt courtes (paragraphe 2.4.2.2.1). Toutefois, on peut aussi penser que le modèle simple à deux sous-réseaux (qui vient d'être présenté) devrait être généralisé à un modèle plus compliqué de sorte à décrire notre système avec quatre sous-réseaux (figure 2.74).

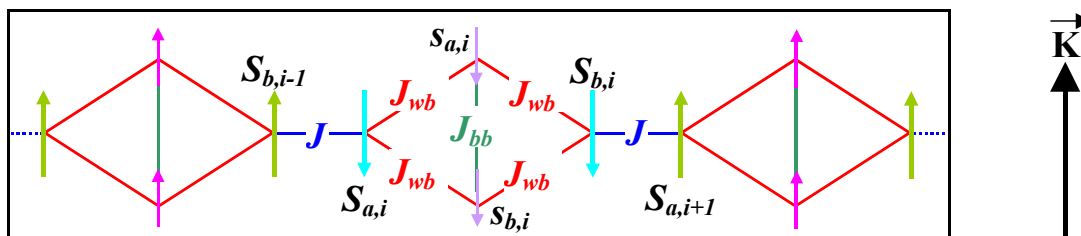


Figure 2.74 : Distinction des différents réseaux constitutifs des chaînes. Les tétramères sont représentés par les losanges, avec S_a étant les spins des ions Mn^{III} et S_b étant les spins des ions Mn^{II} . L'axe d'anisotropie est déterminée par \vec{K} et les spins sont parallèles ou anti-parallèles à \vec{K} .

En effet, les unités constitutives des chaînes sont composées de deux ions Mn^{III} et de deux ions Mn^{II} couplés ferromagnétiquement. Ces unités sont en position antiferromagnétique entre elles ainsi il y a à vrai dire quatre sous-réseaux, des dimères de Mn^{III} orientés dans un sens, des dimères de Mn^{III} voisins orientés dans le sens opposé et idem pour les dimères de Mn^{II} (figure 2.74). Les ions Mn^{III} étant très anisotropes et les ions Mn^{II} étant isotropes, les dimères de Mn^{II} auront tendance à s'orienter plus facilement avec le champ que les dimères de Mn^{III} (figure 2.75). Il est possible que cette rotation non concertée de toute l'unité $[Mn_4]$ soit à l'origine des différences entre l'expérience et le modèle à deux sous-réseaux.

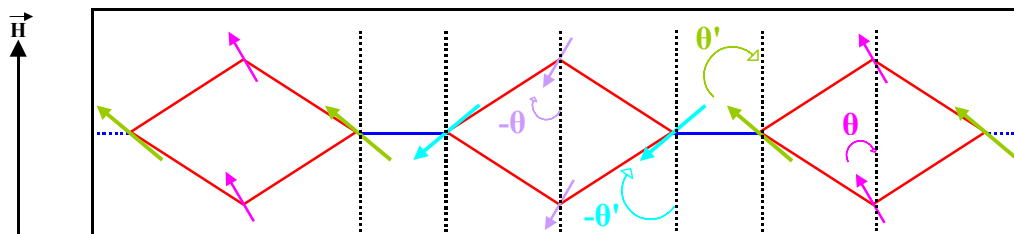


Figure 2.75 : Rotation des spins sous l'application d'un champ magnétique, $\omega = 0$. Les dimères de spins différents tournent d'un angle différent. En revanche, les dimères de mêmes spins tournent dans le même sens. Les spins 5/2 isotropes suivent plus facilement le champ et tournent d'un angle θ' plus grand que θ des spins 2 anisotropes.

2.4.3.5. Bilan des propriétés magnétiques des composés **13**, **14** et **15**

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur les cinq composés unidimensionnels **13**, **14**, **15**, **16** et **17** synthétisés au cours de ce travail de thèse. Toutefois, les seuls composés **13**, **14** et **15** ont été complètement étudiés. Le lecteur intéressé peut néanmoins trouver les premières caractérisations magnétiques de matériaux **16** et **17** en annexe 5.2.

L'étude des édifices unidimensionnels **13**, **14** et **15** a été menée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'analyse des données de susceptibilité a permis de déterminer les interactions intra- et inter-tétramères au sein de la chaîne, et a montré la présence d'une susceptibilité résiduelle dépendant de la qualité cristalline de l'échantillon. L'interprétation de $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ avec le modèle de chaîne de taille finie formée de spins d'Ising adapté à un système Heisenberg anisotrope ^(h) a permis d'identifier la susceptibilité résiduelle comme une contribution de la susceptibilité perpendiculaire (χ_{\perp}) et de défauts. Ce paramétrage a aussi mené à la détermination de l'énergie de formation des parois (Δ_E) et de la constante de Curie pour chaque composé (tableau 2.26), confirmant ainsi la nature unidimensionnelle des trois systèmes. Après avoir montré la présence de relaxation lente dans les trois composés (par les mesures d'aimantation en fonction du temps et de susceptibilité dynamique), l'origine en a été expliquée par la relaxation de l'aimantation oscillante dans ces composés possédant un arrangement antiferromagnétique. Ensuite, comme dans les SCM [Coulon, 2004], il a été montré que l'énergie d'activation Δ_r de ce type de composé est la somme des contributions dues à l'anisotropie magnétique des unités $[\text{Mn}_4]$ (Δ_A) et aux corrélations dans le système (Δ_E). Dans une étape suivante, les données d'aimantation en fonction du champ dans un échantillon polycristallin ont été exploitées, laissant un doute quant à la présence d'un ordre antiferromagnétique ou métamagnétique (du moins pour les composés **13** et **14**, car dans **15** la présence d'un champ caractéristique est au-delà de 7 T) ce qui était contradictoire avec la description 1D de ces systèmes. Pour tenter de comprendre ce comportement, une étude sur un monocristal a donc été réalisée sur le composé **13** constitué de deux types de chaînes. Dans un premier temps, la valeur de la susceptibilité perpendiculaire a été déterminée (dans la direction de difficile aimantation). La très bonne cohérence de cette donnée avec la valeur de χ_{\perp} obtenue par le paramétrage $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$ atteste la validité du modèle utilisé précédemment. Par ailleurs, nous avons observé la rotation indépendante des aimantations des deux types de chaînes dans le composé **13**. Ce résultat démontre de façon expérimentale l'absence d'ordre magnétique dans le matériau. Finalement, le modèle de chaînes de spins anisotropes couplés antiferromagnétiquement a apporté une bonne explication du comportement du système dans la direction de facile aimantation permettant ainsi le calcul des interactions entre tétramères. Cette valeur d'interaction étant en bon accord avec la même donnée obtenue par le paramétrage de χT en fonction de T a confirmé effectivement la validité de ce modèle en champ pour le composé **13**. Toutefois, théorie et expérience ne sont pas complètement en accord dans la direction de difficile aimantation et on atteint alors les limites du modèle simple à deux sous-réseaux. Cependant, il faut noter que les résultats de l'exploitation des mesures sur monocristal du composé **14** sont en très bon accord avec le modèle proposé à deux sous-réseaux. Finalement, est-ce un problème de validité du modèle dans la cas du composé **13** ou est-ce la présence d'interactions entre chaînes qui change le comportement de l'aimantation dans la direction dure ? Dans cette situation, un nouveau modèle plus complexe à quatre sous-réseaux pourrait apporter une meilleure explication au comportement de **13**, et si ce n'est pas la cas

c'est alors probable que l'origine du problème se trouve dans les interactions inter-chaînes.

Il n'a pas été possible de réaliser ce même type d'étude sur monocristal du **15** (cristaux trop petits), toutefois il semble raisonnable de penser que **15** possède les mêmes propriétés que **13** et **14**. Le tableau 2.26 est un récapitulatif des différentes données sur les composés **13**, **14** et **15**.

Tableau 2.26 : Tableau récapitulatif des paramètres déduits des mesures magnétiques pour **13**, **14** et **15**.

Composés	* χT en fonction de T			# $\ln(\chi T)$ en fonction de $1/T$				† Mesures de relaxation		‡ Étude sur monocristal	
	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	J/k_B (K)	C (cm ³ .K.mol ⁻¹)	x (%)	$ A_\xi $ (K)	χ_\perp (cm ³ .mol ⁻¹)	Δ/k_B (K)	τ_θ (s)	χ_\perp (cm ³ .mol ⁻¹)	J/k_B (K)
13	1,9(1)	6,5(8)	-0,10	104(5)	3,4(1)	18(1)	1,00(7)	37,3	$9,5 \times 10^{-11}$	0,9	-0,097
14	1,6(1)	7,0(6)	-0,13	90(5)	8,9(1)	20(1)	0,96(4)	41,6	$4,6 \times 10^{-11}$	1,0	-0,120
15	0,5(2)	6(1)	-0,5	34(1)	34(1)	25(1)	0,29(1)	47,0	$7,0 \times 10^{-11}$	~	~

Valeurs issues du paramétrage : * de la susceptibilité pour un tétramère [Mn₄] avec l'interaction J traitée à l'approximation champ moyen ; # avec le modèle de chaîne de taille finie formée de spins d'Ising adapté à un système Heisenberg anisotrope ; † avec la relation d'Arrhenius ; ‡ avec le modèle de chaînes de spins de type Ising couplés antiferromagnétiquement.

2.4.4. Conclusions

Suivant la méthode de synthèse proposée (paragraphe 2.2), cinq composés constitués d'un enchaînement d'unités [Mn₄(hmp)₆]⁴⁺ (connues individuellement pour avoir un comportement de SMM) ont été obtenus et entièrement caractérisés. L'analyse structurale a montré que dans le composé :

- **13**, les unités [Mn₄] possèdent une seule orientation et sont liées par des ponts acétates pour former une chaîne. Toutefois, il y a deux types de chaîne dans ce matériau avec deux orientations de tétramères séparées de $\alpha = 47^\circ$.
- **14**, il y a une seule orientation de tétramères et les unités [Mn₄] sont liées par des ponts chloroacétates pour former la chaîne.
- **15**, les unités [Mn₄] dans une même orientation sont liées par des ponts azotures pour former la chaîne. Toutefois, il y a deux types de chaîne dans ce matériau avec la présence de deux orientations de tétramères séparées de $\alpha = 15^\circ$.
- **16**, il y a deux orientations de tétramères avec un angle $\alpha = 46,2^\circ$ qui sont liés alternativement par deux ponts chlorures pour former la chaîne.
- **17**, il y a deux orientations de tétramères séparées de $\alpha = 7,8^\circ$ qui sont liés alternativement par un pont chlorure pour former la chaîne.

Tous ces composés cristallisent dans un groupe d'espace monoclinique sauf **14** qui est triclinique. De plus, dans tous ces matériaux toutes les chaînes sont relativement bien isolées les unes des autres, à part dans le composé **17** où elles sont proches avec des interactions π - π et σ - π courtes.

La présence dans **16** et **17**, de deux types de tétramères directement liés au sein de la chaîne semble compliquer les phénomènes physiques mis en jeu. Donc dans un premier temps, nous avons décidé de nous

focaliser sur l'étude des propriétés magnétiques des composés **13**, **14** et **15** de structure plus simple. Pour la première fois un comportement de relaxation lente de l'aimantation a été mis en évidence dans des chaînes antiferromagnétiques et corrélé à la présence de chaînes constituées d'un nombre impair d'unités. De même, nous avons pu mettre en évidence la distribution en taille des chaînes en appliquant à ces systèmes antiferromagnétiques un modèle polydisperse [Dhar, 1980], ce qui n'avait encore jamais été réalisé à notre connaissance. Toutefois, quelques questions restent encore ouvertes. Notamment l'application du modèle de chaîne de spins anisotropes couplés antiferromagnétiquement aux données sur monocristal du composé **13** permet d'expliquer le comportement dans la direction facile mais moins bien dans la direction de difficile aimantation. Par ailleurs, même si la plupart des mesures magnétiques ont été réalisées sur **16** et **17**, il reste cependant à obtenir une bonne compréhension des comportements ce qui devrait être facilitée par les connaissances déjà acquises sur les composés **13**, **14** et **15**. Un travail important reste donc à réaliser d'un point de vue théorique. D'un point de vue de la synthèse, l'approche adoptée a largement fait ses preuves. Les choix de l'unité SMM, des ligands pontants et de la méthode de synthèse avaient été rigoureusement faits pour obtenir, dans un premier temps, des organisations unidimensionnels de SMM. Ce but initial a été atteint d'autant plus que ces composés 1D possèdent des propriétés magnétiques réellement originales montrant ainsi tout l'intérêt de structurer des SMM au sein de réseaux de coordination. Nous venons de présenter des systèmes 1D aux propriétés inédites, il est à présent intéressant d'élargir nos connaissances aux organisations 2D de SMM. Nous avons donc consacré la dernière partie de ce chapitre à l'étude du premier composé bidimensionnel à base de SMM.

2.5. Réseau bidimensionnel de tétramères : le composé $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (18)

L'addition du ligand hmp aux ions manganèses conduit à la synthèse de nombreux complexes de coordination [Bolcar, 1997 ; Boskovic, 2002 ; Brechin, 2002 ; Harden, 2003 ; Sañudo, 2003 ; Sañudo, 2004] mais également d'architectures variées telles les édifices 1D que l'on vient de voir ou encore 3D comme cela a été publié [Miyasaka, 2004a]. Ce dernier composé tridimensionnel résulte de la connexion des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4]^{6+}$ par l'anion dicyanoamide (noté dcn) (figure 2.76). Le ligand dcn est très intéressant car il permet plusieurs modes de coordination [Batten, 2003], cet ion peut aisément ponter plusieurs entités du fait de ses deux fonctions cyano éloignées et l'amine centrale. Dans certaines configurations, il peut également agir en ligand terminal et mener à la formation de complexe. Cet ion est donc un très bon candidat pour réaliser des édifices de haute dimension (1D, 2D ou 3D comme cela a été démontré [Miyasaka, 2004a]) avec des briques constitutives $[\text{Mn}_4] / \text{hmp}$. Dans le cadre de cette thèse le composé bidimensionnel $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (18) a été isolé et complètement caractérisé.

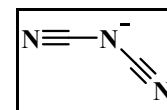


Figure 2.76 : l'anion dicyanoamide (noté dcn).

2.5.1. Synthèse

Dans cette optique, la même logique de synthèse employée, pour réaliser des chaînes de tétramères, a été utilisée en mettant en présence du perchlorate de manganèse (1,00 éq.), du hmp (2,51 éq.), du teaOH (0,52 éq.) et le sel de dcn de sodium ($\text{NaN}(\text{CN})_2$) (0,41 éq.). Après évaporation lente du solvant, des cristaux rouges sont obtenus en quantité (rendement de 62% par rapport à la quantité de manganèse initiale) au bout de quelques jours.

2.5.2. Étude structurale

Les données cristallographiques ont pu être recueillies à l'aide d'un diffractomètre rayons X sur

Tableau 2.27 : Données cristallographiques du composé 18.

Formule	$\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$	β (deg)	90
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1199,45	γ (deg)	90
Couleur	Rouge	V (Å³)	4554,5(13)
Forme	Prisme	Z	4
Température (K)	93(1)	Densité (g.cm⁻³)	1,749
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	μ (mm⁻¹)	0,1283
a (Å)	14,530(3)	GOF	0,983
b (Å)	14,999(3)	R_1	0,031
c (Å)	18,440(3)	wR_2	0,080
α (deg)	90	$R_1 = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $; $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_0^2)^2]^{1/2}$	

monocristal, et les paramètres de la structure sont reportés dans le tableau 2.27.

Le composé **18** qui cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_12_12_1$ est présenté figure 2.77.a et quelques angles et distances sélectionnés sont reportés dans le tableau 2.28. La structure est basée sur une organisation planaire de briques élémentaires $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ déjà rencontrées dans ce manuscrit. La description est en tout point identique à ce qui a déjà été vu, le coeur $[\text{Mn}_4]$ est arrangé dans un mode dicubane où tous les ions Mn sont hexacoordinés. Six ligands hmp permettent de compléter la sphère de coordination autour des ions manganèses internes, et apportent quatre atomes aux ions externes qui par ailleurs sont coordonnés à deux ligands dcn. Par les atomes d'oxygène $\mu_3\text{-O}(1)$ ou $\mu_3\text{-O}(4)$, $\mu\text{-O}(3)$ ou $\mu\text{-O}(6)$ et $\mu\text{-O}(2)$ ou $\mu\text{-O}(6)$ provenant des hmp, la partie externe métallique est reliée aux ions internes. Les longueurs de liaisons autour des ions métalliques et le calcul des charges attestent des degrés d'oxydation +II des ions manganèses externes et +III pour les internes. Ainsi les ions Mn(III) portent des axes d'élongation Jahn-Teller sur les positions axiales $[\text{N}(2)\text{-Mn}(2)\text{-O}(4)]$ et $[\text{N}(5)\text{-Mn}(3)\text{-O}(1)]$ avec des longueurs de liaisons plus longues que dans le plan. Les atomes N, Mn et O n'étant pas clairement alignés, les deux directions Jahn-Teller forment un angle $[\text{N}(2)\text{-Mn}(2)\text{-O}(4)] = 160,30^\circ$ et $[\text{N}(5)\text{-Mn}(3)\text{-O}(1)] = 160,8^\circ$, toutefois ils restent parallèles au sein du complexe. Les distances des liaisons autour des Mn(II) sont typiques de ce type d'ions avec une moyenne de 2,2 Å sur les sites Mn(1) et Mn(4).

Les ligands dcn lient les tétramères voisins par les positions Mn(1) et Mn(4) pour former un réseau

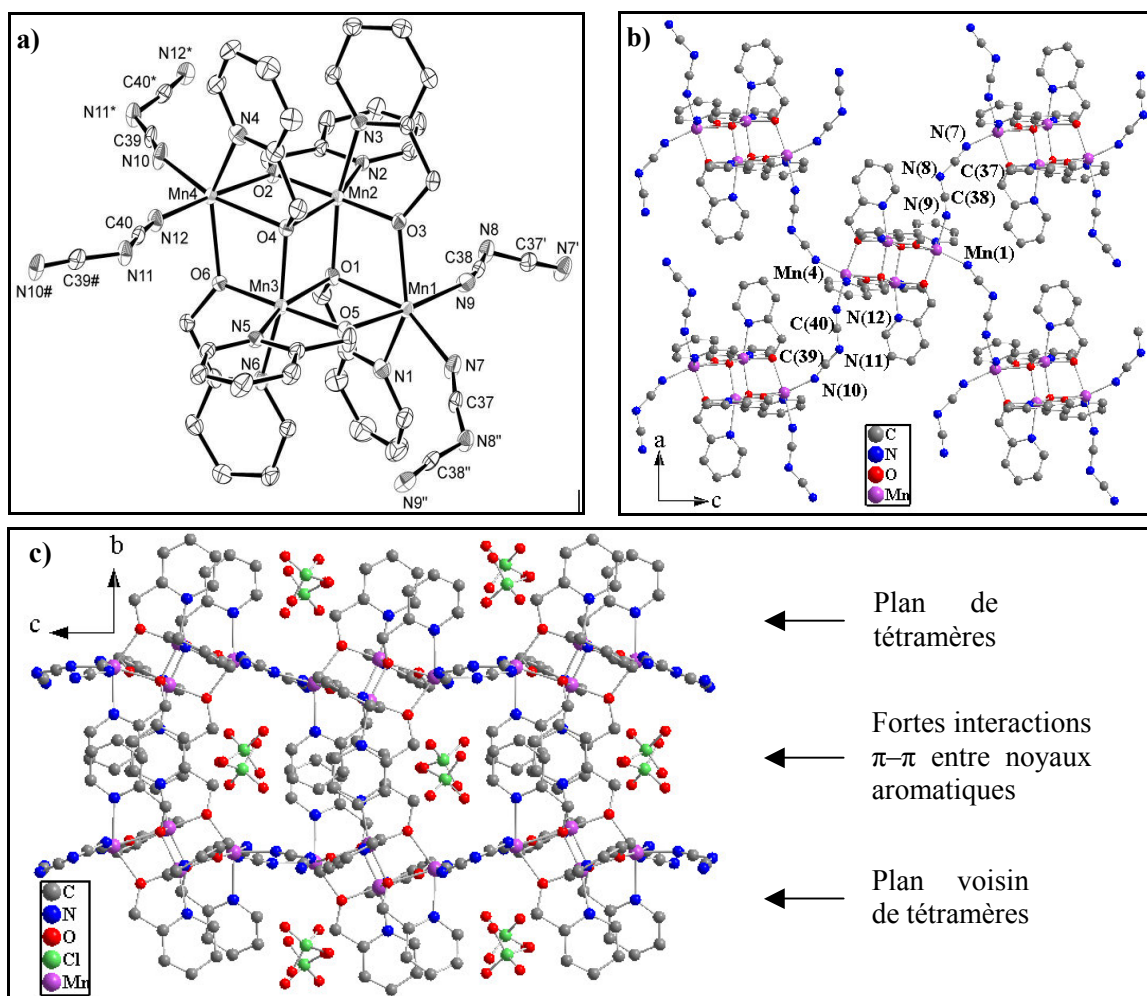


Figure 2.77 : a) Représentation de type ORTEP de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}(\text{CN})_2)_2]^{2+}$ constitutive de l'édifice bidimensionnel **18** avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. b) Vue du plan de tétramères connectés par des liens dcn. c) Vue perpendiculaire aux plans de tétramères dans le composé **18**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. De fortes interactions $\pi\text{-}\pi$ subsistent entre ces plans *via* les noyaux aromatiques.

bidimensionnel dans le plan (a,c) comme indiqué figure 2.77.b. Cette organisation et la géométrie de la structure induit la présence de deux orientations de complexes $[Mn_4]$ au sein d'un même plan. Les axes d'élongation de chaque famille de complexes sont dirigés de $\pm 9^\circ$ de part et d'autre du plan (a,c), ainsi les axes Jahn-Teller forment un angle de 18° . Ce composé n'a pas de solvant en insertion dans la structure et seules les molécules de perchlorate permettent de séparer les plans entre eux (figure 2.77.c). La distance la plus courte entre ions manganèses de couches voisines est de $8,583 \text{ \AA}$ alors que la longueur $[Mn \cdots Mn]$ *via* les ponts dcn vaut $8,161 \text{ \AA}$. Des interactions $\pi-\pi$ sont présentes dans le système avec des distances $[C \cdots C]$ des noyaux aromatiques de l'ordre de $3,46 \text{ \AA}$.

Tableau 2.28 : Sélection d'angles et de liaisons * pour le composé **18**.

Mn(2)–O(1) (Å)	1,972(2)	Mn(4)–N(6) (Å)	2,051(3)
Mn(2)–O(2) (Å)	1,878(2)	Mn(1)–O(1) (Å)	26,263(2)
Mn(2)–O(3) (Å)	1,878(2)	Mn(4)–O(4) (Å)	26,267(2)
Mn(2)–O(4) (Å)	2,228 (3)	O(4)–Mn(2)–N(2) °	160,31(11)
Mn(2)–N(2) (Å)	2,212(3)	O(1)–Mn(3)–N(5) °	167,77(9)
Mn(2)–N(3) (Å)	2,069 (3)	O(1)–Mn(2)–O(4) °	81,70(10)
Mn(3)–O(1) (Å)	2,238(2)	O(1)–Mn(3)–O(4) °	74,01(9)
Mn(3)–O(4) (Å)	1,971(2)	N(2)–Mn(2)–O(1) °	158,29(9)
Mn(3)–O(5) (Å)	1,885(2)	Mn(2)–O(1)–Mn(3)	98,27(7)
Mn(3)–O(6) (Å)	1,863(2)	Mn(2)–O(4)–Mn(3)	98,63(11)
Mn(4)–N(5) (Å)	2,202(3)		

* Les données en gras sont relatives aux atomes portant les axes d'élongation.

2.5.3. Propriétés magnétiques

2.5.3.1. Susceptibilité magnétique

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique dc a été réalisée à 1000 G de 300 K à 1,82 K sur une poudre polycristalline. L'évolution du produit χT en fonction de la température du composé **18** (figure 2.78) est très proche de ce qui est connu pour les tétramères $[Mn_4]$. À 300 K, χT vaut $15,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ en bon accord avec la valeur attendue de $14,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un système magnétique comportant deux $S = 5/2$ et deux $S = 2$ isolés en supposant $g = 2$. Ensuite le produit χT croît jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur de $31,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 15,3 K puis chute brutalement. La monté du produit χT est la

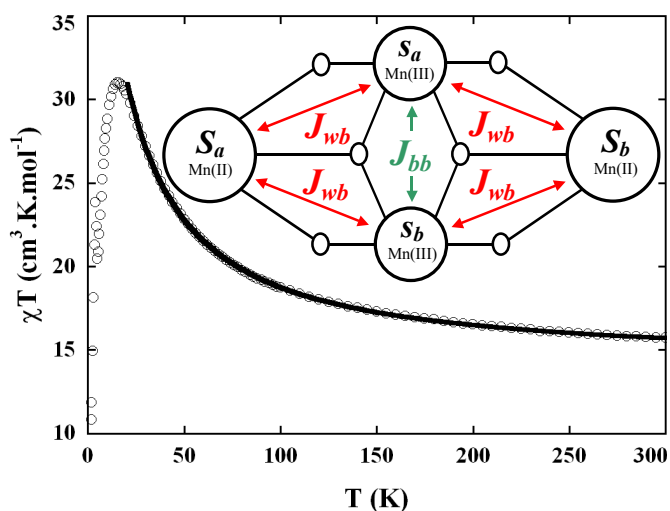


Figure 2.78 : Produit χT en fonction de T à 1000 G pour le composé **18**. En insert, schéma de la topologie des spins et définitions des interactions magnétiques.

conséquence d'interactions ferromagnétiques entre les ions manganèses (J_{bb} entre Mn^{3+} , et J_{wb} entre Mn^{2+} et Mn^{3+}) dans le tétramère. La chute à basse température est certainement due aux interactions antiferromagnétiques entre tétramères *via* les ponts dcn ou entre plans de tétramères, et peut-être à l'anisotropie magnétique des complexes. Les données expérimentales ont pu être reproduites par la susceptibilité déduite du modèle de Van Vleck déjà employé dans ce chapitre (avec l'Hamiltonien utilisé $H = -2J_{bb}(s_a \cdot s_b) - 2J_{wb}((s_a + s_b) \cdot (S_a + S_b))$), insert figure 2.78). Seules les données au-dessus de 20 K ont été utilisées dans le paramétrage pour éviter les effets de l'anisotropie ou des couplages entre complexes observés à basse température. Un très bon paramétrage a été obtenu (figure 2.78) et les données sont reportées dans le tableau 2.29. Visiblement les ions Mn sont couplés ferromagnétiquement dans ce complexe aboutissant à un état fondamental $S_T = 9$. Les valeurs de J_{bb} , J_{wb} et g sont tout à fait cohérentes avec ce qui est connu dans la littérature [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ; Yang, 2003 ; Lecren, 2005a ; Lecren, 2005b] et avec les résultats précédents (tableau 2.12).

Tableau 2.29 : Paramètres magnétiques obtenus pour **18**.

Composé	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)
18	1,98(1)	1,17(3)	10,3(5)

2.5.3.2. Mesures de susceptibilité AC

Les mesures de susceptibilité magnétique en champ oscillant de ± 3 G à des fréquences de 1 Hz à 1500 Hz et en champ dc nul, ont été réalisées sur une poudre polycristalline du composé **18** de 6 K à 1,82 K. Les représentations graphiques de ces mesures apparaissent figure 2.79, et des pics étroits et intenses sont observables en χ' et χ'' . La position des pics en température n'est pratiquement pas dépendante de la fréquence du champ oscillant, et la représentation de $-\ln(2\pi \nu_{max})$ en fonction de $1/T$ n'est pas une droite comme attendu pour une SMM. Dans ce cas, χ' et χ'' suggèrent l'apparition d'un ordre magnétique en dessous de 4,6 K.

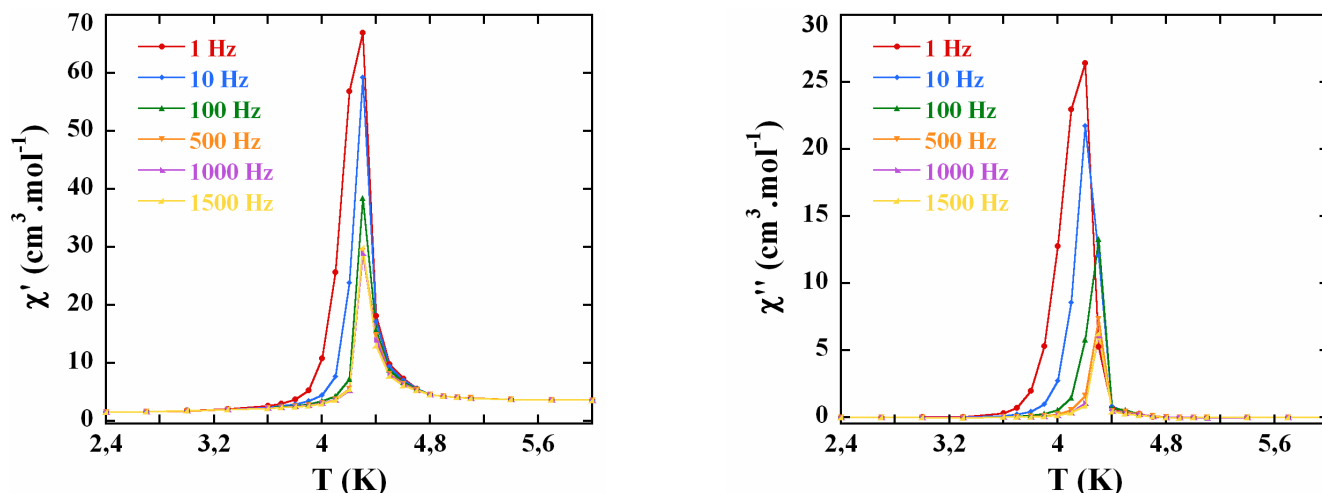


Figure 2.79 : Dépendance en température et en fréquence des parties réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité magnétique du composé **18**.

2.5.3.3. Aimantation

La dépendance de l'aimantation en fonction du champ de -70000 à 70000 G a été mesurée sur une poudre

polycristalline à 1,82 K (figure 2.80.a). L'aimantation du composé croît rapidement à très bas champs pour atteindre un maximum de $0,9 \mu_B$ à 1000 G indiquant la présence d'une aimantation spontanée. Ensuite l'aimantation croît doucement pour atteindre un point d'inflexion à 8200 G mettant en évidence des interactions antiferromagnétiques entre complexes. À plus haut champ l'aimantation sature à $16,9 \mu_B$ à 70000 G. Cette valeur est un peu plus faible que celle attendue (normalement de $17,6 \mu_B$ pour $g = 1,98$) pour tous les moments $[Mn_4]$ alignés, ce qui indique qu'un champ de 70000 G ne suffit pas à compenser complètement l'anisotropie du système.

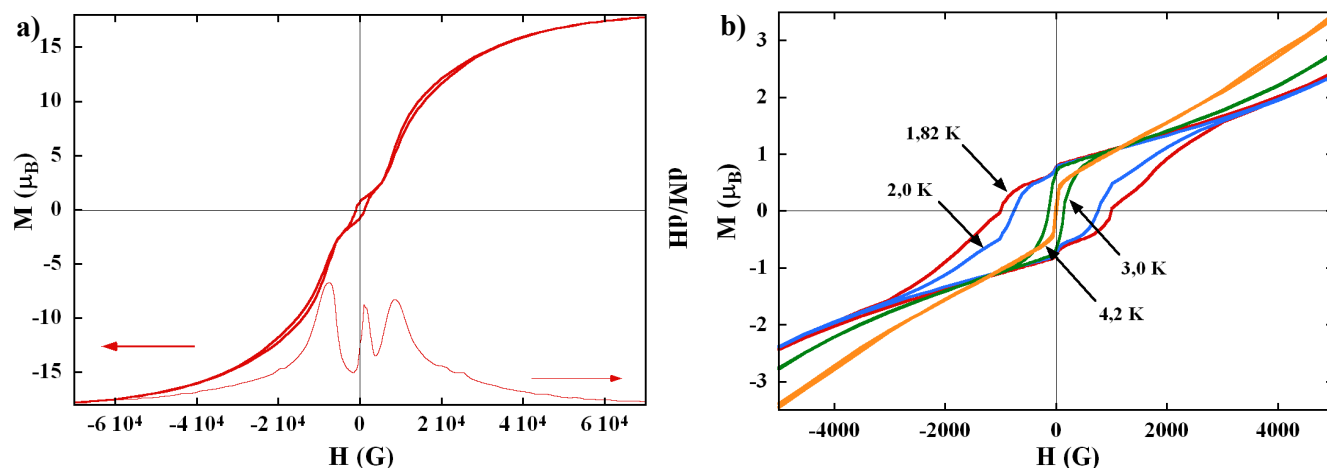


Figure 2.80 : a) Représentation de l'aimantation à 1,82 K et de la dérivée (dM/dH) en fonction du champ appliqué pour le composé **18**. La dérivée correspond à la montée en champ de -70000 à $+70000$ T. b) Boucles d'hystérésis de l'aimantation à différentes températures pour le composé **18**.

Des cycles d'hystérésis de l'aimantation ont été observés en dessous de 4,3 K comme montré figure 2.80.b (à 1,82 K, le champ coercitif vaut 1000 G) avec une toute petite valeur de l'aimantation rémanente (M_R) de $0,87 \mu_B$. En considérant la forme de cette boucle d'hystérésis, M_R est aussi une bonne approximation de l'aimantation spontanée. La présence (i) d'un seul type d'espèces magnétiques ($[Mn_4]$ avec un macrospin $S_T = 9$), (ii) d'interactions antiferromagnétiques et (iii) d'une aimantation spontanée indique que les moments des unités magnétiques sont cantés. De même, l'étude structurale révèle que les tétramères sont orientés suivant deux directions dans le matériau. Avec une aimantation spontanée de $0,87 \mu_B$ à 1,82 K et une saturation attendue à $18 \mu_B$, l'angle entre les deux orientations de spins est estimé à 11° ^(p), en bon accord avec la description structurale qui donne un angle de 18° . Dans la suite cet angle sera noté θ . À 1,82 K (figure 2.80.a), le comportement magnétique aux alentours de 8200 G (H_C) rappelle les transitions "spin-flip" dans les systèmes métamagnétiques

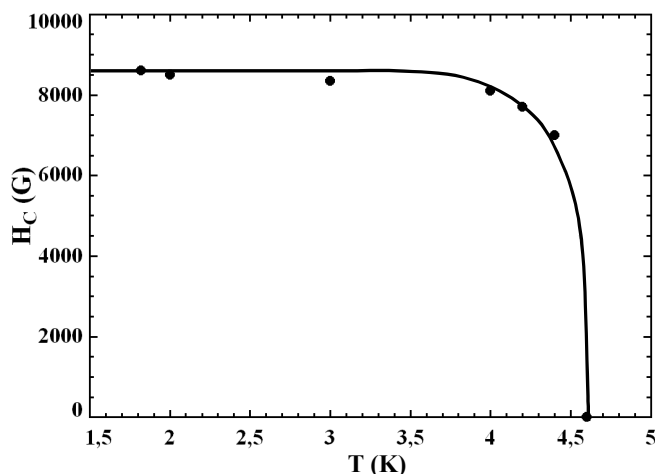


Figure 2.81 : Dépendance en température du champ critique H_C déduit des courbes d'aimantation en fonction du champ à différentes températures pour le composé **18**. Le trait plein sert de guide pour la lecture.

^p Pour un échantillon sous forme de poudre, l'aimantation spontanée M_S vaut la moitié de l'aimantation spontanée M_Z pour un monocristal. Quand il y a deux orientations des unités magnétiques séparées d'un angle θ , M_Z est reliée à l'aimantation à saturation M_{sat} par $M_Z = M_{sat} \times \sin(\theta/2)$ à 0 K et donc $\theta = 2 \times \text{invsin}(2 \times M_S/M_{sat})$.

(annexe chapitre I) [Stryjewski, 1977]. Donc l'étude de H_C avec la température a été réalisée et mène au diagramme de phase figure 2.81. Ce type de diagramme de phase est typique des composés métamagnétiques. Comme déjà suggéré par la susceptibilité ac et les données à bas champ, une transition de phase Paramagnétique (P) – Antiferromagnétique Cantée (AFC) est observée à 4,6 K en l'absence de champ dc. Quand un champ magnétique est appliqué en dessous de 4,6 K, on rencontre une ligne de transition $H_C(T)$ correspondant à la saturation de l'aimantation à la transition de la phase AFC à la phase P saturée. Cette instabilité survient quand le champ appliqué compense les effets du couplage antiferromagnétique (J) entre les tétramères, et donc l'expression de ce champ dans la limite Ising ⁽⁹⁾ à 0 K est :

$$H_C(\theta) = \frac{2|zJ|S_T \cos(\theta)}{g\mu_B \cos(\theta/2)} \quad \text{Équation 2.21}$$

où z est le nombre de voisins les plus proches, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, k_B la constante de Boltzmann et S_T le spin à l'état fondamentale de l'unité magnétique. En utilisant la relation 2.21 avec $H_C(1,82 \text{ K}) = 8200 \text{ G}$ et $\theta = 11^\circ$, on trouve $zJ/k_B \approx -0,06 \text{ K}$. Cette grandeur est tout à fait cohérente avec ce qui est connu dans la littérature sur ce type d'interaction [$\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-N-CN-Mn}^{\text{II}}$] de l'ordre de $-0,1 \text{ K}$ [Manson, 1998 ; Batten, 1999 ; Manson, 1999 ; Claramunt, 2000 ; Escuer, 2000 ; Marshall, 2000 ; Sun, 2000 ; Raebiger, 2001 ; Van Der Werff, 2001 ; Dalai, 2002 ; Lin, 2003 ; Schlueter, 2004]. Dans le modèle d'Ising [Domb, 1974], le calcul de la température critique en champ nul pour réseau bidimensionnel est connu comme :

$$T_C = 0,56730 \times T_{CM} \quad \text{Équation 2.22}$$

où $T_{CM} = 2|zJ|S^2 \cos(\theta)/k_B$ est la température critique dans le modèle d'Ising traité en champ moyen. En utilisant la relation 2.22 avec $zJ/k_B = -0,06 \text{ K}$ déduit du champ critique $H_C(1,82 \text{ K})$, la valeur théorique de T_C est de 5,2 K. Cette estimation est en bon accord avec T_C expérimentale de 4,6 K. En effet cette petite surestimation était attendue puisque le modèle d'Ising suppose une anisotropie du système infinie ce qui n'est pas le cas pour ce composé **18**.

2.5.4. Conclusions

Le composé **18**, très simplement synthétisé, a été structurellement caractérisé comme un empilement de plans constitués de tétramères de manganèse liés entre eux par des ligands organiques dcn. Les unités métalliques sont connues pour agir isolément comme des SMM, toutefois dans un tel environnement les propriétés individuelles sont inhibées pour laisser place à un comportement collectif résultant d'interactions magnétiques plus ou moins fortes en trois dimensions. Il faut aussi noter que parallèlement à ce travail, deux autres composés bidimensionnels structurés autour de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ (avec deux orientations séparées

⁹ Cette expression peut être obtenue facilement à partir du cas simple antiferromagnétique dans le modèle d'Ising où le champ critique est $g \cdot \mu_B \cdot H_C(\theta) \cdot S_T = 2 \cdot zJ \cdot S_T^2 \text{ (9)}$ [Chikazumi, 1997]. A cause des deux orientations de tétramères, la projection du champ magnétique appliqué sur les deux moments magnétiques résultants devient le champ effectif vu par les deux sous-réseaux. Par conséquent $H_C(\theta)$ devrait être remplacé dans l'équation précédente par $H_C(\theta) \times \cos(\theta/2)$. L'interaction d'échange entre les deux moments des $[\text{Mn}_4]$ non-parallèles est renormalisée également par l'angle θ pour mener à une interaction magnétique effective $J \times \cos(\theta)$. L'équation 2.21 est simplement obtenue en remplaçant ces deux composantes renormalisées dans l'équation (9).

d'un angle θ et du ligand dcn ont été synthétisés dans le groupe du Prof. Hitoshi Miyasaka. L'étude commune de l'ensemble de ces matériaux, menée en collaboration avec l'équipe "Matériaux Moléculaires Magnétiques" du CRPP, a montré que la maîtrise de l'orientation des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ au sein des plans permettait de contrôler les propriétés magnétiques [Miyasaka, 2006]. En effet, lorsque l'angle θ est proche de 90° , le comportement est celui d'une SMM puisque le terme d'échange devient quasi-nul ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i \times S_j \times \cos(\theta)$). *A contrario*, lorsque l'angle θ est faible, l'échange permet l'établissement d'un ordre tridimensionnel comme dans le cas du composé **18** pour des températures inférieures à 4,6 K. Pour un angle intermédiaire, il a été montré que l'on pouvait observer des propriétés originales, intermédiaires entre celles d'une SMM et d'ordre magnétique [Miyasaka, 2006]. Cet exemple souligne toute l'importance de synthétiser de réseaux de coordination avec des SMM et d'en étudier les propriétés en détail afin de découvrir de nouveaux types de comportement magnétique.

3. Conclusions générales

D'après la littérature, nous avons fait le choix d'une unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ aux propriétés de SMM qui nous paraissait disposer de toutes les qualités pour être imbriquée dans des réseaux de coordination. Pour la synthèse, nous sommes allés au plus simple en prenant le parti de réaliser les réactions en une étape. Pour cela nous avons adapté le protocole de synthèse le plus simple trouvé dans la littérature [Yoo, 2001] de cette unité magnétique, en faisant directement l'ajout au milieu réactionnel du ligand qui permettrait de faire le lien entre les SMM. Ainsi de nombreux composés ont été obtenus, des molécules isolées similaires à celles publiées [Hendrickson, 2001 ; Yoo, 2001 ; Yang 2003], mais également des composés avec des organisations 1D et 2D de briques $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Donc, ce protocole opératoire a véritablement fait ses preuves et mérite d'être encore plus largement exploité. Dans un premier temps avec la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$, il faudrait par exemple changer l'interaction dans les chaînes en modifiant le pont chimique entre les unités. Ensuite il serait très intéressant de synthétiser une série de composés 2D et par continuité 3D. Faire un composé tridimensionnel de SMM directement reliées par des ligands semble assez délicat, toutefois certains ponts judicieusement choisis (avec trois fonctions coordinantes non encombrées comme des ions tricyanométhanoate ou la triéthanolamine) devraient permettre l'obtention de tels réseaux.

Nous avons commencé l'investigation des propriétés des tétramères isolés. Comme leurs homologues dans la littérature, tous ces composés (sauf deux) sont des aimants. L'étude à basse température de ces matériaux a permis de les séparer en trois catégories, les tétramères isolés, ceux en interaction supramoléculaire 3D et ceux en interaction supramoléculaire 1D. Les complexes bien isolés les uns des autres dans la structure présentent toutes les caractéristiques d'une SMM classique [Lecren, 2005a]. Nous avons pu y observer des effets quantiques d'effet tunnel et d'interférence de phases. Ce dernier phénomène connu aussi sous le nom de "phase de Berry" n'a été vu que deux fois dans la littérature [Wernsdorfer, 1999 ; Wernsdorfer, 2002a ; Wernsdorfer, 2005]. Le composé que nous avons décrit dans cette thèse est donc le troisième exemple de ce type [Lecren, 2005b]. Les matériaux dans lesquels les interactions sont tridimensionnelles restent des aimants, mais tous les phénomènes étant moyennés à cause des interactions ils sont bien moins intéressants à étudier. En revanche, quand l'interaction est parfaitement localisée de part l'arrangement des complexes dans le cristal, les propriétés magnétiques deviennent alors très originales. Ainsi deux de ces matériaux dans lesquels les tétramères sont organisés en chaînes supramoléculaires présentent des propriétés d'"exchange-biased quantum tunnelling". Ce comportement n'a été observé que dans deux familles de SMM, des tétramères de manganèse et de nickel [Wernsdorfer, 2002b ; Hill, 2003 ; Tiron, 2003a ; Tiron, 2003b ; Yang, 2006]. Toutefois c'est la première fois que ce phénomène est observé dans des chaînes supramoléculaires de SMM.

Une fois acquise la compréhension des propriétés de SMM isolées puis en faible interaction 1D, nous avons donc entrepris l'étude des propriétés de SMM liées antiferromagnétiquement 1D par des ponts de coordination. Des travaux récents dans la littérature ont montré que des SMM liés 1D ferromagnétiquement conduisaient à des propriétés de SCM [Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005] mais jusqu'alors aucune étude n'était connue sur le comportement de SMM liées 1D antiferromagnétiquement. Avec l'étude de trois des chaînes de coordination réalisées dans cette thèse, nous avons montré pour la première fois un phénomène de

relaxation lente de l'aimantation expliqué par la relaxation de l'aimantation oscillante dans les composés 1D antiferromagnétiques [Lecren, 2005c]. Ces matériaux étudiés sont également les premiers exemples dans la littérature de composés où il a été possible de mettre en évidence la polydispersité en taille des chaînes [Lecren, 2005c].

Après avoir exploré les propriétés des chaînes de coordination de SMM, nous avons abordé les réseaux 2D de SMM. Dans le composé synthétisé et étudié lors de ce travail de thèse, l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance en dessous de 4,6 K inhibe totalement les propriétés de relaxation lente des briques $[Mn_4]$ anisotropes [Miyasaka, 2006]. Toutefois il a été montré que les propriétés magnétiques "ordre" ou "relaxation lente" pouvaient être contrôlées en jouant sur l'angle entre les briques voisines dans le réseau [Miyasaka, 2006]. Même si ce travail a été réalisé en collaboration et ne constituait pas une partie prenante de cette thèse, il fallait citer ce dernier résultat car certainement cela montre bien l'enjeu d'organiser des SMM et d'en comprendre les propriétés magnétiques.

Dans ce chapitre, nous pouvons classer les différents composés synthétisés selon la dimension du réseau et l'interaction, et la plupart de ces matériaux ont été étudiés :

- Les SMM isolées : phénomènes quantiques (QTM, "phase de Berry").
- Les SMM en faible interaction 1D : "exchange-biased quantum tunnelling".
- Les SMM en interaction antiferromagnétique 1D : relaxation lente de l'aimantation oscillante, effet de taille (polydispersité) (on peut noter que des SMM en interaction ferromagnétique 1D donnent de la relaxation lente de l'aimantation avec un comportement de SCM [Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005]).
- Les SMM en interaction antiferromagnétique cantée : étude à venir.
- Les SMM en interaction 2D conduisent à des ordres ou des phénomènes de relaxation suivant la disposition des unités anisotropes dans le réseau.

Pour poursuivre cette étude, nous avons encore à faire l'étude des chaînes **16** et **17** où les SMM sont en interaction antiferromagnétique cantée. Pour compléter cette liste il serait évidemment très intéressant d'étudier des réseaux 3D de SMM directement connectées les unes aux autres par des ponts de coordination.

En conclusion, ce travail de thèse n'est qu'une petite étape dans la recherche de nouvelles organisations de SMM au sein de réseaux de coordination et la compréhension des phénomènes magnétiques qui y sont liés. D'un point de vue chimie, les potentialités sont énormes avec toutes les briques de SMM connues dans la littérature et toutes les possibilités en chimie de coordination de faire des réseaux étendus, il est évident que des résultats très rapides peuvent être obtenus. Plus la variété des composés synthétisés sera grande plus les connaissances acquises de l'étude de ces matériaux sera importante. Il sera alors possible de prédire les propriétés d'un nouveau composé et l'idéal, à terme, serait de réaliser le composé avec les propriétés magnétiques désirées.

4. Partie expérimentale

4.1. Mesures physico-chimiques

a) *Mesures magnétiques.* Les mesures des propriétés magnétiques réalisées au CRPP à Pessac, l'ont été sur un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID de Quantum Design (MPMS-XL). Les échantillons se présentent en général sous forme de poudre polycristalline, toutefois avec des monocristaux donnant un signal assez important, on peut faire des mesures sur un monocristal orienté en utilisant un goniomètre. Deux types de mesures sont possibles : *dc* (direct current) et *ac* (alternating current). En mode *dc* et *ac*, la gamme de températures accessibles va de 400 K à 1,85 K et le champ peut varier de -70000 à 70000 G. Pour les mesures *ac*, la fréquence d'oscillation du champ magnétique peut varier de 0,01 à 1500 Hz avec une amplitude de ± 3 G centrée sur un champ *dc* fixé (compris entre -70000 à 70000 G).

D'autres mesures des propriétés magnétiques ont été effectuées au LLN à Grenoble en collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer. L'instrument utilisé est constitué d'un réseau de μ -SQUIDS [Wernsdorfer, 2001], et sur chaque μ -SQUID il est possible de déposer un monocristal et d'en faire la mesure. Le domaine de température atteint va de 7 à 0,04 K, le champ magnétique varie de -1,4 à 1,4 T à une vitesse maximale de l'ordre de 10 T.s⁻¹.

b) *Diffraction des rayons X sur monocristal : détermination de la structure cristalline.* Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å) à 150 K. Un monocristal de bonne qualité maintenu par de la graisse est placé sur une fibre de verre puis transféré sur le goniomètre. Le programme Denzo-SMN [Otwinowski, 1996] est utilisé pour l'intégration des données. Le logiciel Scalepack [Otwinowski, 1996] permet de corriger les données des effets de polarisation de Lorentz. Les structures ont été résolues par des méthodes directes puis affinées par une méthode des moindres carrés sur F^2 en utilisant le logiciel SHELXTL [Sheldrick, 1997a ; Sheldrick, 1997b]. L'ensemble des structures ont été réalisées en collaboration avec Yang-Guang Li (Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China) et Xavier Le Goff (CRPP).

c) *Caractérisations physico-chimiques.* Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service central d'analyses à Vernaison (CNRS). Les résultats de ces microanalyses sont exprimés en % massique, en gramme de l'élément dosé pour 100 g d'échantillon. Les spectres infra-rouge des différents échantillons ont été réalisés au CRPP (Pessac) à l'aide d'un spectromètre Nicolet 750 Magna-IR (400 – 4000 cm⁻¹) en pratiquant l'échantillonnage avec une pastille en KBr.

4.2. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés comme reçus sans davantage de purification.

Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire, en été comme en hiver (sauf indications).

4.2.1. Composés : $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ (1), $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Br}_3(\text{OH})_3]\text{Br}_2 \cdot 0,25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1')

Dans un bécher 0,395 g (1,38 mmol) de bromure de manganèse ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu. La solution se colore alors légèrement en rose. Après 1 min on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau. Le mélange prend alors une couleur orange marron. Après une heure d'agitation le bécher bouché, la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité). Puis 10 mL de solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouvert de 10 ml de diéthyléther. Le tube est alors bien fermé pour éviter toute évaporation et laissé une semaine sans perturbation sous la hotte. Après trois jours les premiers cristaux, des blocs hexagonaux rouge sombre, apparaissent. La solution est alors filtrée et les cristaux recueillis correspondent à la phase 1'. La solution est de nouveau placée dans un tube fermé et le deuxième type de cristaux (1) se forme au bout de six jours, des plaquettes hexagonales orange marron. Ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

Les diverses analyses physico-chimiques n'ont pas été réalisées pour 1', et le rendement n'a pas été déterminé.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$ étant de 1224,14 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 51%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Mn}_4$: %C 33,36 ; %H 3,73 ; %N 6,48 ; trouvées : %C 33,85 ; %H 3,45 ; %N 6,58.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3410 (s), 3177 (s), 2876 (m), 1638 (m), 1601 (s), 1566 (m), 1483 (s), 1452 (m), 1437 (s), 1371 (m), 1362 (m), 1288 (m), 1157 (m), 1065 (s), 1045 (s), 829 (w), 765(s), 756 (w).

4.2.2. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Dans un bécher 0,346 g (1,38 mmol) de nitrate de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu. La solution se colore alors légèrement en rose. Après 1 min on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau. Le mélange prend alors une couleur rose bordeaux très intense, puis au bout de quelques minutes un précipité marron se forme. Après une heure d'agitation (bécher bouché), la solution est filtrée et le précipité récupéré est réservé (voir synthèse paragraphe 4.2.3). Puis 10 mL de la solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouverts de 10 mL de diéthyléther. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des aiguilles très fines rose foncé apparaissent au bout de sept jours. Ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ étant de 1270,68 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 19%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{O}_{22}$: %C 37,81 ; %H 3,97 ; %N 13,23% ; trouvées : %C 36,55 ; %H 4,50 ; %N 11,64.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3414(s), 2846 (m), 1600 (s), 1567 (s), 1479 (m), 1435 (m), 1387 (s),

1286 (m), 1218 (w), 1150 (m), 1062 (m), 1039 (s), 822 (s), 766 (s), 719 (m), 675 (m), 643 (m), 568 (s), 533 (m), 482 (w).

4.2.3. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (3)

Le précipité récupéré lors de la synthèse du composé **2** est dissous dans 50 mL d'acétonitrile. La solution ainsi préparée placée dans un bécher de 100 mL est alors laissée à évaporer lentement sans perturbation sous la hotte. Au bout de dix jours des blocs hexagonaux rose très sombre sont filtrés, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de $1234,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 21%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{O}_{20}$: %C 38,56 ; %H 3,70 ; %N 13,26 ; trouvées : %C 38,13 ; %H 3,71 ; %N 13,58.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3177 (s), 2251 (w), 1605 (s), 1583 (s), 1570 (m), 1298 (s), 1225 (m), 1159 (s), 1062 (s), 1043 (s), 1016 (s), 820 (m), 773 (s), 764 (s), 735 (m), 677 (m), 662 (m), 644 (m), 573 (m), 540 (m).

4.2.4. Composés : $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4] \bullet \text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Cl}_3(\text{OH})_3]\text{Cl}_2 \bullet 1,5\text{CH}_3\text{CN} \bullet 3,25\text{H}_2\text{O}$ (4'), $[\text{Mn}_2(\text{hmpH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (4'')

Dans un bécher 0,292 g (1,38 mmol) de bromure de manganèse ($\text{MnCl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu. La solution se colore alors légèrement en rose-violet. Après 1 min on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau. Le mélange prend alors une couleur rose sombre. Après une heure d'agitation le bécher bouché, la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité). Puis 10 mL de solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouvert de 10 ml de diéthyléther. Le tube est alors bien fermé pour éviter toute évaporation et laissé sans perturbation sous la hotte. Au bout de cinq jours les premiers cristaux apparaissent, des blocs bordeaux (composé **4'**) et des petits parallélépipèdes incolores (composé **4''**). Ces cristaux sont alors filtrés et la solution est de nouveau laissée à évaporer lentement dans tube (12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm) recouvert d'un parafilm percé. Encore une semaine et des cristaux en forme d'aiguilles violettes sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

Les diverses analyses physico-chimiques n'ont pas été réalisées pour **4'** et **4''**, et leur rendement n'a pas été déterminé.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_4] \bullet \text{H}_2\text{O}$ étant de $1028,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 21%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_7\text{Cl}_4$: %C 42,11 ; %H 3,73 ; %N 8,19 ; trouvées : %C 42,62 ; %H 3,66 ; %N 7,79.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3500(s), 3425(s), 3048(m), 2840(m), 1600(s), 1574(s), 1478(s), 1451(m), 1434(s), 1380(m), 1362(s), 1291(s), 1279(m), 1231(s), 1157(s), 1077(s), 1062(s), 1044(s), 1011(m), 824(m), 759(s), 729(m), 717(m), 685(s), 637(s), 566(s), 516(s), 465(m).

4.2.5. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**5**)

Dans un bécher 0,500 g (1,38 mmol) de perchlorate de manganèse ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu. La solution se colore alors légèrement en rose. Après 1 min on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau. Le mélange prend alors une couleur rose bordeaux très intense. Après une heure d'agitation (bécher bouché), la solution est filtrée. 10 mL de cette solution sont délicatement déposés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm contenant déjà 10 mL de toluène. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des losanges épais rose fuchsia apparaissent au bout de six jours, ils sont alors récupérés par filtration et lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 1502,55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 61%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **5** qui aurait perdu une molécule d'acétonitrile ; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{N}_9\text{O}_{26}\text{Cl}_4$: %C 34,52 ; %H 3,66 ; %N 8,63% ; trouvées : %C 34,43 ; %H 3,34 ; %N 8,45.

Spectroscopie IR (pastille KBr

, cm^{-1}) : 2307 (w), 2278 (w), 1645 (m), 1609 (s), 1570 (m), 1296 (m), 1283 (m), 1227 (m), 1042 (s), 928 (w), 821 (w), 760 (m).

Toutes les synthèses qui suivent obéissent au même protocole dont la synthèse du composé **5** est le point départ.

4.2.6. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**6**)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,059 g (0,58 mmol) de bromure de sodium (NaBr) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bécher bouché), la solution marron orangé foncé est filtrée sans qu'aucun précipité ne soit récupéré. 10 mL de cette solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, puis délicatement recouverts de 10 mL de diéthyléther. Le tube fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes allongés orange foncé apparaissent au bout d'une semaine. Ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 1345,33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 35%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **6** qui aurait perdu les deux molécules d'acétonitrile de solvant : analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_2$: %C 34,29 ;

%H 3,20 ; %N 6,67 ; trouvées : %C 33,97 ; %H 3,79 ; %N 6,49.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3414 (s), 2920 (w), 2838 (m), 1638 (w), 1601 (s), 1567 (s), 1485 (s), 1435 (s), 1360 (s), 1296 (s), 1222 (m), 1151 (w), 1110 (s), 1086 (s), 1036 (s), 823 (m), 761 (s), 728 (m), 711 (m), 677 (m), 623 (s), 572 (s), 528 (w), 461 (m), 410 (m).

4.2.7. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,049 g (0,58 mmol) de nitrate de sodium (NaNO_3) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité) puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes allongés rose foncé apparaissent au bout d'une heure. Après six jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant de $1301,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 51%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Mn}_4$: %C 33,23 ; %H 3,88 ; %N 8,62 ; trouvées : %C 33,62 ; %H 3,86 ; %N 8,31.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3411 (s), 2908 (w), 2845 (m), 1604 (s), 1560 (s), 1476 (s), 1433 (s), 1386 (s), 1312 (s), 1288 (s), 1222 (m), 1144 (m), 1114 (s), 1084 (s), 1057 (s), 1041 (s), 822 (m), 755 (s), 715 (m), 672 (s), 621 (s), 568 (s), 531 (m), 484 (w), 410 (m).

4.2.8. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,040 mg (0,58 mmol) de nitrite de sodium (NaNO_2) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité) puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des aiguilles rose foncé apparaissent au bout d'une heure. Après dix jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ étant de $1301,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 45%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **8** qui aurait perdu une molécule d'acétonitrile de solvant ; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{23}\text{Cl}_2$: %C 34,73 ; %H 3,40 ; %N 9,00 ; trouvées : %C 34,83 ; %H 3,43 ; %N 8,66.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3394 (s), 2850 (m), 1601 (s), 1567 (s), 1482 (s), 1438 (s), 1381 (s), 1276 (s), 1225 (m), 1148 (m), 1113 (s), 1090 (s), 1060 (s), 1042 (s), 819 (m), 755 (s), 718 (m), 670 (s), 630 (s), 565 (s), 528 (m), 461 (w), 413 (m).

4.2.9. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (9) et $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9(\text{NCS})_3(\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ (9')

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH , la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,112 g (1,38 mmol) de thiocyanate de sodium (NaNCS) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée, puis placée dans un bêcher de 80 mL. Ce bêcher est lui-même placé dans un autre pot plus gros contenant du diéthyléther, qui est fermé hermétiquement. Le tout est mis au frigidaire à 5°C. Les premiers cristaux, des plaquettes carrées oranges apparaissent au bout de trois semaines. Après un mois ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 1265,00 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 52%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **9** qui aurait perdu une molécule d'acétonitrile de solvant ; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_4$: %C 43,63 ; %H 3,30 ; %N 12,73 ; trouvées : %C 43,83 ; %H 3,40 ; %N 12,61.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3474 (s), 3063(w), 2068(s), 1602(s), 1566(m), 1479 (s), 1437(s), 1361(s), 1280(s), 1221(m), 1154(s), 1120(m), 1056(sh), 1042(s), 1011(sh), 829(w), 756(s) 719 (m), 669(s), 644(m), 573(s), 520(w).

Si on utilise exactement le même protocole qui permet l'obtention du produit **9** mais en réalisation la cristallisation à température ambiante (typiquement 20°C), des cristaux de la phase **9'** sont obtenus au bout de 15 jours environ. Ces cristaux sont des gros blocs hexagonaux rouge brique. Les diverses analyses physico-chimiques n'ont pas été réalisées pour **9'**, et le rendement n'a pas été déterminé.

4.2.10. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH , la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,099 g (0,58 mmol) de benzoate de sodium ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$), y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée. Puis 10 mL sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm et délicatement recouverts de 10 mL de diéthyléther. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des plaquettes hexagonales rose foncé apparaissent au bout d'une semaine. Après huit jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant de 1545,87 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 59%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **10** qui aurait perdu les deux molécules d'acétonitrile de solvant; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{22}\text{Cl}_2$: %C 43,47 ; %H 3,94 ; %N 6,09 ; trouvées : %C 42,91 ; %H 4,14 ; %N 5,81.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 1604 (s), 1545 (s), 1484 (m), 1438 (s), 1406 (s), 1282 (m), 1228 (w), 1342 (w), 1097 (s), 1059 (s), 1046 (s), 929 (w), 852 (w), 825 (w), 765 (s), 726 (s), 676 (m), 624 (m), 572

(m), 542 (w).

4.2.11. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (11)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,169 g (0,58 mmol) de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée. La solution, placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm recouvert de parafilm percé, est laissée sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des aiguilles rose bordeaux apparaissent au bout de quatre à cinq jours. Ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ étant de $1273,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 21%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{20}\text{Cl}_2$: %C 37,72 ; %H 3,32 ; %N 11,00 ; trouvées : %C 37,74 ; %H 3,57 ; %N 10,57.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3420 (s), 2849 (m), 1604 (s), 1563 (s), 1482 (s), 1435 (s), 1384 (s), 1312 (s), 1286 (s), 1218 (s), 1147 (m), 1120 (s), 1089 (s), 1059 (s), 1035 (s), 825 (m), 761 (s), 717 (m), 669 (s), 619 (s), 568 (s), 531 (m), 481 (m).

4.2.12. $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (12)

0,150 mg de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**5**) sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile. Par ailleurs une solution de 0,044 g (0.40 mmol) de hmpH dans 20 mL de diéthyléther est préparée. Cette solution est alors délicatement ajoutée au-dessus de la première contenue dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte le temps de la cristallisation. Après une semaine des cristaux rouge sombre en forme d'hexagone sont isolés qui correspondent à une nouvelle phase d'un heptamère de manganèse. Ces cristaux laissés en solution se transforment au bout d'un mois en la phase recherchée **12**. Ces cristaux de couleur rose sombre en forme de losange sont alors filtrés, lavés à l'acétonitrile puis séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de $1566,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 41%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **12** qui aurait perdu les deux molécules d'acétonitrile de solvant ; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Cl}_4$: %C 38,87 ; %H 3,40 ; %N 7,56 ; trouvées : %C 39,03 ; %H 3,50 ; %N 8,05.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3385(s), 2845(w), 1605(s), 1569(m), 1485(s), 1431(s), 1362(m), 1288(m), 1218(w), 1149(s), 1120(s), 1080(s), 1041(s), 833(w), 764(s), 725(w), 665(w), 626(s), 567(s), 530(w).

4.2.13. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (13)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée

sous agitation 10 min puis 0,079 g (0,58 mmol) d'acétate de sodium ($\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité) puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des cubes rouge bordeaux apparaissent au bout de deux jours. Après dix jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ étant de $1203,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 31%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{19}\text{Cl}_2$: %C 39,92 ; %H 3,68 ; %N 6,98 ; trouvées : %C 39,39 ; %H 3,39 ; %N 6,68.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3400 (br), 3110-3050 (w), 2915 (w), 2880 (m), 1607 (s), 1580 (s), 1565 (m), 1485 (m), 1435 (m), 1415 (m), 1365 (w), 1280 (m), 1150-1030 (s), 765 (s), 670 (w), 575 (s).

4.2.14. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (14)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,068 g (0,58 mmol) de chloroacétate de sodium ($\text{NaClCH}_2\text{CO}_2$) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité) puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube, recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution, est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des cubes rouge bordeaux apparaissent au bout d'un jour. Après cinq jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ étant de $1290,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 43%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{Cl}_4$: %C 37,23 ; %H 3,44 ; %N 6,51 ; trouvées : %C 37,13 ; %H 3,00 ; %N 6,66.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3410 (br), 3100-3050 (w), 2900 (w), 2840 (m), 1625 (s), 1607 (s), 1565 (m), 1480 (m), 1440 (m), 1415 (m), 1360 (w), 1285 (m), 1255 (m), 1150-1030 (s), 780 (s), 765 (s), 670 (w), 580 (s).

4.2.15. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (15)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH mais seuls 10 mL d'acétonitrile sont nécessaires, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,076 g (1,18 mmol) d'azoture de sodium (NaN_3) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée sans qu'aucun précipité ne soit récupéré. Pour un rendement le plus efficace possible et l'obtention de la meilleure qualité de cristaux, il faut prendre 5 mL de cette solution et les mettre dans un bêcher de 150 mL. Ce bêcher est ensuite placé dans un bocal contenant du diéthyléther et fermant hermétiquement. Le système est alors laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des cubes rose orangé apparaissent au bout

d'une semaine. Après dix jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ étant de 1151,43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 79%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_36\text{H}_36\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$: %C 37,55 ; %H 3,15 ; %N 14,60 ; trouvées : %C 37,34 ; %H 2,50 ; %N 13,87.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3380 (br), 3110-3030 (w), 2920 (w), 2840 (m), 2095 (s), 1600 (s), 1567 (w), 1488 (w), 1437 (m), 1366 (w), 1280 (m), 1160-1010 (s), 765 (m), 673 (w), 580 (m).

4.2.16. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (16)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,034 g (0,58 mmol) de chlorure de sodium (NaCl) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée sans qu'aucun précipité ne soit récupéré. Cette solution est placée dans un bêcher de 150 mL lui-même mis dans un bocal contenant du diéthyléther et fermant hermétiquement. Le système est alors laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes rouge bordeaux apparaissent au bout de trois jours. Après six jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'acétonitrile et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ étant de 1138,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 52%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_36\text{H}_36\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cl}_4$: %C 37,98 ; %H 3,19 ; %N 7,38 ; trouvées : %C 37,68 ; %H 3,19 ; %N 7,48.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3400 (br), 3110-3030 (w), 2905 (w), 2850 (m), 1607 (s), 1570 (w), 1485 (w), 1440 (m), 1415 (m), 1365 (w), 1280 (m), 1150-1000 (s), 765 (s), 670 (w), 570 (m).

4.2.17. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3\cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ (17)

Lors de la première étape, contrairement aux autres synthèses qui demandent 20 mL d'acétonitrile, dans celle-ci il faut utiliser 40 mL d'acétonitrile.

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH avec 40 mL d'acétonitrile (au lieu de 20 mL). La solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,034 g (0,18 mmol) de chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée sans qu'aucun précipité ne soit récupéré. Puis 20 mL de solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm et délicatement recouverts de 10 mL de diéthyléther. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes rose bordeaux apparaissent au bout d'un jour. Après huit jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3\cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 1299,88 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 48%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **17** qui aurait perdu les molécules d'acétonitrile de solvant ; analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{Cl}_4$: %C 34,91 ; %H 3,26 ; %N 6,79 ; trouvées : %C 34,42 ; %H 3,55 ; %N 6,60.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3300 (br), 3110-3030 (w), 2950 (w), 2850 (m), 1607 (s), 1550 (w), 1455 (w), 1450 (m), 1415 (m), 1365 (w), 1280 (m), 1150-1000 (s), 765 (s), 685 (w), 570 (m).

4.2.18. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ (**18**)

La synthèse du composé **5** est reproduite jusqu'au dernier ajout de base teaOH, la solution est alors laissée sous agitation 10 min puis 0,051 mg (0,58 mmol) de dicyanamide de sodium ($\text{NaN}(\text{CN})_2$) y sont additionnés. Après une heure d'agitation (bêcher bouché), la solution est filtrée (mais il n'y a pas de précipité) puis placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Ce tube recouvert de parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente de la solution est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des prismes rouges apparaissent au bout de quelques jours. Après une dizaine de jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{dcn})_2](\text{ClO}_4)_2$ étant de $1199,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 62%.

Analyses élémentaires calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$: %C 40,05 ; %H 3,03 ; %N 14,01 ; trouvées : %C 40,04 ; %H 3,18 ; %N 14,12.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 2314 (s), 2235 (s), 2168 (s), 1607 (s), 1572 (m), 1485 (s), 1462 (m), 1441 (s), 1385 (s), 1366 (s), 1285 (m), 1223 (w), 1157 (m), 1089 (s), 1045 (s), 920 (w), 824 (m), 766 (s), 729 (m), 675 (s), 660 (s), 623 (s).

5. Annexes

5.1. Composés secondaires issus des synthèses de tétramères

Une brève présentation de la structure des quatre composés (tableau 5.1), issus des synthèses de différents tétramères de manganèse, est faite dans cette annexe. Trois de ces complexes sont pratiquement identiques (1', 4' et 9') et sont présentés parallèlement, le dernier (4'') est différent mais structurellement beaucoup plus simple car de plus petite nucléarité.

Tableau 5.1 : Liste des composés dérivés des synthèses manganèse / hmp.

Formule des composés dérivés	Codes
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Br}_3(\text{OH})_3]\text{Br}_2 \cdot 0,25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1'
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9\text{Cl}_3(\text{OH})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$	4'
$[\text{Mn}_2(\text{hmpH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4''
$[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9(\text{NCS})_3(\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$	9'

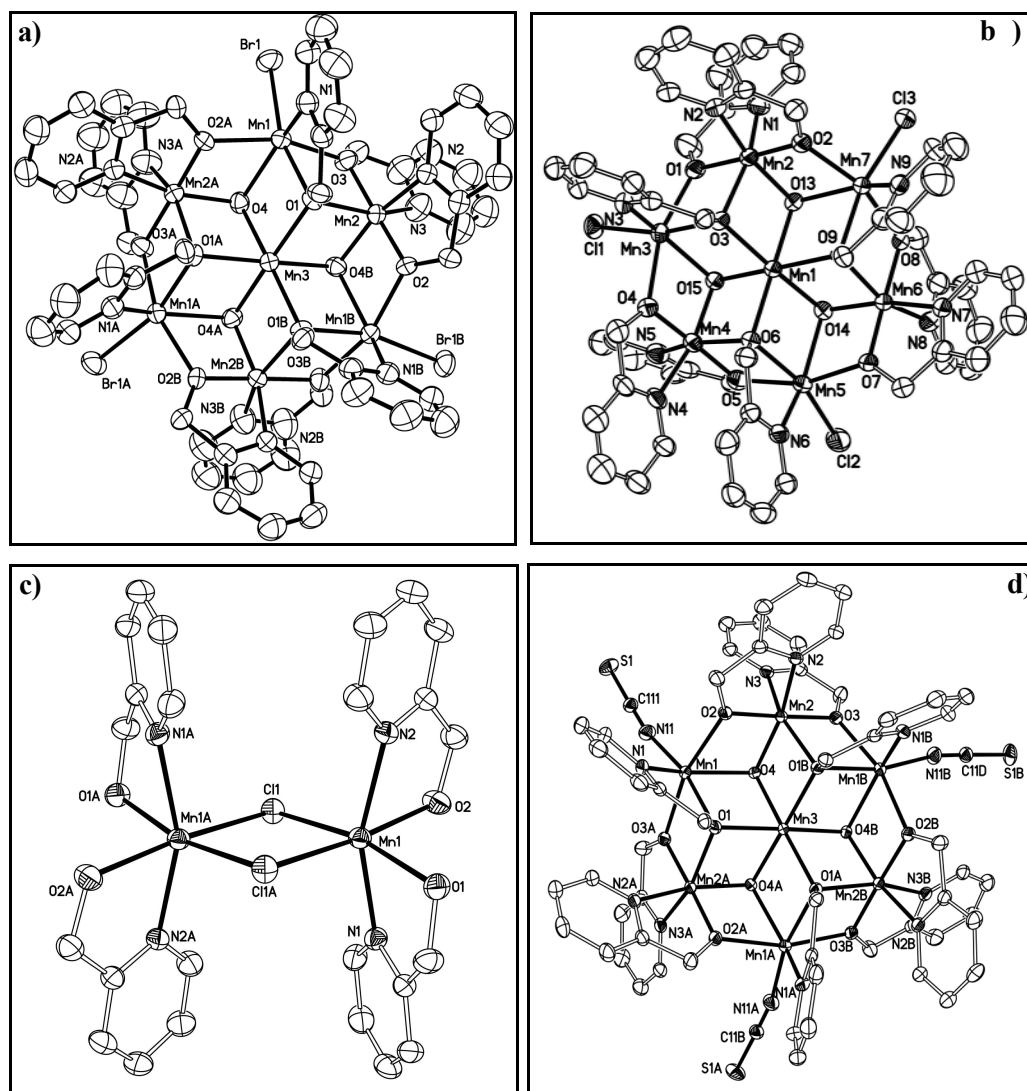


Figure 5.1 : Représentations de type ORTEP avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique des composés, a) 1', b) 4', c) 4'' et d) 9'. Les atomes d'hydrogène, de solvant et les contre-anions sont omis pour plus de clarté.

Les trois heptamères obtenus sont très similaires et sont formés du même complexe de coordination cationique central $[\text{Mn}_7(\text{hmp})_9(\text{X})_3(\text{OH})_3]^{2+}$ avec $\text{X} = \text{Br}^-$ pour **1'** (figure 5.1.a), $\text{X} = \text{Cl}^-$ pour **4'** (figure 5.1.b) et $\text{X} = \text{NCS}^-$ pour **9'** (figure 5.1.d). La neutralité du matériau est apportée pour **1'** et **4'** par les mêmes anions que dans le complexe central, c'est à dire respectivement Br^- et Cl^- . En revanche, dans **9'**, il y a deux ions perchlorates. Quel que soit le composé, il y a également beaucoup de molécules de solvant en insertion (tableau 5.1) signe que ces complexes sont relativement bien isolés les uns des autres dans le composé. Le coeur cationique est composé de six atomes de manganèse formant une couronne autour d'un septième ion métallique central (notés Mn3 dans **1'** et **9'**, et Mn1 dans **4'**). Tous ces ions sont connectés ensemble par trois ponts $\mu_3\text{-OH}^-$ et les atomes d'oxygène des ligands hmp. Six de ces ligands possèdent des atomes $\mu\text{-O}$ et les trois autres des atomes $\mu_3\text{-O}$. Sur la base des calculs de charges, et des longueurs de liaison dans la sphère de coordination des ions métalliques, ces structures contiennent quatre atomes Mn^{2+} (Mn1, Mn1a, Mn1b et Mn3 pour **1'** et **9'**, et Mn1, Mn3, Mn5 et Mn7 dans **4'**) et trois Mn^{3+} (Mn2 pour **1'** et **9'**, et Mn2, Mn4 et Mn6 dans **4'**).

Le composé **4'** est formé d'un complexe cationique $[\text{Mn}_2(\text{hmpH})_4\text{Cl}_2]^{2+}$, de deux anions chlorures qui assurent la neutralité et de deux molécules d'eau en insertion dans la structure. Les ions métalliques sont hexacoordinés et chacun chélaté par deux ligands hmpH (donc protonnés) et deux ions chlorures qui assurent le pont pour donner un dimère. De par l'absence de couleur, le calcul des charges et les longueurs de liaisons de l'ordre de 2,1875(19) à 2,5252(12) Å de la sphère de coordination des ions Mn1, il s'agit de Mn^{2+} .

5.2. Études préliminaires des propriétés magnétiques des composés 16 et 17

Ces deux derniers composés **16** et **17**, bien que structurellement proches de **13**, **14** et **15**, ont pourtant un comportement magnétique différent qu'il faut donc présenter indépendamment. Toutefois la compréhension totale des propriétés de ces deux matériaux n'étant pas tout à fait acquise, nous nous proposons de n'exposer ici que les premières caractérisations simples et quelques hypothèses préliminaires quant au comportement des composés étudiés. Toutes les mesures magnétiques ont été effectuées sur des échantillons polycristallins bien séchés à l'air après la sortie de la solution de mère ^(†).

5.2.1. Détermination des interactions entre unités magnétiques dans les composés 16 et 17

La figure 5.2 est la représentation graphique du produit χT en fonction de T pour les composés **16** et **17**. À 300 K le produit χT prend une valeur de 15,3 / 14,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **16** et **17**, ces valeurs sont voisines de celles des tétramères isolés, et donc cohérente avec la présence de deux ions Mn(II) et deux ions Mn(III). Pour le composé **16**, χT augmente avec la descente en température pour arriver à un maximum de 24,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à

[†] La présence de solvant n'affecte en rien les propriétés du composé **16**, en revanche cela a un effet important sur le composé **17** comme nous le verrons dans la suite.

22,1 K. Ensuite χT chute pour atteindre $14,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 5,8 K, puis augmente de nouveau à $16,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 3,6 K. On observe une dernière diminution jusqu'à $10,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,82 K. En revanche, pour **17** le produit χT diminue continûment, d'abord légèrement jusqu'à 60 K puis plus rapidement entre 50 – 10 K pour arriver à un minimum de $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 6 K (figure 5.2). Le produit χT augmente de nouveau jusqu'à $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$

à 2,5 K pour rechuter à $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,82 K. Le comportement **16** est semblable à ceux observés pour les chaînes **13** et **14** (figure 2.49) ou pour les tétramères isolés (sauf **4** et **12**). Le composé **17** aurait plutôt un comportement voisin de la chaîne **15** (figure 2.49) ou des tétramères **4** et **12**. Néanmoins la remontée du produit χT (pour $T < 10$ K) est vraiment unique et n'a été observée pour aucun autre composé de cette famille. Toutefois en se plaçant bien au-dessus de cette anomalie en température il est possible de déterminer les interactions zJ correspondant au couplage entre les ions Mn^{2+} via les ponts chlorures. Ainsi ce système

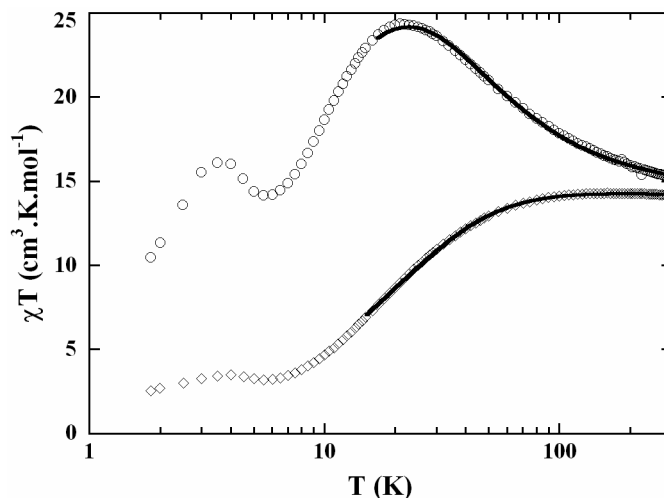


Figure 5.2 : Représentation graphique du produit χT en fonction de T à 1000 G pour les deux composés 1D (**16** ○ et **17** ◇). Les traits pleins représentent les meilleurs paramétrages obtenus.

a été modélisé en considérant un complexe de $[\text{Mn}_4]$ et l'expression de sa susceptibilité, déjà utilisée par G. Christou et D. N. Hendrickson, a été employée. Les interactions inter-complexe ont ensuite été traitées à l'approximation champ moyen^(b) comme pour les autres composés 1D (paragraphe 2.4.3.1.1). Tous les paramètres étant libres, les données expérimentales de χT en fonction de T ont été bien reproduites de 300 à 15 K (figure 5.2) pour **16** / **17** avec $J_{bb}/k_B = +5,2(4) / +7,9(5)$ K, $J_{wb}/k_B = +1,86(4) / +1,58(5)$ K, $g = +1,96(1) / 1,95(1)$ et $zJ/k_B = -0,036(1) / -0,204(1)$ K. Avec $z = 2$, l'interaction $J/k_B = -0,018 / -0,102$ K ainsi calculée correspond au couplage entre deux unités de spin $S_T = 9$ via les ponts chlorures soit $J^*/k_B = -0,22 / -1,3$ K^(s). Pour le récapitulatif des premières données obtenues sur ces composés se référer au tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Résultats du paramétrage de χT en fonction de T pour les composés **16** et **17**.

Composés	g	J_{wb}/k_B (K)	J_{bb}/k_B (K)	J/k_B (K)	J^*/k_B (K)
16	1,96(1)	1,86(2)	5,2(4)	-0,018	-0,22
17	1,95(1)	1,58(5)	7,9(5)	-0,102	-1,3

J interaction entre unités magnétiques $S_T = 9$, déterminée avec le paramétrage de χT en fonction de T ; J^* interaction entre ions Mn^{2+} déterminée à partir de $J^{(s)}$.

Dans cette première approche des propriétés magnétiques des composés **16** et **17**, les données de susceptibilité paramétrées à haute température (du moins à température assez élevée pour éviter de prendre en compte toutes les interactions entre chaînes) montrent clairement que les interactions J entre complexes sont bien différentes. En effet, il semble que l'interaction est six fois plus grande via un pont chlorure (composé **17**) qu'au travers de deux ponts chlorures (composé **16**). Suite à cette constatation, il s'avère que ces deux composés

^s L'interaction entre Mn^{2+} peut être déduite de l'interaction J en considérant que $J^* S_{Mn}^2 = J S_T^2$ avec $S_{Mn} = 5/2$ et $S_T = 9$.

devraient être étudiés séparément car les phénomènes magnétiques qui régissent le comportement de ces composés ne sont pas les mêmes.

5.2.2. Composé 16 à basse température

L'interaction J entre unités magnétiques $[\text{Mn}_4]$ est bien plus faible dans le composé **16** que dans les chaînes **13**, **14** et **15**. Toutefois les paramètres J_{wb} et J_{bb} , et g sont tout à fait comparables dans ces quatre matériaux, il est donc raisonnable de penser que le paramètre d'anisotropie D reste similaire dans **13**, **14**, **15** et **16**. Ainsi, le composé **16** est probablement une chaîne magnétique de type Ising puisque J est petit devant D . L'étude préliminaire de χT en fonction de $1/T$ (figure 5.3) montre une zone linéaire entre 8 et 16 K, puis à plus basse température il y a l'anomalie déjà observée sur le graphe χT en fonction de T . Toutefois au-dessus de 8 K, χT est une fonction

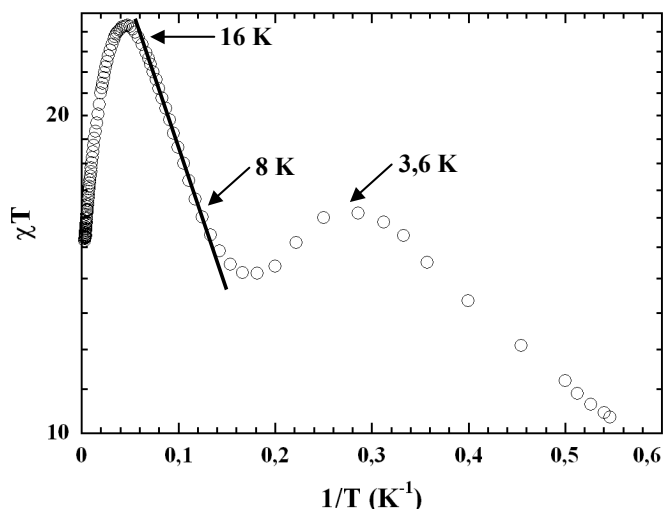


Figure 5.3 : Représentation semi-logarithmique du produit χT en fonction de $1/T$ à 1000 G pour le composé **16** ○. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu dans la zone linéaire entre 8 et 16 K.

exponentielle et confirme la nature unidimensionnelle du système. La barrière d'énergie calculée à partir du paramétrage de la zone linéaire donne $|\Delta_\xi/k_B| = 7$ K. Si le système est de type Ising, la relation $\Delta_\xi = 4J S_T^2$ s'applique [Matsubara, 1973], avec J l'interaction entre unités magnétiques, $S_T = 9$ le spin de l'unité $[\text{Mn}_4]$ et Δ_ξ l'énergie des parois. Dans ces conditions, l'interaction J/k_B vaut -0,022 K. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur avec $J/k_B = -0,018$ K obtenue par le paramétrage champ moyen des données χT en fonction de T . Ces premiers calculs laissent penser que le composé **16** est une chaîne de spins d'Ising couplés antiferromagnétiquement. Par ailleurs, les unités magnétiques au sein d'une même chaîne étant cantées, on devrait alors pouvoir observer la relaxation de l'aimantation de chaque chaîne devrait être observé comme **13**, **14** et **15**.

La dépendance de la partie imaginaire de la susceptibilité ac est représentée en fonction de la température (figure 5.5.a) et de la fréquence (figure 5.5.b). On notera que χ'' ne retourne pas à $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à basse température, ce qui indique certainement une forte susceptibilité perpendiculaire (encart figure 5.5.a). Par ailleurs la forte intensité du χ'' (par rapport à la valeur trouvée pour un tétramère isolé) montre que l'effet des défauts est important dans cet échantillon. La représentation de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ indique que le processus de relaxation est activé par la température et suit la loi d'Arrhenius

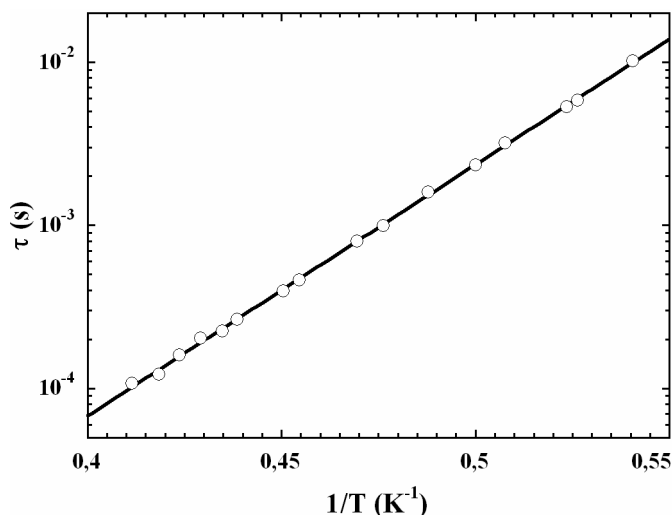


Figure 5.4 : Représentation du temps τ en fonction de $1/T$, pour **16**. Le trait plein représente le meilleur paramétrage obtenu.

(figure 5.4). Le paramétrage des données expérimentales donne l'énergie d'activation Δ_A/k_B de l'ordre de 35 K et le temps τ_0 vaut $4,6 \times 10^{-11}$ s. En prenant $\Delta_A/k_B = 21$ K, valeur moyenne pour un tétramère isolé et $|\Delta_A/k_B| = 7$ K, la relation $\Delta_\tau = \Delta_A + 2\Delta_\xi$ (valable pour des chaînes de taille infinie quand $\xi \ll L$ à haute température, voir paragraphe 3.2 chapitre I) donne une valeur calculée de $\Delta_\tau = 35$ K en très bon accord avec l'énergie d'activation obtenue par le paramétrage de τ . À présent, un enjeu important pour comprendre le comportement magnétique de ce composé reste donc à interpréter la remontée du produit χT à basse température et l'anomalie observée à 3,6 K.

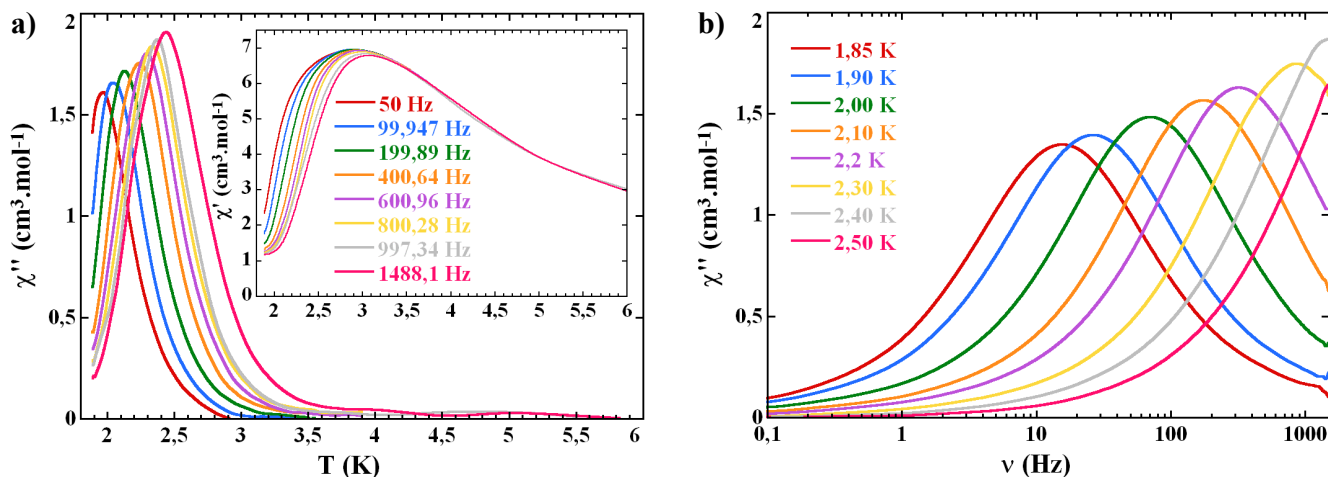


Figure 5.5 : Dépendance en température (a) et en fréquence (b) de la partie imaginaire (χ'') de la susceptibilité magnétique du composé **16**. En encart a) représentation du signal χ' en fonction de la température.

Des mesures d'aimantation à différentes températures ont été réalisées sur cet échantillon (figure 5.6.a). Pour la courbe à 1,85 K, l'évolution de l'aimantation est en trois étapes, d'abord une montée rapide due probablement au "canting" puis un plateau vers $2,5 \mu_B$ et de nouveau une remontée du signal qui va lentement à $16,5 \mu_B$ à 70000 G. L'aimantation devrait saturer à $17,6 \mu_B$ pour une valeur du champ supérieure (mais de peu) à 70000 G. Une première explication quant à la présence d'un plateau à $2,5 \mu_B$ peut être avancée. En effet, les chaînes sont constituées de deux types de tétramères dont les directions Jahn-Teller forment un angle $\alpha = 47^\circ$, soit un spin effectif le long de la chaîne $S_{eff} = 3,5 (=9 \times \sin(\alpha/2))$. Avec $g = 1,96$ et en considérant que ces mesures ont été réalisées sur des échantillons en poudre, on obtient une saturation pour S_{eff} à $2,3 \mu_B$ ce qui est en bon accord avec l'expérience. Ainsi la remontée du produit χT à basse température semble effectivement une

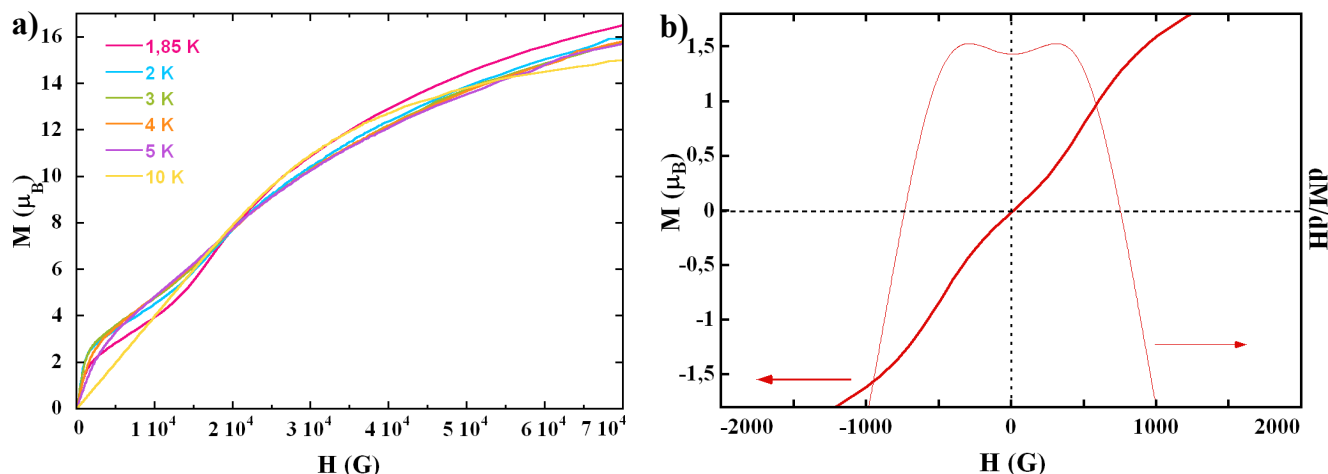


Figure 5.6 : a) Évolution de l'aimantation du composé **16** en fonction du champ à différentes températures. b) Représentation de l'aimantation à 1,85 K de -70000 à 70000 G et la dérivée dM/dH (zoom de la région bas champs).

conséquence de la présence de deux types de complexes par chaîne, et donc de l'alignement progressif des spins de ces unités magnétiques différent suivant l'orientation des chaînes avec le champ appliqué.

Par ailleurs, dans la première montée un premier point d'inflexion (figure 5.6.b) est détectable puis un autre point (figure 5.7.a) dans la troisième partie de la courbe. Ces points ont été tracés en fonction de la température (figure 5.7.b) et ont permis la détermination des champs caractéristiques $H_{C1} = 350$ G et $H_{C2} = 17000$ G. L'interprétation de ces champs et leur lien avec D , J , S_T reste à établir. En particulier le fait que les tétramères soient cantés dans la chaîne complique l'interprétation de ces données.

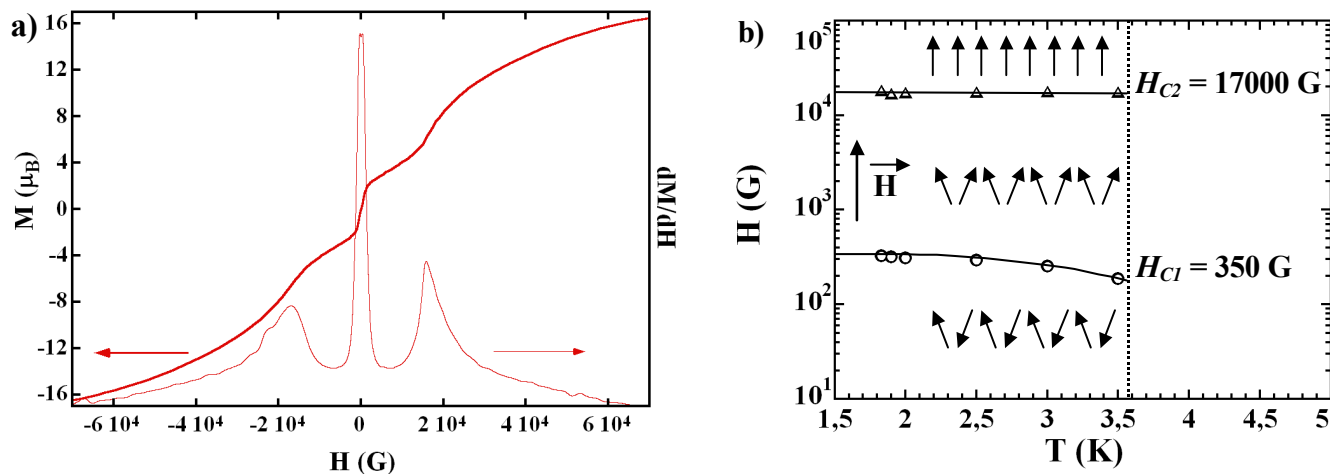


Figure 5.7 : a) Représentation de l'aimantation à 1,85 K de -70000 à 70000 G et la dérivée dM/dH . b) Évolution des deux champs caractéristiques avec la température pour le composé **16**. Les flèches représentent l'organisation en fonction du champ des deux types d'unités magnétiques constitutives des chaînes **16**.

Une étude préliminaire indique que le composé **16** se comporte comme une chaîne antiferromagnétique cantée montrant un phénomène de relaxation lente de l'aimantation activée thermiquement. En faisant l'hypothèse que ce composé est un système d'Ising, l'interaction entre les unités magnétiques calculée est identique à celle déterminée en utilisant l'expression champ moyen de la susceptibilité du tétramère. L'interprétation des courbes d'aimantation devrait permettre de déterminer l'interaction entre les chaînes, mais aussi de corroborer l'interaction entre tétramères au sein d'une même chaîne.

5.2.3. Composé **17** à basse température

Ce composé évolue au cours du temps en perdant une partie de ses solvants. Nous avons observé que les propriétés magnétiques sont extrêmement sensibles à ce phénomène. Les données de susceptibilité ac quand l'échantillon est fraîchement sorti de la solution de synthèse sont présentées (figure 5.8). Il y a clairement deux modes. Pour le mode à basse température, la température au maximum du pic évolue avec la fréquence, signe probable d'un phénomène de relaxation lente de l'aimantation. Le mode à plus haute température voit son intensité augmenter avec des fréquences croissantes alors que la température au maximum du pic ne bouge pas (toujours centrée à 4 K).

La même série de mesures réalisée sur le même échantillon ayant séché simplement à l'air quelques heures est présentée figure 5.9. À présent il n'y a plus qu'un seul mode intense qui ne varie pas en fréquence. Le maximum du pic en χ' et χ'' se situe vers 3,2 K, à peu près la température moyenne entre le maximum des deux modes pour l'échantillon frais.

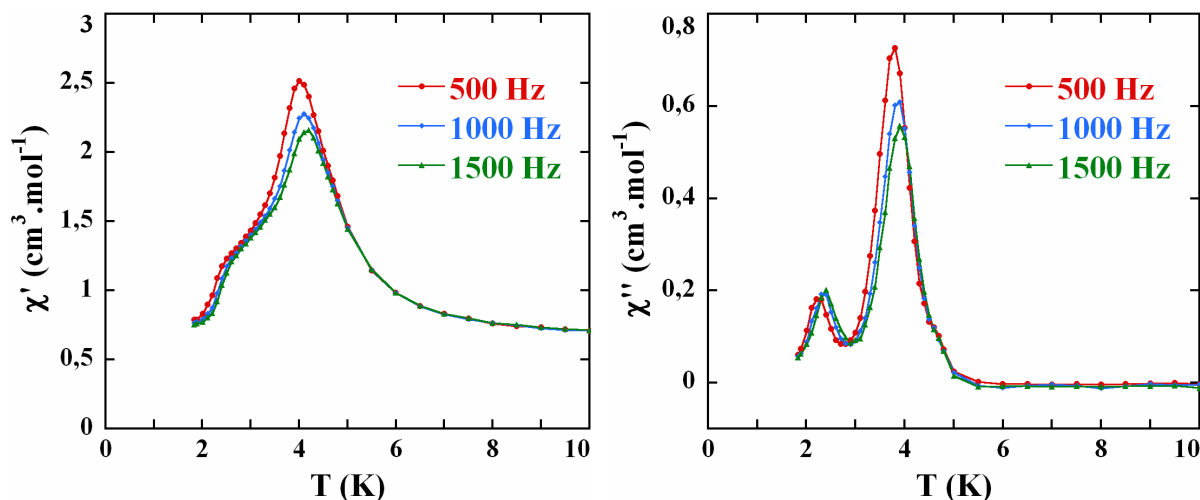


Figure 5.8 : Dépendance en température et en fréquence des parties réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité magnétique d'un échantillon fraîchement sorti de la solution mère du composé 17.

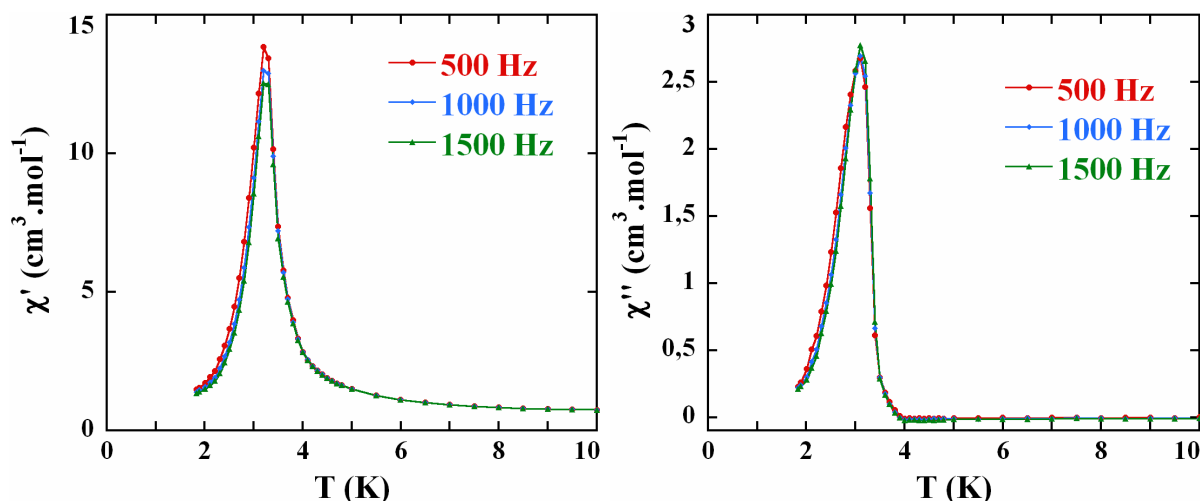


Figure 5.9 : Dépendance en température et en fréquence des parties réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité magnétique d'un échantillon séché à l'air du composé 17.

Ce dernier comportement ressemble fortement à celui d'un ordre magnétique comme pour le composé 18. D'ailleurs les mesures d'aimantation faites sur l'échantillon sec (figures 5.10) montre la présence d'une hystérésis qui disparaît vers 3 K. La forme de la boucle d'hystérésis (figures 5.10.a) rappelle fortement celle observée dans le composé 18. Avec une aimantation rémanente ^(b) $M_R = 0,34 \mu_B$ et une aimantation à saturation $M_{sat} = 17,5 \mu_B$ (pour $g = 1,95$), on trouve un angle théorique $\theta = 5^\circ$ (paragraphe 2.5.3.3). Cette valeur est finalement assez proche de l'angle entre les directions Jahn-Teller des deux types de complexes constitutifs du matériau avec $\alpha = 7,8^\circ$. Dans la courbe d'aimantation il y a un faible changement de pente (qu'on observe beaucoup mieux sur la dérivée dM/dH , figure 5.10.b) vers 55000 G. Ce champ comme dans le composé 18 peut correspondre à un champ critique de transition de phases. Toutefois contrairement au composé 18, ce champ est trop élevé pour l'appareil de mesure dont nous disposons et donc il n'est pas possible de le suivre en température.

Ce composé dont nous rappelons la formule $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_3 \bullet 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ évolue dans le temps. Les molécules d'acétonitrile en insertion dans cette structure sont très volatiles et ont donc tendance à s'échapper très facilement. Le départ des molécules de solvant pourrait permettre aux chaînes de se rapprocher entraînant ainsi l'apparition d'un ordre magnétique. Probablement, quand les molécules de solvant sont encore présentes, ce composé se comporte comme les autres chaînes antiferromagnétiques vu dans ce chapitre.

Toutefois, pour comprendre exactement le comportement de ce composé de nombreuses mesures sont encore à réaliser. Dans un premier temps il faudrait déterminer de la structure du composé sec, puis il serait très intéressant de mesurer les propriétés magnétiques de l'échantillon en solution.

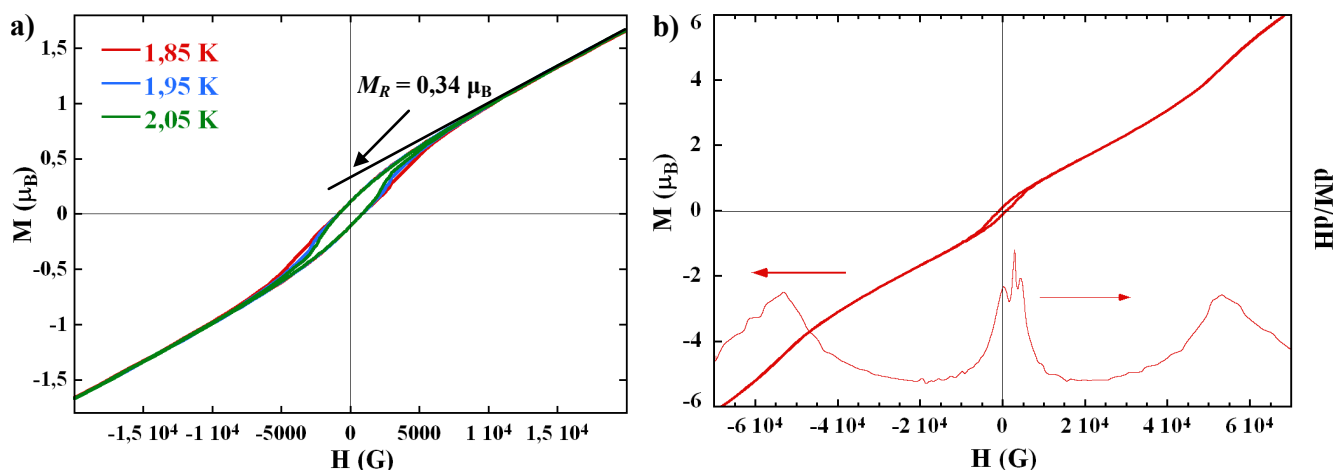


Figure 5.10 : a) Boucles d'hystérésis de l'aimantation à différentes températures pour le composé 17. b) Représentation de l'aimantation à 1,85 K et de la dérivée (dM/dH) en fonction du champ appliqué pour le composé 17. La dérivée correspond à la montée en champ de -70000 à +70000 G.

5.3. Modèle simple de chaîne antiferromagnétique : Cas général pour toutes les valeurs de ω

Quand le champ magnétique n'est pas appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe d'anisotropie de la chaîne, les solutions ne sont pas simples et la résolution des équations a été faite numériquement. Le traitement numérique du problème a permis d'explorer le comportement de l'aimantation du système en champ quel que soit ω , pour différentes valeurs de r . Les champs caractéristiques h_1 et h_2 ont également été représentés en fonction de ω . Deux exemples sont présentés pour des systèmes théoriques à la limite d'Ising ($r = 0,7$) et d'Heisenberg anisotrope ($r = 0,45$) (figures 5.11).

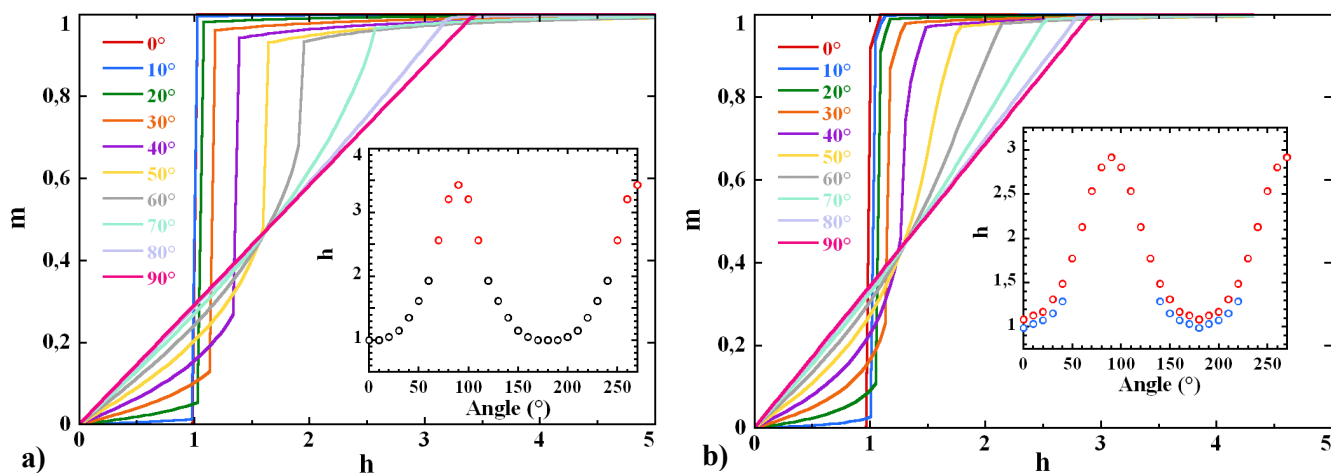


Figure 5.11 : Évolution de l'aimantation m en fonction de h pour différentes valeurs de l'angle ω (entre le champ magnétique appliqué et la direction de facile aimantation), a) pour $r = 0,7$ (Ising) et b) $r = 0,45$ (Heisenberg anisotrope). En encart (a), l'évolution de h_1 (valeur de h à la discontinuité) en fonction de l'angle ω est représentée en noir. En rouge, c'est l'évolution de h_1 (mais quand il n'y a plus de discontinuité à partir de $\omega = 60^\circ$ pour $r = 0,7$, et à 90° $h_1 = h_{sat}$) en fonction de l'angle ω . En encart (b), sont représentées les évolutions de h_1 (en bleu) et h_2 (en rouge) en fonction de l'angle ω . Ces données proviennent de simulation à partir des relations fournies par le modèle.

Comme prévu par le diagramme de phases (figure 2.69), quand $r > 0,5$ (figure 5.11.a) on passe de la phase antiferromagnétique à paramagnétique saturée à h_1 où l'aimantation augmente alors très brutalement, cette discontinuité disparaît pour $r = 0,7$ à $\omega = 60^\circ$. Quand $r < 0,5$ (figure 5.11.b) il y a deux champs caractéristiques qui correspondent aux passages des phases antiferromagnétique à oblique (ou antiferromagnétique cantée) puis paramagnétique saturée à plus haut champ. Il y a également une discontinuité au champ h_1 qui disparaît à $\omega = 40^\circ$. Sur les figures de rotation, on observe bien deux séries de points en bleu et rouge (encart, figure 5.11.b).

Cas de deux orientations de chaîne

L'échantillon **13** est constitué de chaînes dans deux orientations différentes, à $\alpha = 47^\circ$ l'une de l'autre. Nous proposons donc de retraiter les données théoriques obtenues pour $r = 0,4$ et $r = 0,7$ (figure 5.11), de sorte à obtenir une représentation de l'évolution de l'aimantation quand il y a deux chaînes. Pour obtenir ces données (figures 5.12), il a fallu faire la moyenne de deux courbes à deux angles ω séparés de 50° : par exemple la courbe à 0° est la moyenne de celles à 25° et 335° , la courbe à 50° est la moyenne des courbes à 25° et 75° , ainsi de suite. De même, les figures de rotation ont été calculées en opérant un décalage de 50° .

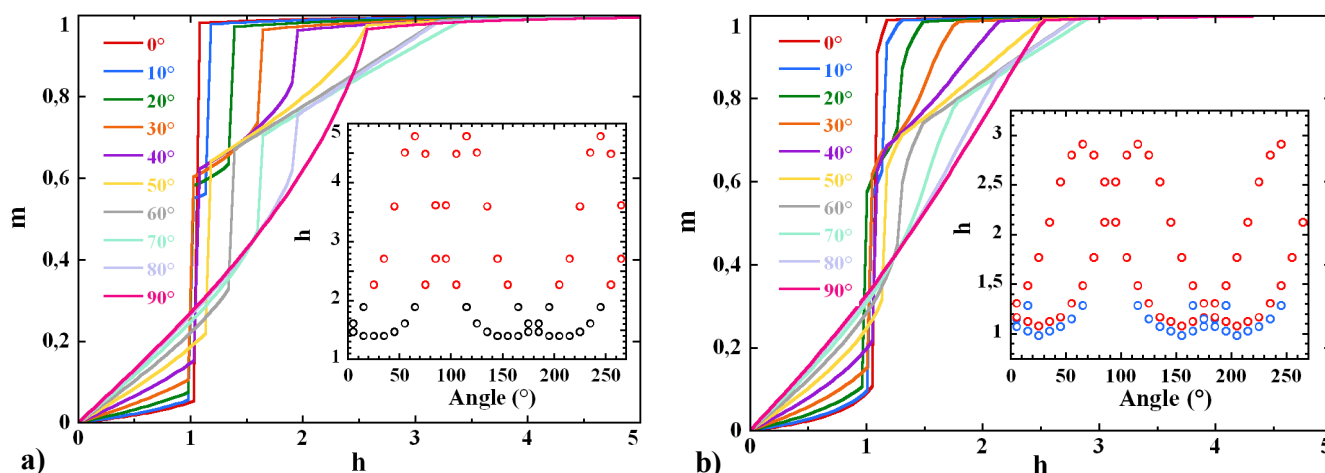


Figure 5.12 : Évolution de l'aimantation m en fonction de h pour différentes valeurs de l'angle ω quand il y a deux orientations de chaînes d'un angle $\alpha = 50^\circ$, pour $r = 0,7$ (a) et $r = 0,45$ (b). En encart (a) est représentée l'évolution de h_1 en fonction de l'angle ω , en noir à la discontinuité et en rouge après disparition de la discontinuité. En encart (b) est représentée l'évolution de h_1 (en bleu) et h_2 (en rouge) en fonction de l'angle ω .

Bien sûr la présence de deux chaînes complique les courbes d'aimantation et les figures de rotation. Quand $r = 0,7$, il y a deux champs h_1 correspondant aux deux chaînes, toutefois ils sont bien remarquables et faciles à repérer (figure 5.12.a). On voit donc distinctement les rotations de chaque type de chaînes (encart 5.12.a). En revanche, les courbes d'aimantation à $r = 0,45$ sont vraiment très complexes et les champs h_1 et h_2 correspondant aux deux chaînes sont très difficiles à identifier (figure 5.12.b). On peut observer sur la figure de rotation (encart 5.12.b) une zone très dense où on voit les deux champs h_1 et h_2 pour les deux chaînes (entre 160° et 190° et $1 < h < 5$). Expérimentalement ce type de courbes d'aimantation n'est donc pas facile à dépouiller. On a donc essayé d'exploiter les courbes théoriques comme si elles étaient issues de l'expérience. Comme on peut le voir figure 5.13.a, certains points repérés sur la figure de rotation ne correspondent à aucun point sur les courbes. En effet, dans les zones où les champs h_1 et h_2 sont très proches, en général il n'est possible de déterminer précisément que l'un des deux champs sur les courbes d'aimantation. En dépouillant les courbes théoriques comme montré figure 5.13.a, la figure de rotation figure 5.13.b a été obtenue. En effet, il manque beaucoup de points et ceux en bleu sont un mélange de champs h_1 et h_2 pour les deux chaînes ce qui donne une courbe moyenne.

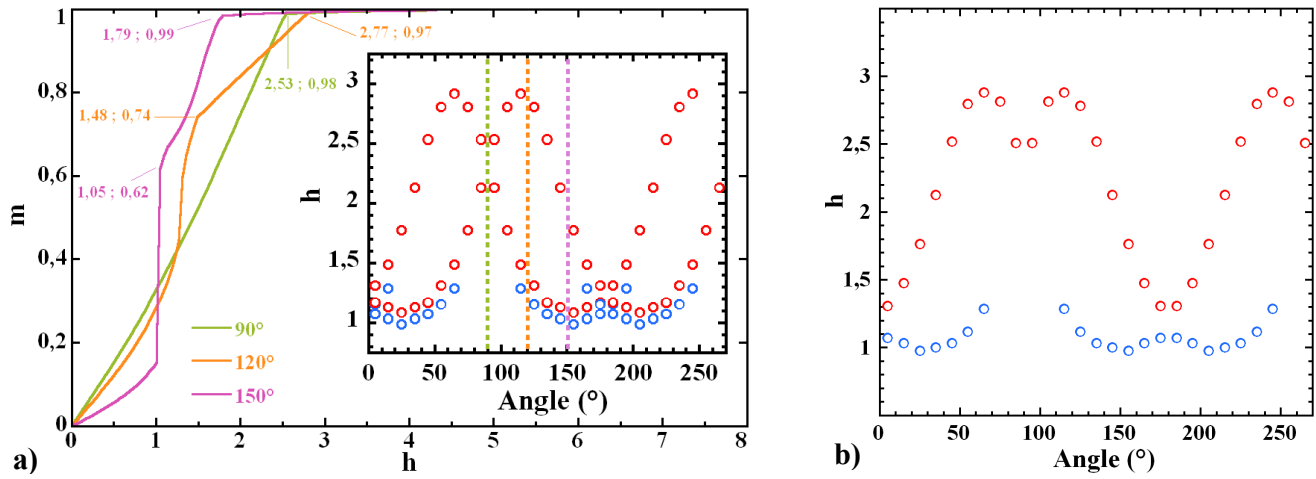


Figure 5.13 : a) Dépouillement des données théoriques pour $r = 0,45$. En encart, les lignes en pointillés sur la figure de rotation indiquent les angles auxquels on devrait retrouver tous les points repérer sur les courbes d'aimantation. b) Figure de rotation pour $r = 0,47$ obtenue quand les courbes d'aimantation sont dépouillées comme montré en a). Les champs h_2 apparaissent en rouge, et en bleu il s'agit d'un champ moyen entre h_1 et h_2 .

6. Bibliographie

- [Abu-Youssef, 1999] M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, D. Gatteschi, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5716.
- [Adams, 1995] H. Adams, N. A. Bailey, N. Debaecker, D. E. Fenton, W. Kanda, J. M. Latour, H. Okawa, H. Sakiyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 2535.
- [Albela, 1998] B. Albela, M. Corbella, J. Ribas, I. Castro, J. Sletten, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 788.
- [Aubin, 1999] S. M. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzysteck, K. Folting, L.-J. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5329.
- [Batten, 1999] S. R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2987.
- [Batten, 2003] S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 103.
- [Bhattacharjee, 2001] A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1607.
- [Boettcher, 1952] C. J. F. Boettcher, *"Theory of electric polarisation"*, Elsevier, Amsterdam, **1952**.
- [Bolcar, 1997] M. A. Bolcar, S. M. J. Aubin, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1997**, 15, 1445.
- [Boskovic, 2002] 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.
- [Boskovic, 2003] C. Boskovic, R. Bircher, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Güdel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra, E. Khatsko, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14046.
- [Boyd, 1988] 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.
- [Brechin, 1999] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1999**, 783.
- [Brechin, 2002] 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**, 124, 9710.
- [Burkholder, 2001] E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, **2001**, 2056.
- [Caneschi, 1991] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873.
- [Caneschi, 2001] 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.
- [Caneschi, 2002a] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 286.
- [Caneschi, 2002b] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. Novak, *Europhys. Lett.*, **2002**, 58, 771.
- [Cano, 1994] J. Cano, D. Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3465.
- [Chakov, 2004] N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5919.

- [Chang, 2002] F. Chang, S. Gao, H.-L. Sun, Y.-L. Hou, G. Su, *Proceeding of the ICSM 2002 conference, Shanghai, China*, **2002**, 182.
- [Chen, 1995] X. M. Chen, Y. X. Tang, Z. J. Xu, T. C. W. Wak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 4001.
- [Chikazumi, 1997] S. Chikazumi, "*Physics of Ferromagnetism*", Clarendon Press, Oxford Science Publications, Oxford, **1997**, 521.
- [Christou, 2003] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, **2000**, 66.
- [Claramunt, 2000] A. Claramunt, A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. J. Vicente, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2627.
- [Clérac, 2002] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837.
- [Cole, 1941] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 341.
- [Coulon, 2004] C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 132408.
- [Dalai, 2002] S. Dalai, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, N. R. Chaudhuri, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1185.
- [Dhar, 1980] D. Dhar, M. Barma, *J. Stat. Phys.*, **1980**, 22, 259.
- [Domb, 1974] C. Domb, M. S. Green, "*Phase transition and critical phenomena*", Academic Press, London, New-York, **1974**, Vol. 3, Chap. 6, 357.
- [Escuer, 2000] A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1668.
- [Ferbinteanu, 2005] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [Gatteschi, 2003] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.
- [Gupta, 2004] A. K. Gupta, S. Yoon, M. S. Lah, J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**, 25, 6, 917.
- [Harden, 2003] N. C. Harden, M. A. Bolcar, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, W. E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7067.
- [Hendrickson, 2001] D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, Z. Sun, G. Aromi, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1479.
- [Herpin, 1968] A. Herpin, "*Théorie du magnétisme*", Institut national des Sciences et Techniques nucléaires, **1968**, 491.
- [Hill, 2003] S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Science*, **2003**, 302, 1015.
- [Lecren, 2005a] L. Lecren, Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 626.
- [Lecren, 2005b] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11311.
- [Lecren, 2005c] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353.
- [Lescouëzec, 2003] R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1483.
- [Lin, 2003] H.-H. Lin, S. Mohanta, C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1584.
- [Liu, 2003] T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13976.
- [Lu, 2002] C.-Z. Lu, C.-D. Wu, S.-F. Lu, J.-C. Liu, Q.-J. Wu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *Chem.*

- Commun.*, **2002**, 152.
- [Luscombe, 1996] J. H. Luscombe, M. Luban, J. P. Reynolds, *Phys. Rev. E*, **1996**, 53, 5852.
- [Maaroufi, 1982] A. Maaroufi, Thèse de Troisième Cycle, Université Bordeaux I, **1982**.
- [Manson, 1998] J. L. Manson, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3705.
- [Manson, 1999] J. L. Manson, A. M. Arif, C. D. Incarvito, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 145, 369.
- [Marshall, 2000] S. R. Marshall, C. D. Incarvito, J. L. Manson, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1969.
- [Matsubara, 1973] F. Matsubara, K. Yoshimura, S. Katsura, *Can. J. Phys.*, **1973**, 51, 1053.
- [Matsushima, 1995] H. Matsushima, E. Ishiwa, M. Nakashima, T. Tokii, *Chem. Lett.*, **1995**, 129.
- [Miyasaka, 1998] H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 25.
- [Miyasaka, 2002] H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 7, 1528.
- [Miyasaka, 2003] H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203.
- [Miyasaka, 2004a] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 707.
- [Miyasaka, 2004b] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [Miyasaka, 2005] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592.
- [Miyasaka, 2006] H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770.
- [Nakamura, 1977] K. Nakamura, T. Sasada, *Solid State Comm.*, **1977**, 21, 891.
- [Osawa, 1993] M. Osawa, U. P. Singh, M. Tanaka, Y. Morooka, N. Kitajima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 310.
- [Oshio, 1993] H. Oshio, E. Ino, I. Mogi, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5697.
- [Otwinowski, 1996] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **1996**, 276, 307.
- [Raebiger, 2001] J. W. Raebiger, J. L. Manson, R. D. Sommer, U. Geiser, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2578.
- [Sañudo, 2003] E. C. Sañudo, E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, T. R. Concolino, K. A. Abboud, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2267.
- [Sañudo, 2004] E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4137.
- [Schlueter, 2004] J. A. Schlueter, J. L. Manson, K. A. Hyzer, U. Geiser, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4100.
- [Sessoli, 1993] 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.
- [Shaikh, 2004] N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, P. Vojtysek, Y.-Z. Zhang, G. Su, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 849.
- [Sheldrick, 1997a] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany*, **1997**.

- [Sheldrick, 1997a] G. M. Sheldrick, SHELXS97, *Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany*, **1997**.
- [Stryjewski, 1977] E. Stryjewski, N. Giordano, *Adv. Phys.*, **1977**, 26, 487.
- [Sun, 2000] B.-W. Sun, S. Gao, B.-Q. Ma, D.-Z. Niu, Z.-M. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4187.
- [Suzuki, 1968] M. Suzuki, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1968**, 24, 51.
- [Toma, 2003] L. M. Toma, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, **2003**, 1850.
- [Tiron, 2003a] R. Tiron, W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 140407(R).
- [Tiron, 2003b] R. Tiron, W. Wernsdorfer, D. Foguet-Albiol, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 227203.
- [Van Der Werff, 2001] P. M. Van Der Werff, S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1718.
- [Villanueva, 2001] M. Villanueva, J. L. Mesa, M. K. Urtiaga, R. Cortés, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1581.
- [Wernsdorfer, 1999] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, **1999**, 284, 133.
- [Wernsdorfer, 2001] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, **2001**, 118, 99.
- [Wernsdorfer, 2002a] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7164.
- [Wernsdorfer, 2002b] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, 416, 406.
- [Wernsdorfer, 2005] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 037203.
- [Yamaguchi, 2002] A. Yamaguchi, N. Kusumi, H. Ishimoto, H. Mitamura, T. Goto, N. Mori, M. Nakano, K. Agawa, J. Yoo, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 414.
- [Yang, 2003] E. C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakhrov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1857.
- [Yang, 2006] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G.-D. Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 529.
- [Yoo, 2001] 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.
- [Yoo, 2005] J. Yoo, W. Wernsdorfer, E.-C. Yang, M. Nakano, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3377.

CHAPITRE IV

**LES SMM COMME PRÉCURSEURS
MOLÉCULAIRES VERS DE NOUVEAUX
SYSTÈMES MAGNÉTIQUES**

1. Introduction

La connexion de briques $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ par des ligands pontants organiques (ions carboxylates et dicyanoamide, chapitre III) ou inorganiques (ions chlorure et azote, chapitre III) a permis l'obtention de réseaux étendus unidimensionnels ou bidimensionnels. D'un point de vue magnétique tous les composés 1D présentés au chapitre III disposent d'un arrangement antiferromagnétique des tétramères (figure 1.1.a). Dans de tels systèmes, l'aimantation est faible par rapport au volume de l'échantillon, car elle n'est due qu'à la présence de chaînes avec un nombre impair d'unités ou au "canting" entre les unités. Pour aller vers la synthèse de matériaux-aimants possédant une "macro-aimantation" tels les SCM, il faut éviter la compensation des spins le long de la chaîne (comme dans le cas antiferromagnétique). Ainsi, l'idéal est d'introduire des interactions ferromagnétiques entre les unités magnétiques (figure 1.1.b), toutefois cela n'est pas évident car les unités ont plutôt tendance à se mettre en position antiferromagnétique. Ainsi, avec les briques $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ ce type de composé avec des interactions ferromagnétiques n'a pas été synthétisé. Une stratégie de synthèse alternative consiste à relier les unités magnétiques de spin $S_T = 9$ par des complexes de coordination dont les spins sont plus petits (figure 1.1.c) et ainsi générer un arrangement ferrimagnétique. Si toutefois les interactions entre monomère et tétramère sont antiferromagnétiques, l'aimantation est de toute façon non nulle car les spins ne se compensent pas. La synthèse de tels composés a été réalisée au cours de ce travail de thèse et est présentée dans la première partie de ce chapitre. De nombreuses mesures des propriétés magnétiques ont également été effectuées sur ces matériaux. Cependant dans le temps limité de ce travail de thèse, nous avons interprété qu'un certain nombre de résultats qui sont présentés ici. Les résultats permettent d'identifier les systèmes intéressants qui pourront être dans l'avenir repris et étudiés plus en détails. Nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'une nouvelle SMM possédant deux sites accepteurs de liaisons de coordination. *In fine*, le but est de pouvoir organiser ce complexe au sein de réseaux de coordination ayant des propriétés de SCM. Ainsi dans une deuxième partie de ce chapitre, ce dernier composé et ses propriétés structurales et magnétiques sont décrits.

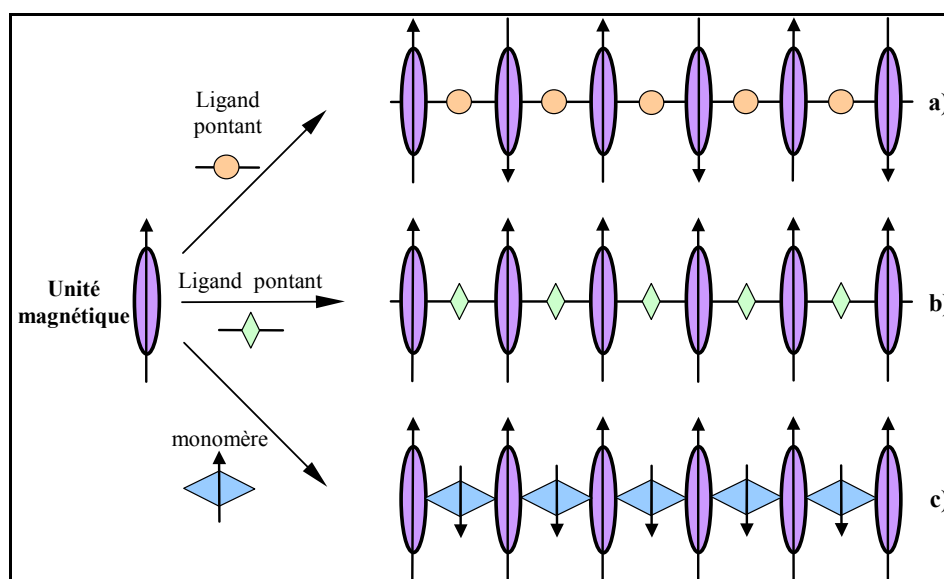


Figure 1.1 : Schéma de principe des stratégies de synthèse : a) les unités magnétiques sont en interaction antiferromagnétique, b) les unités magnétiques sont en interaction ferromagnétique et c) les unités magnétiques sont liées entre elles par des monomères *via* des interactions antiferromagnétiques.

2. Utilisation de briques monométalliques pour lier les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

La combinaison du ligand hmp avec les ions manganèses a permis l'obtention d'objets structurellement variés et magnétiquement très intéressants (chapitre III). L'approche synthétique adoptée repose sur la capacité de l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ à se former spontanément en solution et à se lier par l'intermédiaire des ligands pontants présents dans le milieu. Dans une telle configuration, il est alors envisageable que l'ajout d'un complexe monométallique permettant de lier les briques de tétramères entre elles soit une voie de synthèse prometteuse pour l'obtention de nouveaux composés. Pour une première tentative, nous nous sommes intéressés à des complexes où l'ion picolinate (figure 2.1) serait constitutif du futur monomère pontant $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{L})_2]$. Ce ligand est la forme oxydée du hmp, avec un groupement carboxylate à la place de l'alcoolate. Ainsi le picolinate dispose des mêmes propriétés de chélate que hmp et possède un atome d'oxygène supplémentaire qui peut assurer un lien entre deux unités métalliques (figure 2.1).

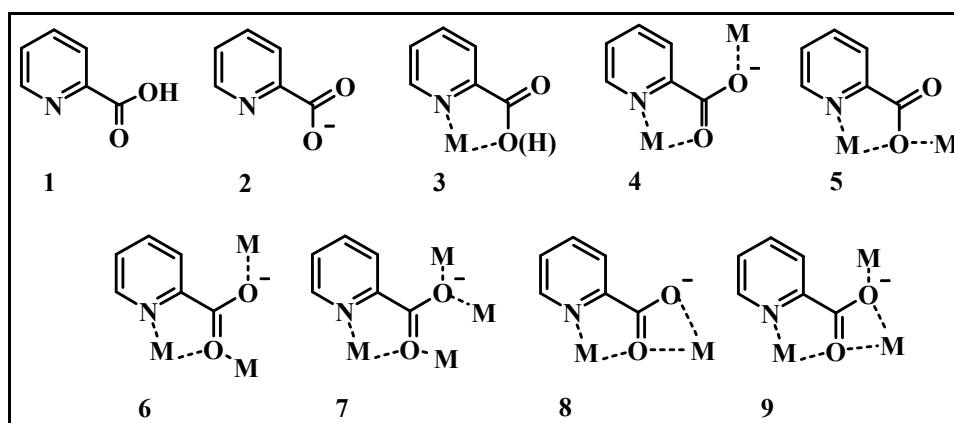


Figure 2.1 : La molécule d'acide picolinique (1) (notée picH), l'ion picolinate (2) (noté pic) et quelques uns des modes de coordination possibles (3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9).

On notera que l'utilisation du monomère $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{X})_2]$ nous a été suggéré par l'obtention accidentelle du composé $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_\infty$ (**23**). La volonté de rationaliser la synthèse pour obtenir ce composé de manière reproductible et en quantité nous a conduit à considérer la réaction entre le monomère de picolinate et l'unité $[\text{Mn}_4]$.

2.1. Monomères type $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{L})_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} : \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ et Cu^{II})

Par entité monomérique, il faut deux ligands pic afin que les deux atomes d'oxygène libres puissent chacun engager une liaison avec les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Le ligand pic apportant une charge négative et L étant une molécule neutre comme l'eau, il est plus judicieux d'utiliser des précurseurs métalliques dans le degré d'oxydation +II pour faciliter le travail (figure 2.2). Ainsi quatre composés à base de Co^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} (tableau 2.1) ont pu être synthétisés.

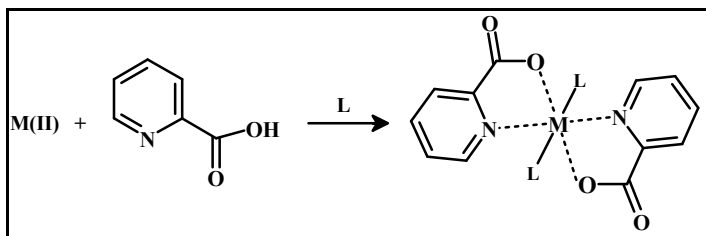


Figure 2.2 : Principe de synthèse des monomères à base de picolinate. L est une molécule neutre.

Tableau 2.1 : Liste des monomères type $[M^{II}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Formule du monomère	Code
$[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	19
$[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
$[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21
$[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22

2.1.1. Synthèse générale

Ces synthèses sont effectuées en milieu aqueux légèrement alcalin pour déprotonner l'acide picolinique (picH) qui est mis en présence d'un sel métallique de chlore, de perchlorate ou d'acétate selon le composé (tableau 2.2). Des cristaux apparaissent au bout de quelques jours, toutefois pour obtenir le composé plus rapidement sous forme de poudre, il faut travailler avec le minimum de solvant au départ de sorte à faire précipiter le composé. Le lecteur devra se reporter à la partie expérimentale pour le détail de toutes ces synthèses.

Tableau 2.2 : Récapitulatif des synthèses des monomères.

Composés	Sel métallique	*M / picH / base	# Rendement %
19	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 / 1,3 / 0,2 [†]	40
20	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 / 2 / 1 [†]	88
21	$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 / 2,5 / 1 [†]	85
22	$\text{Co}(\text{Cl})_2$	1 / 4 / 2 [‡]	71

* Rapport en équivalent ; [†] Base utilisée : NaOH ; [‡] Base utilisée : teaOH # rendement par rapport à la quantité de métal initialement introduite dans le milieu.

On notera que lorsque le perchlorate de manganèse avec les proportions stœchiométriques de la synthèse 20, un complexe mono-métallique de manganèse avec trois ligands pic est obtenu.

2.1.2. Structures des composés 19 – 22

La structure de ces monomères a été obtenue grâce à des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques importantes de chacun de ces composés sont réunies dans le tableau 2.3. Les représentations de type ORTEP des quatre monomères apparaissent figures 2.3 et quelques valeurs des angles et longueurs de liaisons sont répertoriées dans le tableau 2.4.

Les trois complexes 19, 20 et 22 sont constitués d'un cation métallique central dans le degré d'oxydation +II en environnement octaédrique, entouré de deux ligands pic et de deux molécules d'eau. Les composés 20 et 22 sont isostructuraux et possèdent également deux autres molécules d'eau en insertion. En effet, les ligands pic se situent dans le plan équatorial avec des longueurs de liaisons de 2,067 à 2,123 Å pour 22, et de 2,050 à 2,066 Å pour 20. Étant dans une configuration *trans*, chacun des atomes d'oxygène non liants des ligands pic se

retrouve dans des positions diamétralement opposées tels que $[O(2)\cdots O(2A)] = 8,090(42)$ Å et $8,61(43)$ Å respectivement pour **20** et **22**. En position axiale les atomes d'oxygène O(1W) de l'eau se trouvent à une distance de $2,134(9)$ Å pour le cobalt, et de $2,095(9)$ Å pour le nickel.

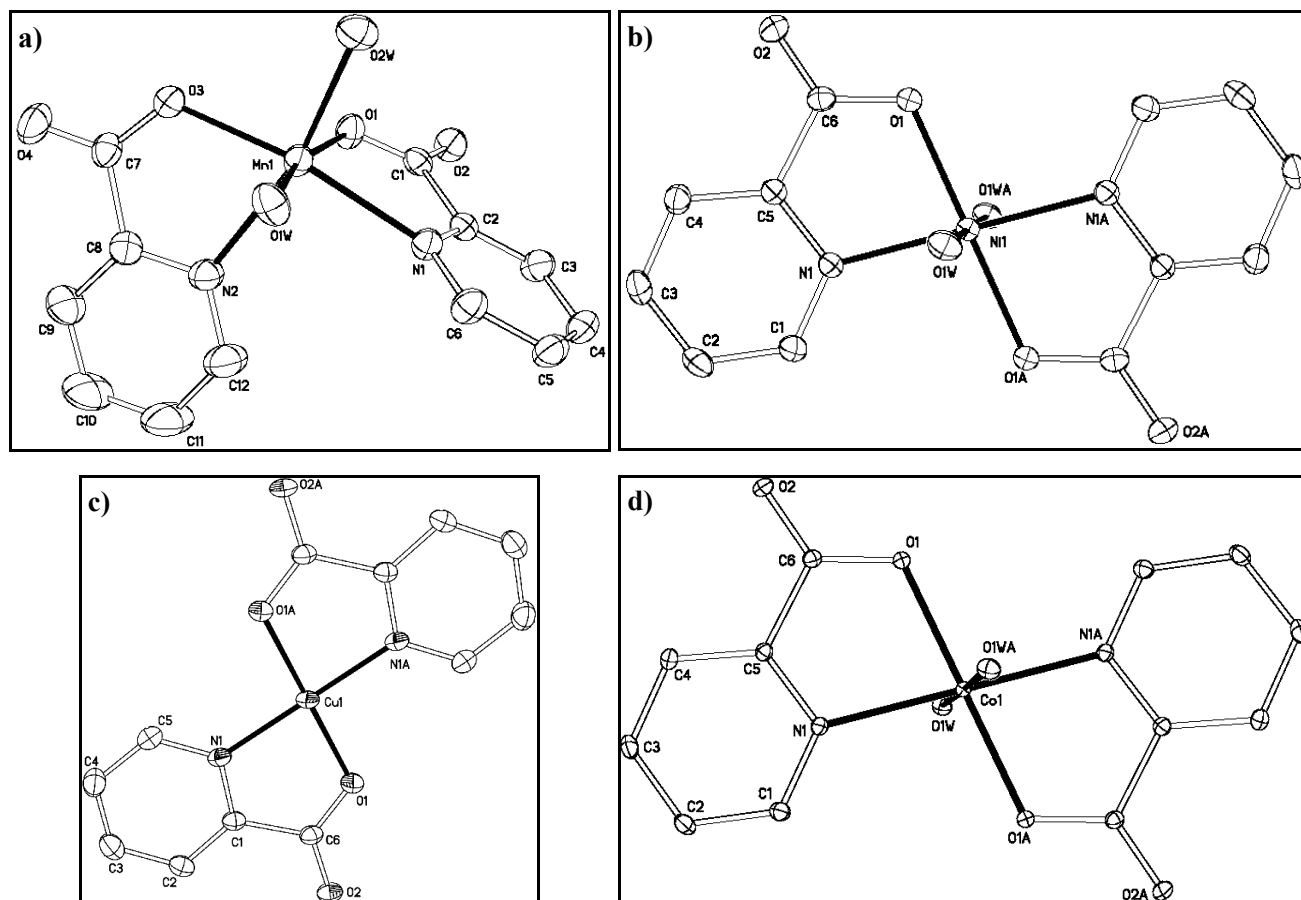


Figure 2.3 : Représentation de type ORTEP a) du composé **19**, b) du composé **20**, c) du composé **21** et d) du composé **22**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

Dans le composé **19**, les longueurs de liaison autour du métal sont de l'ordre de $2,137$ à $2,288$ Å. Les ligands pic sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre et donc les deux oxygènes non liants notés O(2) et O(4) sont proches et dirigés vers des positions voisines (contrairement aux composés précédents) avec un angle $[O(1)\cdots Mn(1)\cdots O(3)] = 112,02(4)^\circ$. Par ailleurs, il y a une maille sur trois dans cette structure qui contient une molécule d'eau de solvant en insertion.

Le composé **21** est constitué d'un cation Cu^{II} dans une symétrie plan carré entouré deux ligands pic. Les distances entre le cuivre et les atomes d'oxygène et d'azote sont de l'ordre de $1,912$ à $1,99$ Å. Ces monomères sont organisés sous forme de chaîne avec les positions axiales qui sont occupées par les atomes d'oxygène O(2A) à $2,785$ Å et O(4A) à $2,723$ Å. Ces atomes proviennent des ligands pic des monomères voisins (figure 2.4).

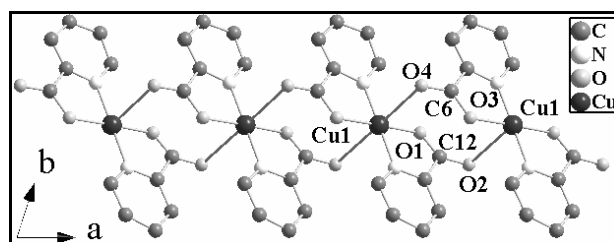


Figure 2.4 : Chaîne formée par les monomères de cuivre dans le composé **21**.

Tableau 2.3 : Données cristallographiques des composés **19**, **20**, **21** et **22**.

	19	20	21	22
Formule	MnC ₁₂ H _{12,58} N ₂ O _{6,29}	NiC ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₈	CuC ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₆	CoC ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₈
Masse molaire (g.mol⁻¹)	340,58	374,98	343,78	375,20
Couleur	Jaune	Bleu	Violet	Orange
Forme	Cube	Parallélépipède	Parallélépipède	Hexagone allongé
Température (K)	293(1)	293(1)	293(1)	293 (1)
Groupe d'espace	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P1*</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	11,727(2)	9,730(2)	5,128(1)	9,790(2)
<i>b</i> (Å)	9,023(2)	5,220(1)	7,634(2)	5,130(1)
<i>c</i> (Å)	14,887(3)	14,470(3)	9,228(2)	14,520(3)
<i>α</i> (deg)	90	90	74,90(3)	90
<i>β</i> (deg)	106,31(3)	90,10(3)	84,36(3)	90,41(3)
<i>γ</i> (deg)	90	90	71,42(3)	90
<i>V</i> (Å³)	1511,84(50)	734,94(20)	330,55(11)	729,21(30)
<i>Z</i>	4	4	1	4
Densité (g.cm⁻³)	1,496	1,694	1,737	1,709
<i>μ</i> (mm⁻¹)	0,902	1,365	1,682	1,222
GOF	1,076	0,997	1,057	1,070
<i>R</i>₁	0,0461	0,0296	0,0369	0,0223
<i>wR</i>₂	0,1668	0,0795	0,0903	0,0637

$R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$; * La résolution de cette structure a été tentée dans un groupe de symétrie plus élevé en *P-1*, sans succès à cause d'une trop grande agitation des atomes.

Tableau 2.4 : Sélection d'angles et de liaisons dans les composés **19**, **20**, **21** et **22**.

	19	20	21	22
M(1)–O(1) (Å)	2,137(31)	2,050(14)	1,912(32)	2,067(15)
M(1)–O(3) (Å)	2,160(7)	~	1,974(33)	~
M(1)–N(1) (Å)	2,272(10)	2,066(25)	1,947(49)	2,123(25)
M(1)–N(2) (Å)	2,288(7)	~	1,99(5)	~
M(1)–O(1W) (Å)	2,144(22)	2,095(9)	~	2,134(9)
Mn(1)–O(2W) (Å)	2,161(18)	~	~	~
Cu(1)–O(2A) (Å)	~	~	2,785(33)	~
Cu(1)–O(4A) (Å)	~	~	2,723(32)	~
O(2)··O(2A) (Å)	~	8,090(42)	~	8,61(43)
O(1)··O(3) (Å)	6,943(107)	~	7,862(117)	~
O(1)··M(1)··O(1A) °	~	180	~	180
O(1)··M(1)··O(3) °	112,02(4)	~	179,18(21)	~

2.1.3. Propriétés magnétiques des unités monométalliques

Les caractérisations magnétiques usuelles en température et en champ ont été réalisées sur des échantillons en poudre des composés **19**, **20**, **21** et **22**. La représentation du rapport χT des quatre monomères en fonction de la température à 1000 G est présentée figure 2.5.a. À 300 K le produit χT vaut respectivement 4,27 / 0,91 / 0,44 / 2,27 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les composés **19**, **20**, **21** et **22**. Pour **19**, ce signal reste constant sur toute la gamme de température. L'évolution de χT est identique pour **20** et **21**, le signal est constant jusqu'à environ 15 K puis diminue plus brutalement. C'est également le cas pour le composé **22** cependant χT chute graduellement dès une température de 150 K. Le comportement de **19** est compatible avec celui d'un monomère de spin 5/2 isolé. Les données expérimentales sont reproduites par la loi de Curie avec $g = 2,00$ (figure 2.5.a). Le paramétrage des mesures de l'échantillon **20** avec la loi de Curie-Weiss indique que ce complexe est un monomère de spin 2 avec $\theta = -0,26$ K (figure 2.5.a). Cette valeur de la constante de Weiss est une combinaison des interactions magnétiques mais aussi de l'anisotropie magnétique. Toutefois la constante de Curie et $g = 1,91$ un peu faibles montrent la présence probable d'impuretés diamagnétiques dans l'échantillon **20**. La chute importante à basse température est probablement due à l'anisotropie magnétique bien connue dans les composés avec le nickel. La structure de **21** est un enchaînement d'unités monomériques de cuivre. Ainsi le paramétrage des données de susceptibilité (figure 2.5.a) par un modèle de chaîne d'Heisenberg de spin 1/2 est cohérent et donne $g = 2,21$ et $J/k_B = 0,69$ K (avec J : interaction entre monomères et un Hamiltonien $H = -2J \sum_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+1}$ [Estes, 1978]) [Mukhopadhyay, 2004]. Le comportement du composé **22** suggère un fort couplage spin-orbite, commun dans les complexes avec le cobalt [Girginova, 2005]. La littérature donne une constante de Curie de l'ordre de 1,875 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un cobalt de spin 3/2 [Kahn, 1993] or à haute température la valeur expérimentale trouvée est bien supérieure avec 2,27 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut donc raisonnablement penser que **22** est un monomère de spin 3/2 avec $g = 2,20$. Les valeurs de g , des interactions et des constantes de Curie des quatre composés sont réunies dans le tableau 2.5. Les aimantations en fonction de la température sont parfaitement reproduites par une fonction de Brillouin pour $S = 5/2$ et 1 pour les composés **19** et **20** respectivement (figure 2.5.b) et les paramètres obtenus sont compatibles avec les données en susceptibilité. Pour les composés **21** et **22**, les courbes d'aimantation ne sont pas paramétrables avec une fonction simple de Brillouin à cause des interactions entre monomères pour **21** et le couplage spin-orbite pour **22**.

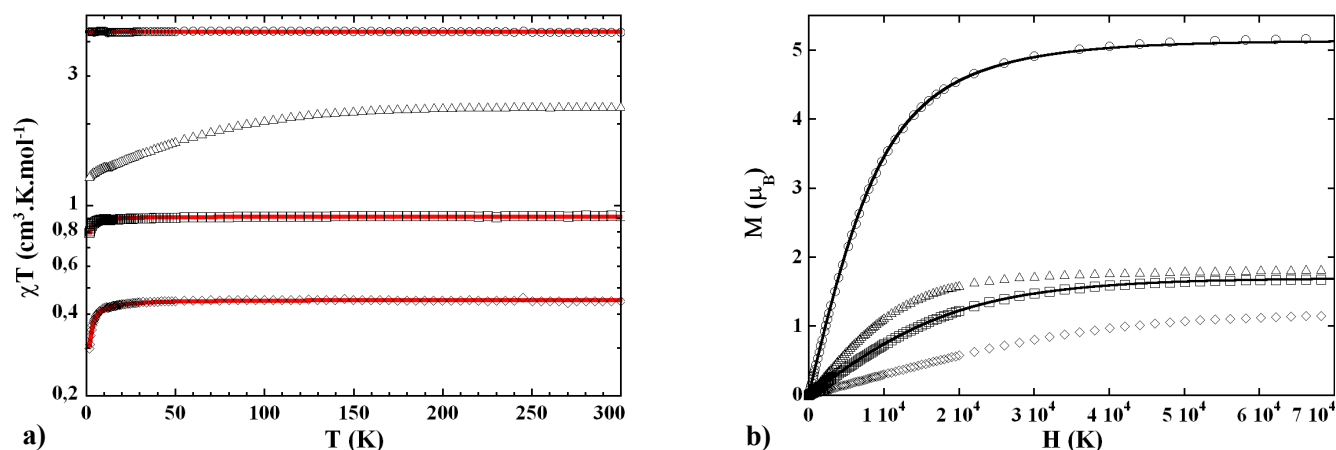


Figure 2.5 : Composés **19** (O), **20** (□), **21** (◇) et **22** (△) : a) Produit χT en fonction de la température à 1000 G. Les traits pleins représentent le meilleur paramétrage obtenu. b) Aimantation en fonction du champ à 1,85 K. Les traits pleins représentent le meilleur paramétrage obtenu par la fonction de Brillouin avec $S = 5/2$ pour **19** et $S = 1$ pour **20**.

En résumé, le composé **19** est un monomère de manganèse spin 5/2 sans interaction entre complexes. Le composé **20** est un monomère de nickel spin 1 avec de petites interactions antiferromagnétiques entre complexes et / ou de l'anisotropie magnétique. Le composé **21** est une chaîne de monomères de cuivre spin 1/2 en interaction antiferromagnétique. Le composé **22** est constitué de complexes monométalliques de cobalt (II) dans l'état haut spin soit $S = 3/2$.

Tableau 2.5 : Données magnétiques obtenues par le paramétrage de la susceptibilité et de l'aimantation pour les composés **19**, **20**, **21** et **22**.

Composés	S	C (cm ³ .K.mol ⁻¹)	g
19	5/2	4,36	2,00
20	1	0,91	1,91
21	1/2	0,46	2,21
22	3/2	2,27	2,20

2.2. Réseaux de coordination à base de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et de $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Ces synthèses ont abouti à plusieurs composés structurellement et magnétiquement intéressants, des édifices de dimensions variées unidimensionnelles **23**, **23'** et **24** ou bidimensionnelles **25**, ou encore des complexes de coordination **26** et **26'**.

Tableau 2.6 : Liste des composés.

Formule du composé	Code
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \bullet \text{CH}_3\text{CN} \bullet 1,5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_\infty$	23
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \bullet 4\text{CH}_3\text{CN} \bullet 0,5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	23'
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \bullet 4\text{CH}_3\text{CN} \bullet \text{H}_2\text{O}\}_\infty$	24
$\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]_2 \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$	25
$[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \bullet 5,25\text{H}_2\text{O} \bullet 2\text{CH}_3\text{CN}$	26
$[\text{Mn}(\text{hmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \bullet \text{CH}_3\text{CN}$	26'

2.2.1. Synthèse générale

La procédure adoptée est en tout point identique aux synthèses employées pour obtenir les composés **13** à **18** (chapitre III). Dans une première étape la brique $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ est préparée directement en solution, en mettant en contact dans l'acétonitrile du perchlorate de manganèse (II), du hmpH et la base teaOH. Une fois le milieu bien homogène, l'ajout du monomère est effectué et la solution est laissée à agiter jusqu'à ce que la totalité du complexe soit dissoute. Quand le monomère ne se dissout pas totalement, il faut donc chauffer le milieu. Malgré tout, le produit de solubilité du complexe reste faible dans ce type de solution, ce qui explique les rendements moyens de ce type de réaction. Après filtration, les méthodes de cristallisation habituelles sont

employées pour arriver à un composé pur sous forme poudre polycristalline. Toutefois il est nécessaire d'adapter finement le mode de cristallisation pour obtenir les gros monocristaux utilisés par la suite pour des caractérisations plus poussées. Les conditions générales de synthèse sont présentées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Récapitulatif des synthèses des composés **23** – **26**.

Composés	Sel de manganèse	Monomère (X)	* Mn / hmpH / teaOH / X	Température (°C)	Cristallisation	# Rendement %
23	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	19	1 / 2,5 / 0,5 / 0,25	50	diffusion de diéthyléther	38
23'				50	évaporation lente	46
24	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	1 / 2,5 / 0,5 / 0,47	25	diffusion de toluène	61
25	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	21	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	25	évaporation lente	25
26	Mn(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	22	1 / 2,5 / 0,5 / 0,5	50	diffusion de toluène	20
26'	Co-cristallisation avec 26 (pas de rendement précis)					

* Rapport en équivalent ; # rendement par rapport à la quantité de manganèse introduite au départ.

Quelques remarques sont à ajouter sur la synthèse du composé **19**. Si la cristallisation par évaporation lente est utilisée, le composé **23'** est obtenu et ne diffère du composé **23** que dans les molécules de solvant en insertion dans les structures. Le choix a été fait d'étudier plus particulièrement le composé **23** car les gros monocristaux sont plus faciles à obtenir. Par ailleurs, ces deux composés ont également pu être obtenus en grande quantité en ajoutant simplement de l'acide picolinique à la place du complexe **19**. Effectivement l'acide picolinique est soluble dans l'acétonitrile, donc il est possible d'en ajouter plus au milieu réactionnel avec un rapport Mn / hmpH / teaOH / X : 1 / 2,5 / 0,5 / 2, le rendement est alors amélioré à 70%. Toutefois ceci n'est possible que dans ce cas où un seul type de cation métallique (le manganèse) est utilisé.

Les composés **26** et **26'** sont issus exactement de la même synthèse, toutefois **26** cristallise en premier, en quantité raisonnable pour réaliser toutes les caractérisations d'usage. **26'** cristallise par la suite et il est difficile voire impossible de le séparer des cristaux de **26**, ainsi mise à part la structure de **26'** aucune autre analyse n'a pu être réalisée.

Pour obtenir de gros monocristaux des phases **23** et **24** (pour les mesures magnétiques sur monocristal) il faut utiliser une méthode de diffusion lente de diéthyléther dans la solution contenant le composé à cristalliser. La réaction doit avoir lieu dans un tube long et fin (diamètre de 8 mm, idéalement) de sorte que la surface de contact entre les deux solvants soit minimale permettant ainsi une diffusion très lente. Les cristaux obtenus en quantité au bout d'environ trois semaines à un mois sont en général de bonne qualité et pèsent de 0,5 à 2,0 mg pour les plus gros. Après de nombreuses tentatives, les bonnes conditions de synthèse n'ont pas été trouvées pour l'obtention de gros monocristaux des composés **25** et **26**.

2.2.2. Édifices unidimensionnels : composés **23** et **24**

Les synthèses réalisées avec les monomères de manganèse et de nickel ont mené à des matériaux isostructuraux, constitués d'un arrangement en chaîne de tétramères de manganèse reliés entre eux par des monomères de métaux de transition.

2.2.2.1. Études cristallographiques des composés **23** et **24**

Des analyses de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées sur des cristaux de **23** et **24**, et toutes les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont réunies dans le tableau 2.8. Les données de **23'** ne sont présentées ici que pour information.

Tableau 2.8 : Données cristallographiques des composés **23**, **23'** et **24**.

	23	23'	24
Formule	Mn ₅ C ₅₆ H ₇₀ N ₉ O _{31,50} Cl ₄	Mn ₅ C ₅₆ H ₆₅ N ₁₂ O _{30,50} Cl ₄	Mn ₄ NiC ₅₆ H ₆₄ N ₁₂ O ₃₀ Cl ₄
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1789,71	1810,70	1805,46
Couleur	Rose bordeaux	Rose bordeaux	Rose bordeaux
Forme	Losange épais	Losange épais	Losange épais
Température (K)	150(1)	150(1)	150(1)
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	32,118(6)	32,469(7)	32,050(6)
<i>b</i> (Å)	16,887(3)	17,421(4)	17,280(4)
<i>c</i> (Å)	14,019(3)	14,308(3)	14,050(3)
<i>α</i> (deg)	90	90	90
<i>β</i> (deg)	99,04(3)	100,81(3)	100,15(3)
<i>γ</i> (deg)	90	90	90
<i>V</i> (Å³)	7509,13(300)	7950(3)	7659,45(300)
<i>Z</i>	4	4	4
Densité (g.cm⁻³)	1,583	1,513	1,566
<i>μ</i> (mm⁻¹)	1,049	0,992	1,110
GOF	1,016	1,043	1,023
<i>R</i>₁	0,0743	0,0896	0,0894
<i>wR</i>₂	0,2434	0,3001	0,2700

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Ces deux composés qui cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique *C2/c* sont constitués d'une chaîne cationique dont la charge est contrebalancée par quatre anions perchlorates. Il y a plusieurs molécules de solvant en insertion dans ces structures, du diéthyléther et de l'acétonitrile pour **23**, et de l'eau et de l'acétonitrile pour **24**.

Les chaînes sont formées de deux types de briques élémentaires, l'une de ces unités constitutives est le tétramère [Mn₄(hmp)₆]⁴⁺ déjà bien connu (chapitre III) et la seconde correspond aux monomères de manganèse (**19**) et de nickel (**20** mais avec une configuration *cis* des ligands pic) présentés dans la partie précédente. Les représentations de type ORTEP de ces composés apparaissent figures 2.6.a et 2.6.b, et les angles et longueurs de liaisons utiles pour la description des édifices sont dans le tableau 2.9. Dans ces deux structures, les quatre ions manganèses du tétramère sont hexacoordinés et sont identiques deux à deux. Les ions manganèses centraux notés Mn(2) sont individuellement chélatés par deux ligands hmp et sont reliés l'un à l'autre par les atomes

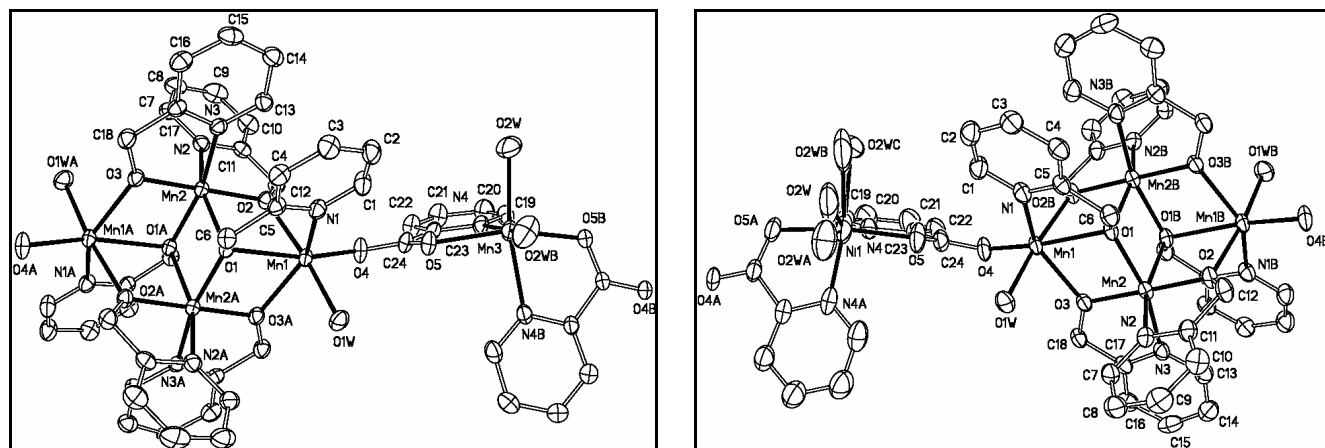


Figure 2.6 : Représentation de type ORTEP avec une probabilité de 30% des ellipsoïdes d'agitation thermique. a) Composé **23**. b) Composé **24**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

d'oxygène O(1). Une molécule de hmp coordine chacun des deux ions manganèses externes et permet par ses deux oxygènes O(1) et O(1A) de faire le lien entre les deux parties métalliques. Les oxygènes O(2), O(2A), O(3) et O(3A) achèvent de connecter les ions manganèses externes et internes pour donner l'unité $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. Deux atomes d'oxygène O(1W) et O(4) appartenant à une molécule d'eau et à une fonction

Tableau 2.9 : Sélection d'angles et de liaisons dans les composés **23** et **24**.

		23	24	
Axes Jahn-Teller	Mn(2)–N(2) (Å)	2,179(15)	Mn(2)–N(3) (Å)	2,142(14)
	Mn(2)–O(1) (Å)	2,208(4)	Mn(2)–O(1A) (Å)	2,135(5)
	O(1)–Mn(2)–N(2) °	159,96(14)	O(1A)–Mn(2)–N(3) °	161,10(19)
Liens Mn(2)–Mn(2A)	Mn(2A)–O(1) (Å)	1,991(4)	Mn(2A)–O(1) (Å)	2,153(5)
	Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	98,55(12)	Mn(2)–O(1)–Mn(2A) °	98,83(16)
	O(1)–Mn(2)–O(1A) °	81,45(12)	O(1)–Mn(2)–O(1A) °	81,17(15)
	Mn(2)–Mn(2A) (Å) °	3,185(20)	Mn(2)–Mn(2A) (Å) °	3,194(21)
Liens Mn(1)–Mn(2)	Mn(1)–O(1) (Å)	2,276(14)	Mn(1)–O(1) (Å)	2,265(15)
	Mn(1)–O(2) (Å)	2,201(14)	Mn(1)–O(2) (Å)	2,177(4)
	Mn(2)–O(2) (Å)	1,877(14)	Mn(2)–O(2) (Å)	1,877(13)
	Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	96,10(11)	Mn(1)–O(1)–Mn(2) °	98,04(15)
	Mn(1)–Mn(2) (Å)	3,335(53)	Mn(1)–Mn(2) (Å)	3,263(13)
Liens Mn(1)–Mn(2A)	Mn(1)–O(3A) (Å)	2,173(3)	Mn(1)–O(3A) (Å)	2,200(14)
	Mn(2A)–O(3A) (Å)	1,873(12)	Mn(2)–O(3) (Å)	1,868(14)
	Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	99,00(14)	Mn(1)–O(1)–Mn(2A) °	96,96(16)
	Mn(1)–Mn(2A) (Å)	3,249(10)	Mn(1)–Mn(2A) (Å)	3,309(53)
Liens Mn(1)–M	Mn(1)–O(4) (Å)	2,078(9)	Mn(1)–O(4) (Å)	2,092(8)
	Mn(3)–O(5) (Å)	2,155(24)	Ni(1)–O(5) (Å)	2,070(22)
Monomère	Mn(3)–N(4) (Å)	2,258(5)	Mn(3)–N(4) (Å)	2,044(7)
	Mn(3)–O(2W) (Å)	2,206(9)	Ni(1)–O(2W) (Å)	2,212(28)
	O(4)··O(4A) (Å)	7,782(123)	O(4)··O(4A) (Å)	7,684(120)
	O(4)··Mn(3)··O(4A) °	135,93(5)	O(4)··Ni(1)··O(4A) °	141,59(9)

carboxylate d'un ligand pic respectivement, complètent la sphère de coordination autour des ions externes. Ce dernier carboxylate permet de lier l'unité tétramérique au monomère par le pont *syn-anti* [Mn(1)–O(4)··O(5)–M], où M = Mn(3) pour le composé **23** et M = Ni(1) pour le composé **24** (figure 2.7). Les longueurs de liaison [M–O(4)] valent 2,078(9) pour **23** et 2,092(8) pour **24**, et [O(5)–M(3)] = 2,155(24) et [O(5)–Ni(1)] = 2,070(22). Les monomères conservent les mêmes ligands dans la chaîne que dans le composé isolé, avec un arrangement différent. Effectivement pour le composé avec le manganèse, les ligands pic sont toujours en position *cis* mais les oxygènes O(4) pointent dans des directions opposées contrairement au monomère (figures 2.3). D'ailleurs l'angle [O(4)··Mn(3)··O(4A)] = 135° est plus grand que son équivalent dans le complexe isolé. Le monomère avec le nickel a subi des modifications plus importantes, étant donné que d'une configuration *trans* des ligands pic, on passe à une disposition en *cis* de sorte que l'angle [O(4)··Ni(1)··O(4A)] à l'origine de 180° n'est plus que de 141° dans la chaîne. Donc une fois introduits dans les chaînes, les deux monomères au départ différents adoptent exactement la même configuration.

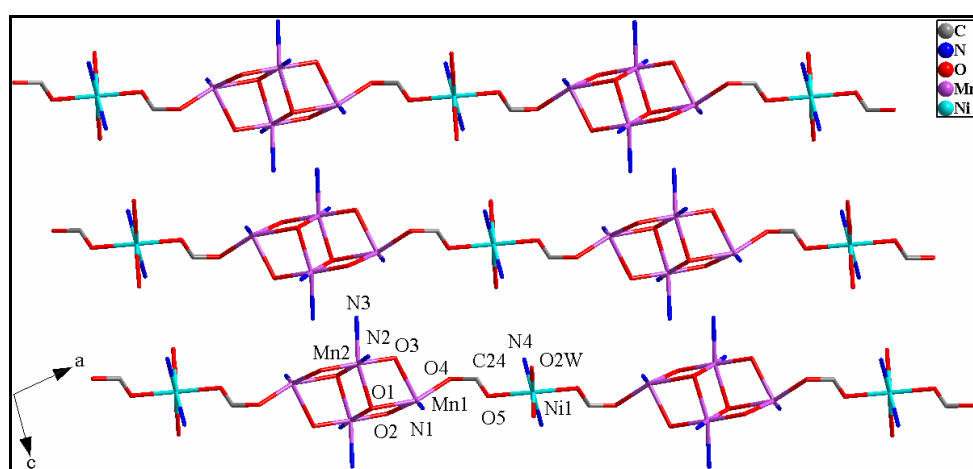


Figure 2.7 : Arrangement des chaînes dans le composé **24**.

Considérant le calcul des charges et les longueurs de liaisons, les manganèses Mn(1), Mn(1A), Mn(3) et le nickel Ni(1) sont divalents et les ions Mn(2) et Mn(2A) sont trivalents. Ainsi les ions Mn^{3+} sont le centre de distorsion Jahn-Teller vers les atomes en position axiale O(1) et N(2) pour le composé **23**, et O(1A) et N(3) pour le composé **24**. Au sein d'une même unité $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ les directions Jahn-Teller passant par O(1) et N(2) pour **23** et par O(1A) et N(3) pour **24** sont exactement parallèles, mais entre deux tétramères directement liés par un monomère il y a de 8,2° pour **23** et 7,4° pour **24**.

Ces chaînes, ainsi formées d'une alternance de monomères et de tétramères possédant deux orientations différentes, sont toutes exactement parallèles entre elles et au plan (a,c) dans les deux matériaux. L'axe de ces chaînes est donc perpendiculaire à b tel qu'il se situe exactement à +74° de a pour **23** (figures 2.8.a) et +75° de a pour **24** dans le plan (a,c) (sens trigonométrique). Les axes d'élongation des ions Mn(2) sont perpendiculaires à cette direction particulière des chaînes et également réparties de part et d'autre du plan (a,c). Les molécules de solvant en insertion et les ions perchlorates remplissent bien les espaces entre chaînes, de sorte que celles-ci se retrouvent

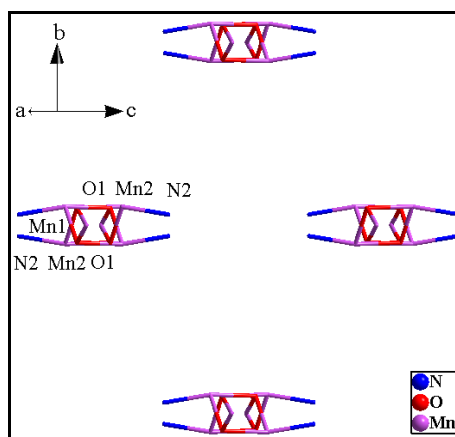


Figure 2.8 : Axes des chaînes à +74° de a (sens trigonométrique) et perpendiculaire à b pour le composé **23**. Les atomes d'azote et d'oxygène liés à l'ion Mn(II) représentés sont ceux qui portent les axes d'élongation.

bien isolées les unes des autres. Ainsi la distance la plus courte entre deux chaînes voisines se situent au niveau des noyaux aromatiques des ligands hmp avec $[C_{ar}\cdots C_{ar}] > 3,44 \text{ \AA}$ pour **23** et $[C_{ar}\cdots C_{ar}] > 3,40 \text{ \AA}$ pour **24**, comme indiqué figure 2.9. Il existe des liaisons hydrogène entre les perchlorates, les molécules de solvants et les ligands eau et hmp, toutefois les distances entre les centres métalliques (de chaînes voisines) restent relativement grandes.

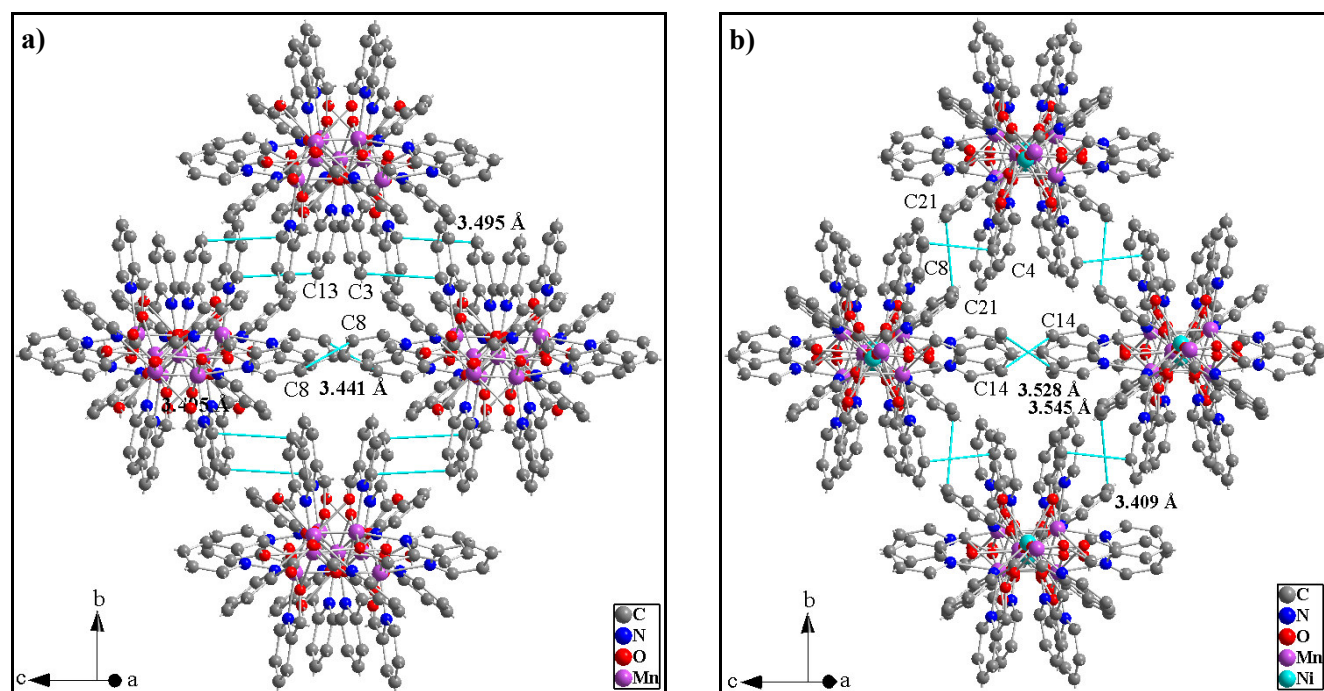


Figure 2.9 : Arrangement des chaînes dans les composés **23** (a) et **24** (b). Les interactions π - π entre noyaux aromatiques sont représentées en cyan. Les molécules de solvant et les contre-anions n'apparaissent pas pour plus de clarté.

2.2.2.2. Résultats préliminaires sur les propriétés magnétiques

D'ores et déjà de nombreuses mesures des propriétés magnétiques ont été réalisées, toutefois l'analyse globale du comportement de ces deux composés n'étant pas encore complètement achevée, nous ne présenterons ici que des résultats préliminaires.

2.2.2.2.1. Mesures dc et ac au-dessus de 1,85 K

Les caractérisations magnétiques usuelles en température et en champ ont été réalisées sur des échantillons en poudre des composés **23** et **24**. L'évolution du produit χT en fonction de la température pour les deux composés est présentée figure 2.10.a. À 300 K χT vaut respectivement 19,13 et 16,85 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **23** et **24**, ceci est tout à fait cohérent avec les constantes de Curie attendues de 19,125 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **23** (avec $g = 2$ et trois spins 5/2 et deux spins 2) et de 15,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour **24** (avec $g = 2$ et deux spins 5/2, 2 spins 2 et un spin 1). Ensuite χT augmente d'abord doucement puis plus rapidement (surtout pour **23**) pour atteindre un maximum de 63,34 / 35,21 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2,45 / 3,04 K respectivement pour **23** et **24**, puis χT chute. Ce comportement semble traduire globalement la présence de fortes interactions ferromagnétiques dans les deux matériaux (comme dans les tétramères isolés, chapitre III), ainsi que la présence d'interactions antiferromagnétiques entre molécules et / ou d'effets d'anisotropie révélés à plus basse température. Les mesures d'aimantation à 1,85 K sont présentées figure 2.10.b pour les deux composés (les mesures sont symétriques par rapport au champ nul et il n'y a pas d'hystérésis de l'aimantation) et visiblement le comportement n'est pas

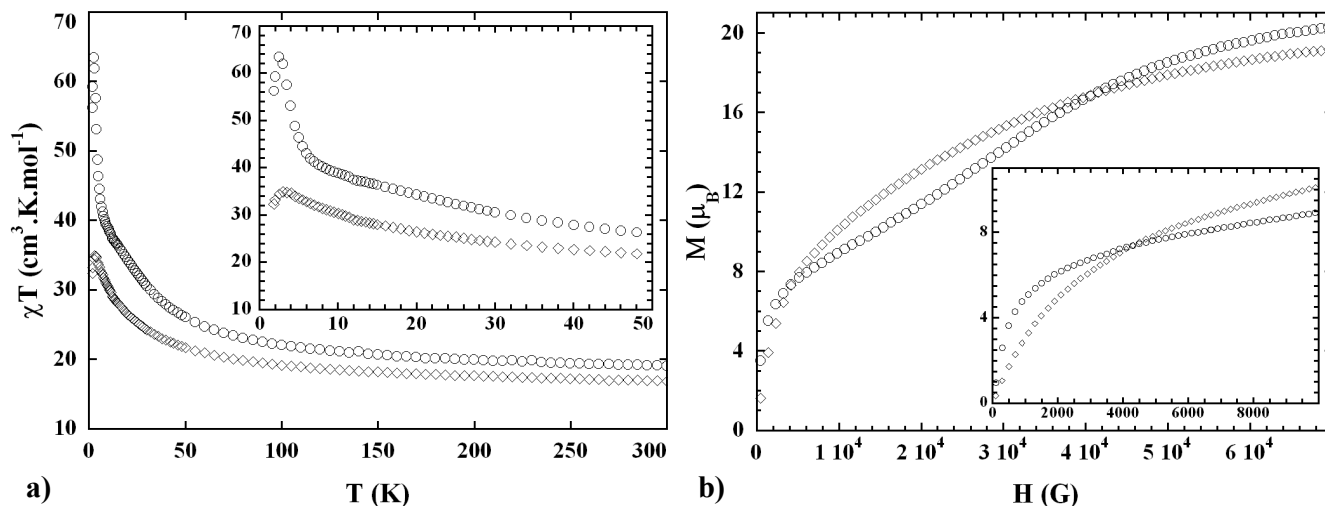


Figure 2.10 : Composés **23** (○) et **24** (◇) : a) Produit χT en fonction de la température à 1000 G. b) Aimantation en fonction du champ à 1,85 K. En insert, zoom sur les basses températures et les bas champs.

identique. Pour le composé **23**, à bas champ l'aimantation augmente rapidement puis atteint un plateau vers $8 \mu_B$ à 0,8 T, ensuite elle augmente de nouveau et atteint $20,3 \mu_B$ à 7 T. La saturation devrait survenir à plus haut champ pour une valeur qui pourrait tout à fait correspondre à $23 \mu_B$, soit l'aimantation à saturation attendue pour le spin d'une unité constitutive de la chaîne (trois spins 5/2 et deux spins 2) avec $g = 2$. La forme en "S" de cette courbe d'aimantation laisse penser à la présence d'un champ caractéristique d'une interaction antiferromagnétique entre les unités constitutives de la chaîne, comme dans les composés **13** et **14** (chapitre III). L'évolution de l'aimantation de l'échantillon **24** est plus monotone, à bas champ l'augmentation est plutôt lente comparée au composé **23**, puis ralentit encore pour atteindre $19,1 \mu_B$ à 7 T. Cette valeur d'aimantation correspond à l'aimantation à saturation attendue de $20 \mu_B$ pour le spin d'une unité constitutive de la chaîne (deux spins 5/2, deux spins 2 et un spin 1) avec $g = 2$.

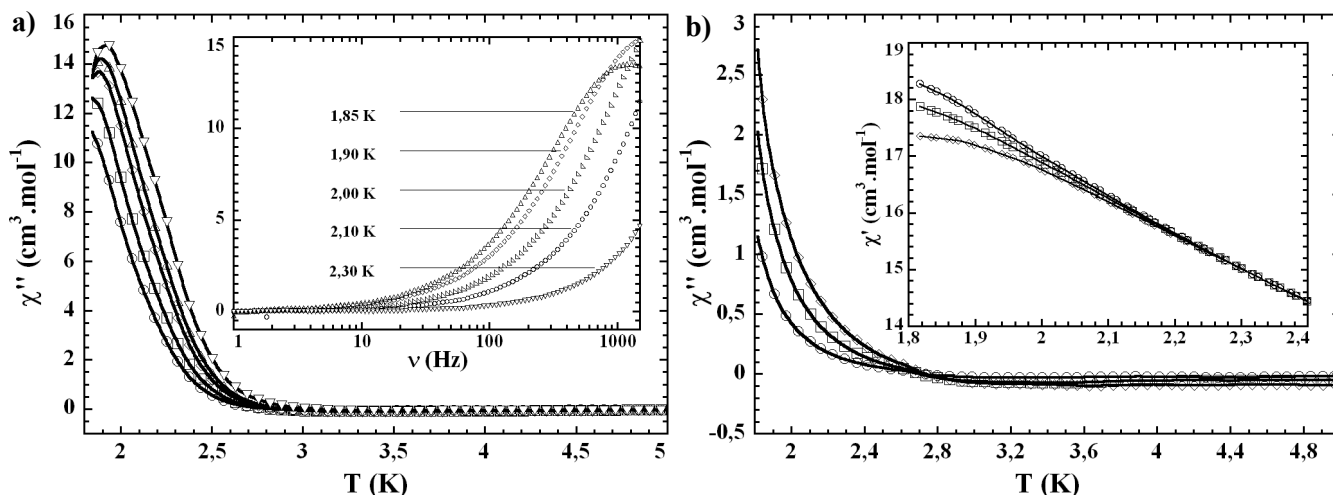


Figure 2.11 : Mesures ac en fréquence et en température à 0 G avec un champ ac de 3 G. a) Susceptibilité χ'' de **23** en fonction de la température (○ 498,67 Hz, □ 699,63 Hz, ◇ 997,34 Hz, △ 1201,9 Hz, ▽ 1488,1 Hz). En encart : Susceptibilité χ'' en fonction de la fréquence. b) Susceptibilités χ'' et χ' (en encart) en fonction de la température pour le composé **24** (○ 498,67 Hz, □ 997,34 Hz, ◇ 1488,1 Hz).

Des mesures ac sous champs magnétiques alternatifs pour un champ dc nul ont été menées sur les deux échantillons et sont présentées figure 2.11. Clairement le composé **23** montre un phénomène de relaxation lente de l'aimantation avec une dépendance de la susceptibilité imaginaire χ'' en fonction de la température et de la fréquence. Toutefois cette dépendance se situe dans une zone de température et de fréquence en limite de la

détection possible avec le susceptomètre utilisé et il est donc impossible de déterminer τ . Pour **24**, il y a clairement une dépendance en température et en fréquence de χ'' et χ'' , toutefois la fenêtre accessible de température et de fréquence accessible avec l'appareil de mesures à disposition ne nous permet pas de suivre l'évolution de ce signal.

2.2.2.2. Mesures dc à basse température au μ -SQUID

Des mesures dc sur monocristal ont donc été réalisées à Grenoble par Wolfgang Wernsdorfer sur les deux échantillons **23** et **24** à l'aide d'une grille de μ -SQUIDS. Typiquement les températures explorées sont comprises entre 0,04 K et 7 K, pour un champ de -1,4 T à 1,4 T et une vitesse de balayage du champ magnétique jusqu'à 10 T.s⁻¹ pour une stabilité de l'ordre de 1 μ T.

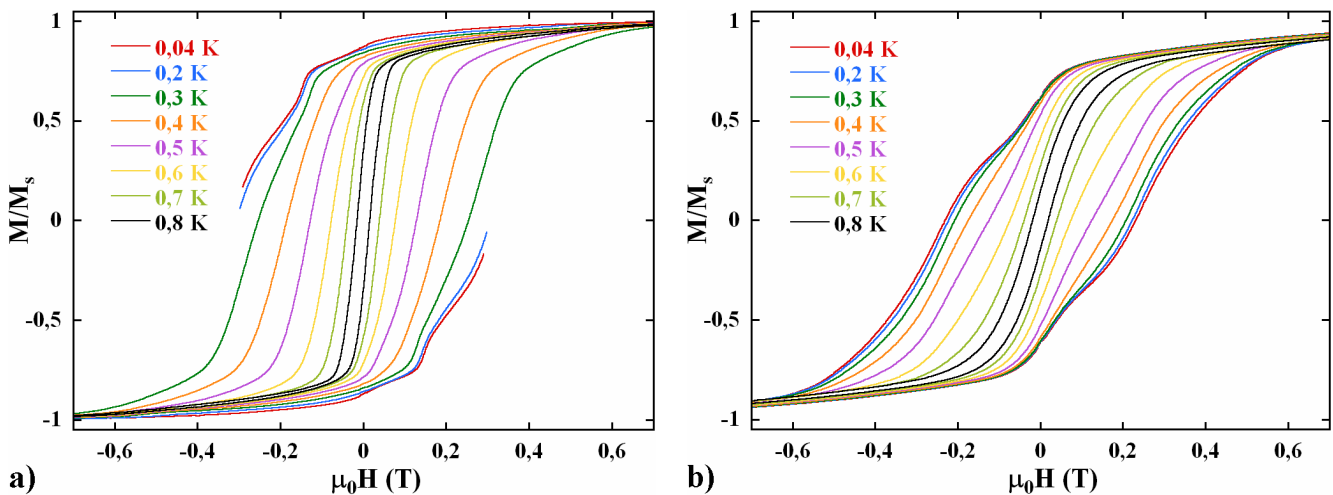


Figure 2.12 : Évolution de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures, a) pour **23** à une vitesse de balayage du champ de 0,002 T.s⁻¹ et b) pour **24** à une vitesse de balayage du champ de 0,140 T.s⁻¹.

L'observation des courbes d'aimantation du composé **23** en fonction du champ magnétique (figure 2.12.a) indique que ce matériau se comporte comme un aimant en dessous de 1 K, température à laquelle une hystérésis apparaît. Dans ces courbes, il y a des marches dont l'intensité dépend de la température, ceci pourrait être la signature de phénomènes quantiques. Par ailleurs, à cette vitesse de 0,002 T.s⁻¹ aux températures les plus basses une partie de la courbe est manquante, conséquence d'un phénomène d'avalanches thermiques. En effet, pour des vitesses de balayage du champ rapides, les spins dans le matériau se retournent si vite qu'il est impossible de suivre l'évolution de l'aimantation. Le composé **24** (figure 2.12.b) présente le même type de comportement (sans ces problèmes d'avalanches thermiques) avec des marches un peu moins prononcées dans les courbes d'hystérésis. Des mesures de relaxation de l'aimantation (figure 2.13) ont été réalisées sur un monocristal du composé **23**. Toutefois la présence de deux modes distinctes ne suivant pas une relaxation exponentielle rendent difficile le traitement des données.

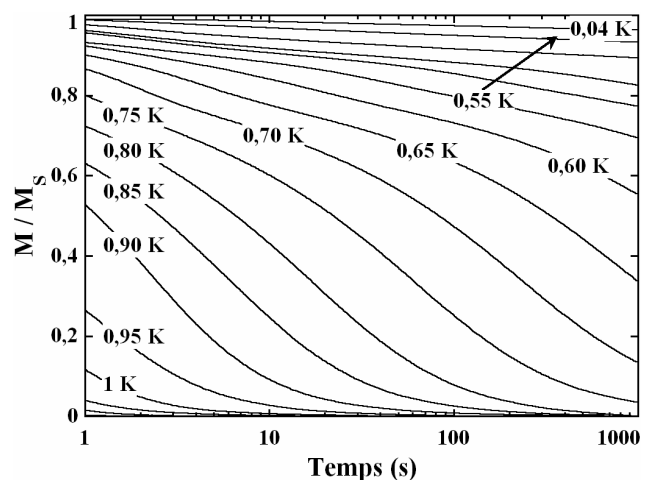


Figure 2.13 : Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_S (où M_S est l'aimantation à saturation du composé **23** sous un champ de 1,4 T) à différentes températures.

2.2.2.3. Composés 23 et 24 : en résumé

Les premières mesures des propriétés magnétiques à haute température corroborent parfaitement les données structurales, à savoir que le composé **23** est constitué de tétramères de spin total $S_T = 9$ connectés entre eux par des monomères de manganèse de spin $5/2$. De même le composé **24** est constitué de tétramères de spin total $S_T = 9$ connectés entre eux par des monomères de nickel de spin 1. Les mesures d'aimantation dans le cas du composé **23** laissent penser qu'il y a un ordre magnétique, cependant les mesures basse température pour **23** et **24** indiquent clairement qu'il y a de la relaxation lente dans ces matériaux.

Des études sont actuellement poursuivies pour comprendre le comportement statique et dynamique de ces composés ; notamment, des mesures sur monocristal sont en cours d'exploitation afin de démontrer le comportement unidimensionnel ou la présence d'un ordre magnétique, comme ce qui a été réalisé pour le composé **13** (chapitre III).

2.2.3. Édifice bidimensionnel : composé 25

2.2.3.1. Étude cristallographique

Les cristaux obtenus ont été caractérisés par la méthode de diffraction des rayons sur monocristal. Les paramètres de la structure résolue sont répertoriés dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Données cristallographiques du composé **25**.

Formule	Mn ₄ Cu ₂ C ₆₄ H ₅₈ N ₁₂ O ₃₀ Cl ₄	β (deg)	112,75(3)
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1963,86	γ (deg)	101,17(3)
Couleur	Violet sombre	V (Å³)	1861,2(7)
Forme	Parallélépipède	Z	1
Température (K)	150(1)	Densité (g.cm⁻³)	1,752
Groupe d'espace	<i>P-1</i>	μ (mm⁻¹)	1,458
a (Å)	11,948(2)	GOF	1,016
b (Å)	12,314(3)	R_1	0,0522
c (Å)	14,336(3)	WR_2	0,1446
α (deg)	97,18(3)	$R_1 = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $; $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_0^2)^2]^{1/2}$	

Le composé $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ (**25**) cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1* et la structure est basée sur un réseau bidimensionnel constitué d'unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]^{2-}$. Il y a deux molécules d'acétonitrile de solvant dans la maille élémentaire. Comme indiqué figure 2.14.a, le noyau centro-symétrique bien connu $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ est composé de quatre ions hexacoordinés de manganèse et disposés dans un mode dicubane. Les emplacements Mn(2) sont individuellement chélatés par deux ligands hmp bidentate en mode *cis* et reliés ensemble par O(1) et O(1A) pour former le motif $[(\text{hmp})_2\text{Mn}(2)\text{--O}(1)\text{--O}(1A)\text{--Mn}(2A)(\text{hmp})_2]$. Les deux derniers atomes notés O(1) proviennent de deux autres hmp qui chélatent les centres Mn(1), reliant ainsi la première partie aux deux Mn(1) par les ponts $\mu_3\text{--O}(1)$. Par ailleurs, les liens entre les quatre ions manganèse sont complétés par les ponts alcoxy des ligands hmp ($\mu\text{--O}(2)$, $\mu\text{--O}(2A)$, $\mu\text{--O}(3A)$ et $\mu\text{--}$

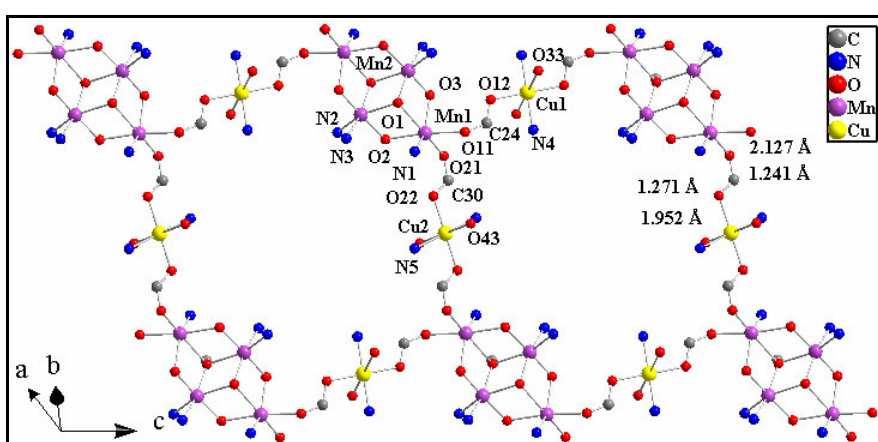
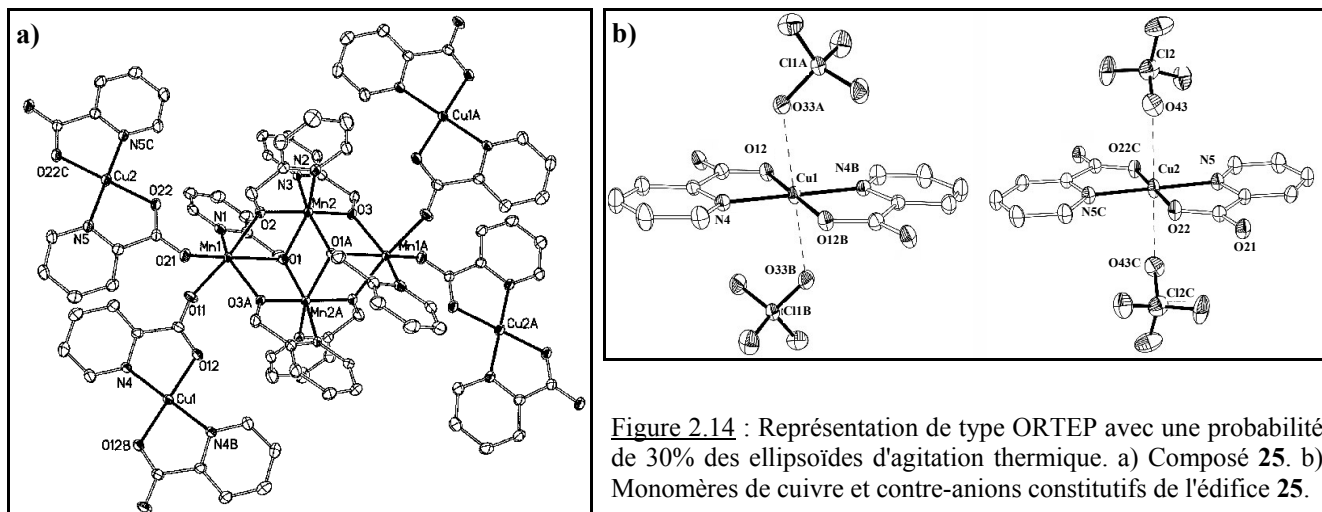


Figure 2.15 : Vue du plan formé par les tétramères de manganèse connectés par des monomères de cuivre dans le composé **25**.

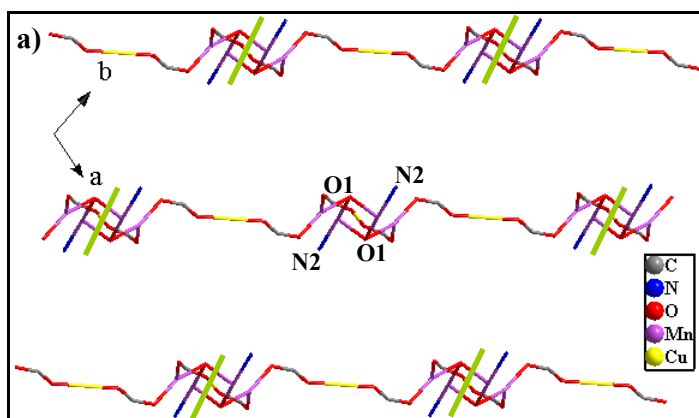
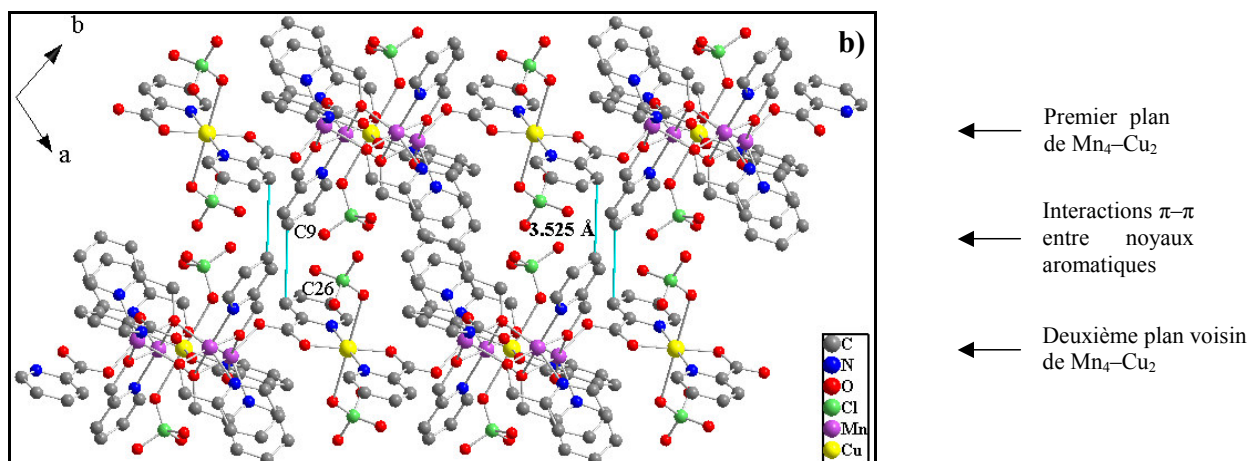


Figure 2.16 : a) Arrangement des plans dans le composé **25**. Les atomes d'azote et d'oxygène qui sont liés à l'ion Mn(II) sont ceux qui portent les axes d'élongation. Les directions Jahn-Teller sont représentées en vert et sont parallèles. b) Interactions entre les plans dans le composés **25**. Les interactions π - π apparaissent en cyan.



O(3)) formant le noyau du complexe $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$. La sphère de coordination des emplacements Mn(1) est complétée par les atomes d'oxygène carboxylique (O(11) et O(21)) des ligands pic venant du groupe $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]^{2-}$. La présence sur Mn(2) d'une direction d'élongation Jahn-Teller $[\text{N}(2)\text{--Mn}(2)\text{--O}(1)]$ et l'équilibre des charges ont permis de déterminer l'état d'oxydation des ions Mn(1) et Mn(2) respectivement bivalents et trivalents. Les distances autour du Mn(2) sont sensiblement plus longues en position axiale avec $[\text{N}(2)\text{--Mn}(2)] = 2,217(4) \text{ \AA}$ et $[\text{O}(1)\text{--Mn}(2)] = 2,260(3) \text{ \AA}$, que dans le plan équatorial (valeur moyenne de $1,952(3) \text{ \AA}$), indiquant une déformation Jahn-Teller. Si on prend en considération l'axe passant par N(2) et O(1), dans une même unité $[\text{Mn}_4]$ les directions Jahn-Teller sont parallèles, et l'angle $[\text{N}(2)\text{--Mn}(2)\text{--O}(1)]$ vaut $156,48(13)^\circ$.

Les deux sites du Cu adoptent une géométrie octaédrique distordue, caractéristique de la configuration électronique d^9 [Burkholder, 2001 ; Lu, 2002]. Les positions équatoriales sont occupées par les atomes d'azote et d'oxygène des ligands pic chélates, les atomes d'oxygène des anions de ClO_4^- sont en positions axiales (figure 2.14.b). Les longueurs moyennes sont de $1,962 \text{ \AA}$ sur plan équatorial et $2,576 \text{ \AA}$ en position axiale.

Des liaisons $[\text{Mn}(1)\text{--O}(11)\text{--C}(24)\text{--O}(12)\text{--Cu}(1)]$ et $[\text{Mn}(1)\text{--O}(21)\text{--C}(30)\text{--O}(22)\text{--Cu}(2)]$ entre les unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et $[\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]^{2-}$ permettent de construire un remarquable réseau planaire (figure 2.15). L'analyse structurale montre que toutes les directions d'élongation Jahn-Teller des coeur $[\text{Mn}_4]$ sont parallèles au sein d'une même couche et également de couche à couche (figure 2.16.a). Dans l'arrangement spatial, les plans adjacents sont empilés par l'intermédiaire d'interactions $\pi\text{--}\pi$ entre les cycles aromatiques des groupes hmp voisins avec $[\text{C}(9)\cdots\text{C}(26)] = 3,525 \text{ \AA}$. En outre, il y a des interactions étendues de type hydrogène entre les ligands adjacents perchlorates et hmp. La distance la plus courte entre O(32) de ClO_4^- et C(15) de hmp est $3,348(3) \text{ \AA}$ (figure 2.16.b). Les molécules de solvant CH_3CN résident dans l'espace entre plans.

2.2.3.2. Résultats préliminaires sur les propriétés magnétiques

La plupart des mesures des propriétés magnétiques a d'ores et déjà été réalisée sur cet échantillon, toutefois la compréhension globale du comportement n'étant pas encore complètement achevée, nous nous bornerons à ne présenter ici que les premiers résultats sans discussion supplémentaire.

2.2.3.2.1. Susceptibilité et aimantation à haute température (> 1,85 K)

Les caractérisations magnétiques en température et en champ ont été faites sur une poudre polycristalline du composé **25**. L'évolution du produit χT en fonction de T est présentée figure 2.17.a. À 300 K, χT vaut $16,03 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est cohérent avec la constante de Curie attendue de $15,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ (avec $g = 2$, deux spins $5/2$, deux spins 2 et deux spins $1/2$). χT augmente alors doucement puis plus rapidement pour atteindre un maximum de $91,70 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 3,30 K, et χT chute. Ce comportement est indicatif d'interactions ferromagnétiques dominantes. Il faut remarquer que la valeur maximum de χT est très élevée, et ces données sont reproductibles sur plusieurs échantillons. Normalement pour un spin total des unités magnétiques constitutives de matériau $S = 10$ (si on considère toutes les interactions ferromagnétiques entre les deux spins $5/2$, les deux spins 2 et les deux spins $1/2$), pour obtenir une constante de Curie de $64,10 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ il faut un facteur de Landé $g = 2,58$ ce qui est peu probable. Ce phénomène a été également observé dans un composé voisin de celui-ci, où des unités $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4]^{6+}$ sont liées en trois dimensions par un monomère de Mn(II) [Myasaka, 2004a]. L'explication de ce comportement particulier semble trouver une origine dans les corrélations

2D au sein du composé.

L'aimantation à 1,85 K en fonction du champ magnétique appliqué est présentée figure 2.17.b (les données sont symétriques par rapport au champ nul et il n'y a pas d'hystérésis de l'aimantation). L'aimantation augmente d'abord rapidement à bas champ jusqu'à environ 0,3 T où le signal atteint déjà $9,2 \mu_B$. La pente devient alors plus douce et à 7 T l'aimantation vaut $17,6 \mu_B$ mais n'est pas encore à saturation. La saturation devrait intervenir vers $20,2 \mu_B$ ce qui est cohérent avec l'expérience avec un champ à saturation élevé (indicateur de l'anisotropie du matériau).

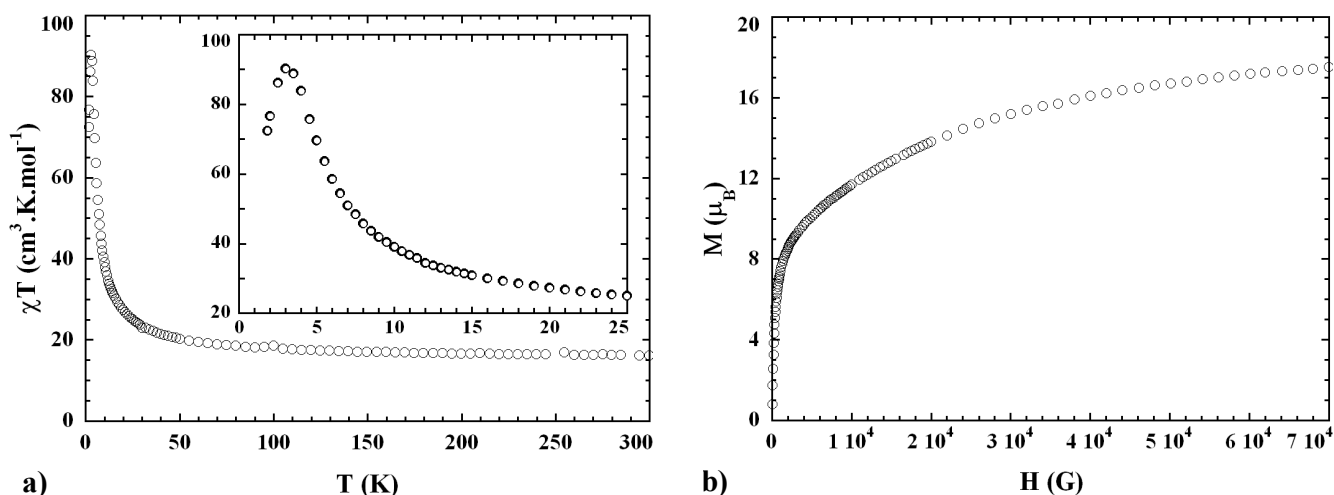


Figure 2.17 : a) Produit χT en fonction de la température à 1000 G pour le composé **25** (○). En insert, représentation de χT en fonction de T à basse température. b) Aimantation en fonction du champ à 1,85 K pour le composé **25** (○).

2.2.3.2.2. Mesures à basse température au μ -SQUID

L'augmentation du signal χ'' à différentes fréquences à l'approche de 1,85 K (limite inférieure en température avec l'appareil utilisé) indique fortement la présence d'un phénomène de relaxation lente dans le composé **25**. Pour s'en assurer, des mesures sur monocristal à l'aide d'une grille de μ -SQUIDS ont été réalisées (à Grenoble par Wolfgang Wernsdorfer).

L'observation des courbes d'aimantation du composé **25** en fonction du champ magnétique (figure 2.18.a) indique que ce matériau se comporte comme un aimant en dessous de 1,1 K, température à laquelle il apparaît un cycle d'hystérésis. Le champ coercitif dépend de la température (figure 2.18.b), d'abord peu en dessous de 0,3

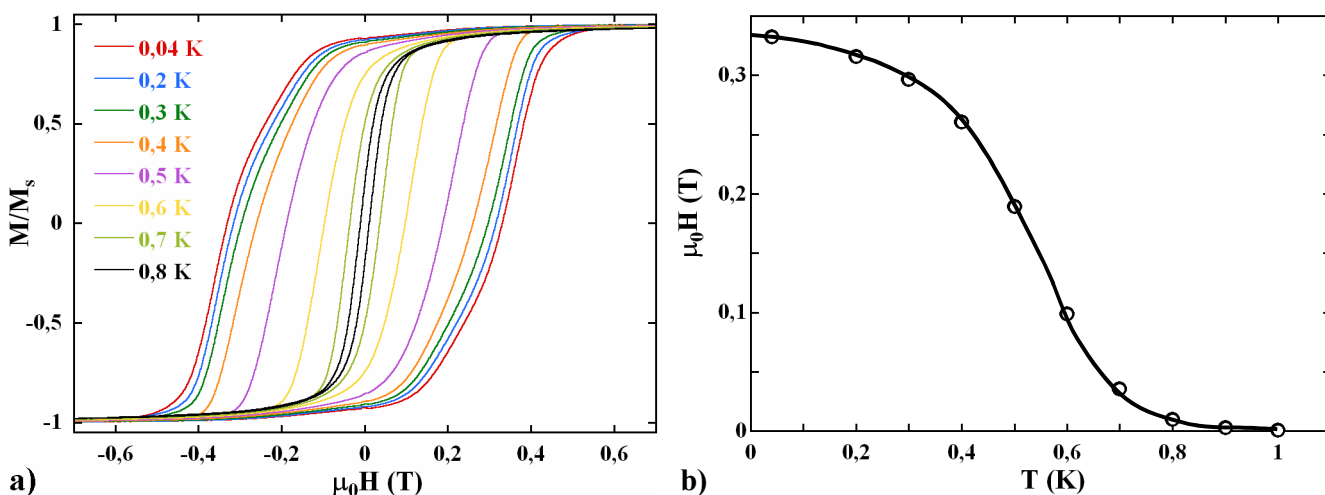


Figure 2.18 : a) Évolution de l'aimantation du composé **25** en fonction du champ à différentes températures pour une vitesse de balayage du champ de $0,002 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Évolution du champ coercitif en fonction de la température.

K puis il évolue rapidement jusqu'à 0,7 K où il disparaît alors lentement avec l'augmentation de la température. Des mesures de relaxation de l'aimantation ont également été réalisées et on observe clairement la présence d'un seul mode sur toute la gamme de température de 1 K à 0,04 K (figure 2.19.a). La représentation graphique de τ en fonction de $1/T$ (figure 2.19.b) montre clairement que ce composé a un comportement similaire aux SMM. Ainsi au-dessus de 0,65 K, la relaxation est bien activée par la température selon la loi d'Arrhenius et le paramétrage des données expérimentales donne $\Delta/k_B = 14$ K et $\tau_0 = 5,64 \times 10^{-8}$ s. Cette énergie d'activation et le temps de relaxation sont très proches des données obtenues pour les tétramères SMM isolés étudiés dans le chapitre III. En dessous de 0,65 K, les deux processus de relaxation activée par la température et par effet tunnel sont en compétition. Toutefois à 0,04 K le processus ne semble toujours pas être devenu purement quantique et il semblerait donc que T_{QTM} (voir chapitre III) soit inférieur ou de l'ordre de 0,04 K. En général dans les SMM T_{QTM} est supérieur à 0,25 K, sur ce point le comportement du composé **25** est donc différent de celui des SMM classiques. Par ailleurs, la valeur de τ_{QTM} est de l'ordre de 1×10^6 s pour le composé **25** contre 2×10^4 s, valeur de τ_{QTM} la plus élevée déterminée pour le tétramère **10** du chapitre III. Cette valeur est représentative du temps que met l'aimantation à relaxer à très basse température, et donc plus τ_{QTM} est élevé plus l'unité magnétique prend le temps de relaxer. Si cette valeur ne dépend pas de la température, en revanche, elle dépend des interactions entre unités magnétiques, plus l'interaction sera importante plus il sera difficile à l'unité magnétique de relaxer. Le τ_{QTM} élevé dans le composé **25** signifie probablement la présence d'interactions entre les tétramères de manganèse *via* les monomères de cuivre.

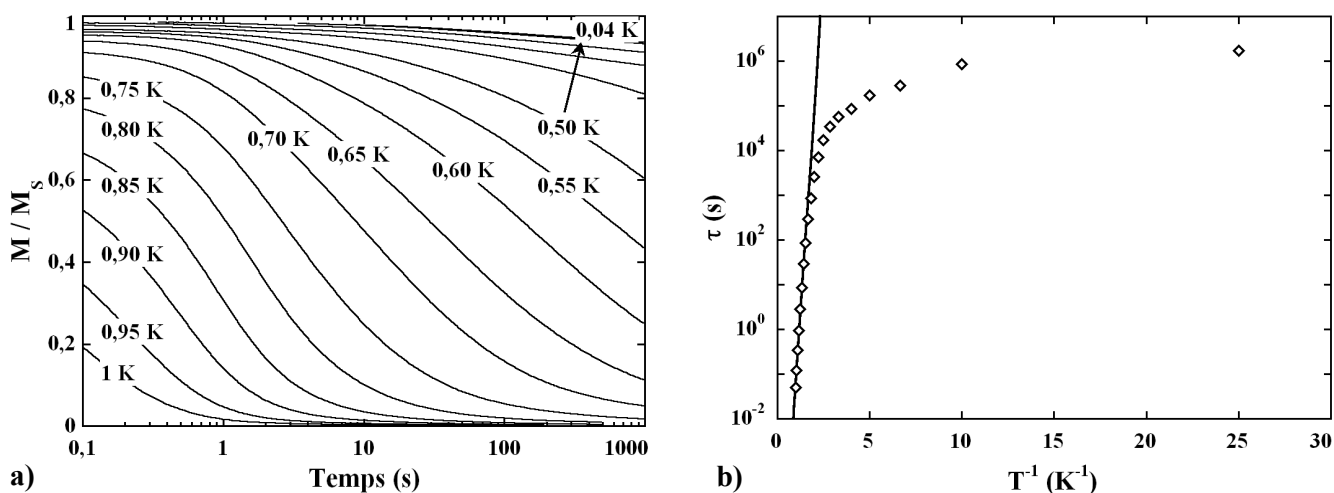


Figure 2.19 : a) Relaxation de l'aimantation exprimée en M/M_S (où M_S est l'aimantation à saturation du composé **25** sous un champ de 1,4 T) à différentes températures. b) Représentation de τ en fonction de $1/T$ déterminé par des mesures de (symboles \diamond). Le trait plein représente le paramétrage par la loi d'Arrhenius des points au-dessus de 0,65 K.

2.2.3.3. Composé **25** : résumé

Le composé **25** est donc constitué d'un réseau bidimensionnel de tétramères de spin total $S_T = 9$ connectés entre eux par des monomères de cuivre de spin 1/2. L'aimantation au-dessus de 1,85 K ne révèle pas la présence d'un ordre magnétique, mais les mesures basse température montrent clairement que ce composé se comporte comme un aimant. La représentation graphique linéaire de τ en fonction de $1/T$ indique que le processus de relaxation est activé par la température avec des paramètres $\Delta/k_B = 14$ K et $\tau_0 = 5,64 \times 10^{-8}$ s, proches de ceux trouvés pour une SMM. Toutefois quand le processus devient quasi-indépendant de la température, τ_{QTM} est alors très différent de la valeur attendue pour une SMM. Est-ce la conséquence d'un ordre magnétique ou de

SMM en fortes interactions ? Des mesures supplémentaires (capacité calorifique, ou mesures ac entre 1 et 1,85 K) semblent nécessaires pour pouvoir conclure.

2.2.4. $[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ (26)

Le composé **26** est un complexe de coordination avec une architecture très originale, contre toute attente ce n'est pas une structure étendue, et pourtant la synthèse est en tout point identique à celle des composés **23**, **24** et **25**. Ce complexe constitué d'un coeur métallique uniquement à base de cobalt alors que le manganèse intervient en grande quantité dans la synthèse illustre parfaitement toute la complexité et les subtilités de la chimie de coordination, en particulier dans ce type de système.

2.2.4.1. Étude structurale

Des cristaux de bonne qualité ont pu être synthétisés et ainsi caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal. Les paramètres importants de cette structure sont réunis dans le tableau 2.11. Le composé **26'** dont les cristaux co-cristallisent avec la phase **26** est un monomère de manganèse, ces données cristallographiques apparaissent à titre informatif.

Tableau 2.11 : Données cristallographiques des composés **26** et **26'**.

	26	26'
Formule	$\text{Co}_8\text{C}_{94}\text{H}_{90,50}\text{N}_{17}\text{O}_{45,25}\text{Cl}_3$	$\text{Mn}_2\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{12}$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	2760,12	711,40
Couleur	Rouge	Incolore
Forme	Prisme	Cube
Température (K)	150(1)	293(1)
Groupe d'espace	<i>P-1</i>	* <i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	19,840(4)	25,637(5)
<i>b</i> (Å)	19,890(4)	8,630(2)
<i>c</i> (Å)	20,490(4)	16,824(3)
α (deg)	64,90(3)	90
β (deg)	76,49(3)	122,80(3)
γ (deg)	65,90(3)	90
<i>V</i> (Å³)	6666,06(200)	3128,81(110)
<i>Z</i>	2	4
Densité (g.cm⁻³)	1,375	1,510
μ (mm⁻¹)	0,1283	0,875
GOF	1,027	1,113
<i>R</i>₁	0,0833	0,032
<i>wR</i>₂	0,2845	0,1087

$R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c|| / \Sigma|F_0|$; $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_0^2)^2]^{1/2}$; * La résolution de cette structure a été tentée dans un groupe de symétrie plus élevé en *C2/c*, sans succès à cause d'une trop grande agitation thermique des atomes.

Le composé **26** $[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (figure 2.21.a) qui cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1* est constitué d'un complexe central cationique (figure 2.21.b) et de quatre contre-anions dont un hydroxyde et trois perchlorates. De plus il y a deux molécules d'acétonitrile et cinq d'eau de solvant en insertion dans cette structure, et une dernière d'eau qui n'est présente qu'un site sur quatre.

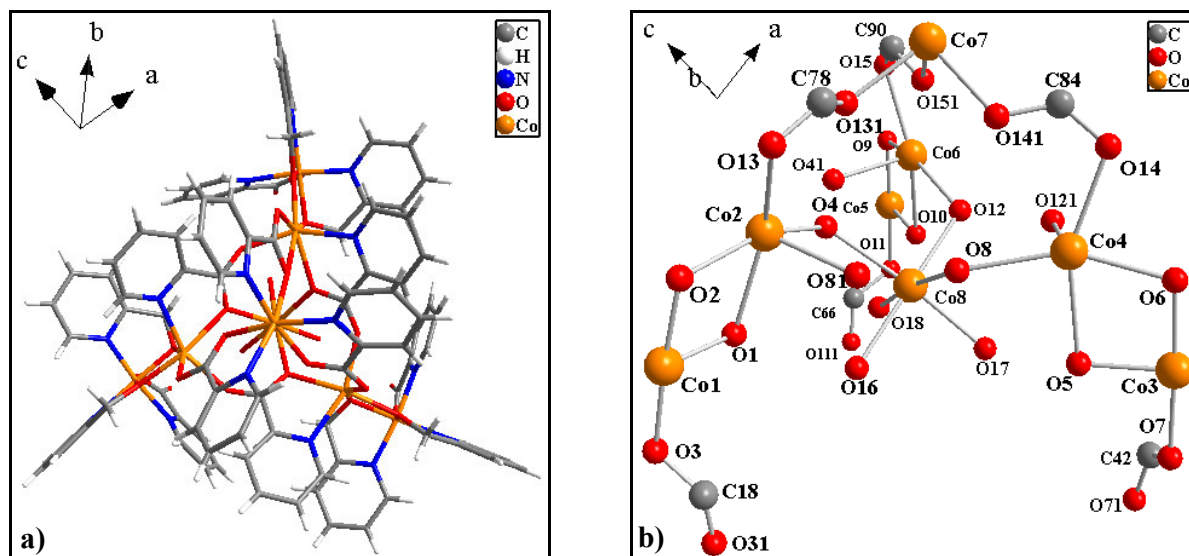


Figure 2.21 : Composé (**26**). a) Représentation de l'unité cationique du composé. b) Représentation des ions métalliques liés par des ponts oxo et carboxylates.

Les huit atomes de cobalt forment une pyramide à base triangulaire équilatérale comme montré figure 2.20, toutes les distances importantes sont répertoriées dans le tableau 2.12. Les trois sommets de la grande base sont occupés par les atomes Co(1), Co(3) et Co(5) avec une distance moyenne $[\text{Co} \cdots \text{Co}] = 9,957 \text{ \AA}$, et l'atome Co(7) est au sommet de l'édifice avec une distance moyenne $[\text{Co}(7) \cdots \text{Co}(i)] = 8,067 \text{ \AA}$ ($i = 1, 3 \text{ ou } 5$). À un quart de la distance $[\text{Co}(7) \cdots \text{Co}(i)]$ à partir de la base, on trouve de nouveau un atome de cobalt tel que Co(2), Co(4) et Co(6) sont respectivement dans les alignements de $[\text{Co}(1) \cdots \text{Co}(7)]$, $[\text{Co}(3) \cdots \text{Co}(7)]$ et $[\text{Co}(5) \cdots \text{Co}(7)]$. Les angles $[\text{Co}(1) \cdots \text{Co}(2) \cdots \text{Co}(7)]$, $[\text{Co}(3) \cdots \text{Co}(4) \cdots \text{Co}(7)]$ et $[\text{Co}(5) \cdots \text{Co}(6) \cdots \text{Co}(7)]$ valent respectivement $171,92^\circ$, $169,45(3)^\circ$ et $172,86(4)^\circ$. Les trois atomes Co(2), Co(4) et Co(6) forment la petite base de cette pyramide et se situent à une distance moyenne $[\text{Co}(7) \cdots \text{Co}(j)] = 4,888 \text{ \AA}$ ($j = 2, 4 \text{ ou } 6$). Finalement le dernier atome de cobalt Co(8) se situe sur la hauteur de la pyramide à environ un huitième de sa longueur à partir de la base avec $[\text{Co}(7) \cdots \text{Co}(8)] = 5,27 \text{ \AA}$. Les atomes de cobalt de la petite base sont liés aux atomes de la grande base et Co(8) par des ponts oxygènes, alors que le sommet Co(7) est relié à la petite base par des ponts carboxylates (O–C–O) donc plus longs. Du sommet à la base, l'atome Co(7) est dans une géométrie octaédrique parfaite entouré de trois ligands

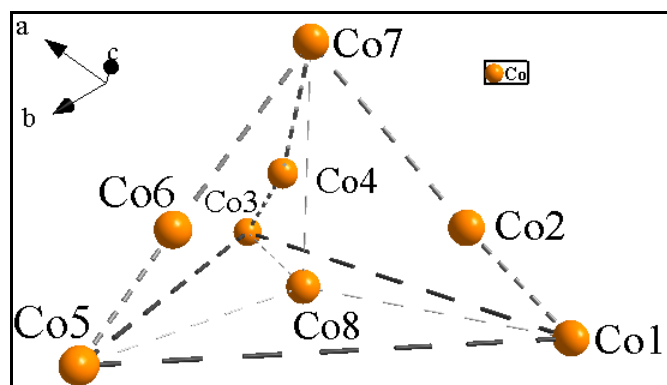


Figure 2.20 : Les ions métalliques forment une pyramide. Les ions Co(*i*) avec $i = 1, 3 \text{ et } 5$ sont trivalents ; les ions Co(*j*) avec $j = 2, 4, 6, 7 \text{ et } 8$ sont divalents.

Tableau 2.12 : Liaisons importantes en Å dans le composé **26**.

Co(1)–O(1)	1,888(4)	Co(3)–O(7)	1,911(4)	Co(5)–N(11)	1,924(5)	Co(8)–O(4)	2,217(4)
Co(1)–O(2)	1,859(4)	Co(3)–N(5)	1,944(5)	Co(5)–N(10)	1,942(5)	Co(8)–O(8)	2,201(4)
Co(1)–O(3)	1,918(4)	Co(3)–N(6)	1,930(5)	Co(6)–O(9)	2,119(4)	Co(8)–O(12)	2,201(4)
Co(1)–N(1)	1,929(5)	Co(3)–N(7)	1,921(5)	Co(6)–O(10)	2,296(4)	Co(8)–O(16)	2,165(4)
Co(1)–N(2)	1,924(5)	Co(4)–O(5)	2,311(4)	Co(6)–O(12)	2,271(4)	Co(8)–O(17)	2,162(4)
Co(1)–N(3)	1,932(5)	Co(4)–O(6)	2,117(4)	Co(6)–O(15)	2,186(5)	Co(8)–O(18)	2,153(4)
Co(2)–O(1)	2,301(4)	Co(4)–O(8)	2,229(4)	Co(6)–O(41)	2,098(4)	Co(1)–Co(2)	3,177(22)
Co(2)–O(2)	2,105(4)	Co(4)–O(14)	2,176(5)	Co(6)–N(12)	2,200(5)	Co(1)–Co(3)	9,941(189)
Co(2)–O(4)	2,253(4)	Co(4)–O(121)	2,120(4)	Co(7)–O(131)	2,072(5)	Co(1)–Co(5)	9,963(132)
Co(2)–O(13)	2,192(4)	Co(4)–N(8)	2,229(5)	Co(7)–O(151)	2,081(4)	Co(1)–Co(7)	8,092(71)
Co(2)–O(81)	2,113(4)	Co(5)–O(9)	1,864(4)	Co(7)–O(141)	2,087(5)	Co(3)–Co(5)	9,967(118)
Co(2)–N(4)	2,211(5)	Co(5)–O(10)	1,891(4)	Co(7)–N(15)	2,131(6)	Co(3)–Co(7)	8,125(72)
Co(3)–O(5)	1,891(4)	Co(5)–O(11)	1,911(4)	Co(7)–N(14)	2,138(5)	Co(5)–Co(7)	7,985(146)
Co(3)–O(6)	1,853(4)	Co(5)–N(9)	1,911(5)	Co(7)–N(13)	2,141(5)	Co(7)–Co(8)	5,27(149)

pic chélatés avec les liaisons $[\text{Co}(7)\text{--N}] = 2,136 \text{ \AA}$ et $[\text{Co}(7)\text{--N}] = 2,08 \text{ \AA}$ en moyenne. Chacun des pic possède un atome d'oxygène libre qui permet de lier Co(7) aux trois autres cobalts de la petite base. Les ponts carboxylates $[\text{Co}(7)\text{--O}(131)\cdots\text{O}(13)\text{--Co}(2)]$, $[\text{Co}(7)\text{--O}(141)\cdots\text{O}(14)\text{--Co}(4)]$ et $[\text{Co}(7)\text{--O}(151)\cdots\text{O}(15)\text{--Co}(6)]$ ainsi formés sont dans un mode *syn-anti*. Les ions cobalt Co(2), Co(4) et Co(6) situés dans une géométrie octaédrique sont individuellement chélatés par un ligand pic à des distances moyennes $[\text{Co}\text{--N}] = 2,213 \text{ \AA}$ et $[\text{Co}\text{--O}] = 2,25 \text{ \AA}$. D'ailleurs ces derniers atomes d'oxygène $\mu\text{--O}(4)$, $\mu\text{--O}(8)$ et $\mu\text{--O}(12)$ permettent de connecter

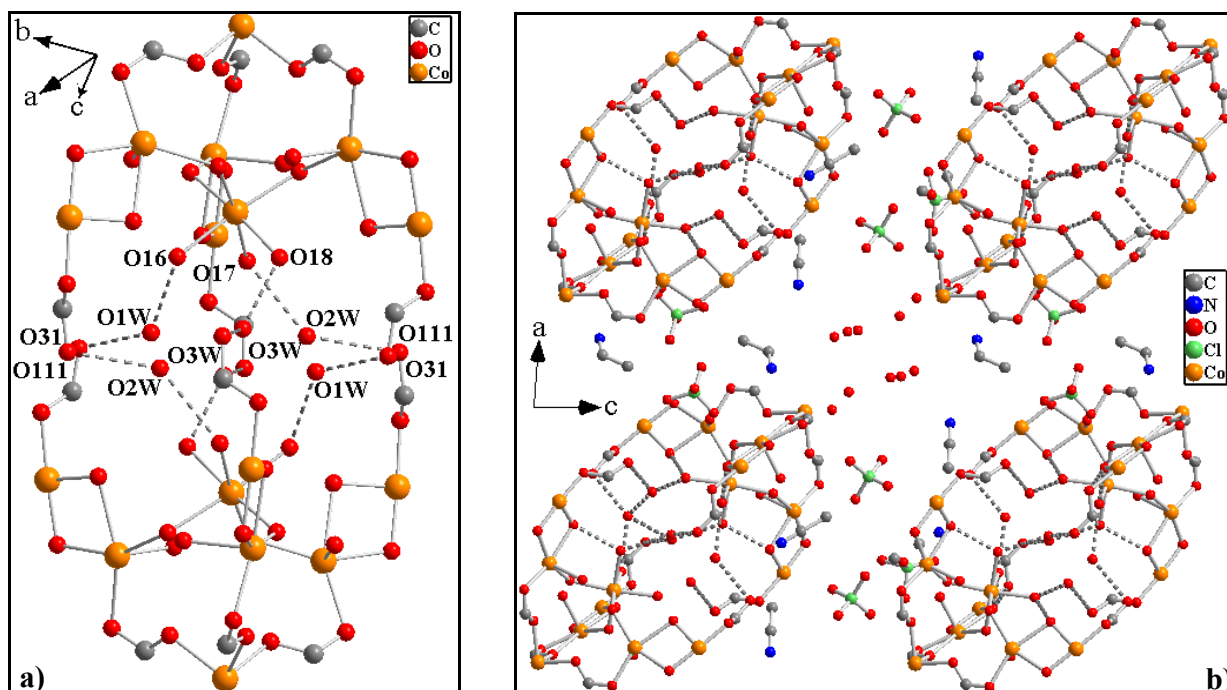


Figure 2.22 : Arrangement des unités cationiques dans le composé **26**. a) Les octamères sont liés deux à deux tête-bêche par des liaisons hydrogène (en pointillés) *via* des molécules d'eau en insertion dans la structure. b) Organisation des "dimères d'octamères" dans la structure. Les liaisons hydrogène apparaissent en pointillés et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

les atomes Co(2), Co(4) et Co(6) respectivement à l'atome central Co(8) avec des liaisons moyennes [Co(8)–O] = 2,206 Å. Pour compléter la sphère de coordination octaédrique de Co(8), trois molécules d'eau sont coordonnées par les atomes O(16), O(17) et O(18) avec des liaisons [Co(8)–O] = 2,184 Å en moyenne. En outre, chacun des atomes de cobalt de la petite base sont individuellement liés par deux ponts oxo à un ion cobalt de la grande base donnant les groupes [Co(2)–O(1)–Co(1)–O(2)], [Co(4)–O(5)–Co(3)–O(6)] et [Co(6)–O(9)–Co(5)–O(10)]. Ces atomes d'oxygène pontants proviennent des ligands qui chélatent par deux chacun des ions cobalt de la grande base. Pour finir un dernier ligand pic permet de compléter la sphère de coordination octaédrique de ces ions cobalt. Les longueurs de liaisons moyennes sont très courtes dans les cas de ces ions Co(1), Co(3) et Co(5) avec [Co–N] = 1,925 Å et [Co–O] = 1,887 Å en moyenne. Il reste trois atomes d'oxygène notés O(31), O(71) et O(111) déprotonnés (appartenant chacun à un ligand pic) qui pointent vers l'extérieur de cette structure. Finalement les calculs des charges et les longueurs de liaisons permettent de conclure que les atomes Co(1), Co(3) et Co(5) sont trivalents et Co(2), Co(4), Co(6), Co(7) et Co(8) sont divalents.

Par une rotation de 60° d'un complexe par rapport à l'autre (figure 2.22.a), ils viennent s'emboîter deux à deux par la base prenant ainsi en étau six molécules d'eau. L'édifice ovale ainsi formé est consolidé justement par des liaisons hydrogène entre les oxygènes O(31), O(71) et O(111) et ceux de l'eau (O(1W), O(2W) et O(3W)). Tout le réseau est constitué d'une répétition de ces motifs ovales entre lesquels viennent s'intercaler les molécules de solvant en insertion et les contre-anions, isolant ainsi parfaitement les combinaisons d'octamères les unes des autres comme montré figure 2.22.b.

2.2.4.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de ce type de composés à base de cobalt ne sont en général pas évidentes à interpréter. En effet, les ions Co(II) (Co(2), (4), (6), (7) et (8)) et Co(III) (Co(1), (3) et (5)) peuvent avoir chacun deux états de spins : $S = 1/2$ ou $S = 3/2$ pour Co^{2+} et $S = 0$ ou $S = 2$ pour Co^{3+} . Le facteur de Landé pour les ions Co^{2+} peut également être très variable de $g = 2$ à $g = 5$ [Carlin, 1986]. D'après les longueurs de liaisons autour des ions métalliques, on peut tout de même avancer que les ions Co(1), Co(3) et Co(5) sont dans l'état bas spin soit $S = 0$ [Mikuriya, 1998 ; Mikuriya, 2000 ; Stamatou, 2005], l'ion Co(7) devrait être dans l'état bas spin soit $S = 1/2$ et les ions Co(2), Co(4), Co(6) et Co(8) sont dans l'état haut spin soit $S = 3/2$ [Zhang, 2004 ; Fan, 2005 ; Klingele, 2005 ; Zhao, 2005].

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique dc a été réalisée à 1000 G sur une poudre polycristalline de 300 K à 1,82 K. À 300 K, le produit χT atteint $13,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, il reste constant à cette valeur jusqu'à 83 K puis entame une lente décroissance pour arriver à $12,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1,82 K. Comme le monomère **22**, la chute très lente à basse température est typique de composés avec du cobalt en très faible interaction. Le paramétrage des données expérimentales du produit χT ou du rapport $1/\chi$ en fonction de la température par la loi de Curie-Weiss est reporté dans la figure 2.23.a. La constante de Curie ainsi déterminée est de l'ordre de $13,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et θ vaut $-0,40 \text{ K}$. Cette valeur de $C = 13,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est bien plus élevée que la constante théorique attendue avec $C = 7,875 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, mais c'est probablement normal étant donnée la présence de Co(II) en général très anisotrope avec un facteur de Landé souvent très élevé. La valeur faible de $\theta = -0,40 \text{ K}$ signifie qu'il n'y a pratiquement pas d'interaction entre les ions métalliques dans ce composé. Par ailleurs, la dépendance de l'aimantation en fonction du champ de 0 à 70000 G a été mesurée sur une poudre polycristalline à 1,85 K (figure 2.23.b). L'aimantation du composé croît rapidement à très bas champs puis sature très vite à 15

μ_B à 7 T.

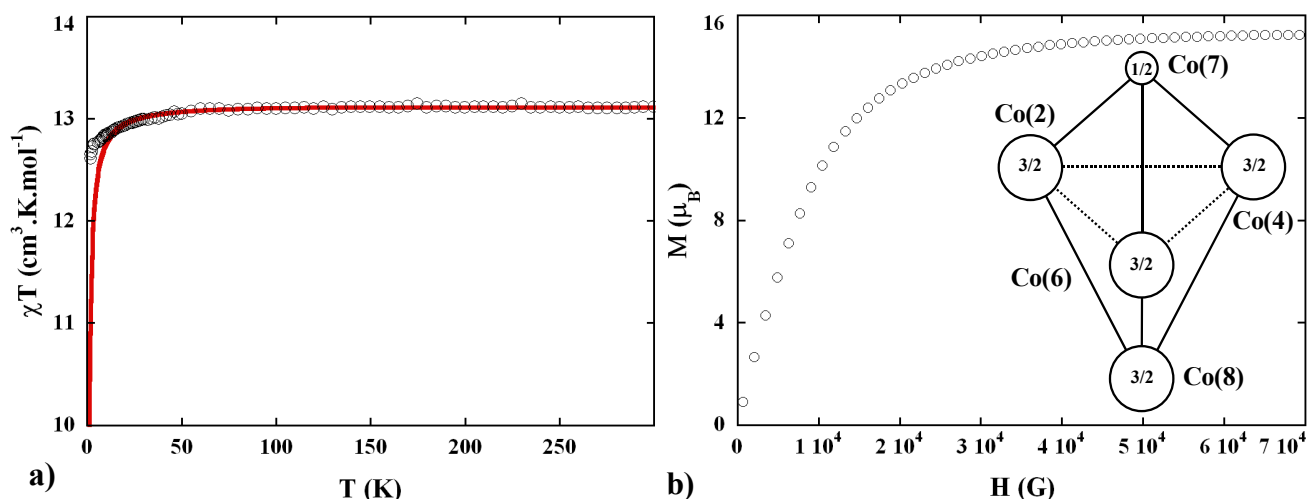


Figure 2.23 : a) Produit χT (O) en fonction de la température pour le composé **26**. Le trait plein représente le meilleur paramétrage avec les valeurs $C = 13,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\theta = -0,40 \text{ K}$. b) Aimantation (O) en fonction du champ à 1,85 K. En insert, topologie des atomes de cobalt dans le composé (les ions Co^{3+} de spin 0 ne sont pas représentés).

En résumé, le composé **26** est formé de trois ions Co^{3+} de spin 0, d'un ion Co^{2+} de spin 1/2 et quatre ions Co^{2+} de spin 3/2 en faible interaction.

2.3. Conclusions

Une nouvelle technique de synthèse a été pensée afin d'arriver à une organisation contrôlée de SMM, tout en s'assurant de la non compensation des spins dans l'arrangement du matériau. Cette stratégie, mise en œuvre, a permis l'obtention de quatre nouveaux composés. Cependant l'obtention du complexe de coordination **26** laisse penser que cette méthode doit être adaptée en fonction des ions métalliques utilisés. En effet, le cobalt est un centre métallique très attracteur d'électrons, il aura donc tendance à s'approprier tous les sites de coordination au dépens des autres métaux dans le milieu. C'est exactement le cas de figure rencontré avec le composé **26**. En revanche, quand les ions métalliques en présence ont des affinités à peu près équivalentes avec les ligands présents, les matériaux obtenus correspondent exactement au but fixé. Les composés **23** et **24** sont un enchaînement alterné de tétramères $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ et de monomères $[\text{M}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (avec $\text{M} = \text{Mn}$ pour **23** et $\text{M} = \text{Ni}$ pour **24**), et **25** est un édifice bidimensionnel de briques $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$ liées par des monomères $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$. Dans ces trois cas, quel que soit le mode d'interaction des briques entre elles, les spins ne se compensent pas (figure 1.1.c).

L'étude préliminaire des trois composés **23**, **24** et **25** indique qu'ils se comportent en aimant à basse température. Toutefois le processus de relaxation de l'aimantation reste ambigu, et avec les mesures à disposition nous ne pouvons pas conclure quant à la nature des propriétés de ces aimants. Sont-elles la conséquence de la présence d'un ordre magnétique ou résultent-elles de la relaxation individuelle des unités $[\text{Mn}_4]$ anisotropes ? Dans le réseau 2D, la relaxation de l'aimantation étudiée conduit à une énergie d'activation et un temps de relaxation raisonnables pour des tétramères SMM isolés (comme étudiés dans le chapitre III). Toutefois, le temps τ_{QTM} trop élevé par rapport aux valeurs rencontrées dans les SMM, laisse penser que de

fortes interactions sont en jeu dans ce matériau. De même, les deux modes de relaxation rencontrés dans le composé **23** compliquent beaucoup l'interprétation des résultats. Observons-nous un comportement unidimensionnel de type SCM ou cette relaxation est-elle la signature d'un ordre magnétique particulier ? Ces composés sont des aimants avec probablement plusieurs régimes thermiques de relaxation, quand la température sera grande devant les interactions entre unités $[\text{Mn}_4]$ nous verrons la relaxation de la brique anisotrope, puis quand la température sera petite devant cette interaction nous serons alors en présence d'un ordre magnétique. Cela n'est que supposition et pour aboutir à une conclusion définitive, dans un premier temps il faudra étudier la relaxation de l'aimantation du composé **24** puis faire des mesures supplémentaires sur ces trois composés et notamment de capacité calorifique pour déterminer la présence d'un ordre magnétique. Les mesures déjà réalisées sur un monocristal du composé **23** devront aussi être exploitées, ce qui apportera des éléments précieux pour la compréhension du comportement de ces composés.

D'un point de vue synthétique, entre la grande diversité des SMM, toutes les unités monomères imaginables, les dimensions des réseaux 1D, 2D et 3D, et les différents types d'interactions ferro- ou antiferromagnétiques, les possibilités d'obtenir de nouveaux composés sont extrêmement variées. Toutefois, dans un premier temps il serait raisonnable de continuer le travail commencé avec la brique $[\text{Mn}_4]$ et l'ion pontant picolinate. Avec le cobalt, il semble évident qu'une grande variété de complexes peuvent être synthétisés avec certainement de propriétés intéressantes, d'autant plus que déjà bien des exemples de SMM [Yanga, 2002 ; Karasawa, 2003 ; Murrie, 2003] ou de composés à conversion de spin [Tuna, 2000 ; Brooker, 2002 ; H. A. Goodwin, 2004 ; Hayami, 2004] existent avec le cobalt. Toutefois des architectures hétérométalliques avec le cobalt semblent bien moins évidentes à obtenir comme expliqué au début de ce paragraphe. En revanche avec les autres ions métalliques tout semble possible. Dans un premier temps, il faudrait travailler autour de la synthèse du réseau 2D (**25**) afin d'obtenir la chaîne $[\text{Mn}_4] / [\text{Cu}(\text{pic})_2]$. Il serait, en effet, très intéressant d'étudier différents systèmes 1D. Nous avons déjà les chaînes $\text{Mn}_4\text{-Mn(II)}$ et $\text{Mn}_4\text{-Ni(II)}$ et nous pourrions agrandir cette famille avec des chaînes $\text{Mn}_4\text{-Cu(II)}$ ou $\text{Mn}_4\text{-Zn(II)}$ ou $\text{Mn}_4\text{-Fe(II/III)}$. Dans ce dernier cas, le potentiel au niveau des propriétés magnétiques peut être très attrayant, en effet les ions Fe(II) et Fe(III) sont également connus pour leurs propriétés de conversion de spin, avec des états de spins demi-entiers, paramagnétiques ou diamagnétiques [Koningsbruggen, 2004]. Dans un composé 1D de SMM connectés par l'intermédiaire de monomères de fer, il serait possible par l'application d'un stimulus extérieur (température, pression ou lumière) de changer l'état de spin de la brique monomère ; avec du Fe(II), on passerait d'un comportement d'aimant quand $S_{\text{Fe}} = 2$ (figure 2.24.a) à un comportement de SMM quand $S_{\text{Fe}} = 0$ (figure 2.24.b). L'utilisation de l'ion zinc(II) qui est diamagnétique pourrait permettre d'étudier la relaxation de l'aimantation de

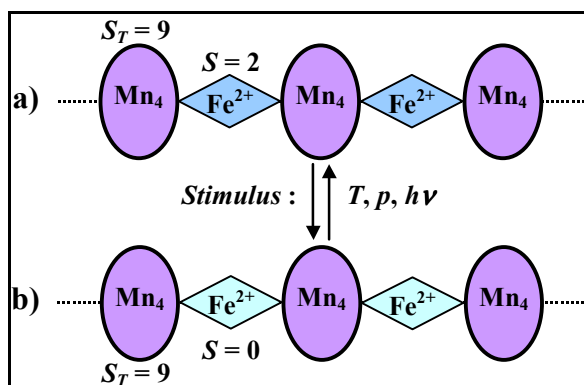


Figure 2.24 : Unités de spin $S_T = 9$ connectées par des monomères de fer(II). a) L'ion Fe^{2+} est dans l'état haut spin $S = 2$. b) L'ion Fe^{2+} est dans l'état bas spin $S = 0$. Il est possible de passer d'une configuration à l'autre par application d'un stimulus extérieur.

SMM quasi-isolées par des briques de zinc. Par ailleurs, on a vu que la synthèse de monomère $[M(\text{pic})_3]$ (paragraphe 2.1.1) était possible et dans ces conditions des arrangements tridimensionnels de SMM seraient facilement accessibles. Le ligand picolinate est intéressant, toutefois l'interaction *via* le pont carboxylate reste faible et il faudrait *in fine* certainement élaborer de nouvelles briques monomères avec des ligands fonctionnalisés avec des oximes, cyano, ... qui permettent des liens avec des interactions magnétiques plus fortes.

3. Nouvelle brique [Mn₂ / base de Schiff] type salen

Le composé unidimensionnel $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2][\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ [Clérac, 2002] est connu pour ses propriétés de SCM (chapitre I). Il résulte d'une stratégie de synthèse "étape par étape" qui consiste à lier entre elles des briques de forte anisotropie possédant un "gros" spin par l'intermédiaire d'unités magnétiques à plus petit spin (figure 1.1.c). Comme expliqué dans l'introduction, ceci permet d'éviter que les spins ne se compensent. Ainsi, le composé 1D est issu du dimère $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($S_T = 4$) et du monomère $[\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]$ ($S = 1$). Les complexes de la famille $[\text{Mn}(\text{III})_2 / \text{base de Schiff}]$ (type salen, figure 3.1.b) possèdent en général une forte anisotropie uniaxiale, et dans le cas de ce dimère l'interaction ferromagnétique entre les ions métalliques lui confère un état fondamental $S_T = 4$. Les deux molécules d'eau coordinantes en position apicale sont très labiles et peuvent être facilement remplacées. La brique de nickel porte un spin 1, inférieur au spin du dimère, et possède surtout deux fonctions oximes qui peuvent substituer les molécules d'eau du dimère. Cette méthode de synthèse a donc été éprouvée en utilisant différents monomères et dimères. Toute une famille de nouveaux composés a ainsi été synthétisée avec souvent des propriétés de SCM [Miyasaka, 2003]. L'étude systématique des propriétés magnétiques de tous les précurseurs a montré que quelques-uns de ces dimères étaient des SMM [Clérac, *résultats non publiés*]. Notamment le complexe $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ (noté **A**) a fait l'objet d'une étude publiée, il a alors été déterminé une interaction entre centres métalliques $J/k_B = 2,65(5)$ K soit un spin total de 4, et une anisotropie $D/k_B = -1,59(5)$ K [Miyasaka, 2004b]. En toute rigueur, tous ces dimères possèdent les ingrédients nécessaires à l'obtention d'une SMM, toutefois souvent les plus ou moins fortes interactions entre dimères induisent la présence d'un ordre antiferromagnétique comme dans le composé $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [Miyasaka, 2002].

Dans ce travail de thèse dédié à l'organisation de SMM, nous nous sommes principalement focalisés sur l'unité $[\text{Mn}_4 / \text{hmp}]$. Il était également intéressant d'élargir le champ d'investigation à d'autres SMM. Nous nous sommes ainsi proposés de synthétiser une nouvelle SMM $[\text{Mn}_2 / \text{base de Schiff}]$ pour, *in fine*, l'organiser au sein de réseaux de coordination. Connaissant la synthèse et le magnétisme de ce type d'objet (pour en avoir étudiés au cours de cette thèse), le choix du ligand approprié a vite conduit à la synthèse d'un nouveau dimère. Les premiers résultats de l'étude de ce composé sont présentés dans la suite.

3.1. Le complexe $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

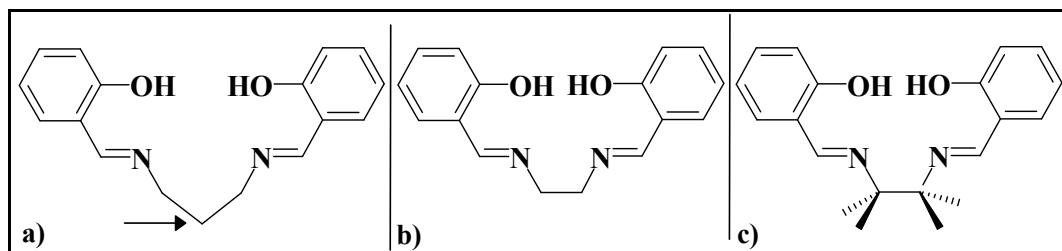


Figure 3.1 : a) Ligand salpn (N,N'-Bis(salicylidène)-1,3-propanediamine). La flèche indique le carbone supplémentaire. b) Ligand salen (N,N'-Bis(salicylidène)-1,2-éthylènediamine). c) ligand saltmen (N,N'-Bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine).

Pour obtenir un composé de type $[Mn_2 / \text{base de Schiff}]$ ayant des propriétés de SMM, le choix du ligand N,N'-Bis(salicylidène)-1,3-propanediamine (salpn) (figure 3.1.a) a été fait. En effet, ce ligand est assez volumineux avec un carbone de plus directement dans le plan des deux cycles aromatiques (contrairement au salen figure 3.1.b ou saltmen : figure 3.1.c), de sorte à maintenir une certaine distance entre les complexes et éviter les interactions inter-dimères. Le carbone supplémentaire sur le ligand salpn apporte non seulement de la flexibilité au complexe mais permet également de stabiliser la sphère de coordination autour du manganèse. Dans cette configuration (figure 3.2.b) il y a autour de l'ion métallique trois cycles à six sommets, connus pour être plus stables car il y a moins de tension d'angle. Contrairement à cela avec le salen et le saltmen (figure 3.2.a) il y a deux cycles à six sommets et un cycle à cinq sommets (moins stable). Éventuellement, cette plus grande stabilité dans le plan des ions Mn(III) apportée par les ligands salpn pourrait donc influencer l'anisotropie finale du complexe.

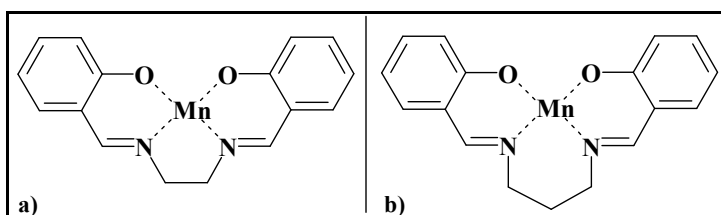


Figure 3.2 : Sphère de coordination autour de l'ion Mn^{3+} dans le plan a) avec le ligand salen (idem avec saltmen) et b) avec le ligand salpn.

3.1.1. Synthèse

Cette synthèse est en tout point identique à celle des dimères de Mn(III) avec le ligand saltmen [Miyasaka, 2002 ; Miyasaka, 2004b] qui sont notamment les briques constitutives des SCM [Clérac, 2002]. La source commerciale de Mn(III) choisie est le composé $Mn(O_2CCH_3)_3 \cdot 2H_2O$. Ce produit est doublement intéressant car non seulement il apporte les ions manganèses mais rend le milieu assez basique (par la présence des ions acétates) pour déprotonner les fonctions phénols du ligand. La réaction se fait dans du méthanol à $50^\circ C$, où le précurseur métallique (1 éq.) et le $salpnH_2$ (1 éq.) sont mélangés en quantité équimolaire. Avant un dernier ajout d'eau, du perchlorate de sodium (1 éq.) est additionné en quantité stœchiométrique. Les ions ClO_4^- permettent de stabiliser le dimère cationique en solution et induisent la cristallisation du composé final dans le mélange méthanol / eau. Le rendement d'une telle synthèse par rapport à la quantité de manganèse initiale est de l'ordre de 75%. Pour plus de détail sur la synthèse, le lecteur intéressé pourra consulter la partie expérimentale.

3.1.2. Étude structurale

Les cristaux obtenus d'un vert très sombre en forme d'aiguille épaisse ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. La résolution des données cristallographiques a permis de déterminer la structure du composé $[Mn_2(salpn)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (**27**) qui cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$. Les paramètres importants de cette structure apparaissent dans le tableau 3.1.

Ce composé **27** est constitué de complexes dinucléaires et de deux contre-anions perchlorates permettant de neutraliser les charges. Tous les angles et distances importants sont répertoriés dans le tableau 3.2 et la

Tableau 3.1: Données cristallographiques du composé 27.

Formule	Mn ₂ C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₁₄ Cl ₂	β (deg)	110,69(3)
Masse molaire (g.mol⁻¹)	905,45	γ (deg)	90
Couleur	Vert	V (Å³)	3681,66(130)
Forme	Aiguille	Z	4
Température (K)	150(1)	Densité (g.cm⁻³)	1,633
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	μ (mm⁻¹)	0,906
a (Å)	19,890(4)	GOF	1,032
b (Å)	13,460(3)	R_1	0,0403
c (Å)	14,700(3)	wR_2	0,1085
α (deg)	90	$R_1 = \Sigma F_0 - F_c /\Sigma F_0 $; $wR_2 = \Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)^2]^{1/2}$	

représentation de type ORTEP du composé est présenté figure 3.3. Ces dimères sont formés d'unités constitutives simples $[\text{Mn}(\text{salpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$ centrées sur un ion métallique Mn(III) et la base de Schiff salpn. Ce ligand dont les deux fonctions alcool sont déprotonnées chélate l'ion Mn^{3+} dans les quatre positions équatoriales par les atomes O(1), O(2), N(1) et N(2) avec des longueurs de liaison d'environ 1,9 Å à 2,0 Å. En position axiale les distances plus longues attestent de la présence de deux axes d'élongation Jahn-Teller, formant un angle $[\text{O}(1\text{W})-\text{Mn}-\text{O}(1\text{A})]$ de $172,91(7)^\circ$ avec des liaisons $[\text{Mn}-\text{O}(1\text{W})]$ de $2,1890(19)$ Å et $[\text{Mn}-\text{O}(1\text{A})]$ de $2,3407(17)$ Å. Le premier oxygène provient d'une molécule d'eau, et le deuxième appartient au salpn liant l'autre unité $[\text{Mn}(\text{salpn})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Les deux ions métalliques sont ainsi reliés l'un à l'autre par les ponts μ -oxygènes avec une distance $[\text{Mn}-\text{Mn}]$ de $3,258(52)$ Å. Dans le composé, les directions Jahn-Teller passant par les deux ions métalliques d'un même dimère sont parallèles. En revanche, il y a deux orientations de dimères dans la structure et donc deux directions Jahn-Teller avec un angle d'environ 31° . Ces deux types de dimères sont liés entre eux par liaisons hydrogène pour former des chaînes le long de l'axe c (figure 3.4). Ces connexions se font par l'intermédiaire des hydrogènes H(1B) entre les oxygènes O(1W) et O(1WA) des molécules en position apicale et les atomes d'oxygène O(2A) et O(2) des ligands salpn. La distance entre deux ions

Tableau 3.2 : Sélection d'angles et de liaisons dans le composé 27.

Mn(1)–Mn(1A)	3,258(52) Å	O(1W)–O(2A)	2,733(18) Å
Mn(1)–O(1)	1,9105(17) Å	O(1W)–H(1A)	0,824(18) Å
Mn(1)–O(1A)	2,3407(17) Å	H(1A)–O(12)	1,993(34) Å
Mn(1)–O(2)	1,8897(16) Å	O(W1)–O(12)	2,812(34) Å
Mn(1)–O(1W)	2,1890(19) Å	O(1)–Mn(1)–O(1W)	$93,08(8)^\circ$
Mn(1)–N(1)	2,017(2) Å	O(2)–Mn(1)–O(1)	$89,04(7)^\circ$
Mn(1)–N(2)	1,991(2) Å	O1(WA)–Mn(1)–O(1)	$172,91(7)^\circ$
O(1W)–H(1B)	0,794(17) Å	O(1)–Mn(1)–O(1A)	$80,42(7)^\circ$
H(1B)–O(2A)	1,940(35) Å	Mn(1)–O(1)–Mn(1A)	$99,58(7)^\circ$

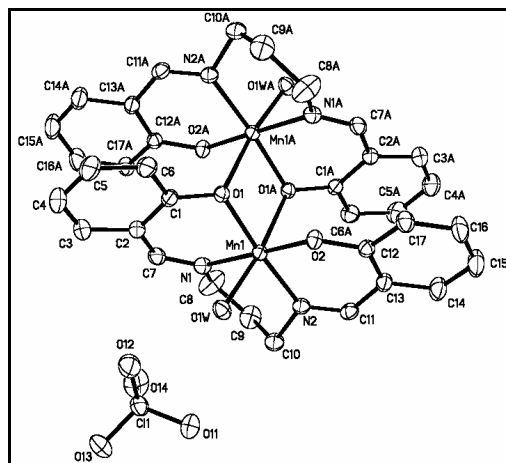


Figure 3.3 : Représentation de type ORTEP du composé 27. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

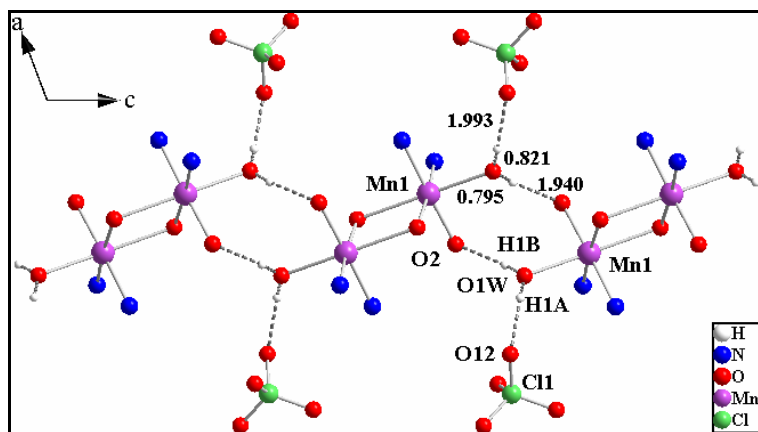


Figure 3.4 : Chaîne supramoléculaire dans le composé **27** formée par les dimères $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et les contre-anions ClO_4^- . Seuls les atomes directement coordonnés aux ions métalliques, les molécules d'eau et les contre-anions sont représentés pour plus de clarté.

manganèses de dimères voisins est de 5,177 Å. Les distances sont relativement courtes pour ce type de liaisons avec $[\text{O}(1\text{W})\cdots\text{O}(2\text{A})]$ (ou $[\text{O}(1\text{WA})\cdots\text{O}(2)]$) de 2,733(18) Å, laissant supposer des interactions non négligeables. Les contre-anions donnent également lieu à des liaisons hydrogène *via* les atomes H(2A) entre les mêmes molécules d'eau et l'atome O(12) du groupement perchlorate avec $[\text{O}(1\text{W})\cdots(\text{O}12)] = 2,812(34)$ Å. Ce dernier point est relativement important pour cette structure, car les chaînes se retrouvent ainsi gainées par les perchlorates qui minimisent les interactions entre elles (figure 3.5). Ainsi aucune interaction π - π entre les noyaux aromatiques des ligands n'a été trouvée dans ce composé.

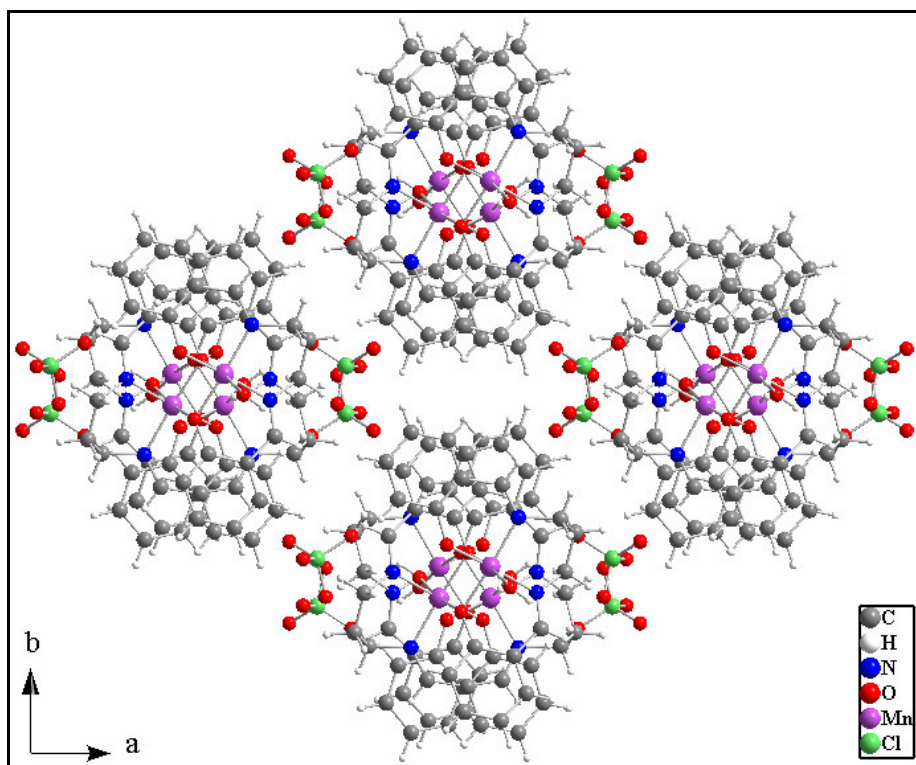


Figure 3.5 : Arrangement des chaînes supramoléculaires dans le composé **27**. Celles-ci sont relativement bien éloignées les unes des autres.

3.1.3. Propriétés magnétiques

3.1.3.1. Susceptibilité et aimantation à haute température (>1,85 K)

La figure 3.6.a est une représentation graphique du produit χT en fonction de la température à 1000 G des mesures réalisées sur un échantillon polycristallin du composé **27**. La valeur de χT croît de 5,90 $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 300 K, pour atteindre un maximum de 9,43 $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 7,7 K puis diminue brutalement à 5,65 $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à

1,85 K. La valeur de χT à haute température correspond à la constante de Curie typique attendue pour 2 Mn(III) ($S = 2$) autour de $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'augmentation du produit χT avec la diminution de la température est due aux interactions ferromagnétiques entre les centres métalliques, aboutissant à un spin total $S_T = 4$. Le maximum attendu pour $S_T = 4$ et $g = 2$ est de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui correspond pratiquement à la valeur atteinte à 7,7 K. Finalement la chute de χT à basse température est une conséquence de l'anisotropie magnétique et / ou des interactions antiferromagnétiques entre dimères. Dans le but de déterminer les interactions entre Mn(III) au sein du complexe, nous avons utilisé le modèle simple d'Heisenberg qui permet de décrire la susceptibilité magnétique dans un complexe dinucléaire [O'Connor, 1982] de spins $S = 2$. L'expression générale de la susceptibilité a été déduite de la relation de Van Vleck avec un Hamiltonien de type $H = -2J(S_I \cdot S_{IA})$:

$$\chi T = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B} \frac{2e^{2J/k_B T} + 10e^{6J/k_B T} + 28e^{12J/k_B T} + 60e^{20J/k_B T}}{1 + 3e^{2J/k_B T} + 5e^{6J/k_B T} + 7e^{12J/k_B T} + 9e^{20J/k_B T}} = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B} \times \chi_0$$

avec N : constante d'Avogadro, g : facteur de Landé, μ_B : magnéton de Bohr, k_B : constante de Boltzmann et interaction J entre Mn(III). Nous avons considéré cet Hamiltonien en traitant l'interaction inter-dimère J' à l'approximation champ moyen, la nouvelle expression de la susceptibilité ^(a) a permis de paramétrer la courbe de χT en fonction de la température. Un paramétrage relativement correcte sur toute la gamme de température a pu être réalisé (figure 3.6.a) avec $g = 1,97(1)$, $J/k_B = 1,21(3)$ K et $zJ'/k_B = -0,12(1)$ K. Il faut remarquer que la descente du signal χT à basse température est due aux interactions entre dimères mais également à l'anisotropie magnétique. En conséquence, $zJ'/k_B = -0,12(1)$ K contient une contribution des interactions et également de l'anisotropie. Pour réussir à départager la part de l'interaction et celle de l'anisotropie, nous avons utilisé le programme Magpack, développé par Clemente-Juan *et al.* [Borrás-Almenar, 2001]. Connaissant les valeurs de g et J (supposées correctes) et de zJ' (pour initier les calculs), on a simulé le produit χT en fonction de T (sur toute la gamme de température) en ajustant la valeur de zJ' et de l'anisotropie à chaque nouvelle simulation. La meilleure simulation (figure 3.6.a) est obtenue pour des valeurs de $zJ'/k_B = -0,07(1)$ K et de l'anisotropie pour un ion manganèse $D_{Mn}/k_B = -4,50(5)$ K. L'anisotropie de l'état fondamental $S_T = 4$ pour le dimère est donc $D/k_B = -1,89$ K. Cette simulation n'est cependant pas parfaite et les valeurs de D et zJ' obtenues doivent être considérées avec précaution. Clairement l'interaction est ferromagnétique entre les deux centres métalliques pour aboutir à un état fondamental $S_T = 4$, et l'interaction entre dimères de 70 mK est relativement importante. Par ailleurs, bien que l'interaction J entre ions manganèses soit pratiquement deux fois plus petite dans ce composé **27** que dans $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$, il faut surtout remarquer que le paramètre d'anisotropie $D/k_B = -1,89$ K est un peu plus grand dans ce nouveau dimère [Miyasaka, 2002 ; Miyasaka, 2004b].

Des mesures de l'aimantation en fonction du champ à 1,85 K ont également été réalisées sur un échantillon polycristallin de **27** (figure 3.6.b). Par extrapolation de la courbe en champ à $7,9 \mu_B$, la valeur du champ à saturation vaut 11,4 T. Avec la relation $g\mu_B S_T H_{sat} = 2|D|S_T^2$, l'anisotropie calculée $D/k_B = -1,89$ K est en très bon accord avec la valeur obtenue par la simulation du produit χT en fonction de la température.

^a Afin de tenir compte des interactions entre complexes, la définition suivante de la susceptibilité a été employée :

où χ_0 est la susceptibilité des unités isolées, N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, z le nombre des voisins les plus proches et J' les interactions magnétiques entre les unités.

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{2 \cdot zJ' \cdot N}{g^2 \cdot \mu_B^2} \chi_0}$$

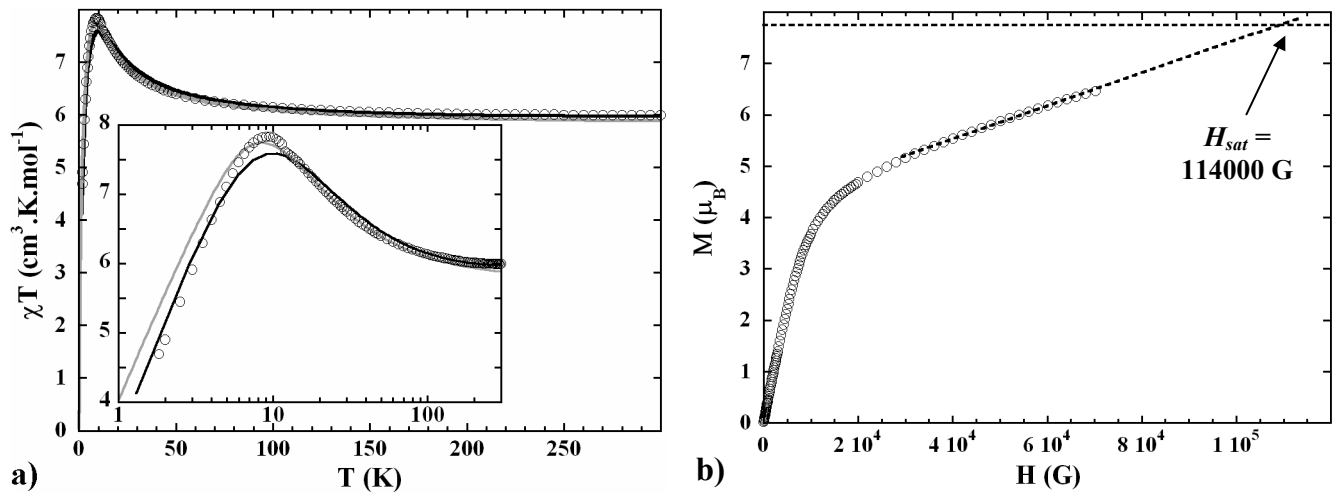


Figure 3.6 : a) Les symboles (O) représentent la variation à 1000 G du produit χT en fonction de la température du complexe **27**. Le trait plein noir est le meilleur paramétrage obtenu avec l'approximation en champ moyen : $g = 1,97(1)$ et $J/k_B = 1,21(3)$ K et $zJ'/k_B = -0,12(1)$ K. Le trait plein gris est la meilleure simulation obtenue par le programme Magpack avec $D/k_B = -1,89$ K et $zJ'/k_B = -0,07(1)$ K. b) Aimantation en fonction du champ à 1,85 K pour le composé **27**.

3.1.3.2. Relaxation de l'aimantation à haute température (> 1,85 K)

Des mesures ac en fréquence (de 1 Hz à 1500 Hz) et en température (jusqu'à 1,85 K) ont été réalisées sur un échantillon polycristallin du composé **27** avec un champ ac de ± 3 G et un champ dc nul.

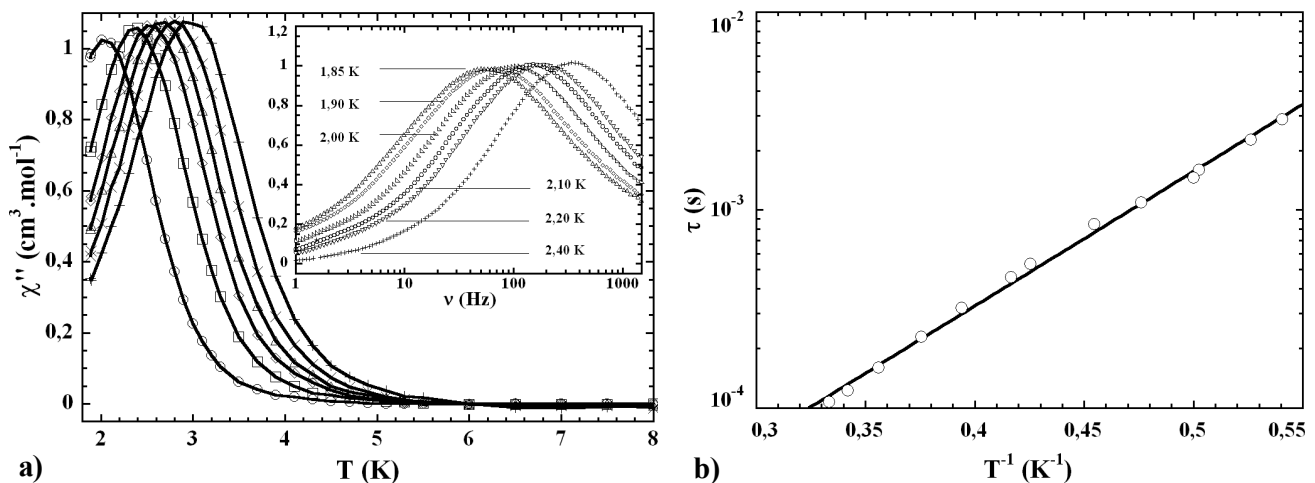


Figure 3.7 : a) Représentation de la susceptibilité χ'' de **27** en fonction de la température à 0 G (O 99,947 Hz, □ 299,52 Hz, ◇ 498,97 Hz, △ 699,63 Hz, + 997,34 Hz, × 1488,1 Hz, les traits pleins servent de guide pour les yeux). En encart : Représentation de la susceptibilité χ'' en fonction de la fréquence à 0 G. b) Les symboles (O) représentent la variation à 0 G du temps τ en fonction de l'inverse de la température pour **27**. Le trait plein est le meilleur paramétrage obtenu avec la relation d'Arrhenius.

Comme attendu pour des SMM, la susceptibilité ac est fortement dépendante de la fréquence. Comme le montre la figure 3.7.a où est représentée la susceptibilité imaginaire (χ'') en fonction de la température (en encart on a le même signal en fonction de la fréquence) pour le composé **27**. Dès une fréquence d'oscillation du champ magnétique de 100 Hz (ν) un maximum en χ'' est observable pour une température de blocage (T_B) de l'ordre de 2,05 K. Plus ν augmente plus T_B est élevée, et la même évolution est visible sur le graphe de χ'' en fonction de la fréquence. La dépendance de $\ln(\tau)$ (avec $\tau = 1/(2\pi\nu)$) en fonction de $1/T$ (figure 3.7.b) suit une loi d'Arrhenius indiquant une activation thermique du processus de relaxation de l'aimantation. Ce composé ressemble donc à une SMM avec une barrière d'énergie $\Delta_{eff}/k_B = 15,4$ K et $\tau_0 = 6,2 \times 10^{-7}$ s. Parmi tous les membres de cette famille de dimères [Mn_2 / base de Schiff], le composé [$Mn_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ est le premier à montrer des

propriétés de relaxation lente à des températures $> 1,85$ K. La valeur de l'énergie d'activation est comparable à celle rencontrée dans le complexe $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ avec $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 16$ K. Toutefois le paramètre τ_0 est deux ordres de grandeurs plus grand dans le composé **27**, avec $\tau_0 = 6,2 \times 10^{-7}$ s pour **27** contre $\tau_0 = 8 \times 10^{-9}$ s pour $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$. Ce facteur τ_0 est un paramètre compliqué qui n'est encore très bien compris aujourd'hui. Cependant il est lié aux interactions présentes dans le matériau, généralement plus elles sont fortes plus τ_0 est grand.

3.1.3.3. Étude de l'aimantation à base température

Dans cette structure, il y a deux types de complexes avec un angle de 31° entre les directions Jahn-Teller, ainsi pour faire les mesures d'aimantation il a fallu appliquer le champ exactement dans la direction moyenne aux deux orientations de dimères pour avoir une réponse bien symétrique des deux types de complexes. Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur un monocristal du composé **27** placé sur une grille de μ -SQUIDS à températures et vitesses de balayage du champ magnétique variables (figures 3.8). Les aimantations présentent des marches bien séparées par des plateaux à intervalles réguliers. Il semblerait que dans ce composé on retrouve le phénomène de "Exchange-biased quantum tunnelling" comme cela a déjà été vu dans le chapitre III. D'après la structure, les dimères sont organisés de manière unidimensionnelle, avec une distance courte entre dimère de $5,177 \text{ \AA}$. Le composé étudié ici est donc une chaîne supramoléculaire de SMM et l'explication utilisée pour les composés **1** et **6** dans le chapitre III s'applique parfaitement.

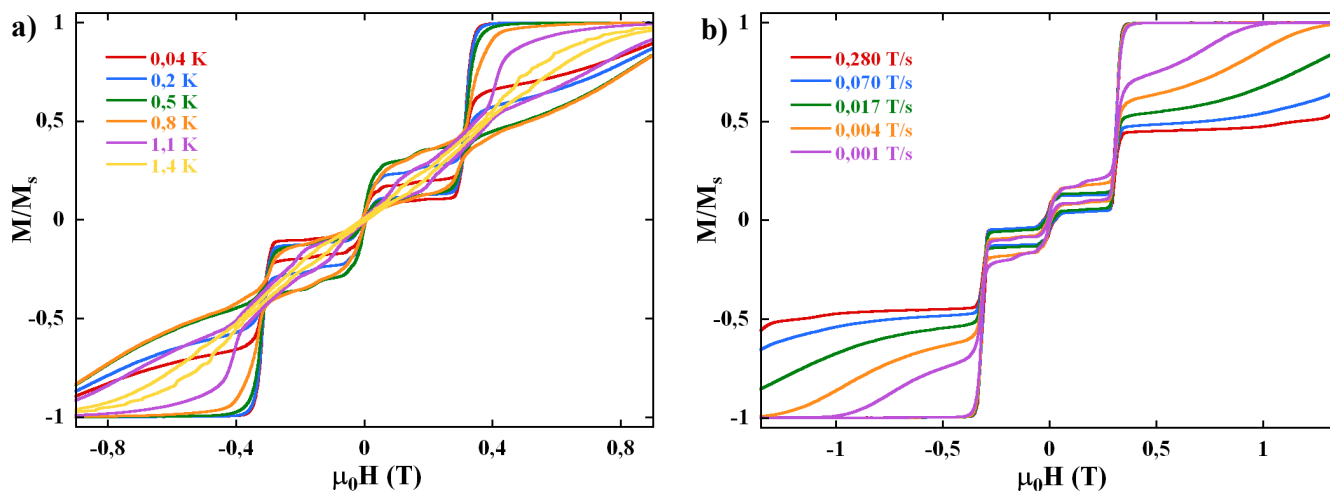


Figure 3.8 : Hystérésis de l'aimantation du composé **27** en fonction du champ, a) pour une vitesse de balayage du champ de $0,002 \text{ T.s}^{-1}$ à différentes températures, et b) à $0,04 \text{ K}$ à différentes vitesses respectivement.

Les figures 3.9 représentent les dérivées $d(M/M_S)/dH$ en fonction du champ appliqué qui vont permettre de déterminer les différents points d'inflexion sur les cycles d'hystérésis. Pour simplifier la détermination de ces points, on ne se préoccupe que de la montée en champ. Les pics n'ont pas la même intensité ce qui signifie qu'il n'y a pas la même quantité de complexes qui transite suivant la vitesse, toutefois ils sont bien tous centrés aux mêmes champs. On observe, comme prévu par l'explication avancée dans le chapitre III, trois départs de peignes ①, ② et ③ correspondant à la résonance $m_S = -4 \rightarrow m_S = +4$. Le peigne ① est décalé de $-\Delta H_I = -0,31 \text{ T}$, le peigne ② part à champ nul et le peigne ③ étant le symétrique de ① commence à $\Delta H_I = 0,31 \text{ T}$. En revanche, il n'y a pas de branche supplémentaire à tous ces peignes, car l'anisotropie étant de l'ordre de $-1,89 \text{ K}$ cela

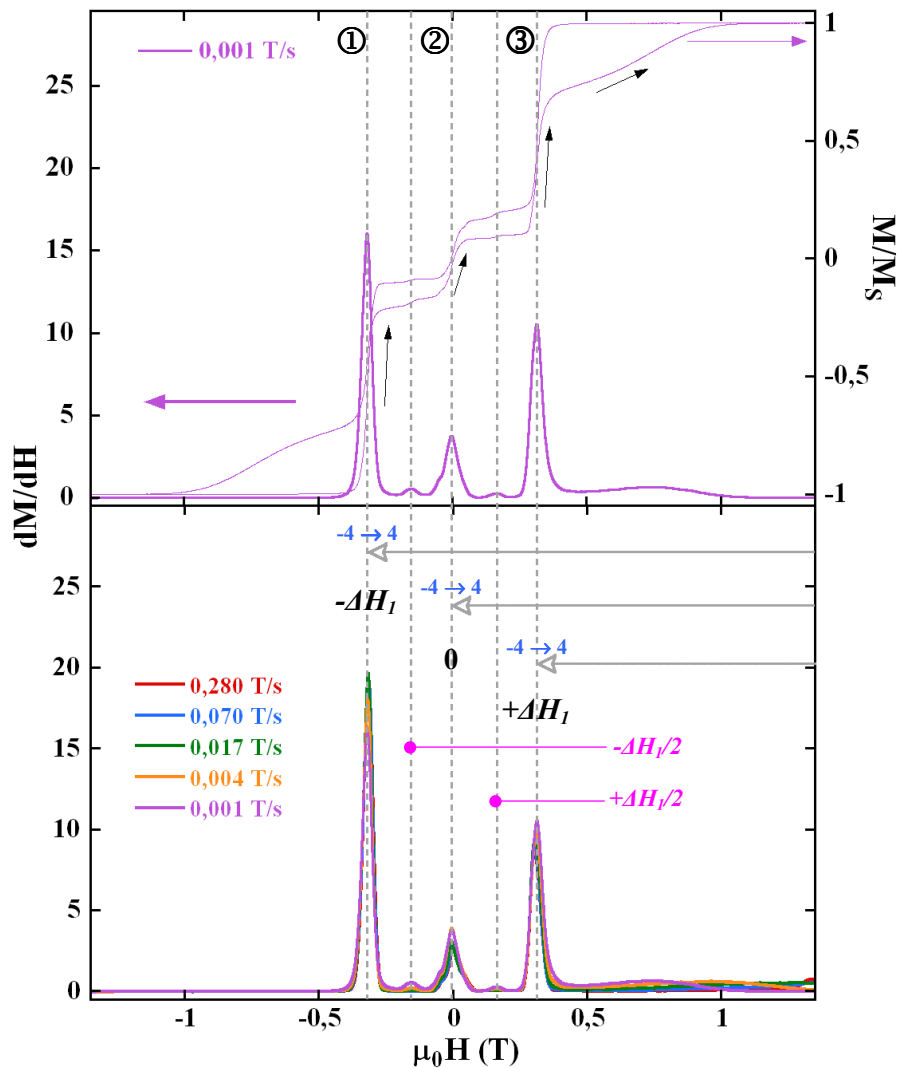
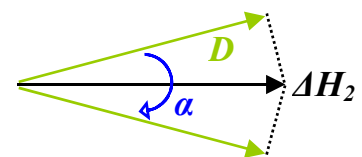


Figure 3.9 : Représentation pour le composé **27** de la dérivée de l'aimantation (M/M_S) par rapport au champ en fonction du champ appliqué pour différentes vitesses de balayage du champ à 0,04 K. La figure supérieure représente le détail pour une vitesse de $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$, avec l'évolution de l'aimantation correspondant. Il faut noter que ces dérivées ne concernent que la montée en champ. Les traits verticaux en pointillés indiquent les différents pics pris sur la courbe à $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$. Les symboles ①, ② et ③ indiquent le début des trois peignes. La valeur de $-\Delta H_1$ est $-0,31 \text{ T}$.

correspond à une valeur $\Delta H_2 = 1,48 \text{ T}$ ($\Delta H_2 = |D|/(g \times \mu_B \times \cos(\alpha/2))$, avec $g = 1,97$, $\alpha = 31^\circ$ ^(b)), soit une première branche pour le peigne ① qui sortirait à $+1,17 \text{ T}$ ($\Delta H_2 - \Delta H_1$). Toutefois, il est impossible de voir cette deuxième branche du peigne car dès 1 T, comme l'indique la forme en "bec d'oiseau" de la boucle d'hystérésis (bien visible sur la figure 3.8.b à la vitesse la plus lente de $0,001 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$), des phénomènes de relaxation directe ou "spin-spin cross-relaxation" (SSCR) [Wernsdorfer, 2002] apparaissent. Ceci n'est pas une conséquence du couplage dipolaire, en revanche le système relaxe par le biais de ces SSCR expliquant pourquoi le signal a déjà saturé vers 1 T. Avec la relation^(c) :

^b Le champ est placé à un angle $\alpha/2$ par rapport aux deux directions Jahn-Teller. Pour réussir à compenser l'énergie d'anisotropie, le champ effectif à appliquer vaut $\Delta H_2/\cos(\alpha/2)$. La relation simple $\Delta H_2 = |D|/(g \times \mu_B)$ devient alors $\Delta H_2 = |D|/(g \times \mu_B \times \cos(\alpha/2))$ (schéma ci-contre).



^c Cette expression peut être obtenue facilement à partir du cas simple antiferromagnétique dans le modèle d'Ising où le champ critique est $g \cdot \mu_B \cdot H_C(0) \cdot S_T = 2 \cdot zJ' \cdot S_T^2$ [Chikazumi, 1997]. A cause des deux orientations des dimères, la projection du champ magnétique appliqué sur les deux moments magnétiques résultants devient le champ effectif vu par les

$$\Delta H_I = \frac{zJ \times 2S_T \times \cos(\alpha)}{g \times \mu_B \times \cos(\alpha/2)} \quad \text{Équation 3.1}$$

et $-\Delta H_I = -0,31$ T, $g = 1,97$ et $S_T = 4$, l'angle entre les deux directions Jahn-Teller des complexes $\alpha = 31^\circ$, on trouve $zJ/k_B = -0,06$ K. On remarquera que cette valeur est très proche de celle déterminée à partir des simulations de χT avec $zJ/k_B = -0,07$ K.

Clairement aux champs $\pm\Delta H_I/2$, il y a un pic qui apparaît et on observe également très bien les deux petites marches sur les courbes d'aimantation à $\pm\Delta H_I/2$. Avec l'explication proposée dans le chapitre III, ces pics correspondraient au retournement de spins n'ayant qu'un seul voisin, dans ce cas le champ d'interaction H_J n'est pas compensé (figure 3.10). Ce type de spin se retourne donc toujours à $\pm\Delta H_I/2$ comparé aux spins entourés de deux voisins qui se retournent pour $\pm\Delta H_I$. Donc finalement à $\pm\Delta H_I/2$, on observe le retournement des bouts de chaînes (1BC) avec $J'/k_B = -0,03$ K (avec $z = 1$ pour un complexe en bout de chaîne).

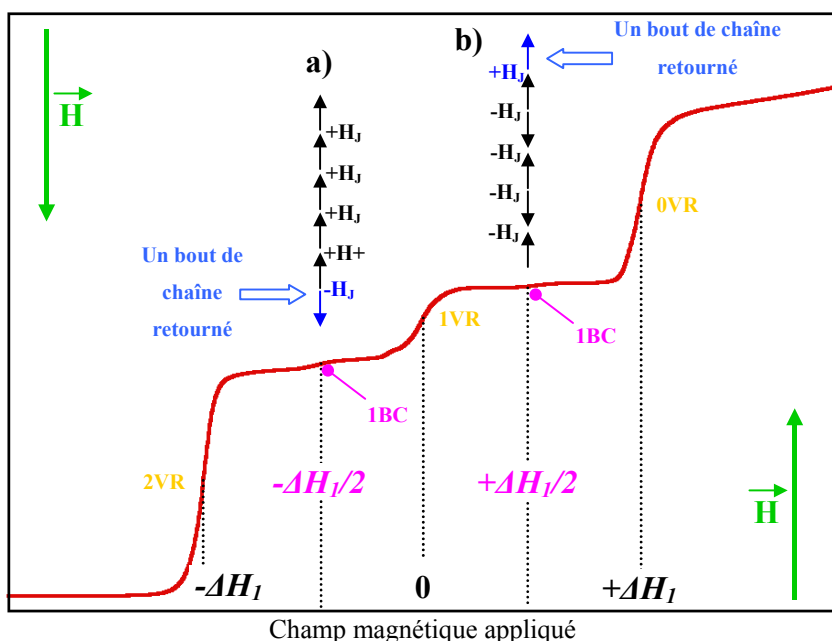


Figure 3.10 : Représentation schématique du retournement des spins des dimères dans une chaîne. De gauche à droite, la première marche correspond au retournement des spins ayant deux voisins (2VR). La deuxième marche (a) est due au retournement des spins en bout de chaîne (1BC), avec un seul voisin en interaction. À la troisième marche, on a le retournement des spins dont les interactions avec leurs deux voisins se compensent (1VR). La quatrième marche (b) correspond au retournement des spins en bout de chaîne (1BC), avec un seul voisin en interaction. La cinquième marche est due au retournement des spins dont les deux voisins sont déjà dans le bon sens (0VR).

3.2. Conclusions

Les caractérisations des propriétés magnétiques du composé **27** ont été réalisées et les résultats sont présentés dans le tableau 3.3. Le choix du ligand salpn a permis l'obtention d'un nouveau dimère aux propriétés de SMM. Comme espéré le salpn a permis de stabiliser la sphère de coordination des ions Mn modifiant ainsi l'anisotropie magnétique dans ce complexe. Par ailleurs, l'organisation unidimensionnelle des dimères en interaction dans la structure influence notablement les propriétés magnétiques en particulier quantiques à basse température avec l'apparition du phénomène d' "exchange bias quantum tunnelling".

deux sous-réseaux. Par conséquent $H_C(0)$ devrait être remplacé dans l'équation précédente par $H_C(0) \times \cos(\alpha/2)$. L'interaction d'échange entre les deux moments des $[Mn_2]$ non-parallèles est renormalisée également par l'angle α pour mener à une interaction magnétique effective $J \times \cos(\alpha)$. L'Équation 3.1 est simplement obtenue en remplaçant ces deux composantes renormalisées dans l'équation ②.

Tableau 3.3 : Données magnétiques pour les composés SMM [Mn₂ / base de Schiff].

Dimère	<i>g</i>	<i>J</i> / <i>k_B</i> (K)	<i>D</i> / <i>k_B</i> (K)	Δ_{eff}/k_B (K)	τ_0 (s)	zJ'/k_B (K) (<i>z</i> =2)
A	2,00(1)	2,65(5)	-1,59(5)	16	8×10 ⁻⁹	~0
27	1,97(1)	1,21(3)	-1,89(5)	15,4	6,2×10 ⁻⁷	-0,06

g et *J* obtenus par le paramétrage de la courbe de χT en fonction de *T*. *D* anisotropie du dimère obtenue par simulation de χT en fonction de *T*. Δ_{eff} et τ_0 obtenus en paramétrant τ en fonction de $1/T$ par la loi d'Arrhenius. zJ' obtenue avec les courbes d'aimantation à basse température

Une bonne compréhension des propriétés magnétiques de ce composé semble acquise, toutefois des mesures supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le retournement des bouts de chaîne dans ce composé. En effet, ce phénomène très intéressant n'apparaît pas dans les autres chaînes de SMM étudiées dans cette thèse (composé **1** et **6** chapitre III). Pourquoi ? Est-ce un problème de pureté, de concentration de défauts ou de qualité du monocristal ? En tous les cas, quelle que soit la réponse, cette étude devrait être très motivante et enrichissante pour la compréhension générale de ces phénomènes de relaxation lente de l'aimantation.

D'un point de vue synthétique, la vision du chimiste avec un tel composé est très simple, il faudrait synthétiser le composé analogue à la chaîne $\{[Mn_2(\text{saltmen})_2][Ni(\text{pao})_2(\text{py})_2](ClO_4)_2\}_\infty$. Avec l'anisotropie plus élevée dans ce dimère, le nouveau matériau aurait probablement des qualités d'aimant très intéressantes. En utilisant le protocole opératoire de la chaîne $\{[Mn_2(\text{saltmen})_2][Ni(\text{pao})_2(\text{py})_2](ClO_4)_2\}_\infty$, des essais avec le monomère $[Ni(\text{pao})_2(\text{py})_2]$ et le nouveau dimère ont déjà été tentés, toutefois les composés obtenus ne correspondent pas au matériau voulu. Il faudra trouver les nouvelles conditions de synthèses pour arriver à l'objectif fixé : $\{[Mn_2(\text{salpn})_2][Ni(\text{pao})_2(\text{py})_2](ClO_4)_2\}_\infty$. Ensuite, les synthèses à réaliser avec ce dimère **27** sont multiples, et de nombreuses organisations possibles au sein de nouveaux réseaux de coordination sont envisageables et doivent être tentées. Avant de conclure, il faut noter que la stratégie de synthèse adoptée pour obtenir une brique magnétique plus anisotrope a finalement été fructueuse. Cette méthode devrait permettre à l'avenir d'obtenir toute une gamme de matériaux magnétiques très intéressants.

4. Partie expérimentale

4.1. Mesures physico-chimiques

a) *Mesures magnétiques.* Les mesures des propriétés magnétiques réalisées au CRPP à Pessac, l'ont été sur un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID de Quantum Design (MPMS-XL). Les échantillons se présentent en général sous forme de poudre polycristalline, toutefois avec des monocristaux donnant un signal assez important, on peut faire des mesures sur un monocristal orienté en utilisant un goniomètre. Deux types de mesures sont possibles : *dc* (direct current) et *ac* (alternative current). En mode *dc* et *ac*, la gamme de températures accessibles va de 400 K à 1,85 K et le champ peut varier de -70000 à 70000 G. Pour les mesures *ac*, la fréquence d'oscillation du champ magnétique peut varier de 0,01 à 1500 Hz avec une amplitude de ± 3 G centrée sur un champ *dc* fixé (compris entre -70000 à 70000 G).

D'autres mesures des propriétés magnétiques ont été effectuées au LLN à Grenoble en collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer. L'instrument utilisé est constitué d'un réseau de μ -SQUIDS [Wernsdorfer, 2001], et sur chaque μ -SQUID il est possible de déposer un monocristal et d'en faire la mesure. Le domaine de température atteint va de 7 à 0,04 K, le champ magnétique varie de -1,4 à 1,4 T à une vitesse maximale de l'ordre de 10 T.s⁻¹.

b) *Diffraction des rayons X sur monocristal : détermination de la structure cristalline.* Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie K α de Mo ($\lambda = 0,71073$ Å) à 150 K. Un monocristal de bonne qualité maintenu par de la graisse est placé sur une fibre de verre puis transféré sur le goniomètre. Le programme Denzo-SMN [Otwinowski, 1996] est utilisé pour l'intégration des données. Le logiciel Scalepack [Otwinowski, 1996] permet de corriger les données des effets de polarisation de Lorentz. Les structures ont été résolues par des méthodes directes puis affinées par une méthode des moindres carrés sur F^2 en utilisant le logiciel SHELXTL [Sheldrick, 1997a ; Sheldrick, 1997b]. L'ensemble des structures ont été réalisées en collaboration avec Yang-Guang Li (Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China) et Xavier Le Goff (CRPP).

c) *Caractérisations physico-chimiques.* Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service central d'analyses à Vernaison (CNRS). Les résultats de ces microanalyses sont exprimés en % massique, en gramme de l'élément dosé pour 100 g d'échantillon. Les spectres infra-rouge des différents échantillons ont été réalisés au CRPP (Pessac) à l'aide d'un spectromètre Nicolet 750 Magna-IR (400 – 4000 cm⁻¹) en pratiquant l'échantillonnage avec une pastille en KBr.

4.2. Synthèses et cristallisations

Tous les produits chimiques et réactifs ont été employés comme reçus sans davantage de purification.

Toutes les synthèses qui suivent ont pu être réalisées dans les conditions de température et de pression du laboratoire, quelle que soit la saison (sauf indications).

4.2.1. $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (19)

A 1,0 g (4,08 mmol) d'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 10 mL d'eau, 0,653 g (5,30 mmol) d'acide picolinique et 0,030 g (0,75 mmol) d'hydroxyde de sodium sont ajoutés. La poudre jaune qui se forme est récupérée par filtration. La solution laissée à cristalliser lentement par évaporation lente donne des cristaux cubiques jaunes en quelques jours. Filtrés et lavés à l'eau, ces cristaux correspondent au composé **19**. La simulation du diffractogramme RX sur poudre à partir des données RX sur monocristal est exactement comparable au diffractogramme RX expérimental de la poudre. D'autre part les spectres IR des cristaux et de la poudre étant identiques, on peut conclure que les deux composés en poudre et sous forme de cristaux correspondent à **19**.

La masse molaire de $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ étant de $340,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse en prenant en compte la poudre et les cristaux est de 40%.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3240 (m), 1648 (m), 1565 (m), 1545 (m), 1479 (m), 1370 (br), 1350 (m), 1246 (s), 1165 (s), 1115 (s), 1095 (s), 1040 (s), 1020 (s), 975 (w), 928 (w), 870 (s), 760 (m), 700 (m), 630 (s), 450 (s).

4.2.2. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20)

A 1,0 g (4,08 mmol) de perchlorate de nickel ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 10 mL d'eau, 0,673 g (5,47 mmol) d'acide picolinique et 0,109 g (2,72 mmol) d'hydroxyde de sodium sont ajoutés. La poudre bleue qui se forme est récupérée par filtration. La solution laissée à cristalliser lentement par évaporation lente donne des cristaux bleus en forme de parallélépipède en quelques jours. Filtrés et lavés à l'eau, ces cristaux correspondent au composé **20**. La simulation du diffractogramme RX sur poudre à partir des données RX sur monocristal est exactement comparable au diffractogramme RX expérimental de la poudre. D'autre part les spectres IR des cristaux et de la poudre étant identiques, on peut conclure que les deux composés en poudre et sous forme de cristaux correspondent à **20**.

La masse molaire de $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant de $374,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en nickel en prenant en compte la poudre et les cristaux est de 88%.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3360 (br), 3150 (br), 1630 (br), 1590 (br), 1565 (br), 1478 (s), 1445 (s), 1372 (br), 1300 (s), 1240 (w), 1169 (w), 1147 (w), 1052 (s), 1019 (s), 1094 (s), 930 (w), 860 (s), 765 (br), 700 (br), 645 (s), 518 (w), 445 (s).

4.2.3. $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21)

A 0,585 g (3,40 mmol) de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 20 mL d'eau, 1,04 g (8,45 mmol) d'acide picolinique et 0,135 g (3,37 mmol) d'hydroxyde de sodium sont ajoutés. La poudre violette qui se forme est récupérée par filtration. La solution laissée à cristalliser lentement par évaporation lente donne des cristaux violets en forme de parallélépipède en quelques jours. Filtrés et lavés à l'eau, ces cristaux correspondent au composé **21**. La simulation du diffractogramme RX sur poudre à partir des données RX sur monocristal est

exactement comparable au diffractogramme RX expérimental de la poudre. D'autre part les spectres IR des cristaux et de la poudre étant identiques, on peut conclure que les deux composés en poudre et sous forme de cristaux correspondent à **21**.

La masse molaire de $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant de $343,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en nickel en prenant en compte la poudre et les cristaux est de 85%.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3440 (s), 3070 (m), 1642 (br), 1605 (m), 1575 (s), 1477 (s), 1447 (s), 1344 (br), 1286 (m), 1269 (s), 1170 (w), 1153 (s), 1095 (w), 1050 (m), 1030 (s), 847 (m), 825 (s), 773 (m), 713 (m), 690 (m), 660 (s), 550 (w), 456 (m), 420 (w).

4.2.4. $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**)

A 0,130 g (1,00 mmol) de chlorure de cobalt (CoCl_2) dissous dans 20 mL d'eau, 0,492 g (4,00 mmol) d'acide picolinique et 1,41 mL (2,00 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau sont ajoutés. La poudre rose orangé qui se forme est récupérée par filtration. La solution laissée à cristalliser lentement par évaporation lente donne des cristaux oranges en forme de parallélépipède en quelques jours. Filtrés et lavés à l'eau, ces cristaux correspondent au composé **22**. La simulation du diffractogramme RX sur poudre à partir des données RX sur monocristal est exactement comparable au diffractogramme RX expérimental de la poudre. D'autre part les spectres IR des cristaux et de la poudre étant identiques, on peut conclure que les deux composés en poudre et sous forme de cristaux correspondent à **22**.

La masse molaire de $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant de $375,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en nickel en prenant en compte la poudre et les cristaux est de 71%.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3140 (m), 1638 (m), 1595 (m), 1569 (m), 1479 (m), 1446 (m), 1372 (br), 1300 (m), 1245 (s), 1170 (s), 1150 (s), 1095 (s), 1050 (s), 1020 (s), 980 (w), 928 (w), 865 (s), 762 (m), 700 (m), 645 (s), 440 (s).

4.2.5. Synthèses avec les monomères à base de picolinate

Toutes les synthèses qui suivent obéissent au même protocole dont la synthèse du composé **5** (chapitre III) est le point départ.

Il s'agit de suivre exactement les premières étapes de la synthèse **5**. Dans un bécher 0,500 g (1,38 mmol) de perchlorate de manganèse ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après totale dissolution 335 μL (0,378 g, 3,45 mmol) de hmpH sont ajoutés au milieu. La solution se colore alors légèrement en rose. Après 1 min on ajoute finalement 510 μL (0,530 g, 0,72 mmol) d'une solution de teaOH à 20% en masse dans l'eau. Le mélange prend alors une couleur rose bordeaux très intense. Après une minute d'agitation une certaine quantité de monomère **19**, **20**, **21** ou **22** est ajoutée selon le composé à synthétiser.

4.2.5.1. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_\infty$ (**23**)

Deux méthodes de synthèses permettent d'aboutir au composé **23**.

Méthode 1 : À la solution $\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{hmpH} / \text{teaOH} / \text{CH}_3\text{CN}\}$ préparée comme indiqué précédemment, on ajoute 0,117 g (0,345 mmol) de $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (**19**). Durant de l'agitation le mélange est chauffé à 50°C, il faut alors bien couvrir le bécher pour éviter toute évaporation du solvant. Au bout de 60 min la solution est filtrée et il reste toujours un peu de monomère en poudre qui ne s'est pas dissous dans le papier filtre. 10 mL de la solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouverts de 10 mL de diéthyloxy. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des losanges épais rose bordeaux apparaissent au bout de trois à quatre jours. Après huit jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

Méthode 2 : À la solution $\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{hmpH} / \text{teaOH} / \text{CH}_3\text{CN}\}$ préparée comme indiqué précédemment, on ajoute 0,339 g (2,76 mmol) d'acide picolinique. Au bout de 60 min d'agitation, la solution est filtrée et dans le papier filtre il n'y a pratiquement aucun résidu. 10 mL de la solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouverts de 10 mL de diéthyloxy. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des losanges épais rose bordeaux apparaissent au bout de trois à quatre jours. Après huit jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ étant de 1789,71 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 38% par la méthode 1 et 70% par la méthode 2.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **23** qui aurait perdu toutes les molécules de solvant ; analyses élémentaire calculées pour $\text{Mn}_5\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_{30}\text{Cl}_4$: %C 35,21 ; %H 3,20 ; %N 6,84 ; trouvées : %C 35,38 ; %H 3,01 ; %N 7,09.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3425 (br), 3080 (m), 2850 (m), 1616 (m), 1595 (m), 1565 (m), 1485 (s), 1440 (s), 1411 (s), 1365 (w), 1288 (w), 1220 (w), 1120 (br), 1040 (br), 925 (w), 825 (w), 858 (w), 760 (m), 705 (s), 670 (s), 620 (m), 565 (m), 445 (w), 411 (w).

4.2.5.2. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**24**)

A la solution $\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{hmpH} / \text{teaOH} / \text{CH}_3\text{CN}\}$ préparée comme indiqué précédemment, on ajoute 0,243 g (0,649 mmol) de $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**20**). Durant l'agitation le mélange est chauffé à 50°C, il faut alors bien couvrir le bécher pour éviter toute évaporation du solvant. Au bout de 60 min la solution est filtrée et il reste toujours très peu de monomère en poudre qui ne s'est pas dissous dans le papier filtre. 10 mL de la solution sont placés dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm, et délicatement recouverts de 10 mL de toluène. Ce tube bien fermé est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des losanges épais rose bordeaux apparaissent au bout de dix jours. Après vingt jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ étant de 1805,46 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 61%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé **24** qui aurait perdu toutes les

molécules de solvant ; analyses élémentaire calculées pour $\text{Mn}_4\text{NiC}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_{30}\text{Cl}_4$: %C 35,13 ; %H 3,19 ; %N 6,83 ; trouvées : %C 35,40 ; %H 3,20 ; %N 6,69.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3400 (br), 3075 (m), 2845 (m), 1610 (m), 1595 (m), 1572 (m), 1487 (s), 1448 (s), 1408 (s), 1362 (w), 1280 (w), 1218 (w), 1122 (br), 1045 (br), 925 (w), 825 (w), 858 (w), 760 (m), 705 (s), 670 (s), 620 (m), 545 (m), 440 (w), 420 (w).

4.2.5.3. $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_\infty$ (25)

A la solution $\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{hmpH} / \text{teaOH} / \text{CH}_3\text{CN}\}$ préparée comme indiqué précédemment, on ajoute 0,237 g (0,69 mmol) de $[\text{Cu}(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21). Durant de l'agitation le mélange est chauffé à 50°C, il faut alors bien couvrir le bécher pour éviter toute évaporation du solvant. Au bout de 60 min la solution est filtrée et il reste toujours très peu de monomère en poudre qui ne s'est pas dissous dans le papier filtre. La solution est alors placée dans un tube de 12 cm de hauteur pour un diamètre de 2 cm. Le tube recouvert d'un parafilm percé de sorte à maintenir une évaporation lente du solvant est laissé sans perturbation sous la hotte. Les premiers cristaux, des parallélépipèdes violet pâle apparaissent au bout de dix jours. Après vingt jours ils sont récupérés par filtration, lavés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile et de toluène à 5 / 3 et séchés à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6][\text{Cu}(\text{pic})_2(\text{ClO}_4)_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 1963,86 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 61%.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé 25 qui aurait perdu toutes les molécules de solvant ; analyses élémentaire calculées pour $\text{Mn}_4\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_{30}\text{Cl}_4$: %C 38,30 ; %H 2,78 ; %N 7,44 ; trouvées : %C 37,56 ; %H 2,69 ; %N 7,64.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3410 (br), 1630 (br), 1604 (br), 1565 (m), 1475 (s), 1469 (s), 1401 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1295 (s), 1151 (br), 1121 (br), 1086 (br), 1044 (br), 769 (m), 633 (m), 560 (s), 459 (s).

4.2.5.4. $[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (26)

A la solution $\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{hmpH} / \text{teaOH} / \text{CH}_3\text{CN}\}$ préparée comme indiqué précédemment, on ajoute 0,486 g (1,29 mmol) de $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22). Durant de l'agitation le mélange est chauffé à 50°C, il faut alors bien couvrir le bécher pour éviter toute évaporation du solvant. Au bout de 60 min la solution est filtrée et il reste toujours très peu de monomère en poudre qui ne s'est pas dissous dans le papier filtre.

La masse molaire de $[\text{Co}_8(\text{hmp})_6(\text{pic})_9(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ étant de 2760,12 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 20 %.

Les analyses élémentaires expérimentales correspondent à celles du composé 26 qui aurait perdu toutes les molécules de solvant ; analyses élémentaire calculées pour $\text{Co}_8\text{C}_{90}\text{H}_{79}\text{N}_{15}\text{O}_{40}\text{Cl}_3$: %C 42,13 ; %H 2,83 ; %N 8,20 ; trouvées : %C 41,86 ; %H 3,05 ; %N 7,85.

4.2.6. $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (27)

Dans un bécher 1,410 g (5,00 mmol) de salpn sont dissous dans 50 mL de méthanol. Après totale dissolution 1,340 g (5,00 mmol) d'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans 20 mL de méthanol sont

ajoutés au milieu. La solution se colore en noir très sombre. La solution sous agitation est alors chauffée à 50°C pendant 30 min, puis 0,610 g (5 mmol) de perchlorate de sodium et 80 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange est alors filtré puis laissé une semaine sans perturbation sous la hotte dans un bécher recouvert de parafilm percé. Les premiers cristaux en forme d'aiguilles vertes apparaissent au bout de six jours. Ceux-ci sont lavés avec un minimum de méthanol et laissés à sécher à l'air.

La masse molaire de $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ étant de $905,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le rendement par rapport à la quantité initiale en manganèse est de 75%.

Analyses élémentaire calculées pour $\text{Mn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$: %C 45,10 ; %H 4,04 ; %N 6,11 ; %Cl 7,95 ; trouvées : %C 44,77 ; %H 4,01 ; %N 6,18 ; %Cl 7,83.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3375 (br), 3227 (br), 3194 (br), 2950 (w), 1611 (br), 1550 (br), 1470 (s), 1444 (m), 1405 (s), 1366 (w), 1344 (w), 1294 (m), 1267 (m), 1216 (s), 1127 (br), 1100 (br), 1072 (br), 963 (s), 943 (w), 926 (w), 897 (s), 856 (s), 750 (m), 623 (m), 536 (w), 503 (w), 446 (s).

5. Bibliographie

- [Borrás-Almenar, 2001] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 985.
- [Brooker, 2002] S. Brooker, D. J. de Geest, R. J. Kelly, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray G. B. Jameson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2080.
- [Burkholder, 2001] E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, **2001**, 2056.
- [Carlin, 1986] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1986**.
- [Chikazumi, 1997] S. Chikazumi, "Physics of Ferromagnetism", Clarendon Press, Oxford Science Publications, Oxford, **1997**, 521.
- [Clérac, 2002] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837.
- [Estes, 1978] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1415.
- [Fan, 2005] Y. Fan, G. Li, W. Jian, M. Yu, L. Wang, Z. Tian, T. Song, S. Feng, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2267.
- [Girginova, 2005] P. I. Girginova, F. A. A. Paz, H. I. S. Nogueira, N. J. O. Silva, V. S. Amaral, J. Klinowski, T. Trindade, *Polyhedron*, **2005**, 563.
- [Goodwin, 2004] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 23.
- [Karasawa, 2003] S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13676.
- [Kahn, 1993] O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH, New-York, **1993**.
- [Klingele, 2005] M. H. Klingele, P. D. Boyd, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 910.
- [Koningsbruggen, 2004] P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 259.
- [Lu, 2002] C.-Z. Lu, C.-D Wu, S.-F. Lu, J.-C. Liu, Q.-J. Wu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *Chem. Commun.*, **2002**, 152.
- [Mikuriya, 1998] M. Mikuriya, M. Fukuya, *Chemistry Letters*, **1998**, 421.
- [Mikuriya, 2000] M. Mikuriya, N. Nagao, K. Kondo, *Chemistry Letters*, **2000**, 516.
- [Miyasaka, 2002] H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 7, 1528.
- [Miyasaka, 2003] H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203.
- [Miyasaka, 2004a] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 707.
- [Miyasaka, 2004b] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lécron, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [Mukhopadhyay, 2004] S. Mukhopadhyay, P. B. Chatterjee, D. Mandal, G. Mostafa, A. Caneschi, J. van Slageren, T. J. R. Weakley, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, **2004**, 3413.
- [Murrie, 2003] M. Murrie, S. J. Teat, H. Stöckli-Evans, H. U. Güdel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4653.
- [O'Connor, 1982] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.

- [Otwinowski, 1996] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **1996**, 276, 307.
- [Sheldrick, 1997a] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen : Göttingen, Germany*, **1997**.
- [Sheldrick, 1997b] G. M. Sheldrick, SHELXS97, *Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen : Göttingen, Germany*, **1997**.
- [Stamatos, 2005] T. C. Stamatos, S. Dionyssopoulou, G. Efthymiou, P. Kyritsis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 337.
- [Tuna, 2000] F. Tuna, L. Patron, E. Rivière, M.-L. Boillot, *Polyhedron*, **2000**, 19, 1643.
- [Wernsdorfer, 2001] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, **2001**, 118, 99.
- [Wernsdorfer, 2002] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Phys. Rev. Let.*, **2002**, 89, 197201-1.
- [Yanga, 2002] E.-C. Yanga, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 10, 7382.
- [Zhang, 2004] K.-L. Zhang, Z. Wang, H. Huang, Y. Zhu, X.-Z. You, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 693, 193.
- [Zhao, 2005] H. Zhao, J. Bacsá, A. Prosvirin, N. Lopez, K. R. Dunbar, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1907.

**CONCLUSIONS
GÉNÉRALES ET
PERSPECTIVES**

À la fin de ce manuscrit, nous voulons rappeler les points essentiels du travail réalisé, puis proposer quelques perspectives de recherche envisageables.

Dans un premier chapitre introductif sur les molécules- et chaînes-aimants, au delà des aspects théoriques importants présentés pour la compréhension des résultats, il y a plusieurs conclusions à retenir. Au niveau synthèse, la chimie de coordination reste la meilleure voie pour obtenir des aimants moléculaires. Ce même type d'approche permet à la fois le design de molécules-aimants et de chaînes-aimants, mais aussi l'utilisation des premiers comme précurseurs des seconds. L'interprétation puis la modélisation des propriétés magnétiques des chaînes-aimants permet aujourd'hui d'avancer l'hypothèse que des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation pourraient être obtenus à haute température. Dans le contexte actuel, la structuration de molécules-aimants s'avère donc être un enjeu de taille et deux axes de recherches ont été retenus : l'organisation de SMM dans des matrices structurantes et des réseaux de coordination (d'abord 1D et éventuellement de plus haute dimension).

Dans le chapitre II, après une première partie soulignant l'importance de mettre en forme des SMM en vue d'applications futures et un rapide tour d'horizon des travaux réalisés dans cette voie, nous avons présenté nos résultats sur l'organisation de SMM dans des silices mésoporeuses. Les matériaux hybrides à l'interface de plusieurs domaines scientifiques ne sont pas simples à élaborer et étudier. Il faut en effet une collaboration efficace entre les différents acteurs pour mener à bien de tels projets de conception et de caractérisation de matériaux hybrides. Ces hybrides magnétiques sont un exemple de ce type d'études délicates qui demandent persévérance et motivation pour obtenir des résultats reproductibles et convaincants. Au terme de cette thèse, nous pouvons sans ambiguïté avancer que les SMM à base de manganèse et la silice interagissent, et au final le composé métallique inséré n'est pas celui de départ et ne possède pas de propriétés de molécules-aimants. Certes les premières conclusions ne sont pas encourageantes, mais il faut surtout retenir de ce travail que nous disposons à présent d'un protocole de synthèse efficace incluant un nouveau montage d'imprégnation, et un protocole de caractérisation adéquat avec notamment l'utilisation systématique de la microscopie optique (ce qui n'était pas le cas auparavant). Maintenant que les techniques de caractérisation sont maîtrisées, de nouveaux essais pourront être tentés, et dans ce domaine les possibilités sont vastes entre les variations des phases structurantes et la grande diversité de SMM connue. Ce sujet reste donc un champ de recherche intéressant afin d'organiser des SMM et d'ailleurs d'autres groupes travaillent activement sur ce sujet [Cavallini, 2003 ; Clemente-León, 2003a ; Clemente-León, 2003b ; Cornia, 2003 ; Condorelli, 2004 ; Cornia, 2004 ; Fleury, 2005 ; Coronado, 2005 ; Mannini, 2005 ; Zobbi, 2005].

Dans le chapitre III, nous avons montré qu'il était possible d'organiser des SMM dans des réseaux de coordination et d'en contrôler la structure à partir du ligand pontant les molécules-aimants. Les composés ainsi synthétisés montrent pratiquement tous des propriétés intéressantes. Les matériaux dans lesquels les complexes sont bien isolés de leurs voisins sont des molécules-aimants classiques, où il a été possible d'observer les phénomènes quantiques de relaxation par effet tunnel [Lecren, 2005a] et d'interférence de phases. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'une "phase de Berry" dans un de ces matériaux [Lecren, 2005b], ce qui n'avait été vu auparavant que deux fois dans la littérature [Wernsdorfer, 1999 ; Wernsdorfer, 2002a ; Wernsdorfer, 2005]. De plus, il a été possible d'obtenir des matériaux où les SMM isolées sont organisées en chaînes supramoléculaires, des phénomènes originaux d' "exchange-biased quantum tunnelling" (EBQT) ont alors pu être analysés. Ce type de comportement est connu dans deux familles de SMM, des tétramères de

manganèse [Wernsdorfer, 2002b ; Hill, 2003 ; Tiron, 2003a ; Tiron, 2003b] et de nickel [Yang, 2006]. Toutefois c'est la première fois que l'on voit de l'EBQT dans des édifices 1D supramoléculaires de SMM. Par ailleurs, l'explication phénoménologique de ce comportement est tout à fait cohérente avec les données expérimentales, et le magnétisme de ces composés semble très bien compris. Quand les interactions entre complexes deviennent plus fortes comme c'est le cas dans les chaînes de coordination, les propriétés magnétiques sont toutes aussi intéressantes. Ainsi, des articles récents [Ferbinteanu, 2005 ; Miyasaka, 2005] ont montré que lorsque les interactions entre SMM sont ferromagnétiques le comportement observé est celui d'une chaîne-aimant. Dans les composés étudiés au cours de cette thèse, les interactions entre SMM sont toujours antiferromagnétiques. Fait inédit dans ce type de composés, un comportement de relaxation lente de l'aimantation a été observé [Lecren, 2005c]. Le phénomène est expliqué par la relaxation de l'aimantation oscillante et la mesure de défauts le long de la chaîne. Par ailleurs, pour la première fois la polydispersité de la taille des chaînes a été mise en évidence [Lecren, 2005c]. Ainsi, les organisations unidimensionnelles de SMM donnent indéniablement accès à de nouvelles propriétés magnétiques. Dans une dernière partie de ce chapitre, nous avons proposé l'étude d'un composé avec un arrangement 2D de SMM qui laisse entrevoir encore des propriétés très originales de cette nouvelle organisation [Miyasaka, 2006].

Le dernier chapitre est particulier car nous avons voulu y présenter les derniers composés obtenus à partir d'une nouvelle approche de synthèse. Ces matériaux issus d'unités magnétiques mixtes, chaînes et réseau 2D (sachant également qu'un réseau 3D du même type est connu dans la littérature [Miyasaka, 2004]) sont de beaux exemples de toutes les possibilités de la chimie explorée ici en considérant des molécules-aimants comme piliers de ces édifices. D'une part, les architectures de ces composés sont originales mais il est certain d'après les premières mesures, que leur étude révélera des propriétés magnétiques uniques. Parallèlement, nous avons entrepris dans cette dernière partie la synthèse d'une nouvelle unité SMM afin de pouvoir la structurer en réseau de coordination. Le composé obtenu est constitué de dimères de manganèse organisés en chaînes supramoléculaires présentant de l'EBQT. Ce dernier matériau est réellement remarquable car grâce à ce phénomène de couplage entre molécules-aimants voisines, il est possible pour la première fois de voir la relaxation des dimères en bout de chaîne.

Dans un premier temps la poursuite de cet axe de recherche semble toute indiquée, il y a encore plusieurs composés à étudier : (i) les chaînes avec deux orientations des complexes en interaction antiferromagnétique (chapitre III, composés **16** et **17**), et (ii) tous les composés 1D (chapitre IV, composés **23** et **24**) et 2D (chapitre IV, composé **25**) à base d'unités magnétiques mixtes. Dans le composé **17**, nous avons d'ores et déjà pu observer des comportements différents de l'échantillon suivant la présence de solvant ou non. En effet, dans un cas il y a peut-être un ordre magnétique et dans l'autre il y a probablement de la relaxation lente sans présence d'ordre. Donc il faudra étudier l'évolution des propriétés du composé **17** en fonction du taux de solvatation. Ensuite, tous les autres édifices ont déjà été caractérisés comme étant des aimants, l'ambiguïté restant toujours la nature de ces aimants et des phénomènes mis en jeu. Les propriétés de relaxation proviennent-elles des unités anisotropes individuelles $[Mn_4]$? Sont-elles dues à la présence d'un ordre magnétique ? Ou bien, cette relaxation de l'aimantation est-elle une combinaison complexe entre ordre magnétique et comportement de SMM ? Pour répondre à ces questions la plupart des expériences nécessaires ont déjà été faites. Toutefois, des mesures de capacités calorifiques ou de magnétisme à très basse température (μ -SQUID) semblent nécessaires pour conclure sans ambiguïté sur le comportement des composés **16**, **17**, **23**, **24** et **25**.

Il ressort clairement des études détaillées des composés **13**, **14**, **15** et **18**, ou seulement préliminaires des composés **16**, **17**, **23**, **24** et **25**, que les réseaux de coordination à base de SMM possèdent réellement des propriétés intéressantes. Il serait donc vraiment très enrichissant de poursuivre la synthèse de tels matériaux et d'en étudier les différents comportements magnétiques. Les possibilités de connecter des SMM *via* des ligands ou d'autres unités magnétiques sont si vastes qu'une multitude de nouveaux composés est réalisable. Ainsi parmi tous ces matériaux, certains seront probablement de nouvelles chaînes-aimants avec des propriétés de relaxation à haute température, mais aussi des réseaux de phases magnétiques ordonnées présentant des propriétés physiques originales induites par les caractéristiques des unités SMM constitutives (anisotropie, spin élevé).

Bibliographie

- [Cavallini, 2003] M. Cavallini, F. Biscarini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz, J. Veciana, *Nanoletters*, **2003**, 3, 1527.
- [Clemente-León, 2003a] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Amorós, J. Ramírez-Castellanos, J. M. González-Calbet, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3089.
- [Clemente-León, 2003b] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. M. Martínez-Agudo, P. Amorós, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2395.
- [Condorelli, 2004] G. G. Condorelli, A. Motta, I. L. Fragal, F. Giannazzo, V. Raineri, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4081.
- [Cornia, 2003] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van Der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1645.
- [Cornia, 2004] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zoppi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van Der Zant, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 272.
- [Coronado, 2005] E. Coronado, A. orment-Aliaga, F.M. Romero, V. Corradini, R Biagi, V. De Renzi, A. Gambardella, U. del Pennino, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7693.
- [Ferbinteanu, 2005] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090.
- [Fleury, 2005] B. Fleury, L. Catala, V. Huc, C. David, W. Z. Zhong, P. Jegou, L. Baraton, S. Palacin, P.-A. Albouy, T. Mallah, *Chem. Commun.*, **2005**, 2020.
- [Lecren, 2005a] L. Lecren, Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 626.
- [Lecren, 2005b] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11311.
- [Lecren, 2005c] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353.
- [Mannini, 2005] M. Mannini, D. Bonacchi, L. Zoppi, F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Nanoletters*, **2005**, 7, 1435.
- [Miyasaka, 2004b] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 707.
- [Miyasaka, 2005] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiara, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592.
- [Miyasaka, 2006] H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770.
- [Wernsdorfer, 1999] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, **1999**, 284, 133.
- [Wernsdorfer, 2002a] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7164.
- [Wernsdorfer, 2002b] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, 416, 406.
- [Wernsdorfer, 2005] W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 037203.
- [Yang, 2006] E.-C. Yang, Wolfgang Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M.

Isidro, G.-D. Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 529.

[Zobbi, 2005]

L. Zobbi, M. Mannini, M. Pacchioni, G. Chastanet, D. Bonacchi, C. Zanardi, R. Biagi, U. Del Pennino, D. Gatteschi, A. Cornia, R. Sessoli, *Chem. Commun.*, **2005**, 1640.

LEXIQUE
ET
CONSTANTES PHYSIQUES

Lexique

1D	unidimensionnel
2D	bidimensionnel
3D	tridimensionnel
acacH	acétylacétone
AF	antiferromagnétique
AFC	antiferromagnétique canté
ATG-SM	thermo-gravimétrie couplée spectroscopie de masse
BC	bout de chaîne
BdB	Broekhoff et De Boer
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barett, Joyner et Halenda
Bu	butyl-
C ₁₂ TAB	bromure de dodecyltriméthylammonium
CREMEM	Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyses (Talence)
CRMD	Centre de Recherche sur la Matière Divisée (Orléans)
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal (Pessac)
dbm	dibenzoylméthane
dcn	dicyanoamine
DRX	diffraction des rayons X
EBQT	exchange-biased quantum tunnelling
Et	éthyl-
F	ferromagnétique
Fi	ferrimagnétique
hfac	hexafluoroacétylacétonate
hmpH	hydroxyméthylpyridine
LCOO	Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (Talence)
LLN	Laboratoire Louis Néel (Grenoble)
MCM	Mobil composite of matter
Me	méthyl-
MET	microscopie électronique en transmission
NITPhOMe	4'-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxide
P	paramagnétique
pao	pyridine-2-aldoximate
pdmH ₂	2,5-dihydroxyméthylpyridine
PicH	acide picolinique
py	pyridine

QTM	quantum tunnelling magnetization
salenH ₂	N,N'-Bis(salicylidène)-1,2-éthylènediamine
salpnH ₂	N,N'-Bis(salicylidène)-1,3-propanediamine
saltmenH ₂	N,N'-Bis(salicylidène)-1,1,2,2-tétraméthyléthylènediamine
SCM	single-chain magnet
SF	spin-flop
SMM	single-molecule magnet
SQUID	superconducting quantum interference device
SSCR	spin-spin cross-relaxation
TCL	cristaux liquides lyotropes
teaOH	hydroxyde de tétraéthylammonium
TEOS	tétraéthoxysilane
TMB	1,3,5-triméthylbenzène
VR	voisin retourné
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Constantes physiques

Désignation	Symbole	Valeur	Unités	
			SI	CGS
Constante de Planck	h	6,62620	10^{-34} J.s	10^{-27} erg.s
	$\hbar = h/2\pi$	1,05459	10^{-34} J.s	10^{-27} erg.s
Nombre D'Avogadro	N	6,02217	10^{23} mol ⁻¹	
Magnéton de Bohr	μ_B	9,27410	10^{-24} J.T ⁻¹	10^{-21} erg.G ⁻¹
Constante de Boltzmann	k_B	1,38062	10^{-23} J.K ⁻¹	10^{-16} erg.K ⁻¹
Perméabilité du vide	μ_0		$4\pi \times 10^{-7}$ H.m ⁻¹	1
1 Electron-volt	eV	1,60219	10^{-19} J	10^{-11} erg
		8,06546	10^5 m ⁻¹	10^3 cm ⁻¹
		11604,8 K		