



**Contribution à l'élaboration de molécules
paramagnétiques précurseurs d'édifices
supramoléculaires à couches ouvertes: polyradicaux à
squelette phosphoré et complexes organo-métalliques.**

Oscar Benedi Borobia

► **To cite this version:**

Oscar Benedi Borobia. Contribution à l'élaboration de molécules paramagnétiques précurseurs d'édifices supramoléculaires à couches ouvertes: polyradicaux à squelette phosphoré et complexes organo-métalliques.. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT : . tel-00003437

HAL Id: tel-00003437

<https://theses.hal.science/tel-00003437>

Submitted on 30 Sep 2003

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

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

N° d'ordre: 2655

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

Ecole doctorale des sciences chimiques

par

Oscar BENEDÍ BOROBIA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

**Contribution à l'élaboration de molécules
paramagnétiques précurseurs d'édifices supramoléculaires
à couches ouvertes: polyradicaux à squelette phosphoré et
complexes organo-métalliques.**

Soutenue le 3 février 2003

Après avis de:

M. M. JULVE	Professeur	<i>Université de Valence</i>	Rapporteurs
M. L. DUCASSE	Directeur de recherche	<i>Université de Bordeaux</i>	

Devant la Commission d'examen formée de:

M. L. OUAHAB	Directeur de recherche	<i>Université de Rennes</i>	Président
M. M. JULVE	Professeur	<i>Université de Valence</i>	Rapporteurs
M. P. REY	Directeur de recherche	<i>CEA Grenoble</i>	
M. J. ETOURNEAU	Professeur	<i>ICMCB-CNRS Bordeaux</i>	Examineurs
M. L. DUCASSE	Directeur de recherche	<i>Université de Bordeaux</i>	
M. J.P. SUTTER	Chargé de recherche	<i>ICMCB Bordeaux</i>	

A...

tomar po'l culo Fumanchú

-Faemino & Cansado-

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Jean-Pascal Sutter a dirigé ce travail pendant presque quatre ans, et je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir fait découvrir ce passionnant sujet, ainsi que pour son enthousiasme. Il a toujours su m'encourager lorsque les résultats n'étaient pas dans le bon sens, me faire partager son optimisme, et sans oublier ses sincères suggestions.

Je remercie vivement Olivier Kahn pour m'avoir donné la première opportunité de commencer mon travail de thèse dans le groupe des Sciences Moléculaires (ICMCB, CNRS).

A Monsieur Paul Rey et Monsieur Miguel Julve pour être rapporteurs et membres de ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter sur mon travail.

A Monsieur Laurent Ducasse et Monsieur Lahcène Ouahab qui ont bien voulu prendre part à ce jury, et ont fait des suggestions très pertinentes sur ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Jean Etourneau, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli pendant ces quatre ans, jugé ce travail de thèse et participé à ce jury.

Je remercie également toutes les personnes qui d'une façon ou d'une autre ont participé à la réalisation de ce travail de thèse, que ce soit à l'intérieur ou à l'extérieur. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour leur aide et je sais qu'elles ont été essentielles pour la construction de ce mémoire.

Comme ma langue maternelle est l'espagnol, je vais conclure les remerciements par...

Gracias.....

Table des matières

Collaborations	11
Glossaire	13
Avant-propos	15
Partie I: Poly-radicaux organiques	19
1 Généralités	21
1.1 Introduction	21
1.2 Interactions magnétiques	22
1.3 La Résonance Paramagnétique Electronique	25
1.4 Molécules à haut spin	27
1.5 Objectifs de la présente étude	36
2 Le tri-radical $OP(Ph-Rad)_3$	39
2.1 Synthèse de $OP(Ph-Rad)_3$	41
2.2 $OP(Ph-Rad)_3$: Caractérisation	41
2.2.1 Structure	42
2.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide	46
2.2.3 Résonance Paramagnétique Electronique	50
2.2.4 Propriétés magnétiques à l'état solide	54
2.3 Discussion	57
2.4 Conclusion	62

3 Le bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂	63
3.1 Synthèse de OPPh(Ph-Rad) ₂	63
3.2 Caractérisation structurale	65
3.3 Résonance Paramagnétique Electronique	67
3.4 Magnétisme à l'état solide	70
3.5 Discussion	76
3.6 Conclusion	80
Conclusions générales de la Partie I	81
 Partie II: Complexes organometalliques	83
4 Briques paramagnétiques	85
4.1 Introduction	86
4.2 Les briques organométalliques	92
4.2.1 [CpCr(CN) ₃]PPh ₄	92
4.2.2 [TpCr(CN) ₃]PPh ₄	96
4.2.3 [Tp*Cr(CN) ₃]PPh ₄	98
4.2.4 [TpCr(N ₃) ₃]PPh ₄	101
4.3 Associations supramoléculaires: résultats préliminaires	104
4.3.1 Associations avec [CpCr(CN) ₃] ⁻	105
4.3.2 Associations avec les [TpCrX ₃] ⁻ , (X = CN ⁻ ou N ₃ ⁻)	108
 5 Partie expérimentale	117
5.1 Généralités	117
5.2 Radicaux tert-butylaminoxyle	120
5.2 Briques paramagnétiques	128
Epilogue	133
Annexe A: Constantes et Unités	135
Annexe B: Fiches Toxicologiques	137

<i>Annexe C: Résultats préliminaires des calculs DFT</i>	143
<i>Annexe D: Données cristallographiques</i>	149
<i>D.1 Radicaux organiques</i>	149
<i>D.2 Briques organométalliques paramagnétiques</i>	155
<i>Bibliographie</i>	171

Collaborations

La réalisation des travaux présentés dans ce mémoire nous a conduit à travailler en collaboration avec:

Pour les analyses cristallographiques:

- *Dr. Stéphane Golhen et Dr. Lahcène Ouahab*

Groupe des matériaux moléculaires, Laboratoire de Chimie du solide et Inorganique Moléculaire, Université de Rennes.

- *Dr. Philippe Guionneau , Dr. George Bravic et Pr. Daniel Chasseau*

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Groupe des Sciences Moléculaires

Pour les études par RMN à l'état solide:

- *Dr. Henrike Heise et Pr. Frank Köhler*

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München

Pour les études par RPE:

- *Dr. Jose Vidal Gancedo et Pr. Jaume Veciana*

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona

Pour les calculs DFT:

- *Dr. Laurent Ducasse*

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université Bordeaux I

Glossaire

a : Constante de couplage hyperfin	M : Aimantation
B _s : Fonction de Brillouin	N : Nombre d'Avogadro
BuLi : Butyllithium	Nit : Nitronyl nitroxyde
^t But : Fragment tertio butyle	NO [•] : Radical aminoxyle
^t But-NO : Radical terbutyl-nitroxyde	PCl ₃ : Trichlorure de phosphore
CHCl ₃ : Chloroforme	Ph : Fragment Phényle
CH ₂ Cl ₂ : Dichlorométhane	ppm : Parts par million
CH ₃ CN : Acétonitrile	PVC : Polychlorure de vinyle
CH ₃ OH : Méthanol	R : Fragment organique quelconque
ClSiMe ₃ : Chlorotriméthylsilane	Rad : Radical
Cp : Fragment cyclopentadiényle	RMN : Résonance magnétique nucléaire
d : Doublet	RPE : Résonance paramagnétique électronique
dd : Doublet de doublet	s : Singulet
DFT:Théorie de la fonctionnelle de la densité	S : Spin de la molécule
DMF : Diméthylformamide	SOMO : Single Occupied Molecular Orbital
DMSO : Diméthylsulfoxyde	T : Tesla
Et ₂ O : Ether éthylique	Tc: Température d'ordre magnétique
f : Facteur d'accord	THF : Tétrahydrofurane
f : Faible	TMS : Triméthylsilane
F : Forte	Tp : fragment hydro-trispyrazolylborate
g : Facteur de Landé	UCA : Unité de couplage antiferromagnétique
G : Gauss	UCF : Unité de couplage ferromagnétique
H : Champ magnétique	δ : Déplacement chimique
Hz : Hertz	χ : Susceptibilité magnétique
I _A : Spin nucléaire	μ _B : Magnéton de Bohr
IR : Infrarouge	ν : Fréquence
J : Paramètre d'échange	ρ : Densité de spin
k : Constante de Boltzman	β : Magnéton de Bohr
m : Moyenne	

Avant-propos

Les années 80 ont marqué l'avènement de la chimie supramoléculaire, la chimie qui, par delà la molécule, régit l'association de molécules en édifices parfaitement définis par le biais de liaisons non-covalentes. Un aspect contemporain de la chimie supramoléculaire vise à réaliser des édifices aux propriétés chimiques, physiques ou topologiques exploitables. De telles caractéristiques confèrent une identité à l'objet, il devient *matériau*. Des architectures complexes, allant du nano-objet au réseau tridimensionnel, sont ainsi construites à partir de briques, ou modules, moléculaires en solution.

Les matériaux supramoléculaires magnétiques ont été précurseurs dans cette voie. Aujourd'hui, l'optimisation de leurs propriétés, la préparation de systèmes nouveaux passent par le développement de briques moléculaires adaptées. C'est ce à quoi nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse. Nos travaux ont porté sur deux types de molécules. Le premier concerne des polyradicaux aminoxyle portés par un squelette phosphoré, de telles molécules sont envisagées pour la préparation de matériaux hybrides métal-organique formés par association de spin π et d. L'autre type concerne des molécules organométalliques paramagnétiques; celles-ci ont été imaginées comme modules de construction d'édifices magnétiques finis, des clusters de spin. La démarche que nous avons suivie débute avec la conception des molécules sur la base des acquis du domaine, la mise au point d'un protocole de synthèse efficace et l'étude des caractéristiques de ces briques potentielles. Nous nous sommes également penchés sur l'aptitude de ces molécules à s'associer avec un autre partenaire en un édifice supramoléculaire.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à deux polyradicaux, un bi- et un tri-aminoxyle et au rôle de l'atome de phosphore dans l'interaction d'échange intramoléculaire. Dans la seconde partie, nous décrivons une famille de composés de Cr(III) dont la sphère de coordination comprend un ligand cyclopentadiényle ou un hydro-tris-pyrazolyl borate, ainsi que des observations préliminaires sur le potentiel de ces molécules pour la formation d'édifices supramoléculaires.

Resumen de la Tesis

Contribución a la elaboración de moléculas paramagnéticas precursoras de edificios supramoleculares de capa abierta: Poliradicales con un esqueleto fosforado y complejos órganometálicos.

Partie I

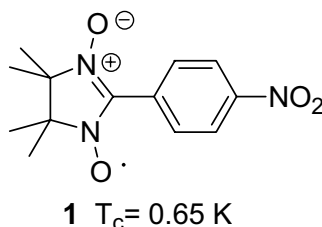
Poly-radicaux organiques

Chapitre 1

Généralités

1.1 Introduction

Depuis quelques années, le domaine du *magnétisme moléculaire* est en rapide développement. Relancé par la découverte en 1986 d'un état ordonné ferrimagnétique dans un composé moléculaire^{1,2} puis en 1991 d'un ferro-aimant purement organique (**1**),³ ce domaine de recherches présente des enjeux scientifiques multidisciplinaires importants. Par ailleurs, les caractéristiques (faible densité, transparence,...) de ces matériaux placent cette recherche dans une perspective d'application, en particulier dans le domaine des composants électroniques du futur.^{4,5,6} De nombreux articles et ouvrages tant fondamentaux qu'expérimentaux lui sont régulièrement consacrés.^{7,8}



Mais pourquoi l'appeler *magnétisme moléculaire*?

Le terme *magnétisme moléculaire* regroupe les notions conceptuelles d'élaboration et de compréhension des comportements des molécules paramagnétiques et des édifices supramoléculaires à couches ouvertes. Comparés aux matériaux classiques (oxydes,

intermétalliques,...) où une large proportion des atomes du système sont des centres paramagnétiques, les matériaux moléculaires se caractérisent par un ou quelques centres actifs pour de nombreux atomes diamagnétiques constituant l'unité élémentaire, la molécule. Pour les premiers, le magnétisme est basé sur les interactions entre les atomes, pour les seconds, il sera fonction des interactions entre les molécules dans le réseau cristallin. Dans le cas de molécules possédant deux ou plusieurs centres paramagnétiques, des interactions intramoléculaires existeront également.

Cette différence est à la fois un avantage et un inconvénient. Ainsi les matériaux moléculaires sont souvent caractérisés par des paramètres d'échange faibles. Du fait que seule une partie de la molécule porte les spins, le grand nombre d'atomes diamagnétiques va en quelque sorte diluer ces interactions. Ceci revient à augmenter la distance entre porteurs de spin où l'interaction magnétique est inversement proportionnelle à la distance. Le caractère de basse dimension de ces types de systèmes a permis de tester les théories invoquant la dimensionnalité (diffusion de spin, anisotropie magnétique, etc.). L'attrait de l'approche tient à la conception au niveau de la molécule de l'architecture de l'édifice supramoléculaire et de ses propriétés. L'approche moléculaire permet également d'envisager des matériaux multipropriétés associant, par exemple, le magnétisme à des propriétés optiques ou de conductivité.

1.2 Interactions magnétiques

Dans ce qui suit, nous assimilons le système à un dimère, réduit à deux noyaux de spins nucléaires $\hat{I}_A$ et $\hat{I}_B$, et à deux de spin électroniques $\hat{S}_A$ et $\hat{S}_B$ associés à ces deux noyaux. Les noyaux A et B peuvent faire partie de la même molécule ou de deux molécules voisines et sont suffisamment proches pour interagir. Les différentes interactions susceptibles d'exister dans ce système AB sont introduites ci-dessous.

L'interaction Zeeman

Cette perturbation caractérise l'interaction entre un moment magnétique électronique et un champ magnétique H . Le moment magnétique associé à un électron de spin $\hat{S}$ est donné par:

$$\hat{\mu}_e = -g\beta\hat{S} \quad (1)$$

L'interaction avec le champ magnétique H est décrite par l'hamiltonien Zeeman électronique:

$$\hat{H}_{zeem} = -\hat{\mu}_e \hat{H} = \beta g \hat{S} \hat{H} \quad (2)$$

L'interaction d'un moment magnétique nucléaire avec un champ magnétique est tout à fait analogue. Au spin nucléaire $\hat{I}$ est associé un moment magnétique nucléaire défini par:

$$\hat{\mu}_n = g_n \beta_n \hat{I} \quad (3)$$

L'interaction avec un champ magnétique est décrite par l'hamiltonien Zeeman nucléaire:

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_n \hat{H} = \beta_n \hat{I} g_n \hat{H} \quad (4)$$

L'interaction d'Heisenberg

L'hamiltonien d'Heisenberg ou d'échange,

$$\hat{H}_{ech} = -J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (5)$$

permet de rendre compte des interactions d'échange entre les deux spins électroniques $\hat{S}_A$ et $\hat{S}_B$. Le paramètre J a la grandeur d'une énergie dont le signe dépend de la nature de l'interaction entre les deux spins (ferromagnétique, $J > 0$ ou antiferromagnétique, $J < 0$). Cet hamiltonien est phénoménologique, c'est-à-dire qu'il ne rend pas compte de la réalité des phénomènes physiques mis en jeu dans cette interaction.

L'interaction dipolaire électron-électron

Le couplage dipolaire est un mécanisme d'interaction entre deux dipôles magnétiques. Ainsi l'interaction entre deux moments magnétiques associés aux spins $\hat{S}_A$ et $\hat{S}_B$ est décrit par l'hamiltonien suivant:⁹

$$\hat{H}_{dip} = \hat{S}_A \cdot \hat{D} \cdot \hat{S}_B \quad (6)$$

où $\hat{D}$ est un tenseur de trace nulle.

Pour faciliter la compréhension qualitative des phénomènes mis en jeu, nous rappelons que l'hamiltonien phénoménologique $\hat{H}_{dip}$, provient de l'hamiltonien dipolaire classique:

$$\hat{H} = g^2 \beta^2 \left[\frac{\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_A \cdot r)(\hat{S}_B \cdot r)}{r^5} \right] \quad (7)$$

où r est la distance électron-électron. Cette expression montre que l'interaction dipolaire dépend de la distance entre les spins et de l'orientation des spins l'un par rapport l'autre (à travers les produits scalaires). Cette interaction est donc anisotrope.

L'interaction hyperfine électron-noyau

L'hamiltonien qui la caractérise est le suivant:

$$\hat{H}_{hyp} = \hat{I} \cdot \hat{A} \cdot \hat{S} \quad (8)$$

où $\hat{A}$ est le tenseur de couplage hyperfin qui se décompose en deux termes, le premier anisotrope et le second isotrope, pour donner

$$\hat{H}_{hyp} = \hat{I} \cdot \hat{B} \cdot \hat{S} + a \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (9)$$

Le premier terme de l'équation caractérise l'interaction dipolaire électron-noyau. La nature de cette interaction et celle de l'interaction dipolaire électron-électron précédemment décrite sont similaires.

Le second terme de l'équation s'appelle terme de contact de Fermi, il procède de la mécanique quantique relativiste et découle de l'interaction du moment nucléaire avec les courants électriques créés par la densité électronique présente au noyau. Ce terme n'a pas d'équivalent classique. La constante de couplage hyperfin a est directement reliée à la densité de spin sur le noyau ρ , par:

$$a = \frac{\mu_O}{3S} g_N \mu_N g \mu_B \rho \quad (10)$$

dans laquelle S est le spin électronique du système; les constantes ont leurs significations habituelles (Annexe A) et ρ est défini par: $\rho = |\Psi^\uparrow(0)|^2 - |\Psi^\downarrow(0)|^2$, où $|\Psi^\uparrow(0)|^2$ est la probabilité de présence d'un électron polarisé positivement au noyau, et inversement pour $|\Psi^\downarrow(0)|^2$.

Pour décrire un système, toutes les interactions définies ci-dessus ne seront pas nécessaires. Il ne faudra prendre en compte que celles qui ont une influence significative sur le comportement du système en comparant les ordres de grandeur mis en jeu. Par exemple,

pour rendre compte du comportement magnétique, l'interaction hyperfine électron noyau, beaucoup plus faible, n'est pas nécessaire. Finalement, chaque système sera décrit par un hamiltonien $\hat{H}$ défini comme étant la somme des contributions décrivant le mieux le système.

1.3 La résonance paramagnétique électronique

L'interaction d'un champ magnétique H , avec le spin électronique est décrite par l'hamiltonien Zeeman et conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de spin électronique (voir le cas d'un spin $S = 1/2$ sur la Figure 1.1). La RPE consiste à induire des transitions entre ces niveaux sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence, ν , appropriée définie par

$$h\nu = g_e \beta_e H \quad (11)$$

avec H le champ appliqué et ν la fréquence d'irradiation. La figure 1.1 correspond au cas simple d'un système pouvant être décrit par le seul hamiltonien Zeeman.

Les deux fréquences d'irradiation, ν , les plus utilisées en RPE sont

- la bande X, $\nu = 9400$ MHz
- la bande Q, $\nu = 35000$ MHz

Nous ne travaillerons qu'en bande X.

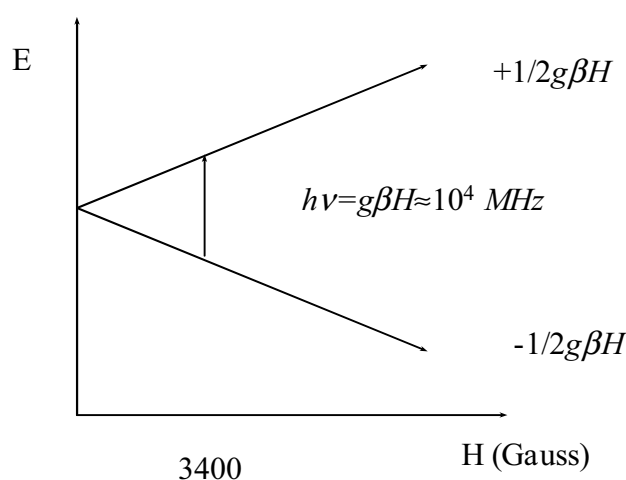


Figure 1.1. Levée de dégénérescence des états de spin électronique sous l'action d'un champ magnétique, ce phénomène est à la base de la RPE.

Dans la plupart des cas, une ou plusieurs interactions interviennent dans la description du système, perturbant les niveaux d'énergie électroniques et conduisant à l'apparition de transitions électroniques supplémentaires caractéristiques de chaque système.

Le spectre obtenu pour le cas décrit dans la Figure 1.1 serait constitué d'une seule raie d'absorption centrée autour de 3400 G (pour g isotrope et égal à 2) découlant de la transition entre les niveaux $m_s = -1/2$ et $m_s = +1/2$. Dans les cas plus complexes, c'est-à-dire lorsque d'autres interactions (hyperfine, d'échange ou dipolaire) interviennent, les niveaux d'énergie électronique sont perturbés et de nouvelles transitions apparaissent. Celles-ci se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de raies supplémentaires. Les raies observées en RPE sont de largeur variable, fonction du système étudié. Plusieurs facteurs peuvent affecter la largeur des raies. L'augmentation de leur largeur découle principalement de phénomènes de relaxation ou de phénomènes de recouvrement de raies.

Nous avons vu que les interactions auxquelles est soumis l'électron peuvent être anisotropes (interaction dipolaire) c'est-à-dire qu'elles dépendent fortement de l'orientation du système par rapport au champ extérieur appliqué. Les interactions peuvent aussi être isotropes (partie isotrope du couplage hyperfin,...) elles ne dépendent donc pas de l'orientation du système par rapport au champ appliqué. En général, on peut considérer qu'en solution liquide, les mouvements moléculaires rapides moyennent les interactions anisotropes, et le système peut être considéré comme isotrope. Par contre, les spectres enregistrés à partir de solutions gelées ou poudre rendront compte des interactions anisotropes.

Dans le cas des polyradicaux, les spectres informent non seulement du couplage hyperfin entre les électrons et les noyaux mais aussi des interactions d'échange entre les différents électrons célibataires du poly-radical. Ces interactions sont caractérisées par le paramètre d'échange J . En fait, l'allure des spectres de RPE dans le cas des systèmes poly-radicalaires dépend fortement de la valeur du rapport J/a , où J est le paramètre d'échange et a la constante de couplage hyperfin électron-noyau.

- Limite d'échange faible: $J \ll a$, dans ce cas la contribution de J peut être négligée. Les spins électroniques n'interagissent pas entre eux. Chaque électron reste localisé sur un seul radical. Le spectre observé correspond à celui d'une espèce mono-radicalaire.
- Limite d'échange fort ou d'échange rapide: $J \gg a$, l'interaction d'Heisenberg entre les spins électroniques est plus forte que l'interaction hyperfine. Chaque électron divise son temps de manière égale entre les différents noyaux de la molécule. Pour un bi-radical, la

constante de couplage apparente sera $a/2$ (où a est la constante de couplage hyperfin dans le mono-radical équivalent) et pour un tri-radical $a/3$.

- Cas intermédiaire: $J \approx a$, lorsque la constante de couplage hyperfin a et la constante d'échange J sont du même ordre de grandeur, le spectre sera plus complexe. Il contiendra un plus grand nombre de raies. Son interprétation pourra mener à la détermination exacte de la valeur absolue de la constante de couplage J .^{10,11}

1.4 Molécules organiques à haut spin

La conception de poly-radicaux organiques caractérisés par un état fondamental haut-spin fait l'objet d'un intérêt croissant. De telles molécules sont considérées non seulement comme modèles topologiques dans une perspective de synthèse de ferro-aimants organiques, mais elles sont également envisagées comme modules (ou brique élémentaire) pour la préparation de matériaux magnétiques combinant des porteurs de spin d et π (métallo-organique).

Dans les composés organiques, la compréhension du comportement magnétique s'appuie en général sur le phénomène de polarisation de spin. La présence d'un électron célibataire induit la polarisation du spin électronique au niveau des atomes constitutifs de la molécule. Cette répartition de la densité de spin peut souvent être prévue en utilisant des règles simples: les électrons de deux orbitales orthogonales tendent à s'aligner de façon parallèle (règle de Hund). Les électrons participant d'une liaison chimique s'alignent de façon antiparallèle. Cette règle soutient une alternance des signes de densité de spin sur deux atomes liés comme proposé par McConnell en 1963.¹² La Figure 1.2 illustre la polarisation de spin dans un cycle aromatique. La valeur de la densité de spin localisée sur chaque atome de la molécule peut être mesurée expérimentalement par différentes techniques telles que la diffraction de neutrons polarisés, la RPE ou la RMN.

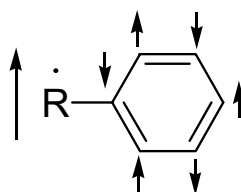


Figure 1.2. Polarisation de spin induite sur les atomes de C d'un cycle aromatique par le radical $R^\bullet$.

Le modèle proposé par McConnell a été repris pour expliquer des interactions magnétiques à travers l'espace dans les solides organiques. Il suggère que des atomes proches les uns des autres et porteurs de densité de spin de signe opposé induisent du ferromagnétisme entre les deux centres en interaction par l'intermédiaire de ces atomes; une interaction antiferromagnétique est attendue si les deux atomes présentent des densités de spin de même signe. Cette situation est illustrée par la Figure 1.3 pour le radical allyle. La densité de spin est matérialisée par son signe sur chaque atome.

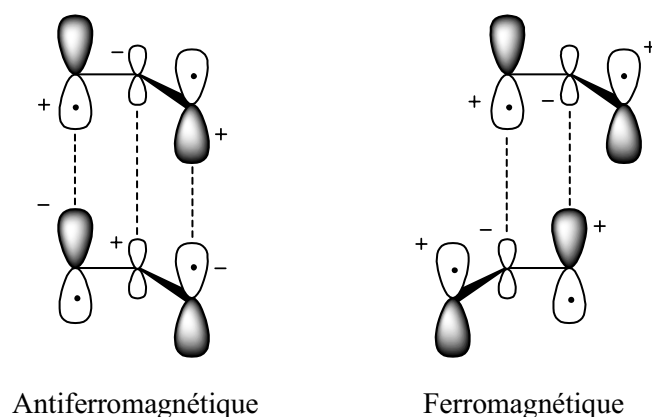


Figure 1.3. Propagation des interactions magnétiques à travers de l'espace.

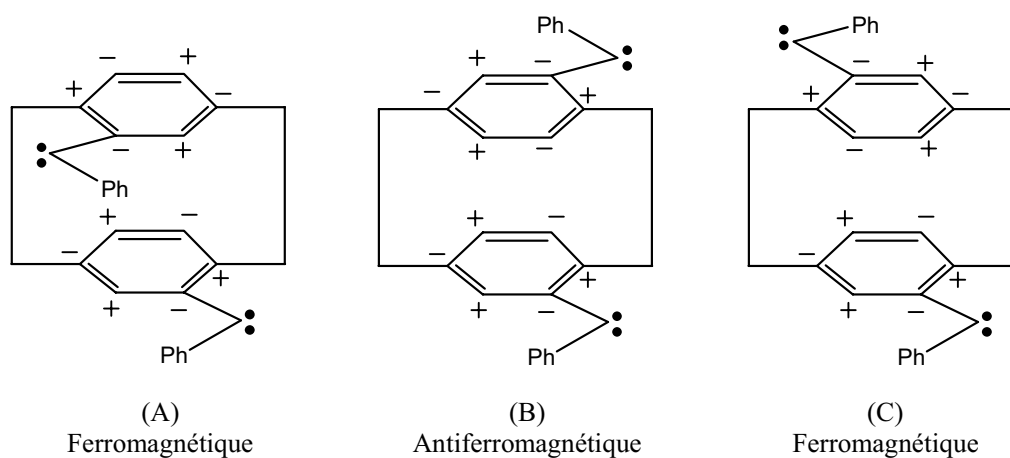


Schéma 1.1.

Afin de tester le mécanisme de McConnell, différents dérivés du bis(phenylméthylényle)(2,2-cyclophanes) ont été synthétisés et ont fourni une première confirmation. La polarisation des électrons- π du benzène peut déterminer le signe des interactions, ferro- ou antiferromagnétiques¹³ (Schéma 1.1). Sur les trois dérivés du cyclophane représentées, la distribution de la densité de spin a été matérialisée par son signe (+ ou -) en vertu du principe d'alternance à partir de l'atome où se localisent les électrons célibataires (positif par convention). Nous constatons que pour les isomères A et C, un atome

affecté d'un signe donné se trouve à proximité d'un atome du cycle voisin mais affecté du signe opposé, alors que pour l'isomère B des atomes de même signe se côtoient. D'après les principes proposés par McConnell, des interactions ferromagnétiques devraient s'établir pour A et C mais B devrait présenter des interactions antiferromagnétiques. Et en effet, cela a été observé expérimentalement pour ces trois composés. Ces règles dites de McConnell apparaissent donc comme un modèle prédictif extrêmement simple pour le chimiste.

La conception rationnelle des solides moléculaires n'est qu'à ses débuts. Le comportement magnétique dépend essentiellement de l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres. La prévision du comportement magnétique d'un solide à partir de la seule connaissance de la molécule isolée pose le délicat problème de la prévision de la structure cristalline. Par ailleurs, une corrélation systématique propriété-structure sur la base du mécanisme de McConnell effectuée sur un échantillon de systèmes connus, conteste la validité du modèle.¹⁴

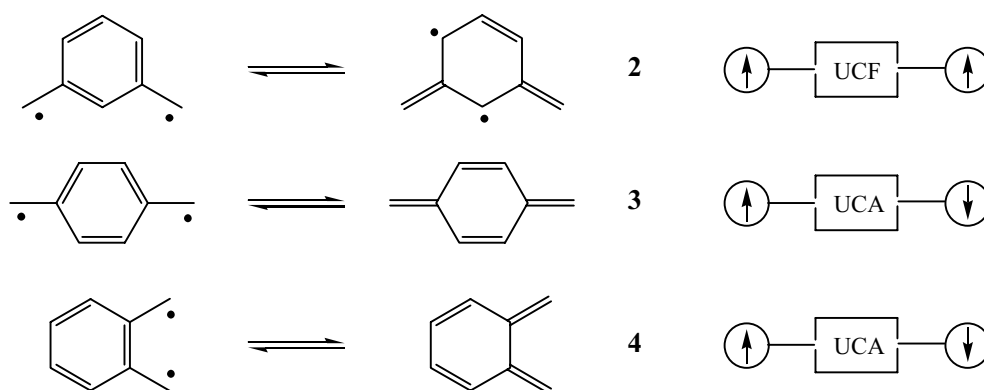
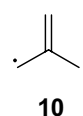
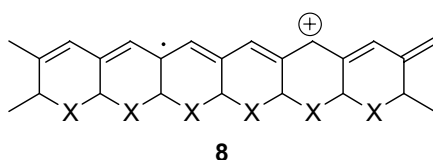
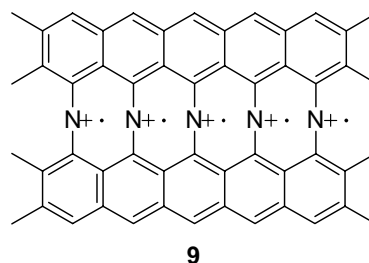
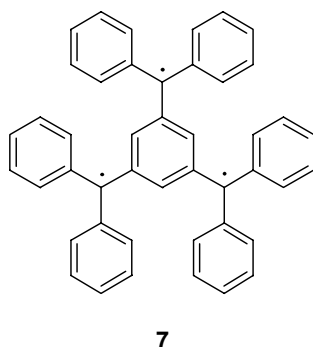
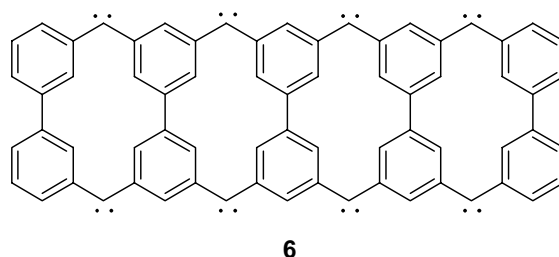
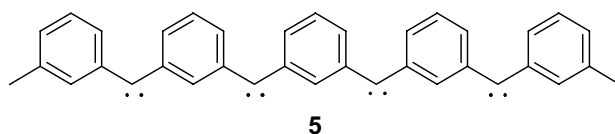


Figure 1.4. Les différents isomères du radical benzoquinodiméthane.

Le cas des interactions intramoléculaires est, a priori, plus simple. Un modèle prédictif largement utilisé est le *modèle topologique*. Il relie la connectivité dans les structures moléculaires (topologie) à la nature du couplage entre les spins. Un exemple illustrant ces règles est le cas du radical benzoquinodiméthane (Figure 1.4). Pour les isomères *ortho* (4) et *para* (3) il existe des formes mésomères qui ne présentent pas d'électrons célibataires; en conséquence, l'état singulet devient l'état fondamental de la molécule. Par contre, pour l'isomère *méta* (2), cette réorganisation n'est pas possible et le radical reste toujours avec un état fondamental triplet. Ainsi, la connexion de type méta-phénylène (2) a été largement utilisée comme unité de couplage ferromagnétique (UCF) pour assurer un échange ferromagnétique entre radicaux d'une même molécule.¹⁵ Les isomères en *ortho* (4) et *para* (3) ont, quant à eux un état fondamental singulet et jouent le rôle d'unités de couplage

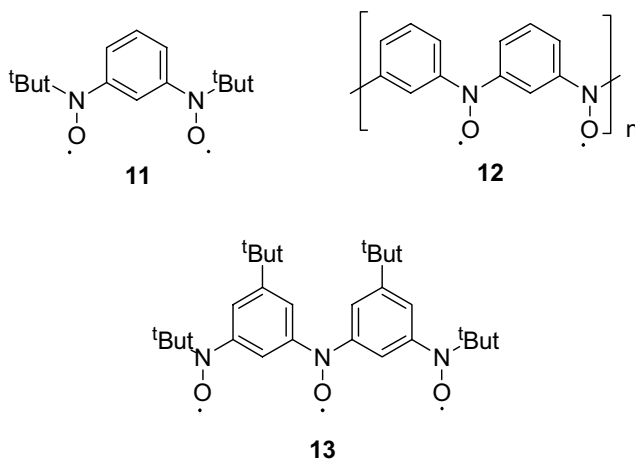
antiferromagnétiques (UCA).¹⁶ Il peut être noté que toutes les unités de couplage ferromagnétique (UCF) sont des structures dites non-Kekule, c'est-à-dire qu'elles ont des positions π libres quand le nombre maximum de doubles liaisons a été placé.

Le modèle topologique a été développé à l'occasion de l'étude des structures électroniques des hydrocarbures **5**, **6**¹⁷ qui ont été classifiées comme *alternants*. Un système π conjugué se définit comme *alternant* si les atomes de la molécule peuvent être subdivisés en deux groupes, A et A*, et chaque atome indexé A est entouré seulement par des atomes indexés A*. Basé sur le théorème de Lieb,¹⁸ Ovchinnikov a montré que si le nombre d'atomes A et A* est différent, le spin de l'état fondamental sera non-nul et égal à la moitié de leur différence, $S = |A - A^*|/2$.¹⁹ D'après ce modèle, il a suggéré plusieurs hydrocarbures susceptibles de présenter un état fondamental haut-spin, comme **7**, et les hétérocycles **8** et **9**. Le système le plus simple pour vérifier ce modèle est le triméthylène-méthane, **10**, pour lequel cette règle prédit un état fondamental doublet ($S = |3 - 1|/2 = 1$), ceci a été confirmé expérimentalement.²⁰



Une autre règle simple pour la conception de potentielles unités de couplage ferromagnétique (UCF) a été proposée par Radhakrishnan.²¹ Cette règle est très utile pour les systèmes bi-radicalaires. Si le nombre d'atomes entre les porteurs de spin est impair, le couplage est ferromagnétique; par contre, si le nombre d'atomes entre les radicaux est pair, le couplage observé est antiferromagnétique.

Les règles énoncées ci-dessus restent vraies lorsque le porteur de spin est un groupe aminoxyle. Le composé **11**²² présente un état fondamental triplet et les composés **12** et **13** un état fondamental haut-spin. Pour ces composés, la variation de la susceptibilité magnétique indique que les interactions intramoléculaires ferromagnétiques sont fortes. Une étude plus approfondie de ces composés révèle que la possible déviation par rapport à la planarité, les changements dans la symétrie et les perturbations dues à la présence d'un hétéroatome n'ont qu'un petit effet sur le couplage intramoléculaire.²³ Par conséquent, il semble que le modèle topologique reste valide pour les systèmes plus flexibles.²⁴

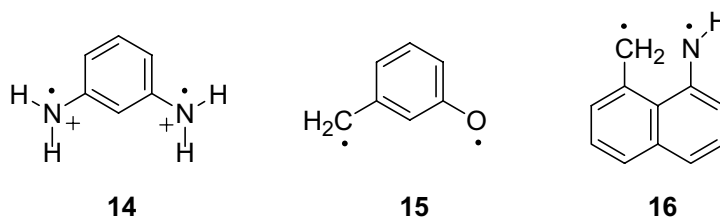


Nous retiendrons dans cette section que le couplage intramoléculaire entre deux électrons célibataires, relayé par des liaisons covalentes d'un système π , peut être très fort et ce sur des distances significatives.²⁵ Pour la propagation des interactions intramoléculaires ferromagnétiques, un des coupleurs les plus efficaces connus est le *méto*-phénylène, qui a été largement étudié tant d'un point de vue théorique qu'expérimental.^{26,27} Dans l'ensemble, le *méto*-phénylène a prouvé être de loin la meilleure UCF pour la construction de molécules à haut spin ou pour des édifices aux corrélations longues distances.

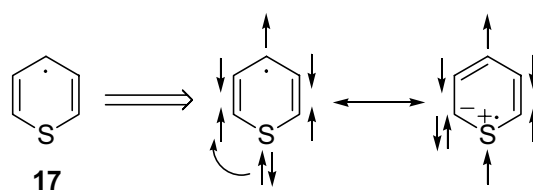
Les informations, tant expérimentales que théoriques, nous permettent de mieux comprendre les interactions d'échange dans les poly-radicaux organiques. Aujourd'hui, nous disposons de quelques modèles prédictifs du comportement magnétique, en particulier pour les hydrocarbures du type *alternant*. Cependant, une limitation à ces modèles semble être la

présence d'un hétéroatome dans le chemin de l'échange. Le doublet libre de l'hétéroatome peut être directement la cause.

Selon la position relative de l'hétéroatome, les molécules peuvent être classées en deux catégories. La première concerne les systèmes où l'hétéroatome est le porteur de spin et sa position n'influence pas la délocalisation de la densité de spin sur la molécule. Les composés *m*-phénylènediamine bis(cation radical) **14**,²⁸ ou les hétéroatomiques analogues **15**²⁹ et **16**³⁰ sont des exemples de cette catégorie.

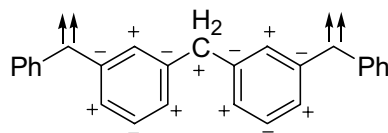
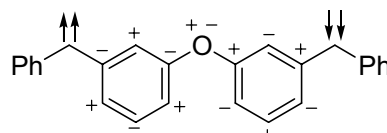
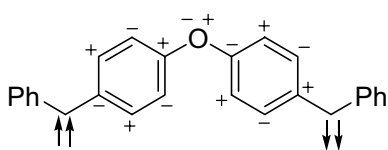
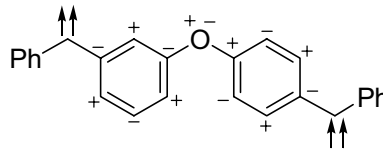


La seconde catégorie concerne les molécules à couche ouverte où un hétéroatome est localisé sur le chemin d'échange entre les centres actifs. Lorsque l'hétéroatome est porteur d'un doublet libre, ce dernier peut être délocalisé et par conséquent influencer sur la répartition de la densité de spin sur la molécule. Ceci est illustré par le radical thiopyranyl **17**. Pour ce composé, le doublet libre du soufre a tendance à se délocaliser sur la molécule et modifier la répartition de la densité de spin. Ainsi, de nombreux composés à couche ouverte intégrant un hétéroatome ne sont plus en accord avec les règles de prédiction qui s'appliquent pour les hydrocarbures alternants. Dans le paragraphe suivant, nous illustrerons cette situation au travers de quelques exemples trouvés dans la littérature.

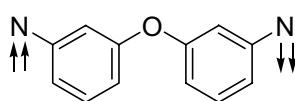
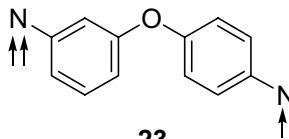


Le composé 3,3'-bis(phénylméthylène)diphénylméthane, **18**, a été décrit avec un état fondamental haut spin ($S=2$). Pour ce composé, la conjugaison se développe *via* un groupe CH_2 .³¹ Le dérivé analogue 3,3'-bis(phénylméthylène)diphényléther **19** où le pont CH_2 est remplacé par un atome d'oxygène, présente, quant à lui, un état fondamental singulet. Son isomère (4, 4'), **20**, présente également un état fondamental singulet, cependant l'isomère (3, 4'), **21**, a un état fondamental quintet.³¹ Le comportement de ces isomères du 3,3'-bis(phénylméthylène)diphényléther, **19-21**, a été interprété en considérant que chaque électron d'un doublet libre sur l'atome d'oxygène participe à l'alternance du signe de la polarisation de

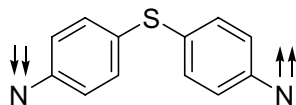
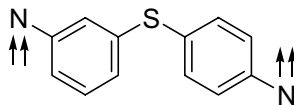
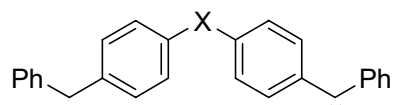
spin. Ainsi, un des électrons de la paire libre est affecté d'un signe + et l'autre d'un signe -. Il en résulte que les atomes de part et d'autre de l'oxygène auront une polarisation de signe opposé comme indiqué sur le schéma.

**18** $S = 2$ **19** $S = 0$ **20** $S = 0$ **21** $S = 2$

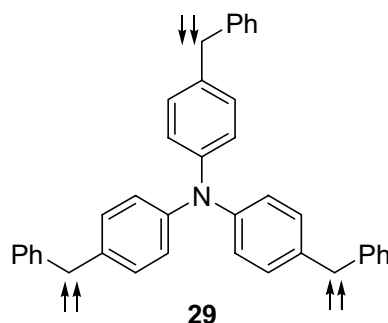
L'effet de l'atome d'oxygène sur l'interaction magnétique semble général et Lahti *et al.* ont montré que la nature de l'état fondamental de plusieurs composés **22**, **23** où un atome d'oxygène relie deux radicaux est compatible avec cette règle.³²

**22****23**

Une situation analogue se retrouve pour des composés où un atome de soufre joue le rôle de tête de pont entre radicaux. Le biradical **24** présente un état fondamental singulet et **25** est caractérisé par un état fondamental quintet,³³ de même que pour le dérivé 4,4'-bis(phénylméthylène)diphénylthioéther, **26**. Cependant, il a été montré que l'interaction d'échange intramoléculaire était fonction de l'état d'oxydation du soufre. Ainsi, l'interaction est ferromagnétique pour le sulfure **26** et antiferromagnétique pour le sulfoxyde **27** et sulfone **28**.³⁴ Cette observation semble confirmer l'implication du doublet de l'hétéroatome dans l'interaction d'échange.

**24****25****26:** X=S, **27:** X=SO, **28:** X=SO₂

Une molécule avec trois centres magnétiques en interaction au travers un atome d'azote a été décrite par Itoh et al., il s'agit de la 4, 4', 4''tris(diphénylméthylène)amine **29**.³⁵ Pour ce composé un état fondamental triplet, bas spin, a été mis en évidence. Nous sommes en présence ici d'un cas pour lequel il n'est pas possible de représenter une alternance de signe de la densité de spin sur les atomes sans frustrer l'une des positions.³⁶



Tous ces résultats indiquent que la présence d'un hétéroatome sur le chemin d'interaction de radicaux peut jouer un rôle important sur l'état fondamental du système. Pour ces systèmes, les règles classiques utilisées pour prédire l'état fondamental sont plus délicates à manipuler. Par ailleurs, il a été montré que la conformation des molécules peut jouer un rôle décisif dans la multiciplité de spin de l'état fondamental.³⁷ Deux ouvrages peuvent être consultés pour des informations complémentaires concernant le comportement de poly-radicaux organiques.^{38,39}

Au laboratoire, c'est autour de l'atome de phosphore que l'association de radicaux a été envisagée. Plusieurs dérivés regroupant un, deux ou trois radicaux sur une charpente triphénylphosphine ont été préparés et caractérisés.⁵⁸ Les premiers composés étudiés sont représentés Figure 1.5. Le radical choisi est le nitronyl-nitroxyde (Nit), radical particulièrement persistant découvert dans les années 1970⁴⁰ et largement utilisé depuis. Les molécules **30** à **35** ont été envisagées comme ligands paramagnétiques. Les composés de coordination obtenus montrent que ces ligands sont susceptibles de se lier aux ions métalliques par l'intermédiaire du P, ou de O dans le cas des oxydes de phosphine, mais également par les atomes d'oxygène du groupe nitronyl-nitroxyde.

Une étude de la distribution de la densité de spin sur les dérivés substitués en *para* (**30**, **31**, **34**, **35**) a été réalisée par RMN à l'état solide. Parmi les informations obtenues, il apparaissait que la densité de spin localisée sur l'atome de phosphore était proportionnelle au nombre de radicaux de la molécule. Un résultat plus inattendu est le changement de signe de

la densité de spin sur l'hétéroatome pour le dérivé du P(III), **30**, par rapport à son homologue du P(V), **31**.

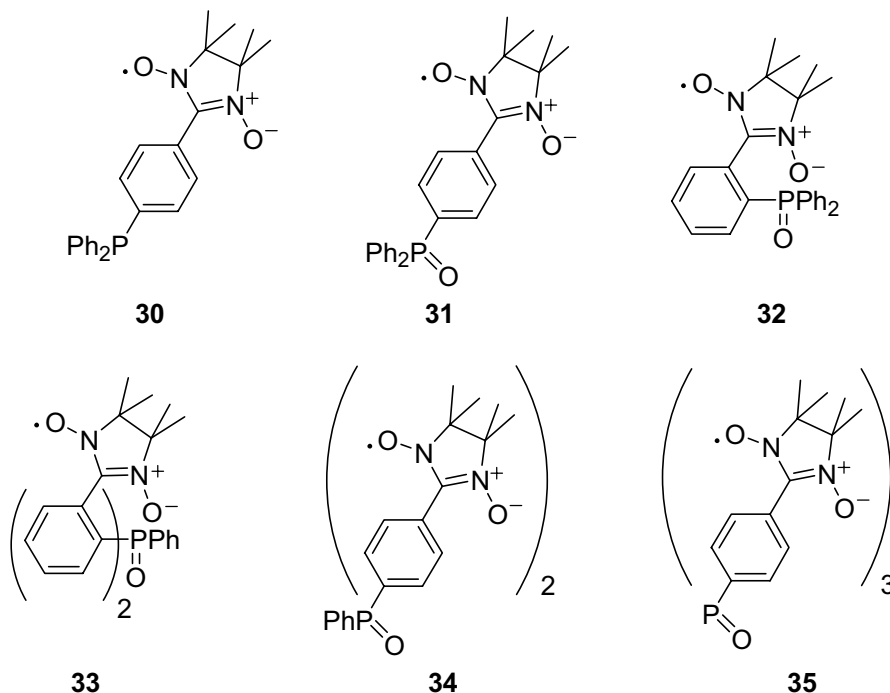


Figure 1.5. Dérivés paramagnétiques phosphorés.

Si nous considérons la cartographie de la densité de spin établie pour le composé du benzène substitué par le radical nitronyl nitroxyde,^{41,42,43} **36** (Figure 1.6), une densité de spin positive est anticipée sur l'atome substituant le carbone en position para. C'est effectivement ce qui est trouvé pour les composés du P(V), **31**, **34** et **35**. Par contre, une densité de spin négative a été déterminée sur le P(III) de la phosphine **30**.

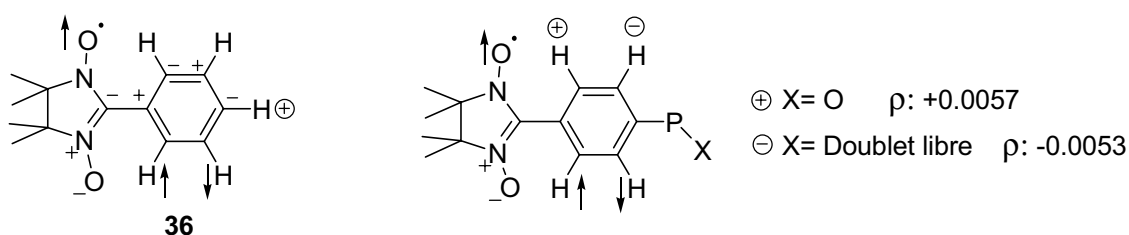


Figure 1.6

Les propriétés de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour ces poly-radicaux révèlent de très faibles interactions d'échange intramoléculaires. Pour les dérivés **30** à **35** ce comportement est en accord avec des calculs de DFT des distributions de densité de spin sur les atomes des molécules (voir Tableau 1.1). Il en va de même pour l'interaction d'échange intramoléculaire prévue faible comme observée expérimentalement.^{58,44} L'échange faible obtenu peut être mis sur le compte du groupe radical mis en jeu. En effet, avec les

radicaux nitronyl nitroxyde le fragment, $NO^\bullet$ n'est pas directement lié au cycle aromatique, donc la délocalisation du spin sur le cycle est limitée et peut justifier la faible interaction d'échange entre les radicaux.

	Densité de spin calculée Sur le P ($\rho/\text{\AA}^{-3}$)	Densité de spin expérimentale. Sur le P ($\rho/\text{\AA}^{-3}$)
pPNit1 (30)	0,0008	-0,0054
pPONit1 (31)	0,0017	0,0059
pPONit2 (34)	0,0033	0,0118
pPONit3 (35)	0,0049	0,0184

Tableau 1.1. Densité de spin calculée et expérimentale sur le phosphore pour les dérivés **30,31,34** et **35**.

1.5 Objectifs de la présente étude

Nous nous sommes fixés comme objectif de préparer des radicaux organiques stables en suivant la ligne d'investigation déjà ouverte avec les dérivés du nitronyl nitroxyde sur un squelette phosphoré. Les composés que nous avons envisagé de préparer sont les molécules phosphorées substituées par le radical *tert*-butylnitroxyde. Nous avons énuméré ci-dessous quelques motivations et raisons à l'origine de ce projet.

- Les propriétés inattendues précédemment obtenues pour les dérivés du nitronyl-nitroxyde nous ont encouragés à poursuivre les recherches, principalement avec l'objectif d'augmenter les interactions d'échange entre radicaux, et cela en changeant le porteur de spin par le *tert*-butylnitroxyde.
- Les études de RPE en solution sur le dérivé monosubstitué du *tert*-butylnitroxyde effectuées par Torsell⁴⁵ montrent que la constante de couplage hyperfin avec l'atome de phosphore est presque cinq fois supérieure à la constante de couplage pour le mono-radical analogue pPO(Nit)₁ déterminée par la même technique.

- Des calculs théoriques effectués préalablement et les théories classiques pour la prédiction de l'état fondamental de la molécule anticipent un état fondamental haut spin pour les dérivés d'oxyde de phosphine.
- Les systèmes poly-radicalaires sont très intéressants car ils nous permettent d'étudier les interactions intramoléculaires, caractérisées par la constante de couplage J_{intra} . Dans les systèmes que nous avons envisagés J_{intra} devrait être plus grand que dans le cas des radicaux nitronyl nitroxyde. Des informations sur J_{intra} nous permettront d'apprécier l'effet du phosphore sur l'interaction d'échange.
- Les phosphines et les oxydes de phosphine possèdent une géométrie tétraédrique autour de l'atome de phosphore qui devrait permettre de former des empilements cristallins non conventionnels. Nous savons que les propriétés magnétiques des solides organiques dépendent essentiellement de l'arrangement des molécules à l'état solide.
- Les systèmes poly-radicalaires sont tout particulièrement intéressants dans le cadre de la préparation de matériaux magnétiques métallo-organiques. Les différents sites de coordination que peut offrir une telle phosphine paramagnétique aux ions métalliques permettent aisément d'imaginer le potentiel que présentent ces ligands pour l'élaboration de systèmes hybrides.

Nos investigations ont principalement porté sur deux composés, le tri-radical oxyde de tris[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phosphine (OP(Ph-Rad)₃) et le bi-radical oxyde de bis[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phénylphosphine (OPPh(Ph-Rad)₂). Au chapitre 2, nous nous intéresserons d'abord au dérivé tri-radical. Nous présenterons ses caractéristiques structurales, les résultats d'une étude RMN nous informant sur la distribution de la densité de spin sur les atomes de la molécule, ainsi que de son comportement magnétique basé par la RPE et des mesures de susceptibilité magnétique. Le chapitre 3 est consacré au dérivé bi-radical pour lequel des comportements singuliers liés à un réarrangement structural ont été mis en évidence.

Chapitre 2

Le tri-radical OP(Ph-Rad)₃

2.1 Synthèse de OP(Ph-Rad)₃

Pour la synthèse des radicaux $\text{Ph}_{3-x}\text{PO}(\text{Ph-Rad})_x$, où Rad = *tert*-butylnitroxyde, deux stratégies différentes ont été envisagées. Chronologiquement, la première voie utilisée est la route que nous appellerons *classique*, il s'agit de la voie habituellement suivie pour la synthèse de phénylphosphines substituées. Selon l'approche classique, nos phosphines paramagnétiques sont obtenues en 3 étapes. La première consiste en la formation du squelette de la molécule phosphorée *via* le couplage d'un réactif organométallique avec une chlorophosphine.⁴⁶ Dans la seconde, les groupements précurseurs du radical sont greffés sur la molécule. Enfin les radicaux sont engendrés par oxydation chimique. Cette séquence a été utilisée pour la préparation du tri-radical OP(Ph-Rad)₃ (**3**) décrite sur le Schéma 2.1.

Une seconde voie de synthèse, que nous nommerons *protégée*, a également été utilisée pour la synthèse de nos dérivés phosphorés. Elle consiste à préparer, dans un premier temps, le fragment organique avec le groupement précurseur du radical,^{47,48} puis, dans un second temps, à greffer ce fragment sur le phosphore afin de constituer le corps de la molécule finale (Schéma 2.2). La principale différence entre les voies *classique* et *protégée* est la facilité de purification qu'offre la deuxième approche.

Voie "classique"

La synthèse de l'oxyde de tris[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phosphine (OP(Ph-Rad)₃) par la voie *classique* est décrite Schéma 2.1.

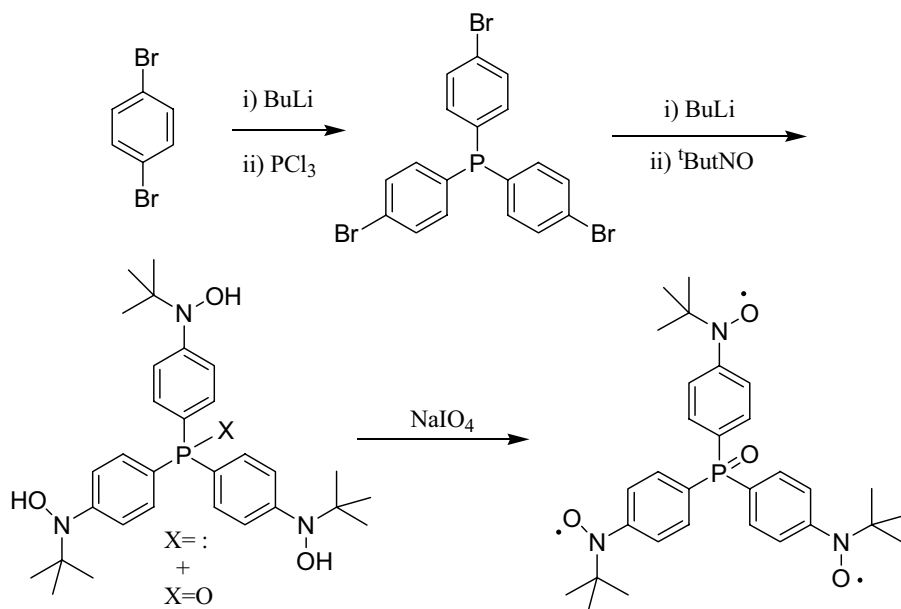
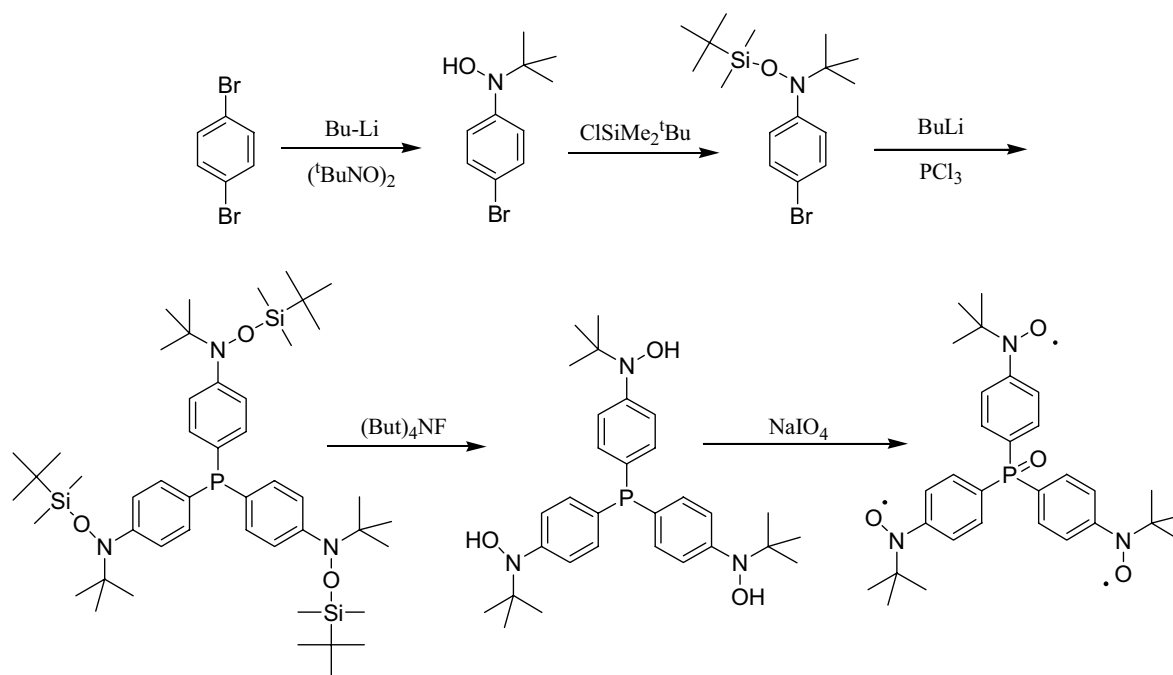


Schéma 2.1. Synthèse de OP(Ph-Rad)₃ par voie *classique*.

La première étape consiste en la construction du squelette moléculaire par la réaction du bromophényllithium avec PCl_3 pour obtenir le tris(*p*-bromo-phényl)phosphine, $\text{P}(\text{Ph-Br})_3$.⁴⁹ Dans un second temps, l'organolithien formé par réaction du $\text{P}(\text{Ph-Br})_3$ avec 3,1 éq. de BuLi est couplé avec le 2-méthyl-2-nitrosopropane⁵⁰ pour obtenir l'hydroxylamine $\text{PX}(\text{Ph-RadH})_3$, précurseur du radical. Ce produit est en fait un mélange de phosphine et d'oxyde de phosphine comme nous l'indique le spectre de RMN du ^{31}P du brut de réaction. Le tri-radical OP(Ph-Rad)₃ est obtenu après oxydation. L'oxydant utilisé pour la dernière étape est NaIO_4 qui nous permet de transformer la fraction de dérivé de P(III) en P(V). Cet oxyde de phosphine est purifié par chromatographie sur colonne de SiO_2 . La formulation de OP(Ph-Rad)₃ comme un dérivé de P(V) est confirmée par le spectre infra-rouge qui montre une forte absorption autour de 1118 cm^{-1} correspondant à la vibration $\text{P}=\text{O}$. Le rendement global pour la synthèse du tri-radical OP(Ph-Rad)₃ est de 15% par rapport au PCl_3 .

Voie "protégée"

Les différentes étapes de la voie de synthèse dite *protégée* sont présentées Schéma 2.2.

Schéma 2.2. Synthèse de OP(Ph-Rad)₃ par voie protégée.

La préparation de Ph-Prot, le précurseur du radical, comprend la lithiation du *p*-dibromobenzène, le couplage avec le 2-méthyl-2-nitrosopropane⁵⁰ et la protection par réaction avec le *tert*-butylchlorodiméthylsilane en suivant la procédure décrite pour Iwamura.⁵¹ Une nouvelle lithiation permet la réaction de Ph-Prot avec PCl₃ et permet d'isoler le composé P(Ph-Prot)₃ comme une huile incolore après purification par chromatographie sur colonne de SiO₂. Le tris[*p*-((*O*-*tert*-butyldiméthylsilyl)-*N*-*tert*-butyl-oxylamino)phényl]phosphine, P(Ph-Prot)₃, a été caractérisé par RMN de phosphore et montre un seul signal autour de -8 ppm, déplacement chimique typique d'un dérivé de phosphore (III). La déprotection de P(Ph-Prot)₃ avec But₄NF conduit à P(Ph-RadH)₃, un dérivé de P(III) comme nous le confirme le spectre RMN de ³¹P. L'oxydation avec NaIO₄ et la purification par chromatographie sur SiO₂ nous permet d'isoler le complexe OP(Ph-Rad)₃. Le rendement global de cette deuxième voie de synthèse avoisine également 15%.

2.2 OP(Ph-Rad)₃: Caractérisation

Dans ce paragraphe, nous décrirons la structure du composé OP(Ph-Rad)₃ déduite de la diffraction des rayons X sur monocristal, ainsi que ses propriétés magnétiques. Différentes expériences de RMN à l'état solide, RPE en matrice gelée et en solution, ainsi que les mesures

de susceptibilité magnétique à l'état solide menées sur ce composé seront discutées. Ces études nous ont permis de caractériser le comportement magnétique et l'état fondamental du système et nous informent sur la densité de spin portée par les atomes de la molécule. Ces observations seront confrontées aux résultats préliminaires de calculs de modélisation.

2.2.1 Structure

Les monocristaux utilisés pour les études de diffraction de rayons X ont été obtenus par diffusion lente de Et_2O vers une solution de $OP(Ph-Rad)_3$, dans le $CHCl_3$. Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique avec $a = 6,10 \text{ \AA}$, $b = 12,31 \text{ \AA}$, $c = 12,31 \text{ \AA}$, $\alpha = 117,37^\circ$, $\beta = 101,58^\circ$ et $\gamma = 96,49^\circ$ comme paramètres de maille à 295 K. Une vue de la molécule est présentée sur la Figure 2.1. Les données expérimentales de l'étude cristallographique sont détaillées en Annexe C. Cette étude a été réalisée par Stéphane Golhen.

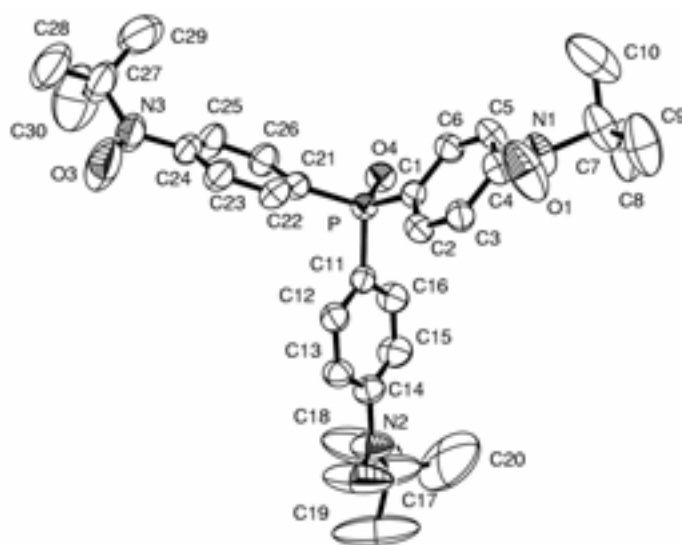


Figure 2.1. Représentation ORTEP de la molécule $OP(Ph-Rad)_3$. L'ellipsoïde de déformation correspond à une probabilité de présence de 50% ($T = 295 \text{ K}$).

La structure cristalline de $OP(Ph-Rad)_3$ confirme la formulation comme oxyde de phosphine et montre la présence de trois groupes radicaux $^t\text{But-NO}$ en position *para* des cycles phényle. La distance P-O, $1,49 \text{ \AA}$, est du même ordre de grandeur que pour d'autres composés oxydes de phénylphosphine substitués par des radicaux organiques.⁵² Les angles entre O4-P et les atomes C1, C11 et C12, de l'ordre de 112° , ne reflètent pas de contraintes stériques particulières.^{53,54} L'atome de phosphore est situé $0,66 \text{ \AA}$ au-dessus du plan défini par

C1C11C12, les cycles phényle sont inclinés de 72,9°, 69° et 71,3° respectivement par rapport à ce plan. Les liaisons C-C des groupes phényles sont comprises entre 1,374 Å et 1,378 Å, elles confirment que nous sommes bien en présence de cycles aromatiques et non de leurs formes résonantes quinoniques. Les distances entre l'atome d'azote du groupe aminoxyle et le carbone benzénique sont de l'ordre de 1,409-1,430 Å, légèrement plus courtes que 1,43-1,45 Å attendu pour un groupe phénylaminoxyle classique.⁵⁵ Les groupes *tert*-butylnitroxyde présentent un angle dièdre compris entre 16° et 27,3° par rapport à leur phényle respectif. Les distances intramoléculaires entre les atomes d'oxygène des groupes aminoxyle sont 9,868 Å, 9,896 Å et 9,975 Å.

O1-N1	1,271	N3-C27	1,474
O2-N2	1,260	P-O4	1,497
O3-N3	1,272	P-C21	1,802
N1-C4	1,420	P-C11	1,805
N1-C7	1,500	P-C1	1,805
N2-C14	1,409	O1...O2	9,683
N2-C17	1,475	O2...O3	9,896
N3-C24	1,431	O1...O3	9,975

Tableau 2.1. Distances (Å) sélectionnées pour OP(Ph-Rad)₃ à 295 K.

O1-N1-C4	115,90	O4-P-C21	111,63
O2-N2-C14	116,27	O4-P-C11	111,94
O3-N3-C24	115,70	O4-P-C1	111,82
C4-N1-C7	126,44	C21-P-C11	107,59
C14-N2-C17	127,14	C21-P-C1	107,28
C24-N3-C27	126,40	C11-P-C1	106,27
C3-C4-N1-O1	27,3	C13-C14-N2-O2	16,8
C23-C24-N3-O3	33,0		

Tableau 2.2. Angles (°) sélectionnés pour OP(Ph-Rad)₃ à 295 K.

La Figure 2.2 présente l'arrangement cristallin dans les plans yz et xz. L'empilement des molécules dans l'espace peut être décrit comme une superposition de couches de radicaux suivant l'axe x. Dans ces couches tous les oxygènes des groupes aminoxydes sont orientés

dans une même direction et pratiquement parallèles les uns aux autres. La distance intermoléculaire la plus courte à l'intérieur des couches est de 2,54 Å et correspond à la distance entre le H9b (groupe *tert*-butyl) et le H13 (cycle benzénique). La distance la plus courte entre molécules de couches voisines est de 2,49 Å entre O4 et H22 (cycle benzénique). La distance intermoléculaire la plus courte entre les atomes d'oxygène des groupes *tert*-butylnitroxyde voisins est de 5,82 Å. Les séparations les plus courtes entre le groupe aminoxyle d'une molécule et les molécules voisines sont 2,678 Å pour O1...H5 (^tBu), 2,652 Å pour O2...H15 (Ph) et 2,644 Å pour O3...H25 (Ph).

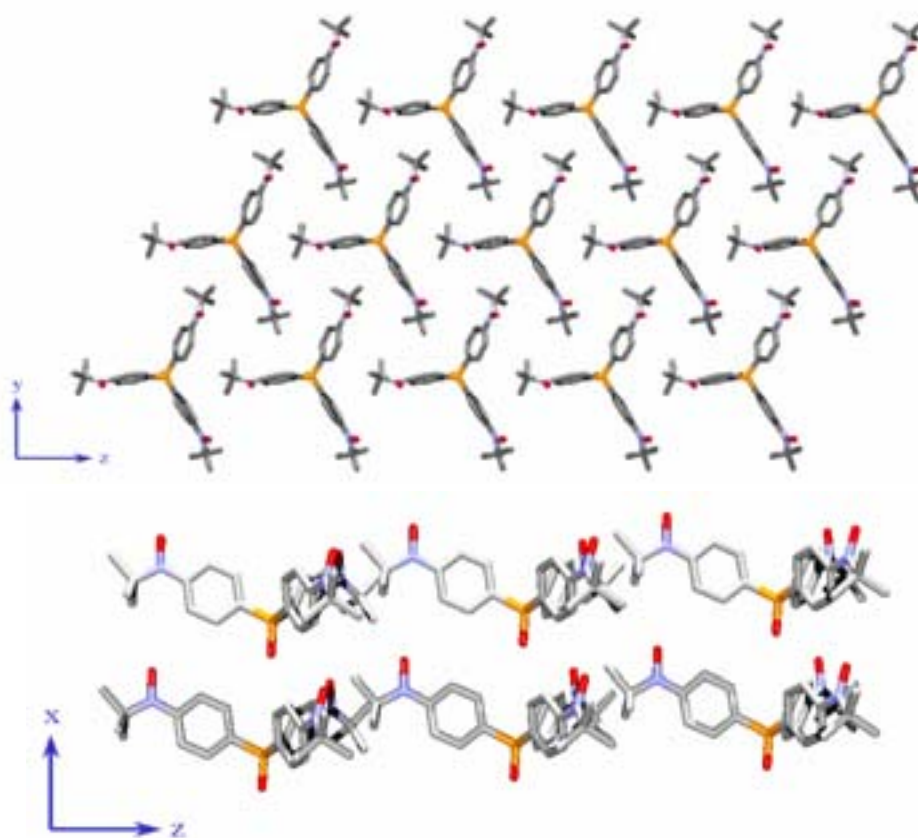


Figure 2.2. Vue de l'empilement cristallin de $OP(Ph-Rad)_3$ à 295 K selon les plans yz et xz.

La structure cristallographique du composé $OP(Ph-Rad)_3$ a également été étudiée à 30 K par Philippe Guionneau de l'ICMCB. Par rapport à la structure à 295 K que nous venons de décrire, celle obtenue à 30 K est caractérisée par une symétrie plus haute, avec un groupe d'espace P3 (Figure 2.4) avec $a = 20.80$ Å, $b = 20.80$ Å, $c = 6.00$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. La maille est constituée de trois molécules indépendantes, chacune localisée sur un axe de symétrie C3. Par conséquent, au sein d'une molécule, les trois fragments phényles sont parfaitement équivalents. L'agencement des molécules dans le cristal reste le même que celui observé à 293 K, les molécules étant organisées en couches.

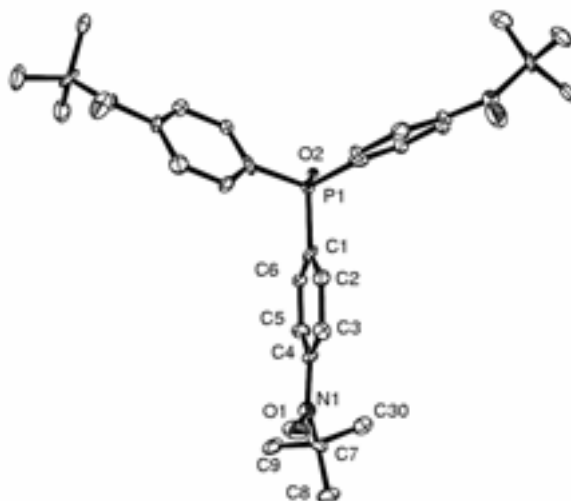


Figure 2.3. Représentation ORTEP d'une des trois molécules indépendantes du $OP(Ph-Rad)_3$ à 30 K.
L'ellipsoïde de déformation correspond à une probabilité de présence de 50%

Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
O1-N1	1,281	O4-N2	1,293	O6-N3	1,274
N1-C4	1,450	N2-C10	1,426	N3-C24	1,405
N1-C7	1,514	N2-C16	1,524	N3-C26	1,513
P1-O2	1,497	P2-O3	1,489	P3-O5	1,479
P-C1	1,823	P-C2	1,812	P-C11	1,792
O1...O1	9,957	O4...O4	10,190	O6...O6	9,810

Tableau 2.3. Distances (Å) sélectionnées pour $OP(Ph-Rad)_3$ à 30 K

Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
O1-N1-C4	115,7	O4-N2-C10	117,0	O6-N3-C23	116,8
O4-N2-C10	117,0	C10-N2-C16	124,6	C23-N3-C26	126,4
C4-N1-C7	124,3	C10-N2-C16	124,6	C26-N3-C23	126,3
O2-P1-C1	111,7	O3-P2-C13	111,4	O5-P3-C20	111,8
C1-P1-C1	107,1	C13-P2-C13	107,5	C20-P3-C20	107,0
C3-C4-N1-O1	25,0	C11-C10-N2-O4	37,5	C24-C23-N3-O6	5,9

Tableau 2.4. Angles (°) sélectionnés pour $OP(Ph-Rad)_3$ à 30 K.

Les caractéristiques géométriques du tri-radical à 30 K sont précisées dans les Tableau 2.3 et Tableau 2.4. Il peut être noté que l'angle dièdre formé entre les groupes aminoxyle et phényle prend une valeur de $5,9^\circ$, 25° ou $37,5^\circ$ en fonction de la molécule considérée. Ces valeurs sont globalement du même ordre de grandeur que celles trouvées à 293 K, à l'exception de l'angle de $5,9^\circ$ (molécule 3) qui est particulièrement petit. Les autres distances inter-atomiques et angles restent très similaires de ceux observés à température ambiante.

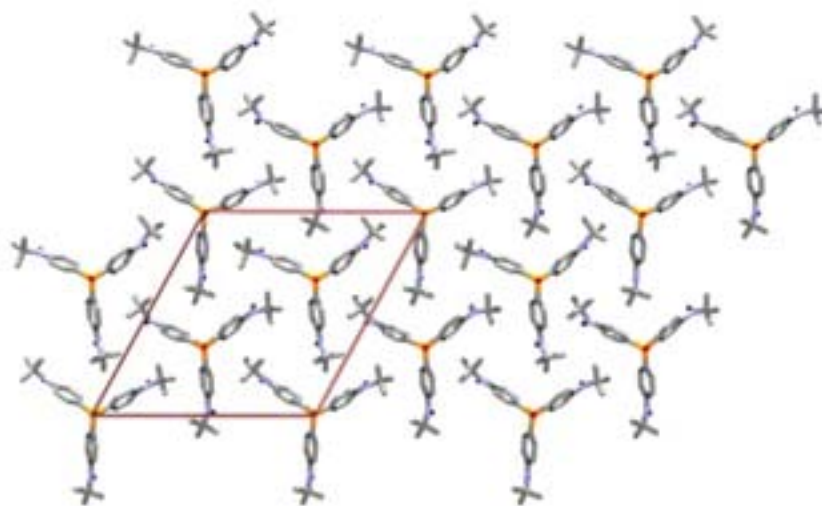


Figure 2.4. Vue de l'empilement cristallin de $OP(Ph-Rad)_3$ à 30 K.

L'empilement des molécules dans l'espace peut être décrit comme une superposition de couches de radicaux suivant l'axe x. Dans ces couches tous les oxygènes des groupes aminoxyle sont orientés dans une même direction et pratiquement parallèles les uns aux autres. La distance la plus courte entre molécules de couches voisines est de $2,458 \text{ \AA}$ entre O2 (P-O) et le H2 (cycle benzénique). La distance intermoléculaire la plus courte entre les atomes d'oxygène des groupes *tert*-butylnitroxyde voisins est de $5,82 \text{ \AA}$. Les séparations les plus courtes entre le groupe aminoxyle d'une molécule et les molécules voisines sont $2,529 \text{ \AA}$ pour $O1 \cdots H5$ (*t*Bu), $2,671 \text{ \AA}$ pour $O4 \cdots H15$ (Ph) et $2,644 \text{ \AA}$ pour $O6 \cdots H27$ (*t*Bu).

2.2.2 RMN à l'état solide

La Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide permet d'évaluer la valeur et le signe de la densité de spin sur les noyaux actifs en RMN, C, H et P en ce qui nous concerne. Il s'agit d'une technique intéressante pour connaître la répartition de la densité de spin électronique sur une molécule.⁵⁶ Des informations sur cette distribution représentent un atout pour la compréhension et l'interprétation des propriétés magnétiques.

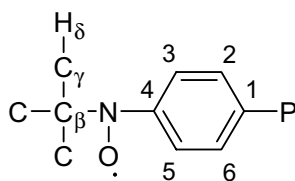


Figure 2.5. Label des différents atomes selon leur position.

L'étude de $OP(Ph-Rad)_3$ par RMN à l'état solide a concerné les atomes de P, C et H. Cette étude a été effectuée dans le Anorganisch-chemisches Institut de l'université de Munich par Henrike Heise dans le groupe du Prof. Frank Köhler. La Figure 2.5 représente, pour chacun des atomes, le label que nous lui avons affecté pour la discussion ci-dessous. Le Tableau 2.5 récapitule l'ensemble des résultats et la valeur de la densité de spin sur chaque atome déterminée en suivant le méthode du Prof. Köhler⁵⁷. Une description détaillée de la technique et de l'exploitation des données peut être trouvée dans le mémoire de thèse de Corinne Rancurel.⁵⁸

RMN 1H

Le spectre de la RMN du proton à l'état solide du composé $OP(Ph-Rad)_3$ (Figure 2.6) présente trois signaux principaux en plus du signal à -244,13 ppm. Ce dernier correspond au nickelocène utilisé comme sonde de température. Deux d'entre eux se situent à des déplacements chimiques négatifs et le troisième est positif. Les autres signaux apparaissant sur le spectre correspondent à des bandes de rotation et à des traces d'impuretés qui se trouvaient dans l'échantillon au moment de la mesure.

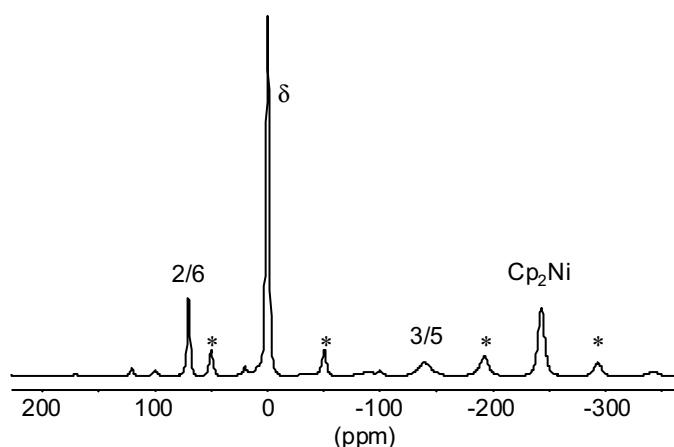


Figure 2.6. Spectre RMN 1H de $OP(Ph-Rad)_3$, rotation 15 kHz, *: bandes de rotation, Cp_2Ni : signal de nickelocène (sonde de température).

Le déplacement négatif des signaux est caractéristique de la présence d'une densité de spin négative sur ces atomes. Le pic vers -150 ppm correspond aux protons aromatiques ($H_{3/5}$) en position *mé*ta par rapport au phosphore. Le signal plus large à -1,33 ppm correspond aux hydrogènes des groupements CH_3 du groupe *tert*-butyle. Les protons aromatiques en *ortho* ($H_{2/6}$) sont visibles à 63 ppm.

RMN ^{31}P

Le spectre du ^{31}P montre un pic principal à -1809 ppm. L'apparition de ce pic dans la région des déplacements chimiques négatifs du spectre souligne la présence d'une densité de spin négative sur le noyau de phosphore. Ce résultat expérimental est en accord avec la distribution de la densité de spin attendue pour la molécule comme nous l'avons établie dans l'introduction de ce chapitre.

RMN ^{13}C

A l'exception du signal correspondant aux carbones des groupements CH_3 qui montre un pic fort et fin, les signaux du spectre de ^{13}C sont plus larges que ceux pour le 1H et le ^{31}P . Cette largeur de raie est due à des phénomènes de relaxation et d'anisotropie, très importantes en RMN à l'état solide.

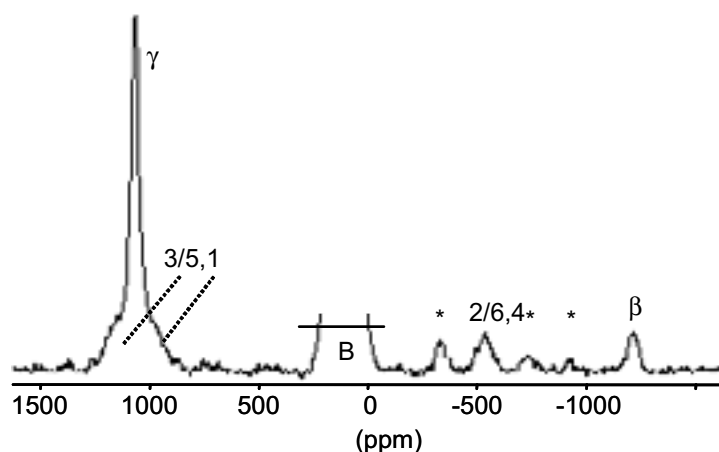


Figure 2.7. Spectre RMN ^{13}C de $OP(Ph-Rad)_3$, rotation 15 kHz, *: bandes de rotation, B: signal de nickelocène (sonde de température).

Le spectre de ^{13}C (Figure 2.7) montre à -1211 ppm un pic attribué au carbone central du groupe *tert*-butyle (C_β). Dans cette région du spectre un autre pic apparaît à -535 ppm. Il est

assigné aux carbones aromatiques C2 et C6, c'est-à-dire aux carbones situés en position *ortho* de l'atome de phosphore. Le carbone C4, lié directement au radical, devrait également apparaître dans cette région, mais la présence des diverses impuretés et bandes de rotation ne permettent pas de l'identifier.

Dans la région des déplacements chimiques positifs, le pic le plus intense apparaît à 1066 ppm, il correspond aux CH₃ (C_γ) du groupe *tert*-butyle. Dans la même zone et à demi-caché par ce dernier pic, les résonances pour C3, C5 et C1 sont visibles.

Les différentes observations ont été regroupées dans le Tableau 2.5. A partir des mesures expérimentales, nous avons calculé les déplacements paramagnétiques δ_{para} , et réduits δ_{red} ($\delta_{para} - \delta_{dia}$). Puis nous avons calculé les valeurs du couplage hyperfin, a , en gauss et en MHz et enfin la densité de spin ρ sur chaque noyau en Å⁻³. Un développement théorique et des informations plus complètes sur le sujet peuvent être trouvés dans les références: 59, 60, 61, 62, 63.

RMN	δ_{obs}	Attribution	δ_{dia}	δ_{para}	δ_{red}	a (G)	a (MHz)	ρ (Å ⁻³)
¹ H	-138	H _{3/5}	6,4	-144,4	-150,6	-2,02	-5,67	-0,00854
	70	H _{2/6}	7	63	65,70	0,88	2,47	0,00373
	-0,13	H _{CH3}	1,2	-1,33	-1,38	-0,02	-0,05	-0,00007
¹³ C	-1211	C _β	58,2	-1269,2	-1323,7	-2,33	-6,54	-0,03921
	-535	C _{2/6}	127,4	-662,4	-690,8	-4,47	-12,54	-0,07513
	1066	C _γ	24,7	1041,3	1086,0	3,67	10,29	0,06164
³¹ P	-1781,3	P=O	28,5	-1809,8	-1887,5	-10,21	-28,82	-0,10724

Tableau 2.5. Tableau récapitulatif des déplacements chimiques (δ), couplages hyperfins (a) et densité de spin (ρ) déduit des mesures de MAS-RMN pour les noyaux de ¹H, ¹³C et ³¹P.

Cette étude de RMN à l'état solide nous donne accès à une information qualitative et quantitative concernant la densité de spin portée par les atomes C, H et P du composé OP(Ph-Rad)₃. La distribution de la densité de spin trouvée est en accord avec les règles de l'alternance de signe, c'est-à-dire que chaque atome avec une densité donnée est entouré par des atomes de densité de signe opposé, comme schématisé Figure 2.8. Nous soulignerons

qu'une densité de spin relativement conséquente est trouvée sur l'atome de phosphore. Cette observation confirme la délocalisation anticipée pour le radical aminoxyle par rapport au nitronyl nitroxyde. Pour le tri-radical analogue au composé $OP(Ph-Rad)_3$ mais substitué par trois groupes nitronyl nitroxyde, la densité de spin trouvée sur l'atome de phosphore était de $0,018 \text{ \AA}^{-3}$. Enfin, si nous considérons les signes des densités déterminés pour les atomes de la molécule, l'alternance observée est en accord avec celle attendue pour un système haut-spin.

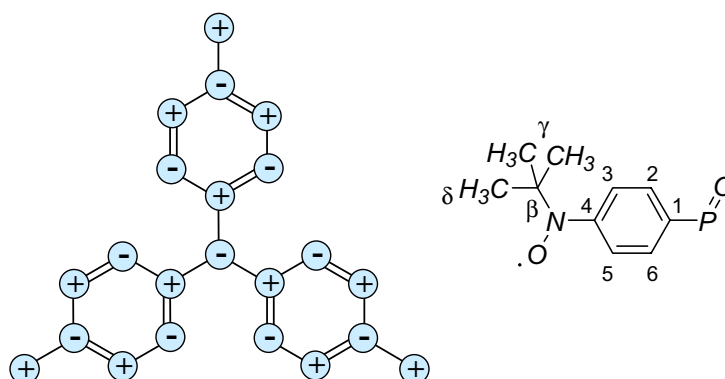


Figure 2.8. Répartition de la densité de spin sur le composé $OP(Ph-Rad)_3$ obtenue d'après la RMN.

2.2.3 Résonance Paramagnétique Electronique

La résonance paramagnétique électronique permet d'accéder aux caractéristiques d'une molécule paramagnétique et de connaître les interactions intramoléculaires. Le composé $OP(Ph-Rad)_3$ a été étudié en solution à température ambiante et à basse température. Dans ce paragraphe nous présentons les études qui nous ont permis de caractériser l'état fondamental du tri-radical.

En solution

Le spectre de RPE de $OP(Ph-Rad)_3$ en solution dans le dichlorométhane à température ambiante est présenté Figure 2.9.

Le spectre se présente sous la forme de 8 raies régulièrement espacées de 3,75 G et centrées sur $g = 2,0051$. Pour le mono-radical correspondant, Torsell⁴⁵ décrit des couplages hyperfins entre l'électron célibataire et les atomes d'azote et de phosphore dont les valeurs sont $a_N = 11,6 \text{ G}$ et $a_P = 3,24 \text{ G}$. Nous sommes dans le cas où la constante d'échange électron-électron, J , est plus grande que la constante de couplage hyperfin a_X ($J \gg a_X$).

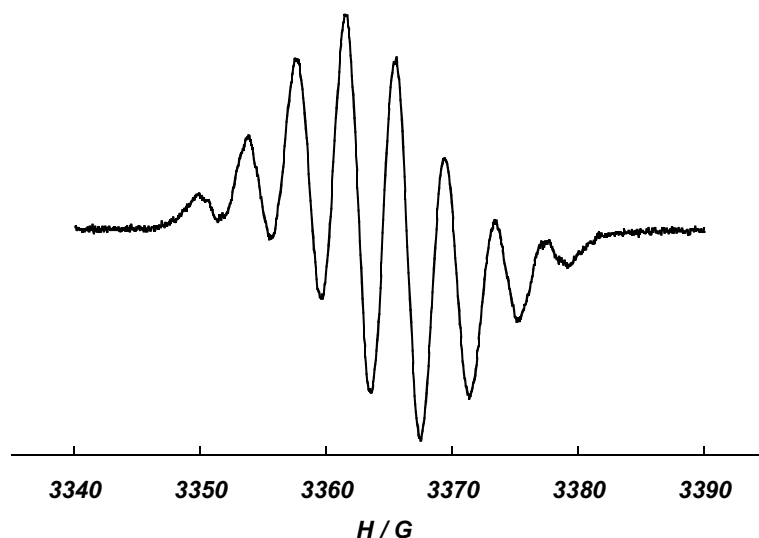


Figure 2.9. Spectre expérimental du radical $OP(Ph-Rad)_3$ en solution (CH_2Cl_2) à $T=293$ K.

La simulation du spectre expérimental a été réalisée avec des valeurs de $a_N = 3,86$ G, $a_P = 3,28$ G, $a_{H-o} = 0,71$ G et $a_{H-m} = 0,28$ G. La constante de couplage a_N est en bon accord avec la valeur attendue, c'est-à-dire le tiers de celle du mono-radical, chaque électron célibataire étant délocalisé sur trois azotes. Pour l'atome de phosphore, a_P est inchangé par rapport au mono-radical. La valeur de la constante hyperfine a_P est due à la position géométrique de l'atome de phosphore, au centre de la molécule. Les valeurs très similaires des constantes de couplage a_N et a_P vont conduire à une superposition des raies et donnent lieu à un signal à 8 raies comme nous l'indique la simulation en Figure 2.10.

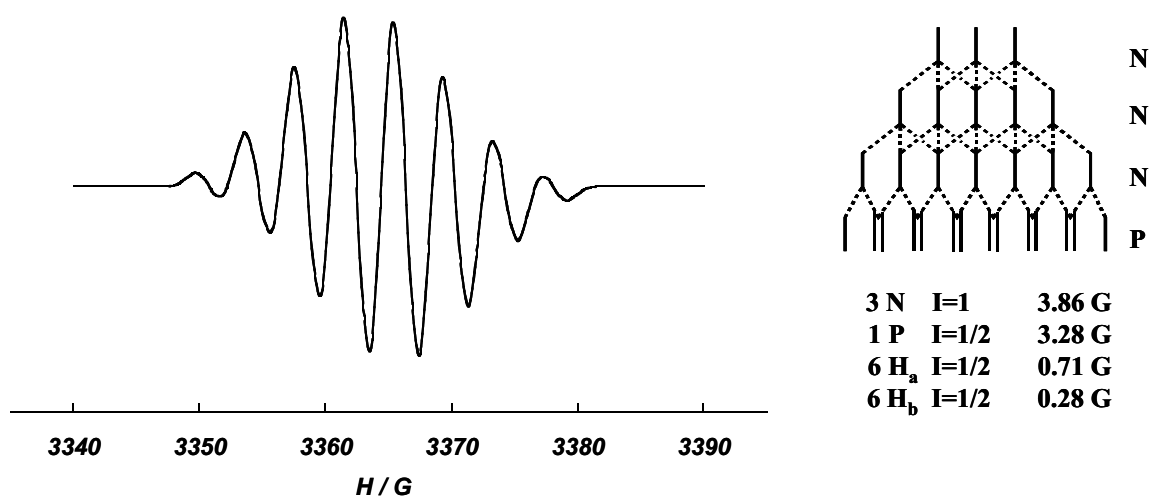


Figure 2.10. Spectre simulé du radical $OP(Ph-Rad)_3$.

RPE en matrice vitreuse

Le spectre RPE en solution gelée (CH_2Cl_2 /Toluène) du $OP(Ph-Rad)_3$ dans la région de $g = 2$ (c'est-à-dire vers 3300 G) présente trois transitions non symétriques autour de 3425 G (Figure 2.11). Les raies sont larges et aucune structure hyperfine n'est visible. Une transition d'intensité plus faible se situe dans la région de $g = 4$, 1710 G, correspondant à la transition interdite $\Delta M_s = \pm 2$. Cette dernière ne présente pas non plus de structure hyperfine. Aucune transition n'a été détectée dans la région de 1100 G. Cette dernière transition, $\Delta M_s = \pm 3$, associée à l'état quartet dans la molécule, n'est que très rarement observée. En solution gelée, les raies découlent de la superposition de l'ensemble des orientations possibles et sont plus larges qu'en solution liquide. De ce fait, il arrive souvent que de faibles couplages, par exemple le couplage hyperfin, ne soient pas visibles en solution gelée. La présence de trois transitions dans le spectre RPE à $g = 2$ montre une anisotropie de la molécule en solution gelée.

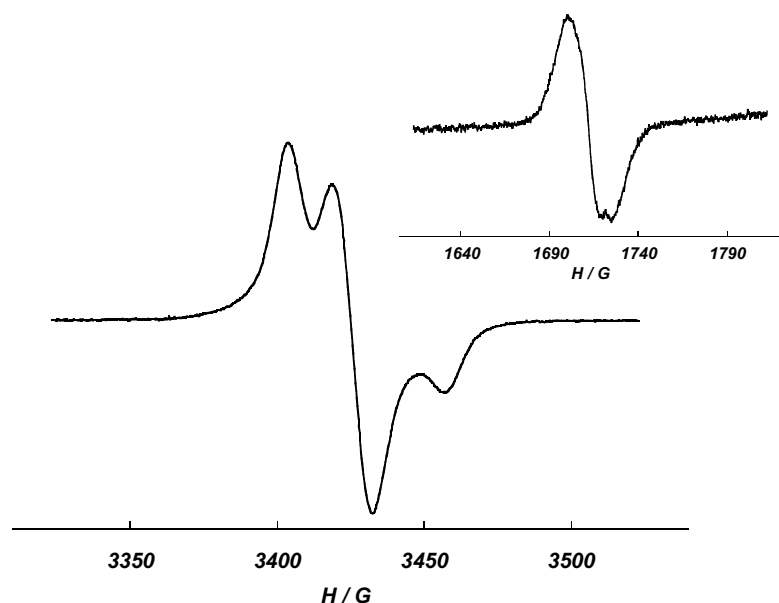


Figure 2.11. Spectre en solution gelée ($T=4$ K) du radical $OP(Ph-Rad)_3$; en insert: Transition à $g=4$. Solvant: CH_2Cl_2 /Toluène (1:2).

Le suivi des variations de l'intensité des raies d'absorption en fonction de la température nous permet d'obtenir plus d'informations sur la nature de l'état fondamental du poly-radical et la nature des interactions de couplage intramoléculaires (ferromagnétique ou antiferromagnétique), J , entre les spins du système. Cette intensité de signal est

proportionnelle à la susceptibilité magnétique, χ , du système. Une étude de la variation de la double intégration du signal à 1710 G ($g = 4$) en fonction de la température (entre 4 et 80 K) a été effectuée. La Figure 2.12 reproduit une variation linéaire de l'intensité en fonction de l'inverse de la température dans le domaine de haute température (80-20 K). Au plus basses températures, la déviation par rapport à la droite révèle des interactions d'échange intramoléculaires. La légère concavité que présente la courbe indique une diminution plus rapide de la susceptibilité, résultant d'interactions antiferromagnétiques. Aussi, le tri-radical OP(Ph-Rad)₃ aurait un état fondamental doublet $S=1/2$. Nous verrons plus loin que la situation est plus complexe du fait de la géométrie de la molécule. En effet, si l'on suppose la même interaction d'échange entre les radicaux, le système est frustré.

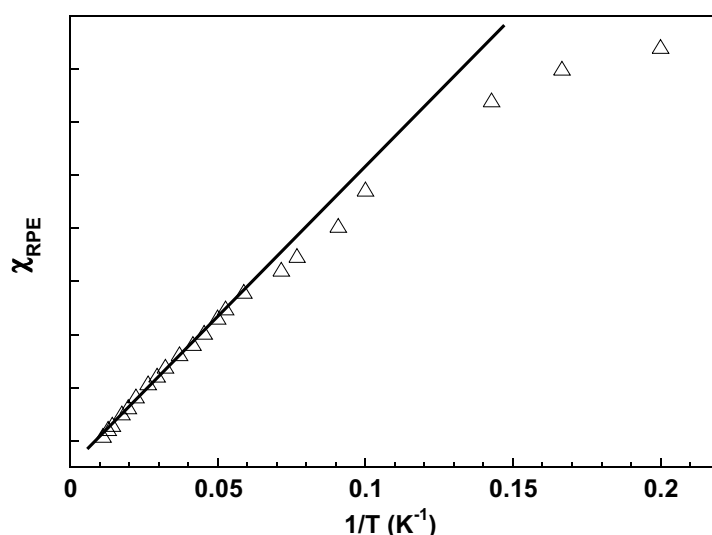


Figure 2.12. Variation de l'intensité de raie de la transition $\Delta M_s=2$ en fonction de la T^{-1} pour OP(Ph-Rad)₃.

Les données de susceptibilité déduites des mesures RPE peuvent être grossièrement analysées avec un modèle théorique pour un système triangulaire régulier (cf. paragraphe 2.2.4). A titre indicatif, la paramétrisation de la courbe expérimentale de χ en fonction de la température conduit à une valeur de $J = -9,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$. En raison de l'erreur liée à l'exploitation du signal RPE, cette valeur n'a qu'un caractère indicatif de l'ordre de grandeur de l'interaction d'échange. Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'état fondamental du tri-radical OP(Ph-Rad)₃ n'est pas quartet mais doublet, les interactions d'échange intramoléculaires entre les aminoxyles sont antiferromagnétiques.

2.2.4 Propriétés magnétiques à l'état solide

Les propriétés magnétiques d'un échantillon polycristallin du composé OP(Ph-Rad)₃ ont été enregistrées sur un magnétomètre à SQUID dans un domaine de température allant de 2 à 300 K. La réponse de la susceptibilité magnétique molaire, χ_M , de l'échantillon en fonction de la température est représentée sous la forme de $\chi_M T$ sur la Figure 2.13.

Entre 100 et 300 K, $\chi_M T$ garde une valeur constante et très proche de $1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur attendue pour trois spin $S=1/2$ isolés en régime de Curie. En dessous de 100 K, la valeur de $\chi_M T$ décroît et atteint la valeur de $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Cette décroissance de la valeur du produit $\chi_M T$ est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques entre les spins du système. Ces interactions antiferromagnétiques peuvent trouver leur origine dans deux contributions différentes: des interactions intramoléculaires et des interactions intermoléculaires.

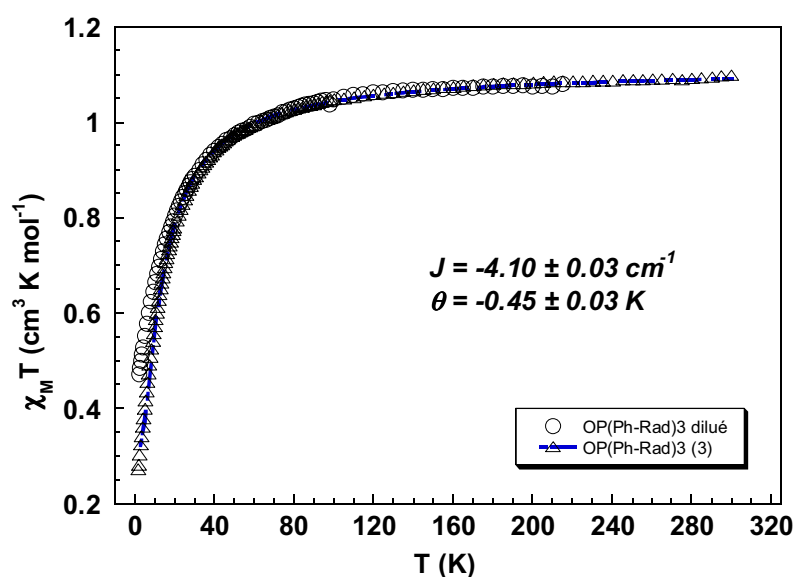


Figure 2.13. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour OP(Ph-Rad)₃. Données expérimentales (∇) et calculées (-) pour un échantillon polycristalline; données expérimentales ($\circ$) pour un échantillon dilué dans le PVC.

Afin de distinguer l'origine de l'interaction prédominante, une mesure a été effectuée sur un échantillon dilué à 6% dans du polychlorure de vinyle (PVC). Dans cette matrice diamagnétique, les molécules de OP(Ph-Rad)₃ sont isolées les unes des autres. Dans ces conditions, la variation de la courbe $\chi_M T$ en fonction de la température ne présente qu'une différence minime par rapport à celle de la poudre polycristalline de OP(Ph-Rad)₃ et cela dans

le domaine des basses températures (Figure 2.13). Cette petite différence nous indique que les interactions intermoléculaires sont faibles. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère les distances intermoléculaires déduites de la structure cristalline.

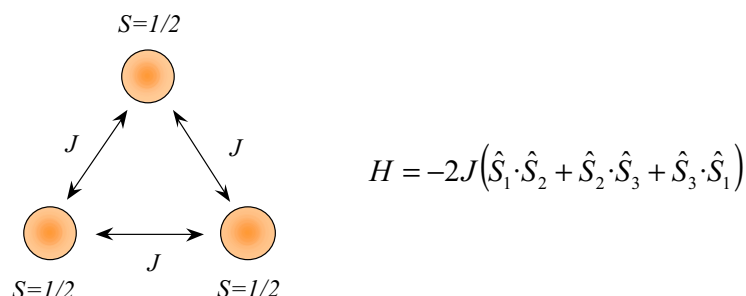


Figure 2.14. Topologie de spin de OP(Ph-Rad)₃ et Hamiltonien de spin pour un système de triangle équilatéral.

Les interactions magnétiques dans le tri-radical OP(Ph-Rad)₃ ont été analysées par un modèle décrivant un système de trois spins $S=1/2$ disposés aux sommets d'un triangle équilatéral. L'Hamiltonien correspondant est rappelé sur la Figure 2.14, J étant le paramètre d'échange. Le choix de ce modèle se justifie par la structure du composé à 30 K où les trois groupes Ph-Rad sont parfaitement identiques, situation révélée par le positionnement des molécules sur un axe C3. Nous négligerons le fait que le motif asymétrique contient trois molécules et qu'une description rigoureuse nécessiterait trois paramètres J différents, mais des valeurs très similaires sont anticipées. Pour simplifier l'analyse, le modèle que nous avons choisi d'utiliser nous donne accès au J moyen du système.

La variation de $\chi_M T$ en fonction de la température a été paramétrée avec l'équation 15

$$\chi T = f \cdot \frac{Ng^2 \mu_B^2}{4k_B} \cdot \frac{1 + 5 \exp(3J/k_B T)}{1 + \exp(3J/k_B T)} \cdot \frac{T}{(T - \theta)} \quad (15)$$

La contribution intermoléculaire est considéré sous la forme d'un paramètre de Weiss, θ . Un facteur d'accord, f , est aussi introduit pour tenir compte de la présence éventuelle de produit dégradé. Un très bon ajustement aux données expérimentales est obtenu avec les paramètres $J = -4,1 \text{ cm}^{-1}$ et $\theta = -0,45 \text{ K}$. Le paramètre d'accord, f , est égal à 0,99, ce qui dénote la grande pureté du tri-radical. Les interactions antiferromagnétiques intermoléculaires sont faibles (-0,45 K), ce résultat est en accord avec notre déduction basée sur la mesure de la susceptibilité magnétique de OP(Ph-Rad)₃ en matrice diamagnétique. Nous noterons que le paramètre d'échange J est du même ordre de grandeur que celui déduit des mesures de RPE en solution gelée. La différence entre les valeurs de J obtenues par RPE et de l'état solide

n'est pas surprenante. Plusieurs facteurs peuvent être avancés pour justifier cet écart. Nous citerons la conformation de molécules, qui dans le cas de la RPE n'est pas unique et certainement différente de celle de l'état solide imposée par l'empilement cristallin du radical.

L'aimantation, M , du tri-radical OP(Ph-Rad)₃ a été mesurée à 2K dans un domaine de champ de 0-5 T, la courbe $M = f(H)$ est reproduite Figure 2.15. Les données expérimentales sont comparées à la courbe de magnétisation théorique pour un composé paramagnétique idéal de spin égal à $S=1/2$ calculée selon la loi de Brillouin:

$$M = N\mu_B g S B_S(x) \quad (16)$$

où N est le nombre d'Avogadro, μ_B est le magnéton de Bohr et B_S la fonction de Brillouin:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right) \quad \text{avec } x = \frac{g\mu_B SH}{kT} \quad (17)$$

où k est la constante de Boltzman, T la température et S le spin de la molécule.

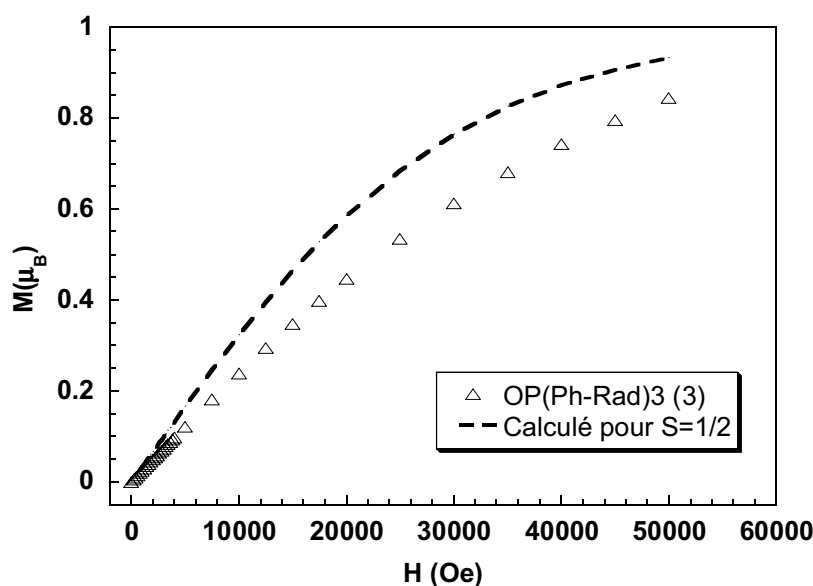


Figure 2.15. Evolution de l'aimantation, M , en fonction du champ pour OP(Ph-Rad)₃ et courbe calculée pour un composé $S= 1/2$ à $T= 2K$.

La courbe expérimentale n'atteint pas la valeur de saturation attendue pour $S = 1/2$. Par ailleurs, elle est située au-dessous de la courbe correspondant à un état fondamental doublet. De toute évidence, à 2 K, le composé OP(Ph-Rad)₃ n'a pas le comportement d'un spin $1/2$. Deux raisons à cette situation peuvent être avancées. La première serait que l'état fondamental résultant de l'interaction antiferromagnétique entre les trois radicaux n'est pas

atteint. Mais dans ce cas la courbe d'aimantation devrait se situer au-dessus de celle calculée pour $S=1/2$. La seconde raison, plus probable, est liée à la topologie du système. Cette dernière hypothèse est discutée ci-dessous.

2.3 Discussion

Avant de discuter les résultats rassemblés, le premier constat que nous pouvons faire sur la base des caractéristiques structurales et des propriétés magnétiques de OP(Ph-Rad)₃, est la discordance entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux. La distribution de la polarisation de spin prédite par les modèles et leur détermination expérimental par RMN anticipent un état fondamental quartet, haut spin, pour le tris-radical OP(Ph-Rad)₃. Les calculs théoriques anticipent un état fondamental dégénéré. Mais les résultats rassemblés au cours de ce travail montrent clairement que l'état fondamental de la molécule n'est pas un état quartet mais résulte d'interactions intramoléculaires antiferromagnétiques entre les trois radicaux.

La structure cristalline du composé OP(Ph-Rad)₃ montre que trois radicaux *tert*-butylnitroxyde sont attachés en position *para* des groupes phényles d'un squelette d'oxyde de triphenylphosphine. La détermination de la structure cristalline à basse température (30 K) met en évidence une transition structurale. Cette dernière correspond à un triplement du volume de la maille et une augmentation de la symétrie, passant de 799 Å³, triclinique P1 (295 K) à 2250 Å³, trigonale P3 (30 K). La maille de symétrie triclinique contient une seule molécule. La maille de symétrie trigonale contient 3 molécules indépendantes situées en position particulière, sur un axe d'ordre 3. Cette transition induit des changements au niveau intramoléculaire : à 295 K, les bras d'une même molécule sont distincts les uns des autres alors qu'à 30 K, ils sont tous identiques au sein d'une même molécule mais diffèrent d'une molécule à l'autre. Par contre, l'arrangement intermoléculaire varie peu d'une phase à l'autre et, à première vue, les pavages formés par les atomes de phosphore dans les deux cas sont superposables. Dans la phase triclinique, le réseau des atomes de phosphore peut d'ailleurs être décrit par une maille pseudo-trigonale de paramètre : $a'=b'=21.03$ Å et $c'=6,10$ Å. La contraction thermique de la maille de 295 K à 30 K est donc faible et anisotrope (-0,23 Å selon a' et b' , -0,10 Å dans la direction inter couche c'). Cependant, les deux phases cristallines présentent une différence dans l'agencement intermoléculaire des bras.

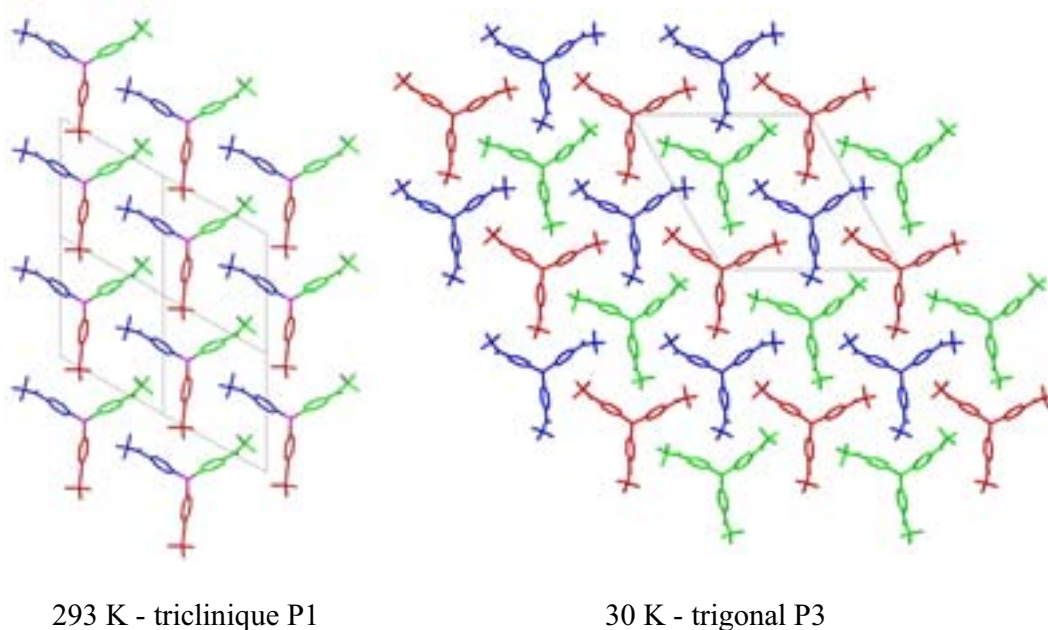


Figure 2.16. Arrangement cristallin au sein d'une couche pour $OP(Ph-Rad)_3$.

La Figure 2.16 montre l'arrangement des molécules au sein d'une couche, une même couleur étant utilisée pour les bras identiques par symétrie. Dans la maille triclinique, les bras forment des alignements suivant les directions $[010]$, $[001]$ et $[011]$. A 295 K, chaque alignement est formé de bras identiques (même couleur). Au contraire, dans le système trigonal, ces alignements correspondent à une alternance des trois bras (trois couleurs). En effet, dans la maille triclinique chaque molécule est au centre d'un hexagone formé par des molécules qui lui sont identiques alors que dans la maille trigonale chaque molécule est au centre d'un hexagone formé par des molécules de type différent et alternées (Figure 2.16). Ainsi, la topologie des interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène est différente dans les deux réseaux. Néanmoins, dans les deux phases, ces interactions sont faibles comme l'atteste la relative longueur des distances intermoléculaires $C\cdots C$ correspondantes ($C\cdots C > 3,8 \text{ \AA}$). Ceci est cohérent avec les mesures magnétiques qui ont montré que les interactions intermoléculaires sont faibles.

Les études de RMN à l'état solide nous ont permis de révéler un certain nombre d'informations intéressantes concernant à la répartition de la densité de spin sur les atomes de la molécule. Sur la Figure 2.17 sont représentées les densités de spin déduites des spectres de RMN. Cette distribution expérimentale est en parfait accord avec celle attendue selon le principe de l'alternance de signe. Par ailleurs, l'alternance du signe des densités de spin d'un atome à l'autre entre les groupes aminoxyles (positif par convention) aboutit à une situation favorable à un état fondamental haut spin pour l'état fondamental du tri-radical. Il est à noter

que la densité de spin négative trouvée sur l'atome de phosphore ($-0,1072 \text{ \AA}^{-3}$) est, en valeur absolue, cinq fois plus grande que celle obtenue pour un dérivé tri-radicalaire analogue (**35**) mais avec des groupes nitronyl nitroxyde. Cette augmentation de la densité de spin sur l'atome de phosphore est due à une meilleure délocalisation des électrons célibataires des radicaux *tert*-butylnitroxyde par rapport au radical nitronyl nitroxyde.

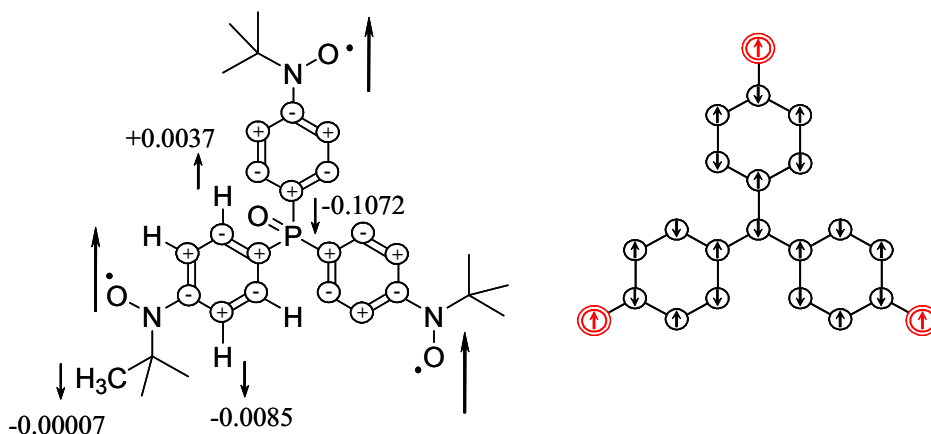
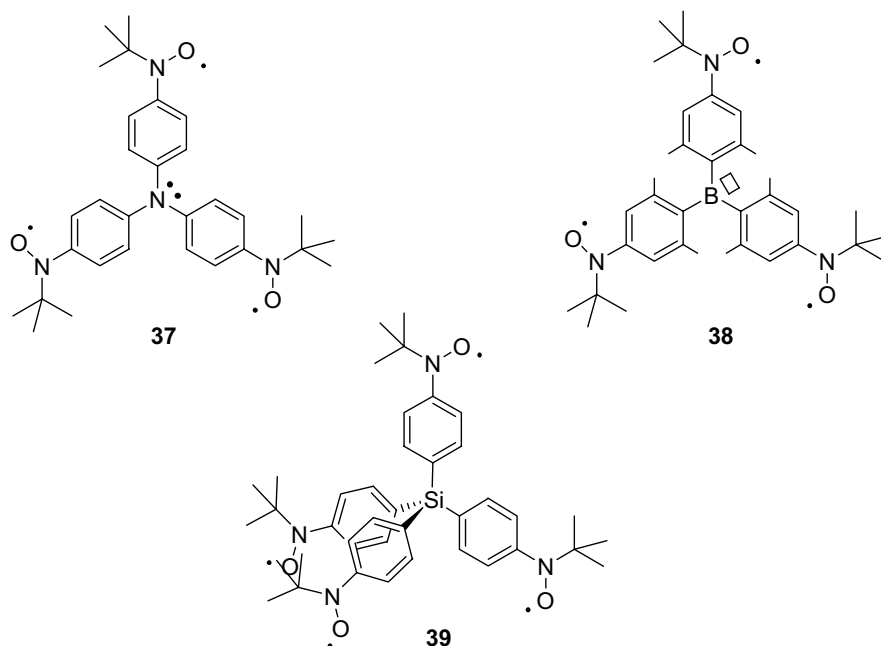


Figure 2.17. Représentation de la distribution de la densité de spin pour $OP(Ph-Rad)_3$. A gauche: résultats expérimentaux; à droite: une représentation de la situation attendue sur la base de l'alternance de signes.

Les études RPE en solution permettent de rendre compte des interactions d'échange intramoléculaire, les molécules étant isolées les unes des autres du fait de la dilution. L'étude du signal RPE en fonction de la température pour $OP(Ph-Rad)_3$ nous apprend que l'interaction intramoléculaire entre les radicaux est antiferromagnétique.

Ce résultat est confirmé par l'étude de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à l'état solide. Ces interactions à l'état solide ont été décomposées en deux composantes, une inter- et une intramoléculaire. La contribution intermoléculaire est de faible intensité et antiferromagnétique ($-0,45 \text{ K}$). Elle est due aux contacts entre molécules voisines dans l'empilement cristallin et n'apparaît qu'aux basses températures. La contribution intramoléculaire est également antiferromagnétique. L'interaction d'échange, $J = -4,10 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$, entre radicaux est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par les études RPE en solution gelée ($-9,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$). Les études des propriétés magnétiques en solution et à l'état solide concordent et indiquent que les interactions d'échange entre les électrons célibataires de la molécule sont antiferromagnétiques. L'état fondamental du tri-radical est un doublet, il s'agit d'un système bas spin. Ce résultat est en opposition avec les prédictions théoriques qui anticipaient un état dégénéré pour ce composé.



La bibliographie rapporte d'autres exemples de polyradicaux (**37**, **38**, **39**) pontés par un hétéroatome de manière analogue à $OP(Ph-Rad)_3$. Les mesures magnétiques sur les composés **37**⁶⁴ et **38**⁶⁵ montrent que les hétéroatomes d'azote et de bore conduisent à un couplage antiferromagnétique entre les centres radicalaires. Ces deux composés ont une structure plane pour le dérivé du bore et quasi-plane pour le dérivé azoté et dans les deux cas, comme pour le composé $OP(Ph-Rad)_3$, les règles de topologie de spin prévoient un état fondamental résultant d'interactions ferromagnétiques. Clairement, les règles classiques qui s'appliquent aux composés hydrocarbonés plans ne sont plus valables lorsqu'un hétéroatome est présent. Dans le cas de l'amine, un mécanisme de super-échange,^{66,34,35} où les électrons du doublet libre de l'atome d'azote participent à la délocalisation électronique, a été invoqué pour expliquer ce comportement magnétique. Le dérivé du bore **38** se caractérise par une lacune sur l'hétéroatome, le mécanisme invoqué pour le composé **37** ne peut pas s'appliquer ici. Pour le composé **38** les angles entre les plans des groupes phényles sont de l'ordre de 90°. Nous l'avons déjà évoqué plus haut, une telle situation n'est pas favorable à la délocalisation des spins et serait à l'origine du faible couplage antiferromagnétique trouvé. Récemment, Lahti et coll. ont décrit le tétra-radical **39**⁶⁷ pour lequel un couplage intramoléculaire antiferromagnétique a été mis en évidence. Ce résultat a été étayé par les calculs théoriques de densité de spin.

Pour le tri-radical $OP(Ph-Rad)_3$, l'atome de phosphore est au degré d'oxydation V et ne présente donc pas de doublet libre. De ce fait, il n'est pas possible d'invoquer un mécanisme similaire à celui avancé pour le dérivé azoté **37** comme raison du couplage

antiferromagnétique. Nous pourrions avancer des considérations structurales. En effet, la molécule n'est pas plane, le phosphore induisant une géométrie tétraédrique. De plus, l'angle entre les plans moyens des phényles est important; cette situation n'est pas favorable à une conjugaison entre les systèmes π des cycles aromatiques de la molécule. En conséquence, la délocalisation de la densité de spin d'un groupe radicalaire vers les autres doit être faible; mais elle existe comme en atteste les signaux RPE. Si de telles considérations structurales peuvent justifier une interaction d'échange faible, elles n'induisent pas forcément son signe.

Le système de spin formé par le composé OP(Ph-Rad)_3 mérite un commentaire. Le radical OP(Ph-Rad)_3 peut être schématisé comme un système où les spins sont situés aux sommets d'un triangle équilatéral (Figure 2.18). Lors d'interaction antiferromagnétique, ce qui est le cas pour notre composé, il n'est pas possible d'orienter les trois spins de façon antiparallèle les uns par rapport aux autres sans frustrer une position. Il en résulte une situation connue sous l'appellation de frustration de spin.³⁶ Pour une discussion générale sur ce phénomène de frustration de spin dans les systèmes inorganiques la référence 68 peut être consulté. La Figure 2.18 **b** représente la situation d'un système de spins frustrés où deux spins sont antiparallèles et le troisième parallèle avec l'un et antiparallèle avec l'autre. La valeur d'aimantation à saturation attendue pour un système idéal de ce type est $1 \mu_B$ ($S = 1/2$) mais la valeur obtenue expérimentalement est inférieure. En fait, il y a différents arrangements possibles pour les spins du système comme schématisé Figure 2.18 **c**, **d** et **e**.⁶⁹ Les mesures d'aimantation obtenues pour OP(Ph-Rad)_3 nous suggèrent que notre composé pourrait correspondre à un système frustré. En effet, pour toute valeur du champ appliqué, son aimantation est plus faible que celle attendue pour un $S = 1/2$.

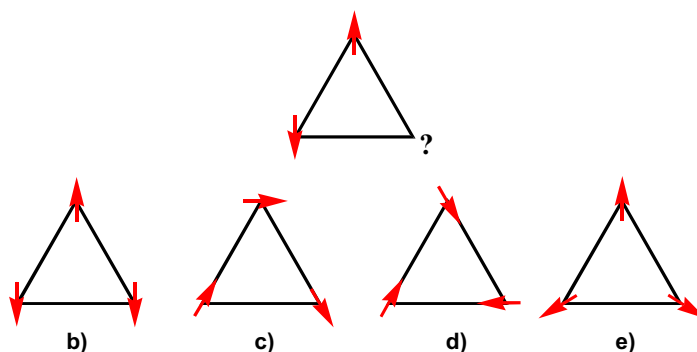


Figure 2.18.

2.4 Conclusion

Sur la base des informations rassemblées pour le tri-radical OP(Ph-Rad)₃, il apparaît que l'interaction d'échange intramoléculaire, *via* l'atome de phosphore, est antiferromagnétique et faible. L'analyse des données expérimentales étant rendue délicate par le fait que nous sommes en présence d'un système frustré, nous avons souhaité rassembler des informations complémentaires susceptibles de nous éclairer sur le comportement du tri-radical. Pour ce faire, nous avons envisagé de simplifier le système. Nos résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Le bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂

La synthèse de l'oxyde de bis[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phénylphosphine, OPPh(Ph-Rad)₂, et sa caractérisation magnéto-structurale, ont été envisagées afin de rassembler des informations complémentaires sur le comportement des radicaux *tert*-butylnitroxyde liés par un pont phosphoré. Les études RPE et de susceptibilité magnétique vont nous permettre de caractériser l'état fondamental du système et de quantifier l'interaction d'échange intramoléculaire. Mais le radical OPPh(Ph-Rad)₂ nous a également réservé un comportement magnétique singulier à l'état solide.

3.1 Synthèses de OPPh(Ph-Rad)₂

La synthèse de OPPh(Ph-Rad)₂ a été réalisée en suivant la stratégie "*protégée*", les diverses étapes de la synthèse sont représentées Schéma 3.1. Cette voie de synthèse permet de purifier et d'isoler les produits de chaque étape.

La première étape est la construction du fragment Ph-Prot comprenant le groupe aminoxyle et sa protection par réaction avec le chlorotriméthylsilane. La lithiation de cet intermédiaire protégé, Ph-ProtB, et la réaction avec 0,5 équivalent de PhPCl₂ conduit au composé PPh(Ph-PrB)₂. Le spectre RMN ³¹P de PPh(Ph-PrB)₂ montre un seul pic à -7,85 ppm, typiquement dans le domaine du P(III). La déprotection de PPh(Ph-PrB)₂ en présence de But₄NF est complète et conduit à la formation d'un seul produit, PPh(Ph-RadH)₂, d'une

grande pureté et avec un rendement élevé. La formation de $\text{PPh}(\text{Ph-RadH})_2$ est confirmée par l'observation d'un signal à 8,34 ppm dans le spectre RMN ^1H , signal attribué à N-OH et la disparition des résonances correspondant au groupe protecteur $\text{Si}(\text{Me})_3$. Les spectres du ^{31}P et infra-rouge de $\text{PPh}(\text{Ph-RadH})_2$ sont en accord avec un dérivé de phosphore trivalent. L'étape finale est l'oxydation qui conduit au bi-radical $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$, celle-ci est réalisée avec NaIO_4 . La purification de ce produit est réalisée par chromatographie flash. Le composé $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$ est formulé comme un dérivé d'oxyde de phosphine sur la base de son spectre IR, qui présente deux bandes de forte intensité autour de 1100 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $\text{P}=\text{O}$. Les études de RPE, l'analyse centésimale et la structure cristallographique confirment que le radical $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$ est un dérivé de $\text{P}(\text{V})$.

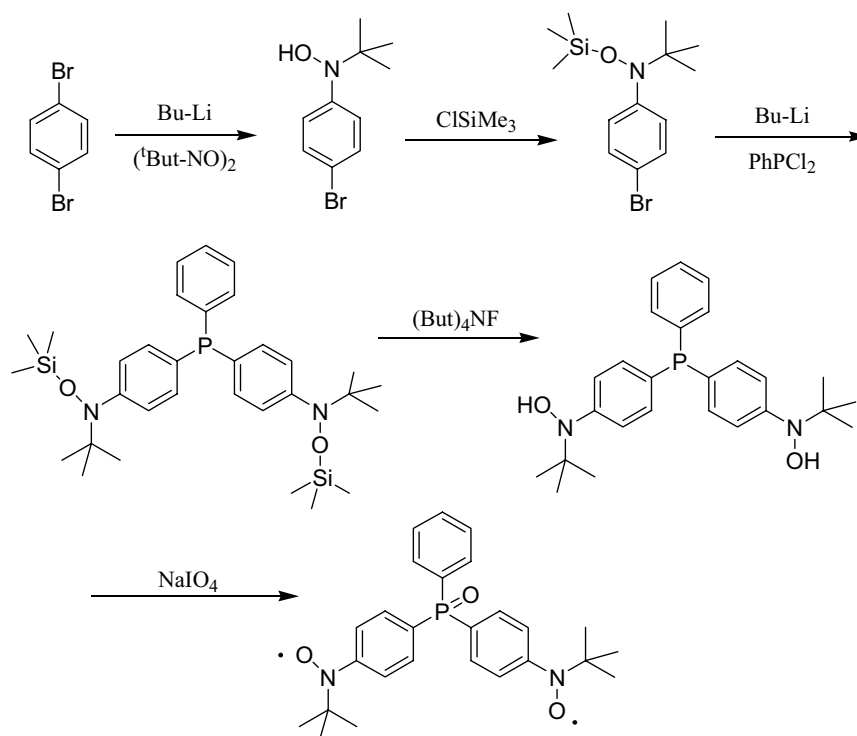


Schéma 3.1. Synthèse de $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$ par voie protégée.

La synthèse d'une molécule homologue au bi-radical $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$ mais pour laquelle le phosphore serait au degré d'oxydation (III) a été envisagée. Des travaux antérieurs du laboratoire ont montré qu'une oxydation sélective d'un groupe hydroxylamine en présence de $\text{P}(\text{III})$ était possible moyennant la mise en œuvre d'un oxydant doux comme l'oxyde d'argent, Ag_2O , ou l'oxyde de plomb, PbO_2 .^{52,70} Les tentatives d'oxydation contrôlée du précurseur $\text{PPh}(\text{Ph-RadH})_2$ dans ces conditions n'ont pas permis de former le composé désiré. Les données de la RPE du produit de réaction suggèrent qu'un seul des deux groupes aminoxyle est oxydé et cela quelques soient les stœchiométries et durées de la réaction.

3.2 Caractérisation structurale

Des monocristaux pour une étude de diffraction des rayons-X ont été obtenus par diffusion lente de Et₂O vers une solution de OPPh(Ph-Rad)₂ dans le CH₂Cl₂. Les cristaux de couleur rouge brillant ont une forme prismatique. Des études structurales par diffraction de rayons X ont été réalisées par Stéphane Golhen. Le radical OPPh(Ph-Rad)₂ cristallise dans un système cristallin triclinique (groupe d'espace P-1) avec $a = 10,780 \text{ \AA}$, $b = 11,344 \text{ \AA}$, $c = 11,868 \text{ \AA}$, $\alpha = 67,37^\circ$, $\beta = 74,854^\circ$ et $\gamma = 68,315^\circ$ (détails expérimentaux et autres données cristallographiques en Annexe C). Une vue de la molécule est présentée sur la Figure 3.1.

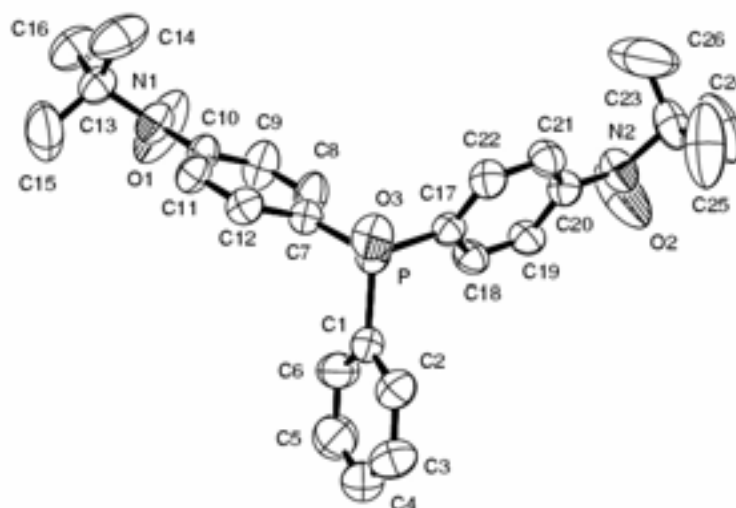


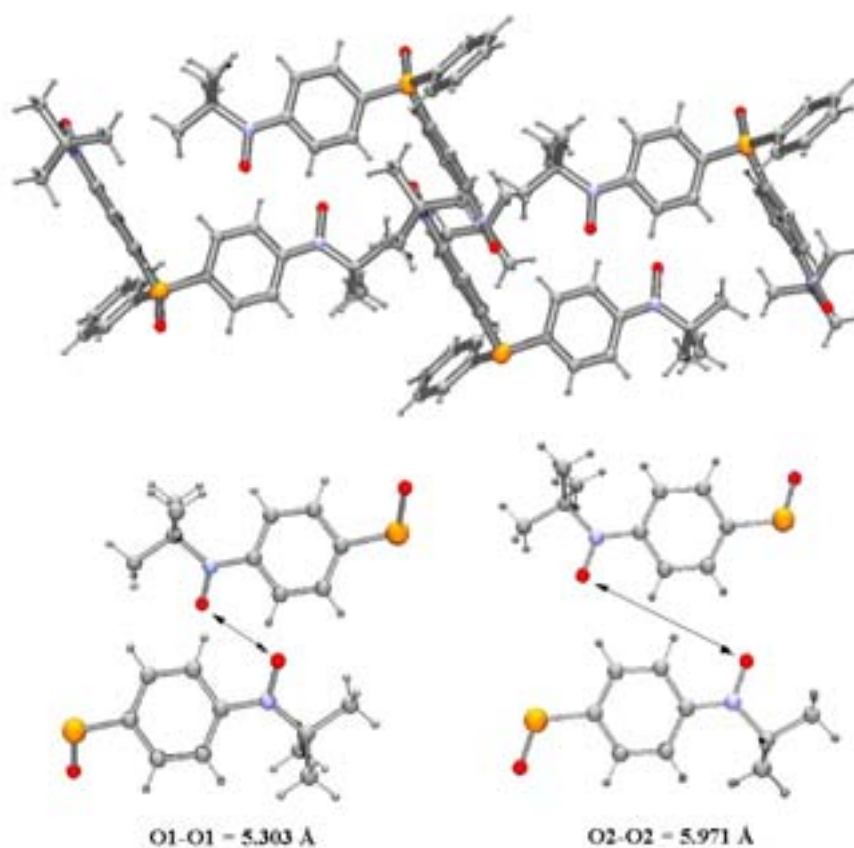
Figure 3.1. Vue ORTEP de la molécule OPPh(Ph-Rad)₂ déduite des études cristallographiques, l'ellipsoïde de déformation correspond à une probabilité de présence de 50%.

Comme pour le tri-radical OP(Ph-Rad)₃, les atomes d'oxygène des fonctions aminoxydes, O1 et O2, du composé OPPh(Ph-Rad)₂ pointent dans la même direction de l'espace, à l'opposé de l'oxygène O3 du groupe P=O. L'angle de torsion entre les groupes N-O et les phényles est de 20,0° et 9,5° pour les N-O1 et N-O2 respectivement. Les distances entre l'azote du groupe aminoxyle et les carbones phényles sont de 1,417 et 1,424 Å, un peu plus courts que 1,43-1,45 Å attendu pour une groupe phénylaminoxyle classique.⁵⁵ La distance intramoléculaire entre les deux atomes d'oxygène est de 10,04 Å. La distance P-O3 est 1,48 Å, comparable à d'autres oxydes de phosphine. L'atome de phosphore est situé 0,68 Å au-dessus du plan C1C7C17. Les cycles aromatiques substitués sont inclinés de 31,6° et 20,7° par rapport à ce plan.

P-O(3)	1,488(2)	N(1)-C(10)	1,424(5)
P-C(17)	1,798(3)	N(1)-C(13)	1,496(5)
P-C(1)	1,798(4)	N(2)-O(2)	1,265(4)
P-C(7)	1,801(4)	N(2)-C(20)	1,417(4)
N(1)-O(1)	1,258(4)	N(2)-C(23)	1,488(5)

Tableau 3.1. Distances (Å) sélectionnées pour OPPh(Ph-Rad)₂.

O(3)-P-C(17)	112,13(15)	O(1)-N(1)-C(10)	116,3(4)
O(3)-P-C(1)	112,23(17)	O(1)-N(1)-C(13)	117,0(3)
O(3)-P-C(7)	112,23(17)	C(10)-N(1)-C(13)	126,7(3)
C(17)-P-C(1)	105,55(17)	O(2)-N(2)-C(20)	116,7(3)
C(17)-P-C(7)	107,36(16)	O(2)-N(2)-C(23)	116,3(3)
C(1)-P-C(7)	106,91(17)	C(20)-N(2)-C(23)	126,9(3)

Tableau 3.2. Angles (°) sélectionnés pour OPPh(Ph-Rad)₂.**Figure 3.2.** Vue de l'organisation des molécules de OPPh(Ph-Rad)₂ dans le cristal à 295 K. Détail de l'arrangement des unités P-NO^tBu adjacentes.

L'empilement cristallin laisse apparaître un centre d'inversion. Chaque unité Ph-NO[•] fait face à l'unité équivalente d'une molécule voisine dans un arrangement tête-bêche (Figure 3.2). Ainsi, les unités P-NO^tBut sont associées deux à deux. Mais les arrangements O1...O1 et O2...O2 présentent toutefois de légères différences comme nous l'indiquent les vues correspondantes Figure 3.2. Les distances entre deux fonctions NO adjacentes sont 5,303 Å pour N-O1...O1-N et 5,971 Å pour N-O2...O2-N. Les distances intermoléculaires les plus courtes mettant en jeu les groupes aminoxyyles sont trouvées entre O2 et l'atome d'hydrogène en position *ortho* (C18-H) du phényle adjacent (3,805 Å). En ce qui concerne le O1, la distance la plus courte est trouvée avec l'hydrogène en position *ortho* (C8-H) du phényle voisin (2,805 Å).

3.3 Résonance Paramagnétique Electronique

Le spectre RPE de OPPh(Ph-Rad)₂ en solution dans le CH₂Cl₂ à température ambiante présente 6 raies d'intensité 1:2:3:3:2:1 centrées à $g = 2,0056$. La multiplicité du signal peut être attribuée au couplage de deux électrons célibataires avec deux noyaux d'azote et un de phosphore (Figure 3.3). Le spectre du bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂ correspond au cas de figure où $J \gg a$ (interaction d'échange forte entre les électrons célibataires du système). Par conséquent, chaque électron est parfaitement délocalisé entre les deux atomes d'azote de la molécule avec une constante de couplage apparente de $a_0/2$ (où a_0 est la constante de couplage hyperfin entre l'électron et l'atome d'azote dans le mono-radical équivalente).⁴⁵

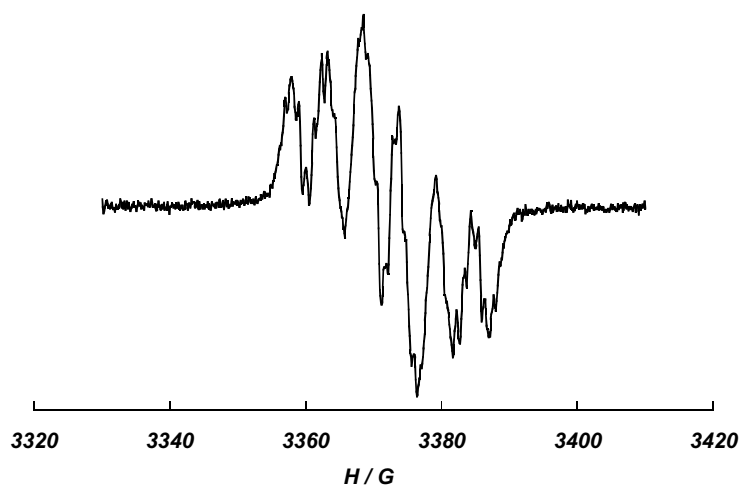


Figure 3.3. Spectre expérimental du radical OPPh(Ph-Rad)₂ en solution (CH₂Cl₂) à T = 293 K.

La simulation du spectre a été réalisée avec une valeur de $a_N = 5,36$ G, $a_P = 3,3$ G $a_{H-o} = 1,1$ G et $a_{H-m} = 0,45$ G. Le signal avec apparemment six raies est du à la superposition de raies comme est schématisé Figure 3.4.

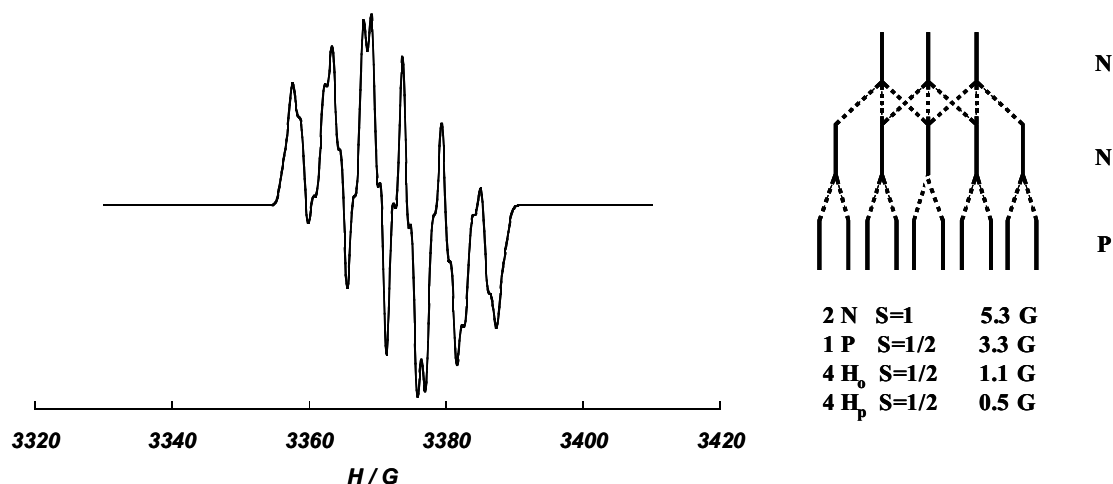


Figure 3.4. Spectre simulé du radical OPPh(Ph-Rad)₂.

RPE en matrice vitreuse

Le spectre en solution gelée du radical OPPh(Ph-Rad)₂ dans le CH₂Cl₂/toluène (1:2) à 4 K est reproduit sur la Figure 3.5. Il présente des signaux dans deux régions distinctes. Le signal dans la région de 3380 G ($g = 2$) est mal résolu mais trois transitions peuvent être distinguées. Par ailleurs une transition de plus faible intensité est observée autour de 1700 G ($g = 4$).

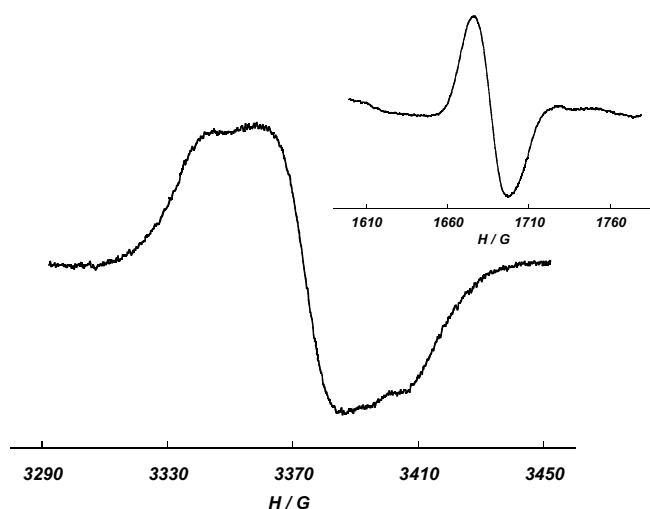


Figure 3.5. Spectre en solution gelée du radical OPPh(Ph-Rad)₂ dans CH₂Cl₂/toluène (1:2); en insert: Transition à $g = 4$, $T = 4$ K

Le signal à $g = 4$ est observé dans le domaine de température 4-100 K et est attribué à la transition $\Delta M_s = 2$. Sur la Figure 3.6 l'intensité de ce signal, χ_{RPE} , a été tracée en fonction de l'inverse de la température, $1/T$. Son intensité décroît à basse température. L'évolution du signal de χ_{RPE} reflète l'équilibre singulet-triplet du système et permet donc de caractériser l'état fondamental du bi-radical isolé. Dans le domaine de température 100-30 K la variation est linéaire et suit la loi de Curie. En-dessous de cette température, la courbe dévie d'une progression linéaire, χ_{RPE} augmente de moins en moins vite lorsque la température diminue. Ce comportement dénote une diminution de population des molécules à l'état triplet. En conséquence, l'état singulet est l'état fondamental du système.

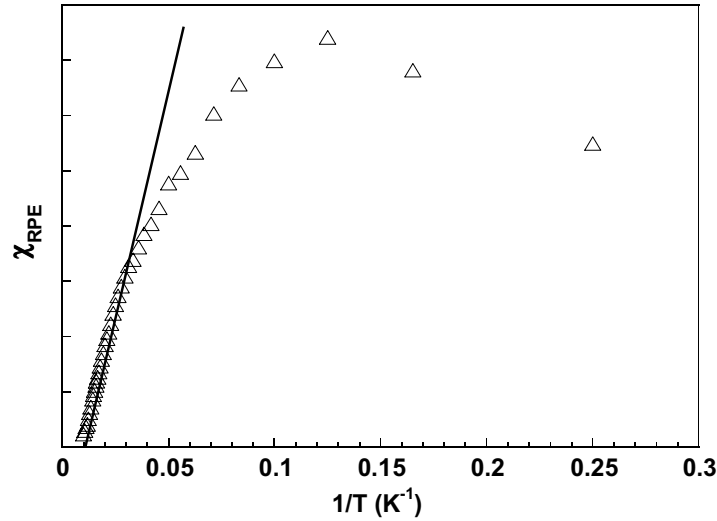


Figure 3.6. Variation de l'intensité de la transition $\Delta M_s = 2$ en fonction de la T^{-1} pour OPPh(Ph-Rad)₂.

Cette donnée expérimentale peut être analysée avec l'expression théorique de la variation de la susceptibilité, χ_M , d'un bi-radical $2 \times S = 1/2$ en fonction de la température. La susceptibilité molaire théorique est donnée par

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)} \quad (18)$$

où J est le paramètre d'échange intramoléculaire défini pour l'hamiltonien de spin suivant

$$H = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (19)$$

et tous les autres symboles ont leur signification habituelle.

La Figure 3.7 reproduit la variation expérimentale de χ_{RPE} du bi-radical déduite de l'intensité du signal de la transition $\Delta M_s = 2$ en fonction de la température. La paramétrisation de cette courbe à l'aide de l'équation 18 aboutit à un paramètre d'échange $J = -4,7 \text{ cm}^{-1}$ pour $g = 2,0056$. Cette valeur, bien qu'approximative en raison de la technique mise œuvre pour évaluer χ_M , nous informe sur l'ordre de grandeur de l'échange et sur son signe. Pour le bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂, l'interaction intramoléculaire est antiferromagnétique et de faible intensité.

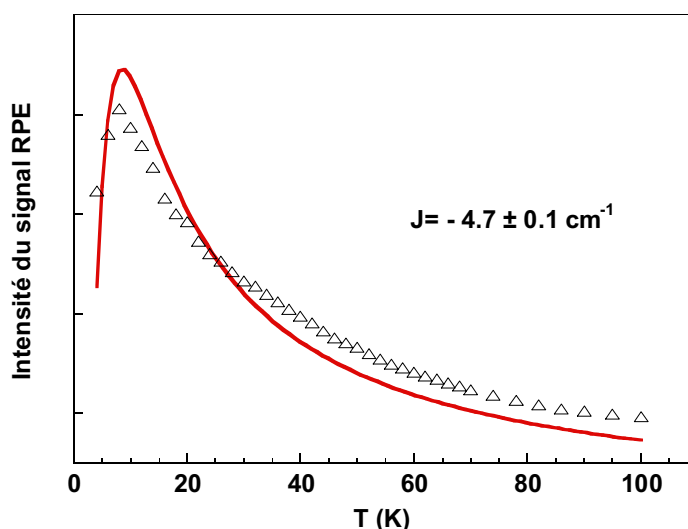


Figure 3.7. Variation de l'intensité du signal $\Delta M_s = 2$ en fonction de T pour OPPh(Ph-Rad)₂, données expérimentale (▽) et calculées (-).

3.4 Magnétisme à l'état solide

Le magnétisme de l'état solide rend compte non seulement des interactions intramoléculaires mais également des échanges entre molécules, les deux peuvent contribuer de façon significative aux propriétés macroscopiques. La Figure 3.8 reproduit la variation de $\chi_M T$ en fonction de la température pour un échantillon polycristallin de OPPh(Ph-Rad)₂.

Plusieurs caractéristiques du comportement de $\chi_M T$ en fonction de la température retiennent immédiatement l'attention. Le premier est la décroissance prononcée du produit $\chi_M T$ à partir de 130 K, suggérant des interactions antiferromagnétiques substantielles. Il s'agit d'un comportement inattendu si l'on considère le paramètre d'échange de l'ordre de -5 cm^{-1} déduit des mesures de RPE. La seconde particularité est l'amorce d'un plateau à une valeur de

l'ordre de $0,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, vers 30 K, suivi d'une nouvelle décroissance de $\chi_M T$ pour des températures plus basses. Enfin, la courbe de $\chi_M T$ présente une rupture de pente vers 140 K. Clairement, l'allure de la courbe avant et après cette "marche" n'est pas la même. Ce changement soudain du comportement magnétique n'est pas sans rappeler celui résultant d'une modification de la structure cristalline.

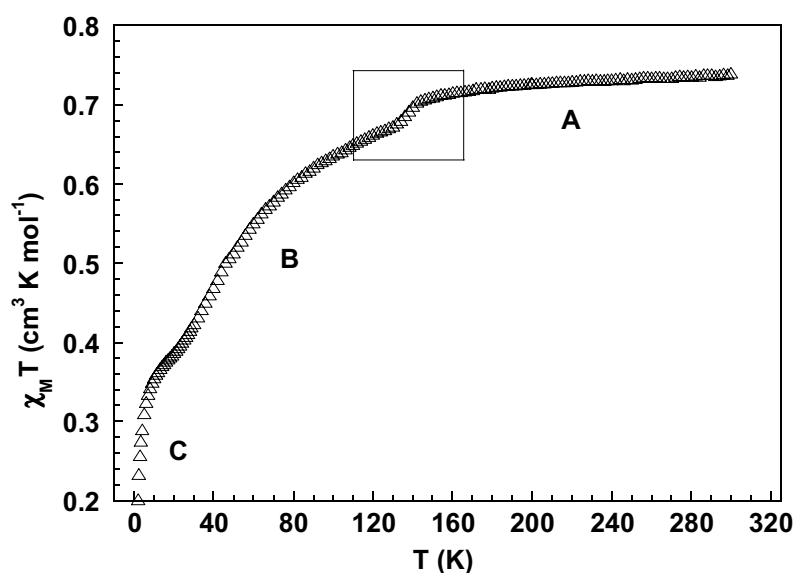


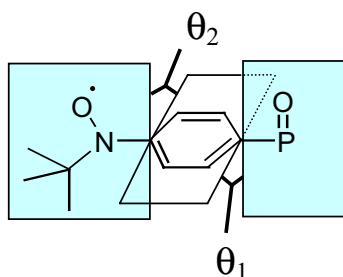
Figure 3.8. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour OPPh(Ph-Rad)₂.

Afin d'étayer nos hypothèses et de rassembler des informations complémentaires, la structure du composé OPPh(Ph-Rad)₂ a été étudiée à 95 K, soit à une température inférieure à celle de l'anomalie sur la courbe de $\chi_M T$. La comparaison des paramètres de maille des réseaux cristallins à 293 et 95 K nous confirme qu'une réorganisation structurale a lieu entre ces deux températures (Tableau 3.3). Une analyse comparative de l'organisation des molécules au sein des réseaux ne fait apparaître qu'une différence faible à 95 K et 293 K. Mais les positions relatives des molécules et les angles de torsion intramoléculaires entre le groupe aminoxyle et le cycle aromatique sont sensiblement modifiées. Il en résulte que les distances intermoléculaires sont différentes aux deux températures (Tableau 3.4). Si l'on considère les distances entre les atomes d'oxygène des groupes NO[•], il apparaît que la séparation O1...O1 passe de 5,303 Å à 293 K à 4,529 Å à 95 K. Par contre la distance O2...O2 augmente légèrement, passant de 5,971 Å à 6,153 Å à basse température. D'une manière générale, les distances entre les atomes de l'association [O1] diminuent de façon notable alors que celles de l'association [O2] sont globalement plus grandes à 95 K par rapport à 293 K (Figure 3.9).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
T = 293 K	10,780	11,344	11,868	67,037	74,854	68,315
T = 95 K	10,532	10,783	12,031	68,664	77,332	68,760

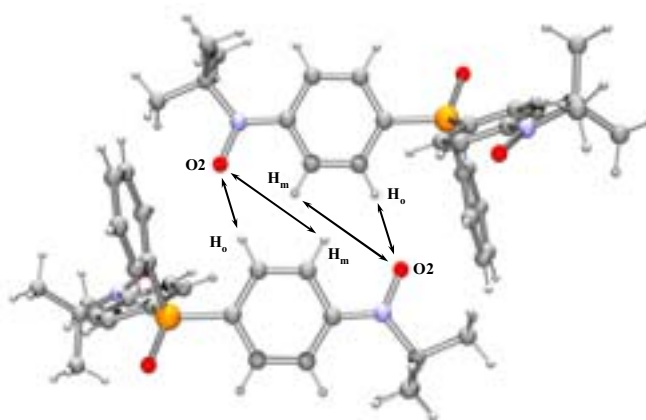
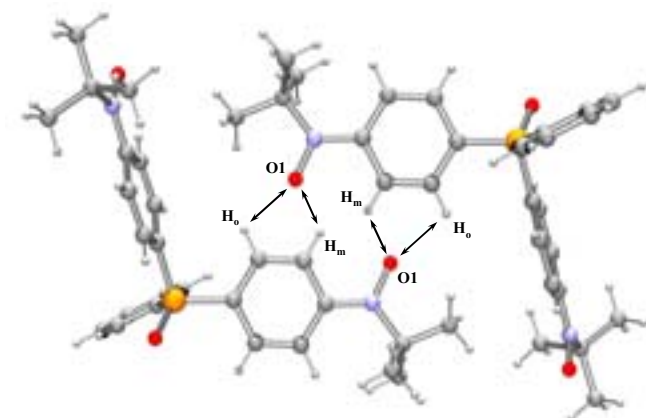
Tableau 3.3. Paramètres de maille de OPPh(Ph-Rad)₂ à 293 et 95 K.

	T= 293 K		T= 95 K	
	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$
O1	31,2	20,2	37,9	10,3
O2	20,7	9,5	24,5	7,8
Ph	31,6	----	29,3	----

**Tableau 3.4.** Angles intramoléculaires sélectionnés pour OPPh(Ph-Rad)₂ à T = 293 K et T = 95 K.

	[O1]	
	T= 293 K	T= 95 K
O1	5,303	4,529
H _o	3,805	2,914
H _m	4,010	3,204
C _o	4,164	3,471
C _m	4,036	3,311

	[O2]	
	T= 293 K	T= 95 K
O2	5,971	6,153
H _o	2,805	2,880
H _m	3,962	4,136
C _o	4,159	3,633
C _m	3,557	4,293

**Figure 3.9.** Distances (Å) intermoléculaires sélectionnées pour OPPh(Ph-Rad)₂ à T = 293 K et T = 95 K.

Si ces informations structurales nous suggèrent que l'anomalie de la courbe de $\chi_M T$ vers 140 K est liée à un réarrangement du réseau cristallin, elles ne nous apprennent pas l'origine du comportement magnétique observé entre 120 et 30 K (zone B, Figure 3.8) et en-dessous de 30 K (zone C). De toute évidence, deux interactions d'échange différentes interviennent, dont l'interaction intramoléculaire. Afin d'identifier cette dernière, le composé OPPh(Ph-Rad)₂ a été dilué à 5% dans du polychlorure de vinyle et son comportement magnétique étudié. La dispersion des molécules de OPPh(Ph-Rad)₂ dans une matrice diamagnétique permet de minimiser les interactions intermoléculaires, seul l'échange intramoléculaire va contribuer de façon significative à la variation de $\chi_M T$. Le résultat de cette expérience (Figure 3.10) montre la disparition conjointe de l'anomalie vers 140 K et de la décroissance de $\chi_M T$ dans le domaine de température 50-140 K (zone B, Figure 3.8). Elle nous indique que l'interaction d'échange intramoléculaire n'intervient qu'aux basses températures; elle est faible et en accord avec les mesures de RPE. Nous pouvons donc en déduire que des interactions intermoléculaires régissent le comportement magnétique à l'état solide du composé OPPh(Ph-Rad)₂ au-dessus de 30 K.

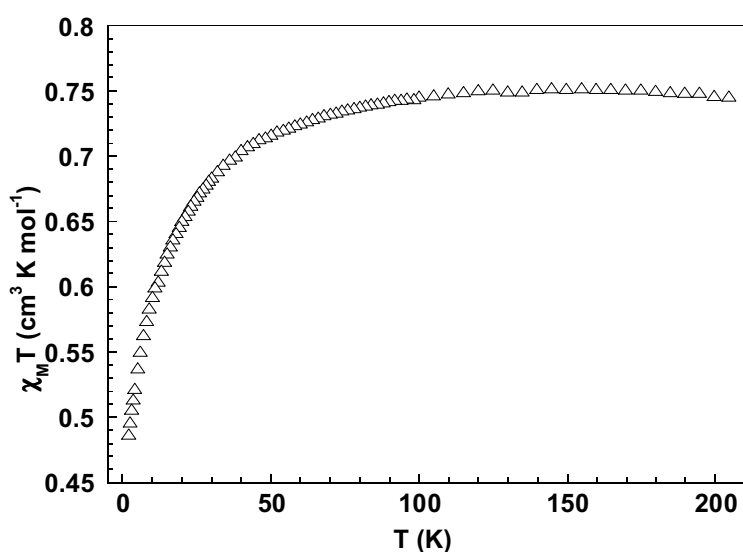


Figure 3.10. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour un échantillon de OPPh(Ph-Rad)₂ dilué à 5% dans une matrice de PVC.

Sur la base des informations dont nous disposons, le comportement observé pour le composé OPPh(Ph-Rad)₂ peut être interprété en considérant une paire constituée de deux molécules. La courbe de $\chi_M T = f(T)$ correspondant à cette situation est représentée sur la Figure 3.12. Ainsi, à 300 K, la valeur de $\chi_M T$ correspond à celle attendue pour quatre spins

$S = 1/2$ en régime de Curie, soit $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Jusqu'à une température de 160 K, la valeur de $\chi_M T$ varie peu, les interactions inter- et intramoléculaires sont faibles. A la suite de la réorganisation structurale vers 140 K, l'interaction d'échange intermoléculaire impliquant un radical de chaque molécule du dimère est significativement renforcée. L'interaction est antiferromagnétique et $\chi_M T$ diminue avec la température jusqu'à l'annulation des contributions des deux radicaux impliqués, d'où l'amorce d'un plateau pour une valeur de $\chi_M T$ de l'ordre de $0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce dernier correspond aux contributions des deux autres radicaux de la paire. En-dessous de 30 K, c'est l'interaction intramoléculaire entre les deux groupes aminoxyle d'une même molécule qui est à l'origine de la décroissance de $\chi_M T$.

Ce comportement peut être analysé par un modèle théorique. Chaque dimère est composé de quatre centres de spin $S = 1/2$. Leur arrangement et les paramètres d'échange à prendre en compte sont schématisés sur la Figure 3.11.

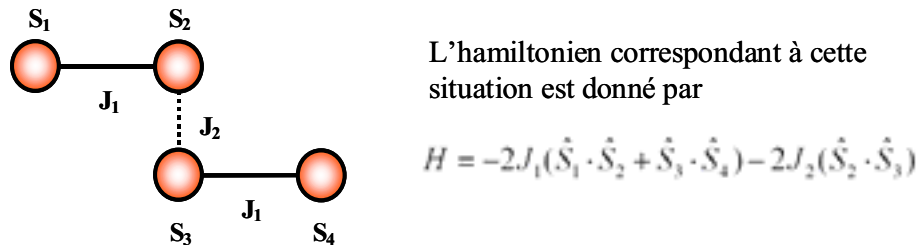


Figure 3.11.

où J_1 représente l'interaction intramoléculaire et J_2 l'interaction intermoléculaire. Ce cas de figure a été décrit dans la bibliographie^{71, 72, 73}. L'expression de la susceptibilité magnétique molaire correspondante est donnée par l'équation 19.

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{12k_B} \cdot \frac{\sum_i [S_i(S_i + 1)(2S_i + 1)\exp(-\varepsilon_i / k_B T)]}{\sum_i [(2S_i + 1)\exp(-\varepsilon_i / k_B T)]} \quad (19)$$

où ε_i est la valeur propre associée à l'état de spin S_i du système

$$\begin{aligned} S_i = 2 & \quad \varepsilon_{\text{quintet}} = -J_1 - J_2 / 2 \\ S_i = 1 & \quad \varepsilon_{\text{triplet1}} = J_1 - J_2 / 2 \\ S_i = 1 & \quad \varepsilon_{\text{triplet2}} = J_2 / 2 + (J_1^2 + J_2^2)^{1/2} \\ S_i = 1 & \quad \varepsilon_{\text{triplet3}} = J_2 / 2 - (J_1^2 + J_2^2)^{1/2} \\ S_i = 0 & \quad \varepsilon_{\text{singulet1}} = J_1 + J_2 / 2 + (4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2)^{1/2} \\ S_i = 0 & \quad \varepsilon_{\text{singulet2}} = J_1 + J_2 / 2 - (4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2)^{1/2} \end{aligned}$$

La simulation des données expérimentales pour la paire [OPPh(Ph-Rad)₂]₂ conduit aux valeurs $J_1 = -7,44 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$ et $J_2 = -32,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Le résultat de la modélisation avec ces paramètres est présenté sur la Figure 3.12. Le paramètre d'échange intramoléculaire $J_1 = -7,44 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$ est en bon accord avec celui de l'ordre de -5 cm^{-1} déduit des études RPE.

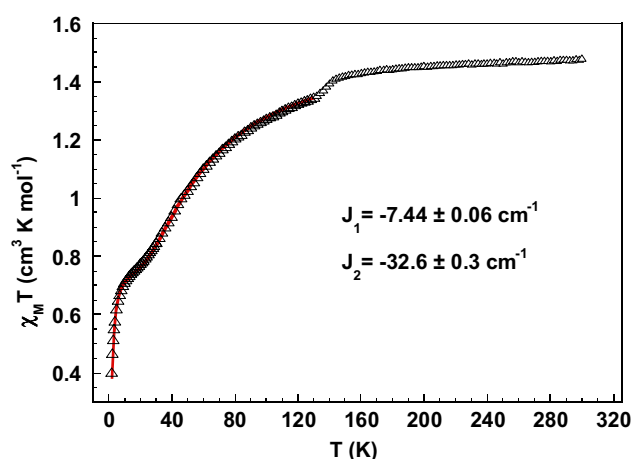


Figure 3.12. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour un dimère [OPPh(Ph-Rad)₂]₂.

La courbe d'aimantation de OPPh(Ph-Rad)₂ en fonction du champ, enregistrée à 2 K, est représentée sur la Figure 3.13. L'interaction intramoléculaire antiferromagnétique à cette température (zone C de la Figure 3.8) induit un alignement antiparallèle des spins du bi-radical, le moment magnétique total du système de spin tend à s'annuler. L'aimantation obtenue à 2 K nous indique que les spins ne sont pas complètement alignés; le système, à cette température, n'est pas encore dans son état fondamental.

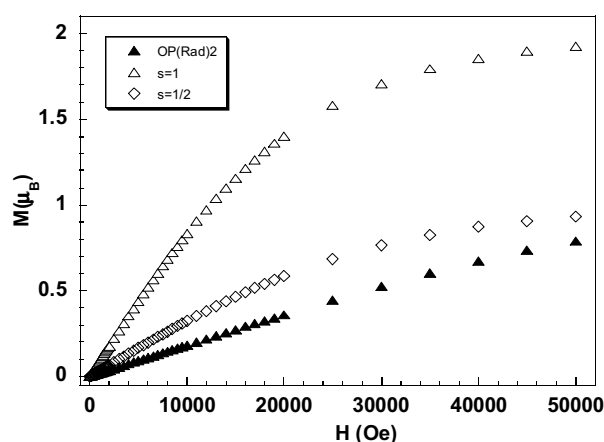


Figure 3.13. Evolution de l'aimantation, M , en fonction du champ pour [OPPh(Ph-Rad)₂]₂ à $T = 2 \text{ K}$ (▲), comportement théorique pour un système $S = 1/2$ (◇) et $S = 1$ (▽) à la même température donnée par la fonction de Brillouin.

3.5 Discussion

L'interaction d'échange intermoléculaire: Les mesures de susceptibilité magnétique du bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂ ont mis en évidence un comportement assez singulier pour ce composé à l'état solide. Comme nous l'avons vu plus haut, ce comportement résulte de la superposition de l'échange intramoléculaire et d'une interaction plus forte mettant en jeu deux des quatre radicaux de deux molécules voisines. En général, un échange de cet ordre de grandeur à travers l'espace n'est obtenu que si les groupes aminoxyyles, sièges des électrons célibataires, sont proches les uns des autres et dans une orientation favorable.^{74,75,76} Si nous considérons les structures cristallines du composé OPPh(Ph-Rad)₂ à 95 K, cela n'est pas le cas ici. En effet, les groupes voisins sont trouvés à des distances O...O de 4,529 et 6,153 Å. Pour des séparations de l'ordre de 4,5 Å, la bibliographie nous indique que la valeur absolue de l'échange entre deux groupes aminoxyyles est de l'ordre de 0,5 cm⁻¹. L'échange de $J = -32$ cm⁻¹ trouvé pour notre composé ne peut résulter d'un recouvrement direct entre les orbitales des deux aminoxyyles impliqués. Sur la base des informations structurales obtenues à 293 et 95 K, nous allons montrer que le chemin de propagation de l'échange pourrait résulter d'un recouvrement entre l'orbitale π^* d'un groupement $NO^\bullet$ et le nuage π du cycle benzénique adjacent. Mais, dans un premier temps, il nous faut identifier lequel des deux groupes aminoxyyle d'une molécule est impliqué dans cet échange intermoléculaire fort. Si l'on compare les distances intermoléculaires mettant en jeu les groupes aminoxyyles, il apparaît que celles qui impliquent N-O1, c'est-à-dire la paire [O1] (Figure 3.9), diminuent de façon significative entre 293 et 95 K. Par contre, celles concernant le groupe N-O2 (paire [O2] Figure 3.9) varient peu et plutôt dans le sens d'une augmentation entre haute et basse température. Sur la base de ce constat, il est raisonnable de proposer que le changement de comportement magnétique observé en-dessous de 140 K est lié à une modification de l'arrangement intermoléculaire de la paire [O1].

L'examen de la paire [O1] à 95 K nous révèle non seulement des distances très courtes entre O1 d'une molécule et le groupe phényle de la molécule adjacente (O1...C8= 3,471 Å, O1...C9= 3,311 Å), mais également un positionnement relatif tel que l'atome d'oxygène, O1, du groupe aminoxyyle se superpose aux C-H en *ortho* et *méta* du phényle. Les groupes NO et phényle sont dans des plans parallèles, il en résulte que l'orbitale π^* de l'aminoxyyle pointe en direction des orbitales π du cycle aromatique voisin. Du fait des courtes distances qui les

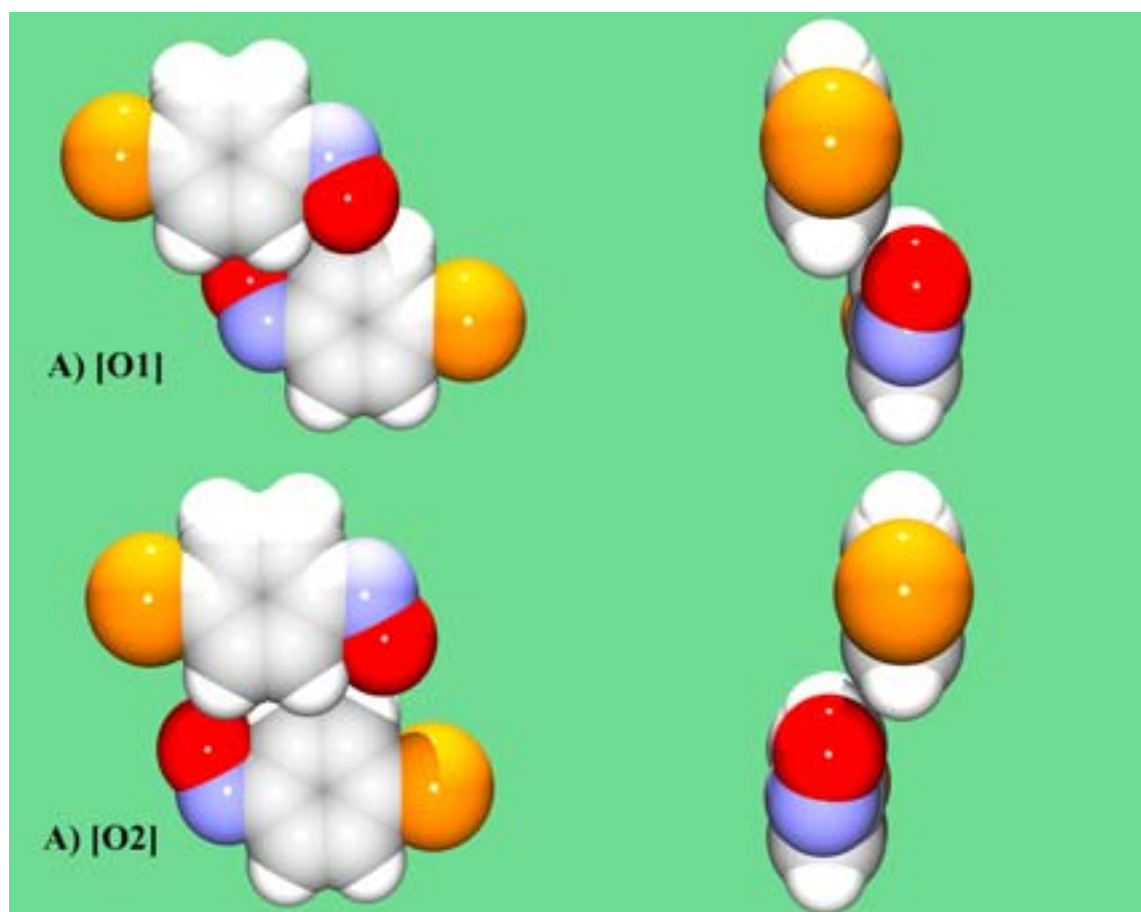


Figure 3.14. Vue des volumes de Van der Waals de l'association de $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$ en dimères *via* le recouvrement entre l'oxygène et le cycle aromatique ($T = 95 \text{ K}$). A) Paire [O1] impliquant les O1 et B) Paire [O2] impliquant les O2.

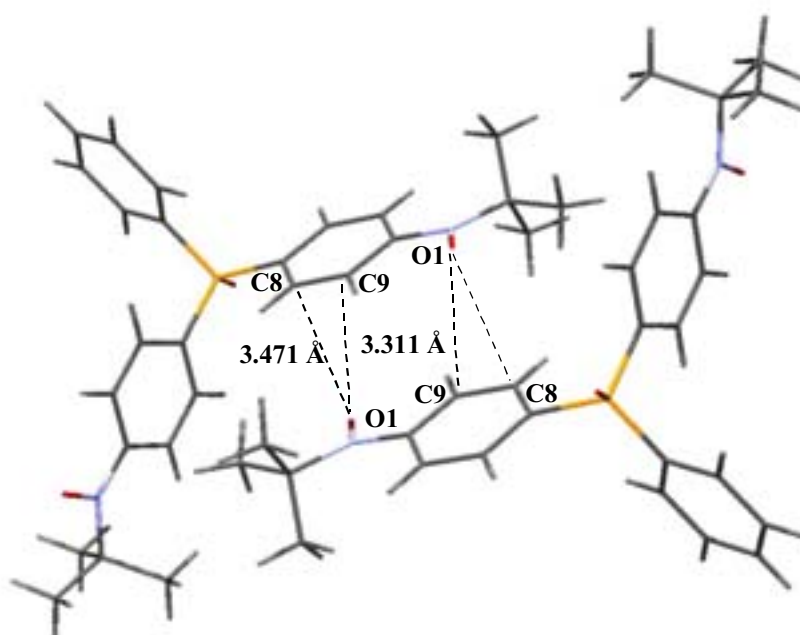


Figure 3.15. Atomes impliqués dans les interactions intermoléculaires par le biais de la paire [O1].

séparent, il est probable qu'un certain recouvrement existe entre ces orbitales. Une vue de la paire [O1] représentant les sphères de Van der Waals des atomes illustre cette situation Figure 3.14; à titre de comparaison la paire [O2] est également présentée. Nous l'avons mentionné dans l'introduction, pour un groupement Ph-NO[•], une délocalisation de l'électron célibataire du groupe aminoxyle sur le cycle aromatique est attendue en vertu de la conjugaison pouvant exister entre le nuage π du phényle et l'orbitale π^* du NO (Schéma 3.2). Les couplages hyperfins assez importants avec les atomes d'hydrogène du phényle sur les spectres de RPE en solution nous confirment d'ailleurs que tel est le cas. Ainsi, la probabilité de présence d'un électron célibataire sur le cycle benzénique n'est pas nulle. Par conséquent, le recouvrement entre l'orbitale π^* d'un aminoxyle et le système π du fragment Ph-NO[•] de la molécule voisine peut conduire à une interaction d'échange substantielle. C'est le cas de figure rencontré pour la paire [O1] pour laquelle une interaction antiferromagnétique de $J = -32 \text{ cm}^{-1}$ est trouvée.

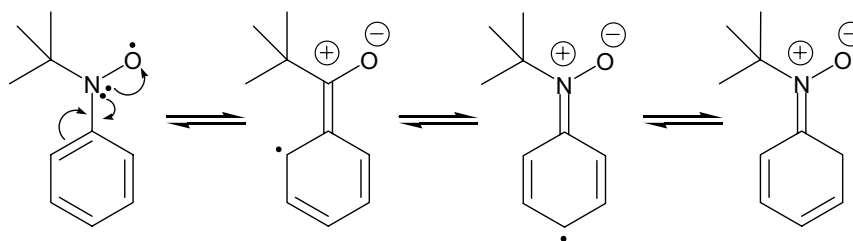


Schéma 3.2. Délocalisation de l'électron du groupe NO[•] sur le cycle aromatique.

L'interaction d'échange intramoléculaire: Nos études des propriétés magnétiques tant du composé bi-radical, OPPh(Ph-Rad)₂, que du tri-radical, OP(Ph-Rad)₃, aboutissent au constat que l'interaction d'échange entre les groupes aminoxydes, au travers du corps de la molécule, sont anti-ferromagnétiques. Manifestement, les règles de prédiction de l'état fondamental valables pour les hydrocarbures à couches ouvertes ne s'appliquent pas pour ces composés phosphorés. Cette situation est sans conteste liée à la présence de l'atome de phosphore dans le chemin d'échange entre les groupes radicalaires, mais quelle en est la raison? Plusieurs hypothèses peuvent, a priori, être avancées comme des considérations géométriques, la présence ou non d'un doublet sur l'hétéroatome, etc..., nous les avons discutées au chapitre précédent sans parvenir à une conclusion satisfaisante. Une autre explication au comportement magnétique de nos composés peut être déduite des résultats des calculs de DFT, tant pour les composés OP(Ph-Rad)₃ et OPPh(Ph-Rad)₂ que pour ceux de leurs homologues nitronyl nitroxydes **30** à **35** présentés en introduction. Si nous considérons les énergies relatives des orbitales moléculaires calculées, il apparaît que les dernières

orbitales occupées centrées sur le radical et la première orbitale vacante centrée sur l'atome de phosphore sont très séparées en énergie. Une telle situation est en défaveur d'une conjugaison entre les orbitales des groupes Ph-NO[•] par l'intermédiaire du phosphore et donc d'une délocalisation de la densité de spin d'un radical sur l'ensemble de la molécule. En d'autres termes, nous sommes en présence d'un système pseudo-disjoint, c'est-à-dire que les SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) de la molécule ne sont plus conjuguées. La conséquence d'une telle situation est un rapprochement, pour un bi-radical, des niveaux singulet-triplet qui pourra conduire à la stabilisation de l'état singulet. De plus, le paramètre d'échange, J , obtenu est faible.

Le rôle joué par la conjugaison dans l'interaction d'échange intramoléculaire est parfaitement illustré par le cas des biradicaux A²² et B⁷⁷ (Figure 3.16). Le composé A est caractérisé par un état fondamental triplet ($J \approx 375 \text{ cm}^{-1}$) mais B a un état fondamental singulet ($J = -70 \text{ cm}^{-1}$). L'origine de cette différence est liée aux angles existant entre les groupes NO[•] et le groupe phényle. Alors que ces angles sont faibles pour A, ils avoisinent 70 degrés pour B. Il en découle que la conjugaison entre les SOMO (π^* du groupe NO[•]) et le système π du phényle existe pour A mais plus pour B. Pour B, nous sommes également dans la situation d'un système pseudo-disjoint et le signe de l'échange n'est plus en accord avec les règles de topologie.

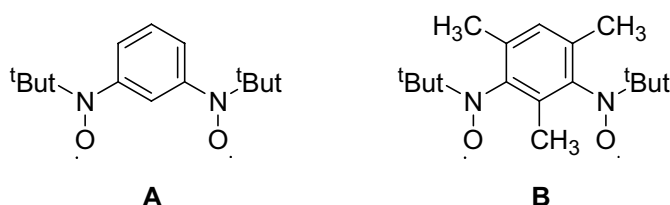


Figure 3.16.

Ainsi, pour le bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂ et le tri-radical OP(Ph-Rad)₃, conçus selon les règles de topologie communément admises, l'état fondamental escompté haut-spin s'avère bas spin en raison de l'hétéroatome en tête de pont des fragments aromatiques. L'atome de phosphore empêche la conjugaison de se développer entre les systèmes π de la molécule.

A ce stade, l'on peut s'interroger sur la densité de spin négative détectée par RMN sur l'atome de phosphore. Pour chaque fragment radical-phényle de la molécule, la combinaison de l'orbitale π^* du groupe NO[•] avec des orbitales π du cycle aromatique conduit à une délocalisation du spin du radical sur le phényle. Il en résulte des densités de spin positives

appréciables dans les orbitales π localisées sur les carbones C1 et C3/5 (Figure 3.17a). Par polarisation, les atomes liés à ces carbones présentent une densité de spin négative, ainsi l'atome de phosphore est polarisé négativement par ses trois voisins C1 (Figure 3.17b).

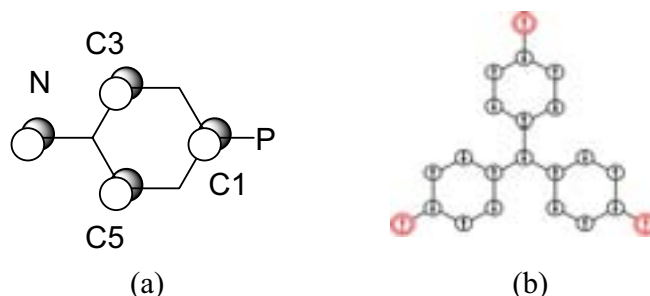


Figure 3.17. a) Délocalisation de la densité de spin positive par combinaison de l'orbitale π^* du groupe NO avec les orbitales π du cycle aromatique; b) Distribution de la polarisation de spin.

3.6 Conclusion

Les études magnétiques menées pour le composé bi-radical $OPh(PhRad)_2$, confirment que l'interaction d'échange intramoléculaire entre les radicaux aminoxyyles *via* l'atome de P(V) est antiferromagnétique et faible. Par ailleurs, pour ce composé, nous avons observé et caractérisé un réarrangement du réseau cristallin entre 293 et 95 K. Ce réarrangement est accompagné d'une modification significative des propriétés magnétiques, les interactions intermoléculaires de la structure à basse température induisant une interaction antiferromagnétique significative ($J = -32 \text{ cm}^{-1}$) entre les molécules. La connaissance des structures des deux phases cristallines nous a permis de proposer que cet échange serait le résultat d'un recouvrement entre les orbitales π^* d'un aminoxyle et du système π du groupe phényle de la molécule voisine.

Conclusions générales de la Partie I

Nous venons de décrire deux nouveaux poly-radicaux organiques du type aminoxyle, $\text{OP}(\text{PhRad})_3$, et $\text{OPPh}(\text{PhRad})_2$, qui complètent la famille de molécules paramagnétiques phosphorées étudiées au laboratoire. L'étude de leurs propriétés magnétiques par diverses techniques a clairement révélé que ces molécules étaient caractérisées par un état fondamental bas spin résultant d'interactions d'échanges intramoléculaires antiferromagnétiques entre les radicaux. Ce constat est en opposition avec les prédictions déduites des modèles topologiques. Des calculs de DFT nous indiquent que l'énergie des orbitales moléculaires centrées sur l'atome de phosphore est trop éloignée de celle des orbitales des radicaux pour permettre un échange *via* cet atome. Nous avons envisagé la possibilité de moduler l'implication du P en jouant sur son degré d'oxydation. Dans le cas des composés $\text{OP}(\text{Ph-Rad})_3$ et $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$, l'atome de phosphore est au degré d'oxydation (V) et ne présente pas de doublet. La synthèse des molécules homologues pour lesquelles le phosphore serait au degré d'oxydation (III), et donc avec un doublet, a été envisagée mais il ne nous fut pas possible de les obtenir.

Pour les deux molécules, les études cristallographiques montrent une évolution du réseau cristallin entre la température ambiante et les températures cryogéniques. Le tri-radical $\text{OP}(\text{Ph-Rad})_3$, présente une réelle transition de phase cristalline mais c'est pour le bi-radical $\text{OPPh}(\text{Ph-Rad})_2$, que l'évolution est accompagné d'une modification significative des interactions d'échange. Ces évolutions structurales en fonction de la température sont rarement envisagées et vérifiées dans la bibliographie. En général, l'interprétation magnéto-structurale est basée sur une structure résolue à une température proche de l'ambiante alors

que les caractéristiques magnétiques des systèmes sont révélées pour des températures cryogéniques. L'exemple de nos deux composés souligne l'importance de la structure à basse température pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques.

Partie II

Complexes

Organométalliques

Chapitre 4

Briques paramagnétiques

Dans cette seconde partie du mémoire, nous présenterons nos premiers développements d'un projet plus récent du laboratoire. Il concerne la synthèse d'objets super-paramagnétiques selon une approche dite "*bottom up*" par auto-association de briques moléculaires en un édifice fini. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la conception et synthèse de quelques molécules susceptibles de jouer le rôle de module élémentaire de telles architectures supramoléculaires.

Dans la première partie nos molécules paramagnétiques étaient des radicaux organiques, dans cette seconde partie les porteurs de spin sont des ions de métaux de transition 3d. Comparées aux radicaux organiques, la mise en œuvre d'ions de métaux de transition présente plusieurs avantages. La possibilité de moduler la sphère de coordination des ions de transition ou encore sa géométrie offrent une flexibilité indéniable. Par ailleurs, l'interaction d'échange entre ions d, corrélée à la symétrie des orbitales mises en jeu, est parfaitement comprise et permet donc une élaboration rationnelle des propriétés du système supramoléculaire. Une interaction antiferromagnétique n'est pas un problème ici. En effet par un choix judicieux des ions composant le système, il est possible d'aboutir à la situation où le moment résultant est non nul (ferrimagnétisme). Nous avons mentionné que l'échange était fonction des ions impliqués mais celui-ci est également tributaire, surtout en intensité, du ligand organique qui joue le rôle de trait d'union entre eux. En général, plus courte est la distance entre centres actifs et plus grand sera le paramètre d'échange. Pour nos composés, nous avons considéré deux ligands pontants connus pour assurer efficacement la communication entre ions paramagnétiques, l'un est le cyanure, CN^- le second l'azoture, N_3^-

4.1 Introduction

Au cours des 20 dernières années, les efforts dans le domaine du magnétisme des matériaux moléculaires ont principalement porté sur la construction d'édifices tridimensionnels et sur la compréhension de leurs propriétés. L'objectif, toujours d'actualité, est d'élaborer des aimants permanents. Dans ce champ d'investigation, une famille de composés largement étudiée est constituée des dérivés du bleu de Prusse.⁷⁸ Ces composés, dont la formulation type est $A_4[B(CN)_6]_3$, sont des réseaux infinis constitués du module moléculaire $B(CN)_6$, où B représente un ion de transition, lié par l'intermédiaire des atomes d'azote des ligands CN à d'autres ions, A. La géométrie de $B(CN)_6$ et le nombre de ses voisins (jusque 6 ions A) conduisent au développement spontané d'un réseau 3D. C'est d'ailleurs avec ces dérivés que les premières synthèses rationnelles d'aimants, basées sur la théorie des orbitales magnétiques, ont été menées. Ainsi, en fonction des ions A et B mis en œuvre, des aimants aux T_c de quelques K jusque bien au-dessus de la température ambiante ont été décrits. A titre d'exemple, nous citerons le bleu de Prusse original, $[Fe_4^{III}\{Fe^{II}(CN)_6\}_3] \cdot 15 H_2O$, qui présente un ordre magnétique pour $T_c = 5,6$ K,^{79,80} et les dérivés aux T_c les plus élevés connus aujourd'hui, $[V^{II/III}\{Cr(CN)_6\}_{0,86}] \cdot 8H_2O$ ($T_c = 315$ K),⁸¹ $[K_{0,058}V^{II/III}\{Cr(CN)_6\}_{0,79}](SO_4)_{0,058} \cdot 0,93H_2O$ ($T_c = 372$ K),⁸² et $[KV^{II}\{Cr(CN)_6\}] \cdot 2H_2O$ ($T_c = 376$ K).⁸³

L'approche que nous avons envisagée pour l'élaboration d'agrégats moléculaires se base sur le même principe d'association spontanée mais à partir d'une brique conçue pour limiter l'expansion de la polymérisation. La formation des bleus de Prusse repose sur le module élémentaire, $B(CN)_6$, dont les 6 ligands, engagés dans l'association aux ions A, sont situés aux sommets de l'octaèdre. Nous venons de le voir, cette situation favorise le développement d'un réseau tridimensionnel. Si, dans une telle brique, certains sites sont remplacés par des ligands en interaction exclusivement avec B, l'association avec A conduira à des architectures différentes, voire à des édifices finis. Cette approche nous permet de concevoir *a priori* le résultat de l'association de modules élémentaires donnés. Ce raisonnement est illustré par trois schémas Figure 4.1. Le premier, reprend la situation d'une brique s'associant aux ions A par les six sommets de sa sphère de coordination pour développer un réseau tridimensionnel. Pour le second, quatre sites d'interaction de la brique sont bloqués et l'on peut anticiper qu'une des associations possibles avec A conduit à une super-molécule en forme de carré. Selon le

même principe, si la brique présente trois sites d'interaction possible avec les ions A, une super-molécule en forme de cube peut être formée (exemple 3, Figure 4.1).

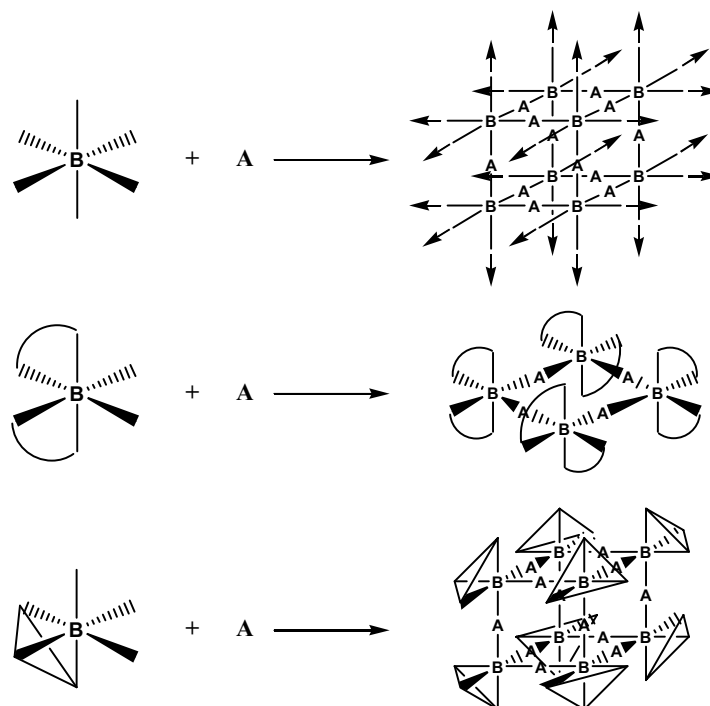
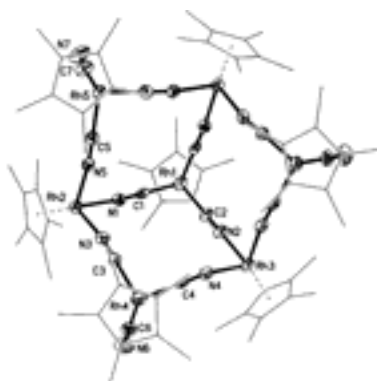
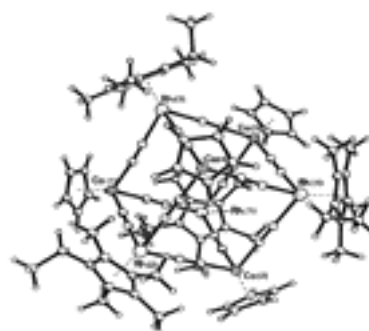


Figure 4.1.

Cette stratégie a déjà été utilisée pour la construction de cages avec des métaux de transition diamagnétiques. En particulier, le groupe de Rauchfuss et al. a décrit en 1998 un cube ouvert, $[\text{Cp}^*\text{Rh}_7(\text{CN})_{12}](\text{PF}_6)_2$, **40**, constitué de fragments Cp^*Rh pontés par des ligands CN^- .⁸⁴ Ici, le ligand Cp^* (pentaméthylcyclopentadiényle) bloque trois sites de coordination dans la sphère du Rh et permet la formation de cet agrégat moléculaire. Un autre exemple de cage organo-métallique, **41**, est le résultat de l'association de deux briques complémentaires, $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ et $[\text{CpCo}(\text{CN})_3]^-$.⁸⁵ Un composé très similaire met en jeu des briques du Rh et Mo, le cube formé présente la particularité de contenir les contre-ions dans sa cavité.⁸⁶

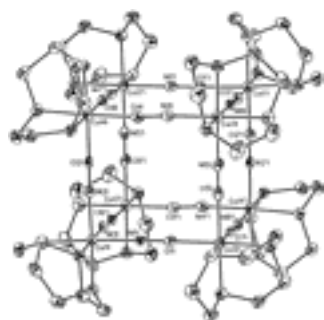


40
 $[\text{Cp}^*\text{Rh}_7(\text{CN})_{12}]_2^+$

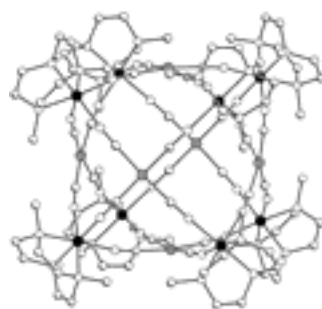


41
 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\{\text{CpCo}(\mu\text{-CN})_3\}_4]^{4+}$

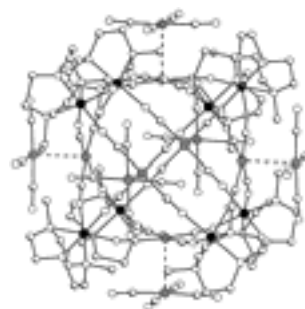
Suivant une approche analogue, Long et al. ont récemment décrit une série de clusters qui mettent en jeu le triaza-1,4,7-cyclononane (tacn) comme ligand bloquant. Un composé de formulation $[(\text{tacn})_8\text{Co}_8(\text{CN})_{12}]^{12+}$, **42**, a été obtenu à partir d'une brique de Co^{III} dont trois de ses sites de coordination sont occupés par le tacn.⁸⁷ Huit modules $(\text{tacn})\text{Co}$ sont associés entre eux par des ligands pontants cyanure pour former un arrangement en forme de cube. Le même édifice mais constitué de quatre modules de Co et quatre de Cr a également été décrit.⁸⁸ Pour ce dernier, les propriétés magnétiques correspondent à celles des quatre $\text{Cr}(\text{III})$ sans interactions d'échange. Avec le module de Cr, des architectures de plus haute nucléarité ont été obtenues par réaction avec des ions de $\text{Ni}(\text{II})$ (composés **43** et **44**).⁸⁹ Ici également, le comportement magnétique de ces composés n'est dû qu'aux ions $\text{Cr}(\text{III})$, les ions $\text{Ni}(\text{II})$ étant dans une coordination de géométrie carré-plan, ils sont diamagnétiques.



42
 $[(\text{tacn})_8\text{Co}_8(\text{CN})_{12}]^{12+}$



43
 $[(\text{Me}_3\text{tacn})_8\text{Cr}_8\text{Ni}_6(\text{CN})_{24}]^{12+}$

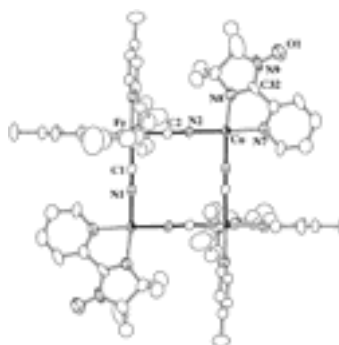


44
 $[(\text{Me}_3\text{tacn})_8\text{Cr}_8\text{Ni}_6(\text{CN})_{24}]\cdot[\text{Ni}(\text{CN})_4]_6$

Oshio et coll. ont décrit plusieurs clusters hétéro-métalliques construits à partir d'un composé du Fe dont quatre sites de coordination sont occupés par des ligands de type bipyridine, les deux restant accueillent des cyanure. Les agrégats **45** et **46** sont des systèmes bimétallique $\text{Fe}(\text{III})\text{-Cu}(\text{II})$ caractérisés par une interaction d'échange ferromagnétique entre ces ions.^{90,91}

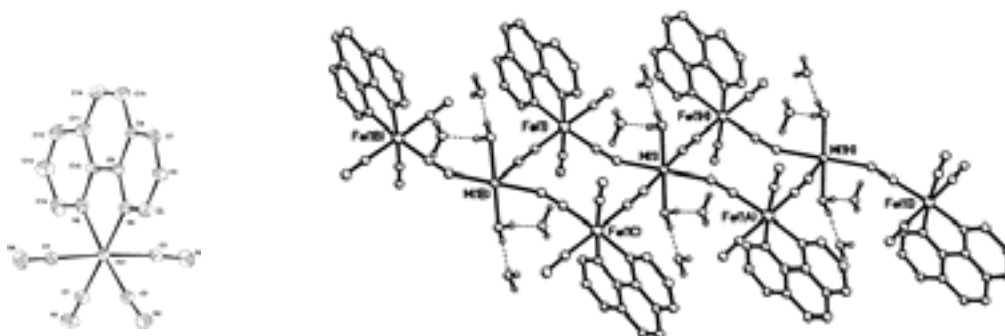


45
 $[\text{Fe}_2\text{Cu}_2(-\text{CN})(\text{bpy})_6]^{6+}$



46
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(-\text{CN})_4(\text{dmbpy})_4(\text{impy})_2]^{6+}$

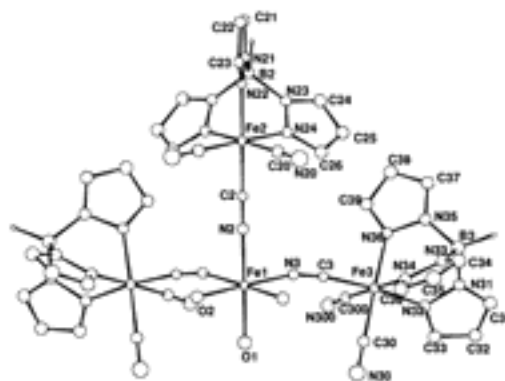
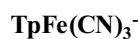
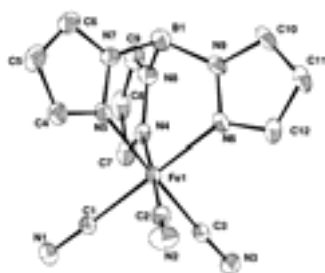
A partir d'une brique possédant quatre ligands cyanure, $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]^-$, Julve et coll. ont observé la formation non pas d'un système fini mais de chaîne lors de son association avec des ions de $\text{Mn}(\text{II})$.⁹² Ainsi, si la substitution de deux CN^- par rapport à la brique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ empêche le développement d'une structure 3D, elle apparaît insuffisante pour conduire à une structure finie.



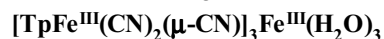
47



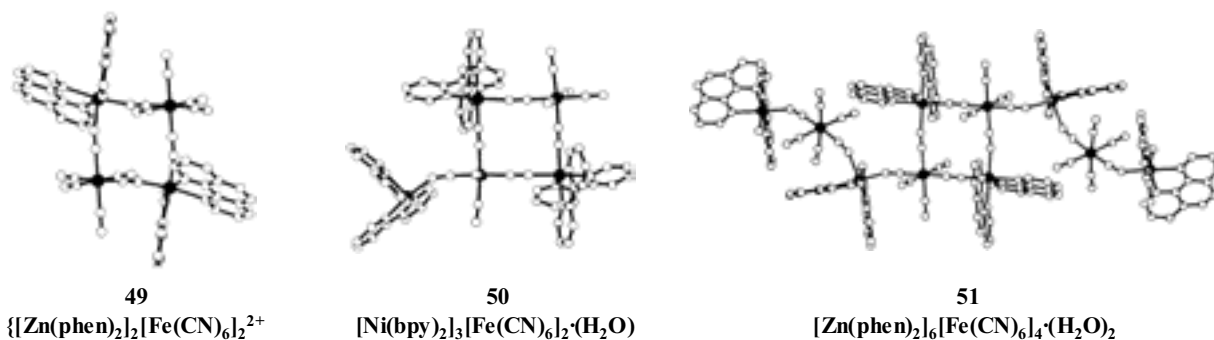
Un autre module de $\text{Fe}(\text{III})$ a été décrit récemment, il comporte trois sites occupés par des ligands cyanure, les trois autres servant d'ancrage au ligand tripode hydro-tris-pyrazolylborate, Tp^- . Ce composé, $[\text{TpFe}(\text{CN})_3]^-$, a permis la synthèse d'un cluster tetramétallique, **48**, caractérisé par des interactions ferromagnétiques entre les ions Fe^{3+} .⁹³



48



Une approche alternative, consiste à partir d'un complexe-ligand de type $\text{M}(\text{CN})_6$ et à contrôler la dimensionnalité de l'association en limitant les points d'attaches sur le second partenaire de l'association. Pour ce dernier, une partie de la sphère de coordination est occupée par des ligands fortement ancrés et seul deux sites de coordinations restent disponibles pour une association avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.^{94,95,96} Trois exemples, **49** à **51**, issus de cette approche sont présentés ci-dessous.⁹⁷



Ce bref tour d'horizon bibliographique constitue un aperçu de réalisations récentes et confirme que la préparation d'objets moléculaires nanoscopiques par association contrôlée de modules moléculaires est une approche pleine de potentiels.

Notre stratégie: Dans le projet initié au laboratoire, nous nous intéressons à des briques organo-métalliques constituées d'un ion paramagnétique dans un environnement de type octaédrique. La sphère de coordination de cet ion est constituée d'un ligand tridentate anionique occupant trois sites en position faciale. Les trois autres sites sont occupés par des ligands capables de jouer le rôle de pont entre deux ions et de transmettre de manière efficace l'interaction d'échange entre ceux-ci. Nous l'avons mentionné plus haut, concernant les ligands pontants, notre choix a porté sur CN^- et N_3^- , pour les ligands bloquants nous nous sommes tourné vers les cyclopentadiényl, Cp^- , et hydro-tris-pyrazolylborate, Tp^- , et dérivés.

C'est principalement avec le ligand cyanure que nous avons travaillé. Ce ligand présente de multiples avantages. D'un point de vue chimique, sa liaison par l'atome de C aux ions de transition est particulièrement robuste, l'équilibre entre le complexe et sa forme dissociée ($\text{M-CN} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{CN}^-$) est fortement déplacé vers le complexe. Par l'intermédiaire de son atome d'azote, il peut se lier à un second ion et ainsi agir en qualité de ligand pont, assurant une géométrie $\text{M-CN} \rightarrow \text{M}'$ proche de la linéarité.⁹⁸ D'un point de vue magnétique, ce ligand transmet de manière efficace l'échange entre les deux ions qu'il relie et ce dans le respect des règles de la symétrie orbitale.⁹⁹ Il s'agit certainement du ligand le plus polyvalent utilisé dans le domaine du magnétisme des systèmes moléculaires. Le second ligand, $(\text{N}_3)^-$ que nous avons mis en œuvre possède également des caractéristiques remarquables. Nous citerons sa particularité d'induire, entre les deux ions qu'il relie, un échange ferro- ou antiferromagnétique en fonction du mode de coordination $\mu_{1,1}$ ou $\mu_{1,3}$ qu'il adopte.^{100, 101} Ce ligand a donné lieu à une grande diversité structurale dans son association avec des ions métalliques, depuis des molécules discrètes jusqu'à des réseaux tridimensionnels.¹⁰²

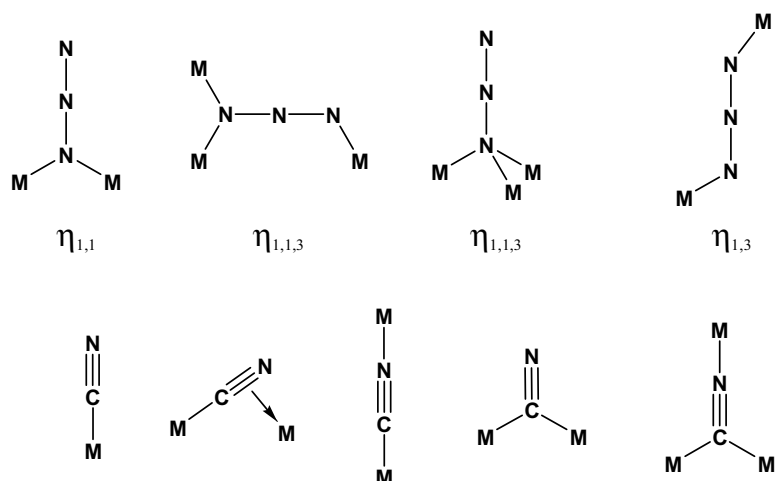


Figure 4.2. Diverses modes de coordination observés pour les ligands azoture (N_3^-) et cyanure (CN^-).

Concernant les ligands "bloquants", notre attention s'est d'abord portée sur le cyclopentadiényle, Cp^- . Ce ligand est bien connu pour conduire à des complexes η^5-CpMX_3 , demi-sandwich ou tabouret de piano, avec les métaux de transition où il occupe trois sites de coordination.¹⁰³ Le second ligand envisagé est le hydro-tris-pyrazolylborate, Tp^- ,¹⁰⁴ ou son dérivé hexaméthylé, Tp^* . Tout comme Cp^- , ces deux ligands portent une charge négative et occupent trois sites de coordination en position faciale de la sphère de coordination. Mais les différences entre Cp^- et Tp^- sont notables. Le ligand Tp^- présente une symétrie de type C_{3v} et Cp^- une symétrie C_{5v} . Par ailleurs, le Tp^- possède dix positions de substitutions possibles contre cinq pour Cp^- , offrant ainsi une large gamme de modifications. Un autre avantage, et non des moindres, de Tp^- est lié à une stabilité des composés en générale meilleure que celle des homologues Cp^- .¹⁰⁵

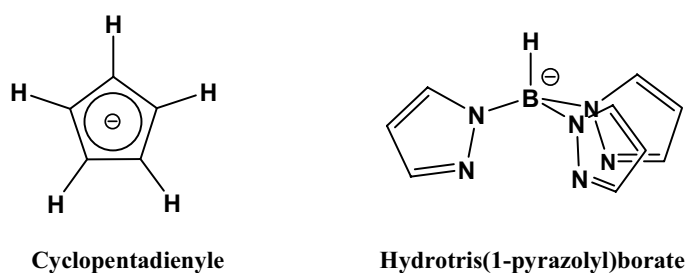


Figure 4.3. Présentation des ligands cyclopentadiényle (Cp^-) et Hydro-tris(1-pyrazolyl)borate (Tp^-).

Ces deux ligands, Cp^- et Tp^- , ont été choisis en raison de leur aptitude à former des composés organo-métalliques stables, en particulier en milieu protique, de leur géométrie et mode de coordination fixés, mais aussi pour les possibilités de substitution qu'ils offrent et ainsi de modifier certaines caractéristiques - *stériques, électroniques, optiques, ...* - de la brique.

4.2 Les briques organo-métalliques

Dans ce paragraphe nous décrivons la synthèse et la caractérisation de nos briques moléculaires. Certaines étapes de ces synthèses requièrent des attentions particulières en raison de la sensibilité des réactifs. Mais d'une manière générale, les briques une fois formées et isolées sous la forme de poudres ou cristallisées, s'avèrent parfaitement stables dans les conditions ambiantes. Toutes les briques décrites sont monoanioniques et ont été isolées par association avec un cation organique volumineux, le tetraphénylphosphonium (PPh_4^+).

4.2.1 $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$

La synthèse du composé tetraphénylphosphonium tricyano- η^5 -cyclopentadiényle de chrome, $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$, a été abordée suivant la méthode de Poli¹⁰⁶ avec de petites modifications afin d'optimiser la formation des produits désirés. La méthodologie de synthèse que nous avons suivie est résumée Schéma 4.1.

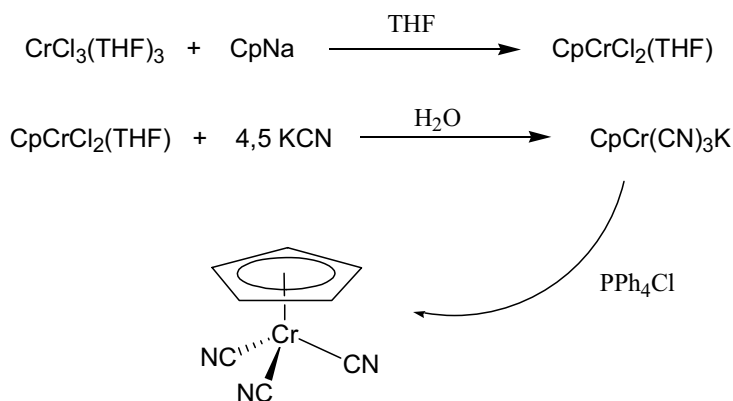


Schéma 4.1. Synthèse de $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

La synthèse requiert de travailler avec $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ parfaitement anhydre. Celui-ci est obtenu par traitement de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec du trichlorométhylsilane dans un rapport 1:5 dans le THF sous atmosphère inerte.¹⁰⁷ Le composé $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ précipite sous la forme d'une poudre violette microcristalline. Son spectre infra-rouge présente les vibrations C-O-C à 850 cm^{-1} (symétrique) et à 1010 cm^{-1} (antisymétrique) attribuées au THF coordonné, l'absence d'absorption entre 3300 et 3500 cm^{-1} confirme l'absence de H_2O . L'association du ligand Cp au Cr(III) est obtenu par réaction de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ avec NaCp dans le THF. Alors que la réaction procède, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ se dissout et la solution prend une couleur bleu sombre. Le composé $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$, isolé sous la forme d'un solide microcristallin bleu marine, est

relativement instable dans les conditions ambiantes, il est conservé et manipulé dans une boîte sèche sous atmosphère inerte. Le signal infra-rouge de ce composé confirme la présence du THF. L'étape suivante est l'introduction des ligands cyanure. L'échange Cl/CN est effectué sous N_2 dans l'eau avec un excès de cyanure (4,5 équivalent/Cr), il est accompagné par un changement de couleur de la solution du bleu vers le rouge. Par addition d'une solution de PPh_4Cl dans H_2O , $[CpCr(CN)_3]PPh_4$, est isolé sous la forme d'un solide de couleur orange-rouge. Ce composé est bien soluble dans $MeOH$, CH_2Cl_2 ou $CHCl_3$ et peut être convenablement recristallisé à partir d'une solution dans CH_2Cl_2 par diffusion d' Et_2O . Le composé a été caractérisé par analyse centésimale, spectroscopie IR et susceptibilité magnétique.

Le spectre IR de $[CpCr(CN)_3]PPh_4$ présente un faible signal à 2115 cm^{-1} attribué à la vibration des ligands CN^- . Les trois signaux de plus forte intensité à 1106 , 722 et 527 cm^{-1} sont associés au cation PPh_4^+ . Un moment magnétique effectif de $3,85\text{ }\mu_B$ pour $[CpCr(CN)_3]PPh_4$ a été mesuré à 300 K ; cette valeur correspond parfaitement aux $3,87\text{ }\mu_B$ attendus pour l'ion $Cr(III)$ de spin $S = 3/2$. Le spectre de RPE d'une solution de $[CpCr(CN)_3]PPh_4$ dans CH_2Cl_2 /toluène dégazée ne présente pas de signal. Les composés octaédriques du $Cr(III)$ avec un état fondamental $^4A_{2g}$ peuvent présenter un signal fort en RPE.¹⁰⁸ Pour le composé $[CpCr(CN)_3]PPh_4$, l'absence de résonance peut être attribuée à un symétrie plus basse due au ligand Cp; la relaxation électronique est apparemment plus rapide et aucun signal n'est visible en RPE. Cette situation est connue pour d'autres composés, par exemple, $CpCrX_2(\eta^1-L-L)$, où $X = Cl, Me$ et $L-L = Me_2P-CH_2-PMe_2$ ou $Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$, ne montre aucune résonance jusqu'à basse température.¹⁰⁹

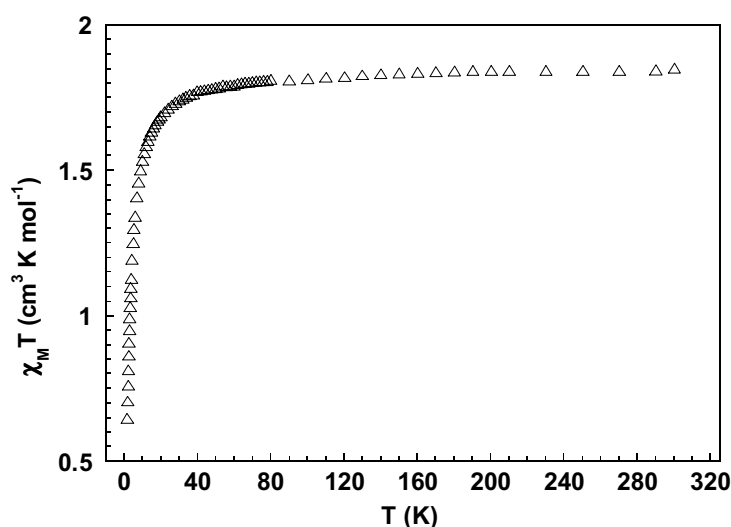


Figure 4.4. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour $[CpCr(CN)_3]PPh_4$.

La structure cristalline a été résolue pour un des monocristaux obtenus à partir de la diffusion lente d'éther vers une dissolution du $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ dans le dichlorométhane. Cette étude a été réalisée par Philippe Guionneau. Cette structure n'est pas connue dans la bibliographie, et nous permet la complète caractérisation du composé. Le $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ cristallise dans un groupe d'espace C2/c (monoclinique) où $a = 20,62 \text{ \AA}$, $b = 11,19 \text{ \AA}$, $c = 24,00 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,81^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. La Figure 4.5 montre une représentation de la brique $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$. Le groupe Cp^- est coordonné au chrome de façon η^5 *via* le système π du ligand. Les distances inter-atomiques Cr-C (Cp^-) trouvées pour la brique $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ ($2,24 \text{ \AA}$ en moyenne) restent du même ordre de grandeur que pour d'autres complexes semi-sandwich similaires.¹¹⁰ Le centre métallique complète sa sphère de coordination avec trois groupements cyanure. Quelques distances et angles sélectionnés sont indiqués dans les Tableau 4.1 et Tableau 4.2.

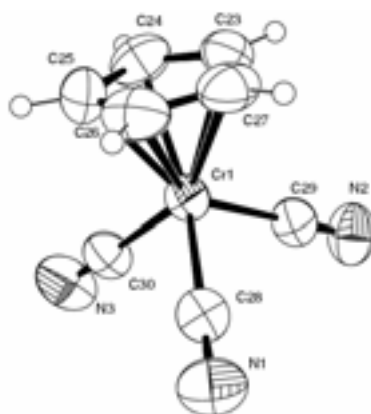
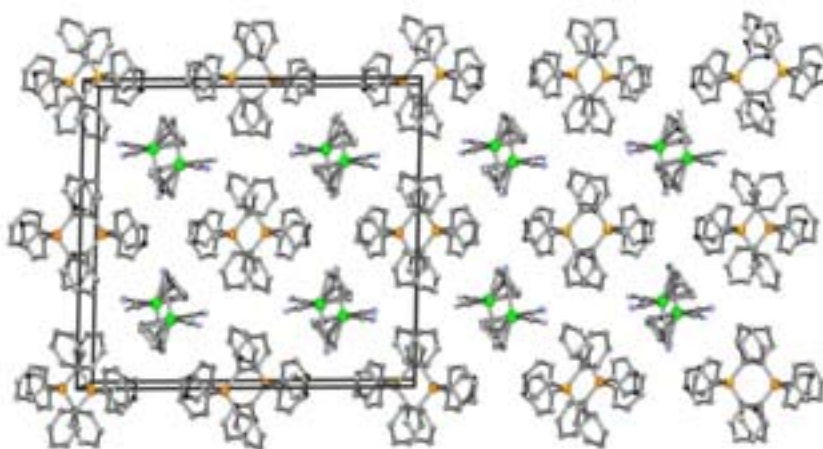


Figure 4.5. Représentation ORTEP de l'anion $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$. Ellipsoïde de déformation correspondant à une probabilité de présence de 50%.

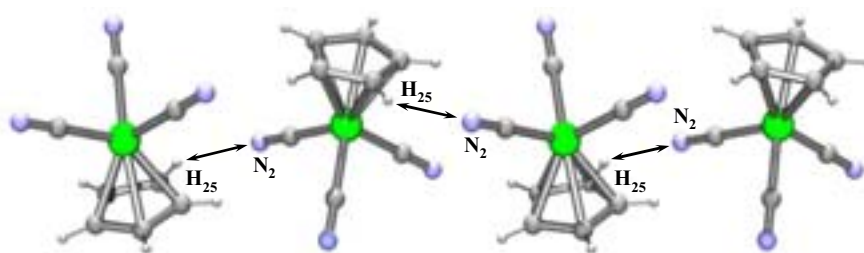
Cr1-C29	2,032(4)	Cr1-C27	2,217(4)
Cr1-C30	2,032(4)	Cr1-C26	2,216(3)
Cr1-C28	2,036(4)	Cr1-C25	2,233(3)
C29-N2	1,146(4)	Cr(-C24	2,233(3)
C28-N1	1,144(4)	Cr1-C(3	2,238(3)
C30-N3	1,146(4)		

Tableau 4.1. Distances ($\text{\AA}$) sélectionnées pour $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

C(29)-Cr(1)-C(30)	95,01(13)	C(25)-C(24)-C(23)	107,8(3)
C(29)-Cr(1)-C(28)	93,82(13)	C(27)-C(26)-C(25)	108,8(3)
C(30)-Cr(1)-C(28)	94,71(13)	C(27)-C(23)-C(24)	107,8(3)
N(2)-C(29)-Cr(1)	178,7(3)	C(24)-C(25)-C(26)	107,9(3)
N(1)-C(28)-Cr(1)	179,8(3)	C(26)-C(27)-C(23)	107,7(4)
N(3)-C(30)-Cr(1)	179,1(3)		

Tableau 4.2. Angles (°) sélectionnés pour $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.**Figure 4.6.** (A) Vue de l'empilement cristallin pour $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ selon le plan xz.

Une vue de l'empilement cristallin montre une superposition de couches dans la direction y (Figure 4.6). La brique $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ se trouve entourée par quatre cations PPh_4^+ , ceux-ci l'isolent des ses voisins dans les directions x et z, par contre dans la direction y, les groupes $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ sont proches les uns des autres. La distance intermoléculaire la plus courte entre les groupes $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ est de 2,516 Å, et se trouve entre l'atome de N2 du ligand cyanure et l'hydrogène H25 du groupe Cp. Ce contact intermoléculaire entre briques (Figure 4.7) pourrait être à l'origine des faibles interactions antiferromagnétiques visibles pour le composé $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ a basse température (Figure 4.4).

**Figure 4.7.** Agencement des entités $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$.

4.2.2 [TpCr(CN)₃]PPh₄

Le tetraphénylphosphonium tricyano{hydro-tris-1-pyrazolylborate} de chrome, [TpCr(CN)₃]PPh₄, est un composé original jamais décrit dans la bibliographie. Sa synthèse est menée selon une approche similaire de celle [CpCr(CN)₃]PPh₄. La bibliographie nous fournit un intermédiaire de synthèse, le TpCrCl₂(THF) décrit par Chen et coll.,¹¹¹ dont nous avons optimisé la préparation. Le protocole global de synthèse de TpCr(CN)₃PPh₄ est résumé Schéma 4.2.

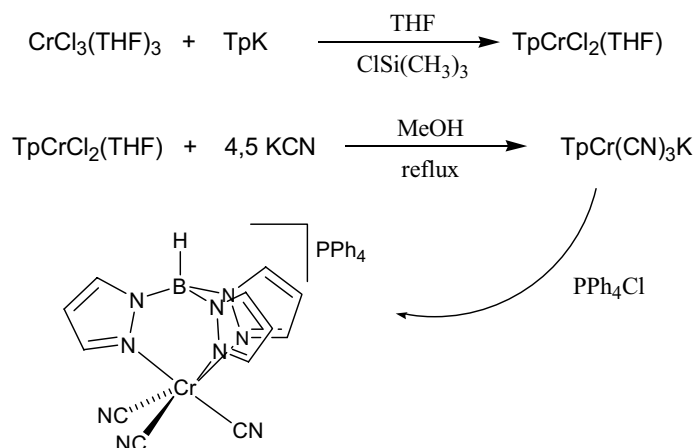


Schéma 4.2. Synthèse de [TpCr(CN)₃]PPh₄.

Le composé intermédiaire, TpCrCl₂(THF), est préparé par réaction de CrCl₃(THF)₃ avec KTp durant 3 heures dans le THF sous N₂. Le précipité vert formé est isolé par filtration avec un rendement de 88,9 %. Une caractéristique du spectre IR de ce composé est la bande à 2522 cm⁻¹ attribuée à la vibration B-H du Tp. L'introduction des ligands CN⁻ est obtenue par réaction de TpCrCl₂(THF) avec un excès contrôlé de CN⁻ (4.5 eq.) dans H₂O au reflux durant 3h. Après refroidissement de la solution rouge obtenue, l'addition d'une solution aqueuse de PPh₄Cl entraîne la précipitation de [TpCr(CN)₃]PPh₄. Ce composé a été caractérisé par analyses chimiques, spectroscopie IR et mesures magnétiques. Le spectre IR présente la bande caractéristique de B-H vers 2492 cm⁻¹ ainsi qu'une faible absorption à 2130 cm⁻¹, signature des ligands CN⁻. Tout comme son homologue Cp⁻, ce composé est silencieux en RPE. [TpCr(CN)₃]PPh₄ est soluble dans les solvants organiques tels que CH₂Cl₂, MeOH ou CH₃CN, il peut être cristallisé à partir d'une solution dans CH₂Cl₂ par diffusion d'Et₂O. Les monocristaux ainsi formés sont de qualité suffisante pour réaliser une étude de diffraction des RX effectuée par George Bravic et Daniel Chasseau. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P21/c avec $a = 15.99 \text{ \AA}$, $b = 9.37 \text{ \AA}$, $c = 26.17 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,69^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ comme paramètres de maille. La Figure 4.8 montre la distribution des atomes du fragment

anionique $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$ où est clairement visible la sphère de coordination octaédrique formée par trois ligands cyanure et un groupe tris-pyrazolylborate. Dans les Tableau 4.3 et Tableau 4.4 sont indiquées quelques distances et angles sélectionnés. Il peut être noté que l'un des ligands cyanure (C41-N42) présente une distorsion par rapport aux autres. Les différents affinements réalisés pour la structure de ce composé suggèrent une inversion de la coordination CN^- . Il semblerait que l'atome lié au chrome est l'azote N42 et non le carbone le C41. A ce stade, nous ne disposons pas d'information permettant de confirmer cette coordination inhabituelle du ligand CN^- .

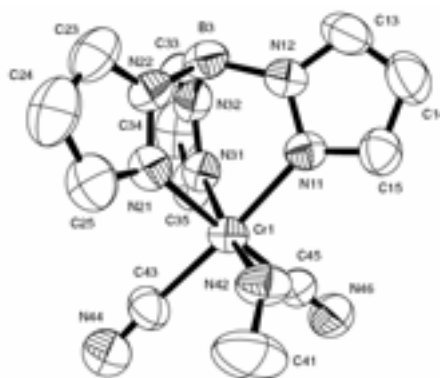


Figure 4.8. Représentation ORTEP de la entité $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$. Ellipsoïde de déformation correspondant à une probabilité de présence de 50%.

Cr1-N11	2,077	Cr1-N42	1,883
Cr1-N31	2,085	N42-C41	1,330
Cr1-N21	2,094	N44-C43	1,152
Cr1-C43	2,038	N46-C45	1,139
Cr1-C45	2,063		

Tableau 4.3. Distances (Å) sélectionnées pour $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

N42-Cr1-C43	96,27	C45-Cr1-N31	89,01
N42-Cr1-C45	94,13	C43-Cr1-N31	92,50
C43-Cr1-C45	90,42	C43-Cr1-N21	90,79
N11-Cr1-N31	83,96	C45-Cr1-N11	92,28
N11-Cr1-N21	86,17	C45-Cr1N21	174,24
N31-Cr1-N21	85,31	C43-Cr1-N11	175,51
N42-Cr1-N11	87,12	N42-Cr1-N31	170,66
N42-Cr1-N21	91,34		

Tableau 4.4. Angles (°) sélectionnés pour $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

4.2.3 [Tp*Cr(CN)₃]PPh₄

La préparation du tetraphénylphosphonium tricyano{hydro-tris-1-(diméthyl-3,5-pyrazolyl)borate} de chrome, [Tp*Cr(CN)₃]PPh₄, a été menée selon le même protocole que le composé précédent. Au moment de nos travaux, aucun composé de type Tp*CrX₃, où X représente un halogénure ou un ligand labile, n'a été trouvé dans la bibliographie. La première étape a donc constitué en la mise au point de la synthèse du composé intermédiaire Tp*CrCl₂X. Pour ce faire, nous avons simplement reproduit le mode opératoire de la synthèse de TpCrCl₂(THF) en utilisant KTp* au lieu de KTp. Le spectre IR de la poudre verte isolée fait apparaître la bande due à B-H à 2540 cm⁻¹. Récemment, des composés de type Tp*CrCl₂(L) avec L = THF, H₂O, etc ..., ont été décrit mais avec une approche synthétique différente.¹¹²

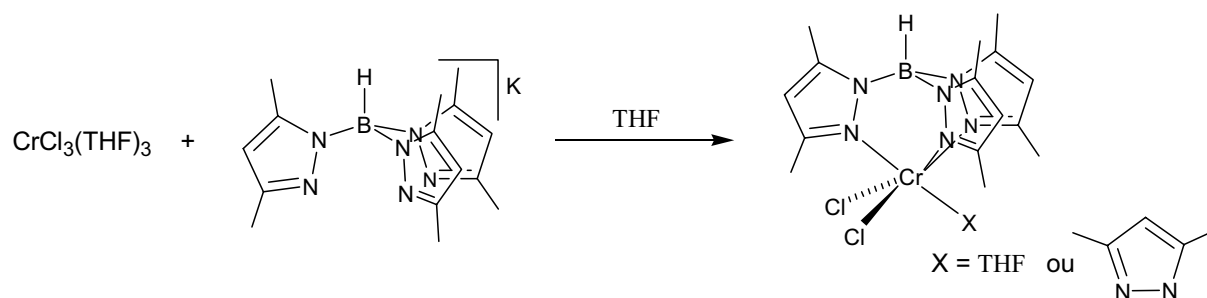


Schéma 4.3. Synthèse de Tp*CrCl₂X.

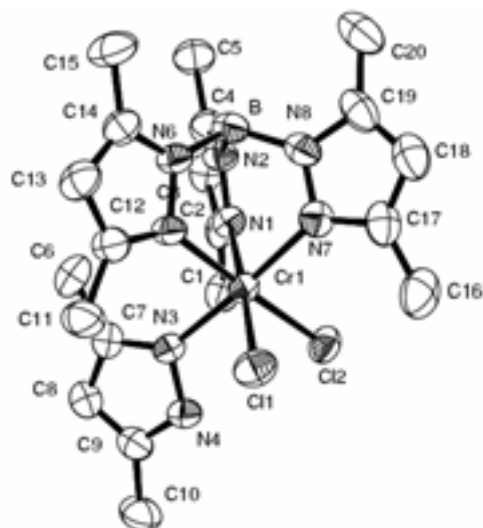


Figure 4.9. Représentation ORTEP de la molécule Tp*CrCl₂(Pz*). Ellipsoïde de déformation correspondant à une probabilité de présence de 50%.

Un échantillon de notre produit a été cristallisé par diffusion d'Et₂O dans une solution du composé dans MeOH. Les monocristaux formés ont fait l'objet d'une étude

cristallographique par diffraction des rayons-X réalisé par Stéphane Golhen. La structure obtenue confirme la formulation $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2\text{L}$ mais le ligand L est un diméthyl-3,5-pyrazole, Pz^* , au lieu du THF attendu. Une vue de la structure moléculaire de $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$, est reproduite Figure 4.9. Le composé $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$ cristallise dans un groupe d'espace monoclinique, C2/c avec les paramètres de maille $a = 20,76 \text{ \AA}$, $b = 10,77 \text{ \AA}$, $c = 24,33 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95,76^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Quelques distances et angles caractéristiques du composé $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$, sont indiqués Tableau 4.5 et Tableau 4.6. Le composé présente une géométrie de type octaédrique autour du Cr où trois sites de coordination sont occupés par le ligand Tp^* , la sphère de coordination est complétée par deux atomes de Cl et une entité diméthyl-3,5-pyrazole liée au centre métallique par un atome d'azote. Les distances Cr-N (Tp^*) ont une valeur moyenne de $2,078 \text{ \AA}$, la distance la plus courte est trouvée pour Cr-N7 qui se trouve en position trans du ligand Pz^* . Les angles N-Cr-N dévient légèrement de 90° probablement en raison de la rigidité de Tp^* .

Cr1-N1	2,094	Cr1-N3	2,094
Cr1-N5	2,079	Cr1-Cl2	2,326
Cr1-N7	2,063	Cr1-Cl1	2,329

Tableau 4.5. Distances (Å) sélectionnées pour $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$.

N7-Cr1-N5	86,52	N5-Cr1-Cl1	90,20
N7-Cr1-N3	175,44	N3-Cr1-N1	87,30
N7-Cr1-N1	88,38	N3-Cr1-Cl2	90,16
N7-Cr1-Cl2	91,37	N3-Cr1-Cl1	90,70
N7-Cr1-Cl1	93,57	N1-Cr1-C2	90,77
N5-Cr1-N3	91,88	N1-Cr1-Cl1	177,48
N5-Cr1-N1	88,33	Cl2-Cr1-Cl1	90,77
N5-Cr1-Cl2	177,73		

Tableau 4.6. Angles ($^\circ$) sélectionnés pour $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$.

L'introduction des ligand cyanure est obtenu par réaction du produit précédent avec KCN dans un mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) au reflux. Par addition de PPh_4Cl à la solution rouge formée le composé final, $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ est isolé sous la forme d'un solide rouge (Schéma 4.4). Le spectre infra-rouge du composé $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ présente la bande caractéristique

du groupe B-H à 2522 cm^{-1} ainsi que celle à 2132 cm^{-1} associée au ligand CN. Le moment magnétique effectif à 300 K vaut $3,86\text{ }\mu_{\text{B}}$, en accord avec la valeur attendue. Comme pour les composés $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ et $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$, aucun signal n'est détecté en RPE.

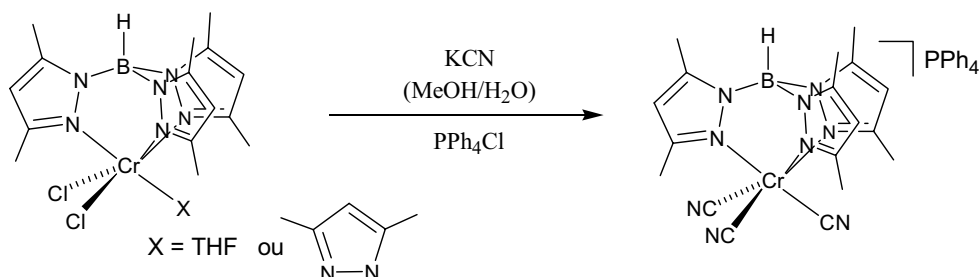


Schéma 4.4. Synthèse de $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

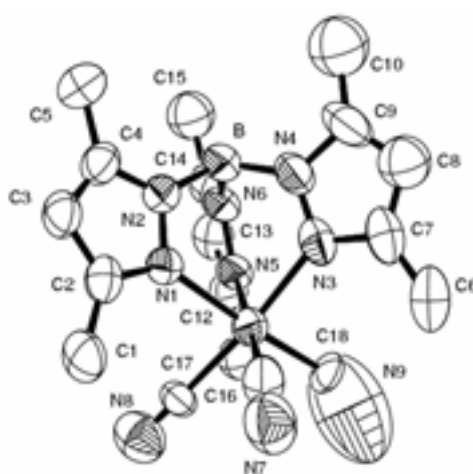


Figure 4.10. Représentation ORTEP de la entité $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]^-$. Ellipsoïde de déformation correspondant à une probabilité de présence de 50%.

Le composé $\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3\text{PPh}_4$ est soluble dans CH_2Cl_2 , MeOH ou encore CH_3CN . Il a été cristallisé par diffusion lente d' Et_2O dans une solution dans CH_3CN , les cristaux formés ont été étudiés par diffraction des rayons X. La partie anionique de la structure moléculaire, $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]^-$, est reproduite Figure 4.10. $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{P2}_1/\text{c}$ avec les paramètres de maille $a = 16,31\text{ Å}$, $b = 9,94\text{ Å}$, $c = 26,75\text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,36^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Quelques distances et angles intramoléculaires de ce composé sont reportés Tableau 4.7 et Tableau 4.8. La géométrie octaédrique de la sphère de coordination du Cr est maintenue. Les distances Cr-N (Tp^*) ont une valeur moyenne de $2,101\text{ Å}$, légèrement plus longues que pour le composé $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2(\text{Pz}^*)$. Les trois fragments cyanure ne sont pas équivalents. La forte agitation thermique de l'atome d'azote du groupe C18-N9, montre clairement que ce dernier ne présente pas la linéarité caractéristique des autres interactions Cr-C-N. L'angle Cr-C18-N9 a une valeur de 150° , par ailleurs, la distance Cr-C18

(1,900 Å) est plus courte que ses homologues (2,035 Å). Toute comme pour son homologue Tp, la coordination de ce CN⁻ pourrait être inversée.

Cr-C16	2,036	Cr-N5	2,106
Cr-C17	2,035	C16-N7	1,181
Cr-C18	1,900	C17-N8	1,900
Cr-N1	2,103	C18-N9	0,823
Cr-N3	2,094		

Tableau 4.7. Distances (Å) sélectionnées pour [Tp*Cr(CN)₃]PPh₄.

C18-Cr-C17	94,49	C16-Cr-N3	92,91
C18-Cr-C16	92,71	C16-Cr-N1	89,90
C18-Cr-N3	90,12	C16-Cr-N5	177,33
C18-Cr-N1	175,49	N3-Cr-N1	86,06
C18-Cr-N5	89,80	N3-Cr-N5	86,20
C17-Cr-C16	91,08	N1-Cr-N5	87,54
C17-Cr-N3	173,75	N7-C16-Cr	172,72
C17-Cr-N1	89,14	N8-C17-Cr	178,96
C17-Cr-N5	89,60	N9-C18-Cr	150,56

Tableau 4.8. Angles (°) sélectionnés pour [Tp*Cr(CN)₃]PPh₄.

4.2.4 [TpCr(N₃)₃]PPh₄

Dans ce paragraphe, nous décrivons une autre brique paramagnétique basée sur TpCr mais avec des ligands azoture. De manière très similaire aux composés précédents, [TpCr(N₃)₃]PPh₄, est formé à partir du TpCrCl₂(THF) par réaction avec NaN₃ dans un mélange MeOH-H₂O et isolé par addition du cation PPh₄⁺. Il s'agit d'un solide de couleur bleu-vert. Sa formulation est confirmée par l'analyse chimique et sur le spectre IR apparaissent deux bandes à 2052 et 2077 cm⁻¹ attribuées aux ligands N₃⁻.¹¹³ De plus, les signaux IR caractéristiques de PPh₄⁺ suggèrent la formation d'un composé anionique en accord avec la présence de trois ligands N₃⁻. Le moment magnétique effectif du composé prend une valeur de 3,84 μ_B à 300 K.

Des cristaux pour une étude structurale par diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'une solution dans CH_3CN par diffusion lente d' Et_2O . Cette étude a été réalisée par George Bravic et Daniel Chasseau. La vue ORTEP du fragment anionique de la structure moléculaire, $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ est reproduite Figure 4.11. Elle confirme la présence de trois ligands N_3^- dans la sphère de coordination du Cr. $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique (P21/c) avec les paramètres de maille $a = 9,66 \text{ \AA}$, $b = 22,17 \text{ \AA}$, $c = 16,81 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103,92^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

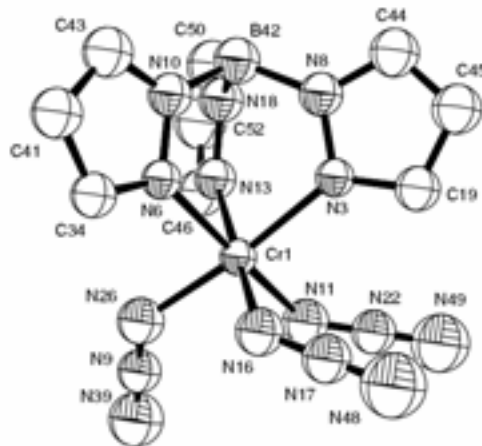


Figure 4.11. Représentation ORTEP du fragment anionique $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$. Ellipsoïde de déformation correspondant à une probabilité de présence de 50%.

Une série de distances et angles intramoléculaires pour le composé $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ est indiquée Tableau 4.9 et Tableau 4.10. Ces données ne présentent pas de différences notables avec celles des composés précédemment décrits. La géométrie octaédrique autour du Cr est assurée par le ligand Tp^- et les N_3^- . Aucune caractéristique remarquable n'est relevée pour le cation PPh_4^+ qui remplit simplement son rôle de volumineux compensateur de charge favorisant la cristallisation.

Cr1-N11	2,019	N9-N39	1,150
Cr1-N16	2,012	N9-N26	1,167
Cr1-N26	2,009	N17-N48	1,156
Cr1-N3	2,092	N17-N16	1,174
Cr1-N13	2,087	N22-N49	1,168
Cr1-N6	2,068	N22-N11	1,171

Tableau 4.9. Distances ($\text{\AA}$) sélectionnées pour $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$.

N26-Cr1-N11	90.96	N16-Cr1-N3	91.34
N26-Cr1-N6	88.98	N6-Cr1-N13	84.73
N26-Cr1-N13	90.37	N6-Cr-1N3	86.01
N16-Cr1-N11	94.24	N49-N22-N11	176.35
N16-Cr1-N6	89.84	N48-N17-N16	175.58
N13-Cr1-N3	86.08	N39-N9-N26	177.98

Tableau 4.10. Angles (°) sélectionnés pour $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$.

Au cours de nos travaux avec cette brique $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$, une deuxième phase cristalline, que nous nommerons β a été obtenue. Ce nouvel arrangement cristallin est formé lorsque H_2O diffuse dans une solution de $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ dans MeOH. L'empilement cristallin de la *phase* β est reproduit Figure 4.12. Les paramètres de maille correspondent à un volume plus important que celui de la maille de la phase α avec $a = 30,11 \text{ \AA}$, $b = 14,23 \text{ \AA}$, $c = 16,50 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93,90^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$ (groupe d'espace P21/c). Cet agrandissement de la maille se traduit par un nombre accru de molécules par maille, ainsi l'unité asymétrique contient maintenant deux molécules de $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ au lieu d'une dans la phase α . Les caractéristiques structurales intramoléculaires ne présentent que des modifications mineures par rapport aux précédentes, elles sont rassemblées dans les Tableau 4.11 et Tableau 4.12.

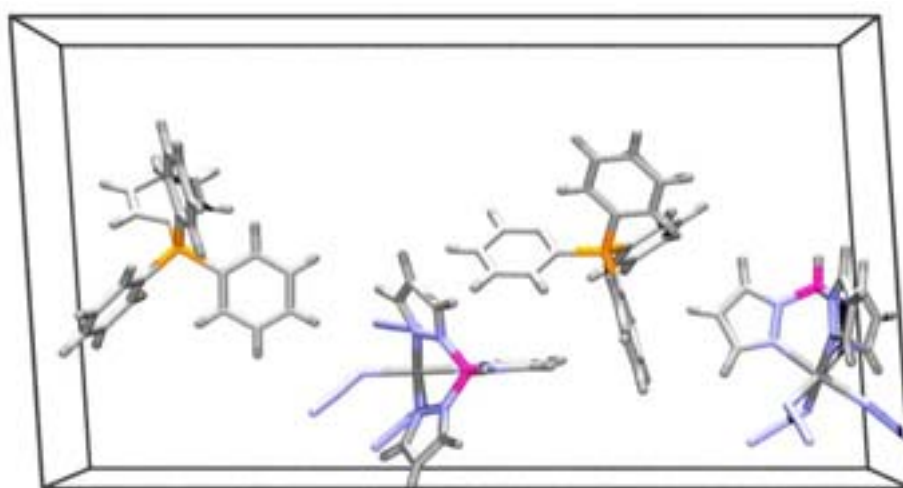


Figure 4.12. Vue de l'empilement cristallin de la phase β du $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$.

Cr1-N161	2,001	Cr2-N261	1,988
Cr1-N151	2,011	Cr2-N251	2,001
Cr1-N141	2,019	Cr2-N241	2,009
Cr1-N111	2,065	Cr2-N231	2,062
Cr1-N131	2,076	Cr2-N211	2,068
Cr1-N121	2,081	Cr2-N221	2,068

Tableau 4.11. Distances (Å) sélectionnées pour [TpCr(N₃)₃]PPh₄ (phase β).

N161-Cr1-N151	91,63	N261-Cr2-N251	93,66
N161-Cr1-N141	93,00	N261-Cr2-N241	90,32
N151-Cr1-N141	91,31	N251-Cr2-N241	93,85
N111-Cr1-N131	87,33	N231-Cr2-N211	85,23
N111-Cr1-N121	84,80	N231-Cr2-N221	86,26
N131-Cr1-N121	85,06	N211-Cr2-N221	85,73
N143-N142-N141	178,30	N243-N242-N241	176,87
N153-N152-N151	175,92	N251-N252-N253	170,43
N163-N162-N161	177,24	N263-N262-N261	176,82

Tableau 4.12. Angles (°) sélectionnés pour T[TpCr(N₃)₃]PPh₄ (phase β).

Nous venons de décrire une série de molécules destinées à jouer le rôle de modules élémentaires dans la construction d'édifices supramoléculaires de dimension finie. Il s'agit de molécules organométalliques paramagnétiques de géométrie octaédrique fixée et substituées par trois ligands, CN⁻ ou N₃⁻, connus pour leurs aptitudes à ponter deux ions métalliques et transmettre efficacement l'interaction d'échanges entre eux; un autre ligand, Cp⁻ ou Tp⁻, occupe les trois sites de coordination restant.

4.3 Associations supramoléculaires: résultats préliminaires

Dans ce paragraphe, nous présentons nos essais de construction d'édifices supramoléculaires à partir de nos briques organométalliques. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la brique [CpCr(CN)₃]⁻ qui s'est avérée plus encline à conduire à des systèmes polymères qu'aux édifices attendus.

4.3.1 Associations avec $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$

$[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ en milieu aqueux: Nos premiers essais de construction d'un édifice supramoléculaire à partir de $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{K}$ ont été réalisés en mettant cette brique en présence d'un sel de métal de transition en solution aqueuse. Le comportement type observé est illustré par la réaction avec le Mn(II). Le mélange d'une solution de $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{K}$ à une solution de MnCl_2 conduit immédiatement à l'apparition d'un précipité orange que nous nommerons Cr-CN-Mn. Le spectre IR de ce solide nous indique que la vibration due au ligand CN^- apparaît sous la forme d'un signal intense unique centré à 2160 cm^{-1} . Ce déplacement en énergie par rapport à la brique (2115 cm^{-1}) est en accord avec la coordination du ligand à un second ion par son atome d'azote jouant ainsi le rôle de pont dans une association $\text{M-CN}\rightarrow\text{M}'$. Mais le spectre infra-rouge indique également la disparition de l'absorption liée au ligand Cp^- . L'analyse chimique (centésimale) de Cr-CN-Mn confirme l'absence du Cp^- dans le produit de la réaction. De cette analyse, nous pouvons déduire la stoechiométrie Cr/Mn comme 3 pour 4, par ailleurs, la composition en C et N indique la présence de six CN^- par atome de Cr. Cette analyse suggère la formulation $[\text{KMn}_4\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}_3]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ pour le composé Cr-CN-Mn. Cette formulation nous conduit au constat qu'au cours de la réaction avec Mn(II) la brique $\text{CpCr}(\text{CN})_3^{3-}$ évolue en $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

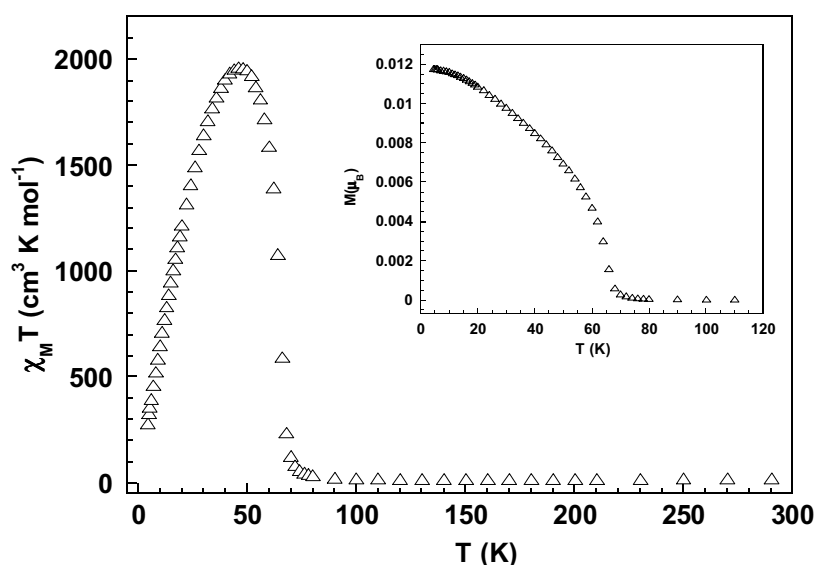


Figure 4.13. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour Cr-CN-Mn. En insert évolution de M en fonction de la température.

Les propriétés magnétiques de Cr-CN-Mn ont été enregistrées dans le domaine de température 300-2 K, la dépendance en température de $\chi_M T$ est représentée Figure 4.13. A 300 K $\chi_M T$ a une valeur de $19,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, de l'ordre de $23,125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ attendue pour trois Cr(III), $S = 3/2$, et quatre Mn(II), $S = 5/2$, sans interactions. Au fur et à mesure que la température baisse, la valeur de $\chi_M T$ diminue pour atteindre un minimum de $17,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 140 K. En dessous de 70 K, $\chi_M T$ augmente brutalement et passe par un maximum à 46 K. En insert de la Figure 4.13 est représentée l'évolution de l'aimantation de Cr-CN-Mn en fonction de T. Il apparaît que le composé est un ferri-aimant dont la température critique se situe vers $T_c = 64 \text{ K}$. De toute évidence, Cr-CN-Mn est un édifice 3D, d'après son comportement magnétique et sa formulation chimique, il s'agirait d'un matériau de la famille des bleus de Prusse.

La réaction de $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ avec divers sels d'ions 3d paramagnétiques a été effectuée dans les mêmes conditions. Les propriétés magnétiques des produits formés montrent que tous se comportent comme des aimants avec de températures critiques s'échelonnant de 17 K avec Fe(II) à 200 K pour Cr(II). Dans tous les cas, l'analyse chimique nous confirme la disparition du ligand Cp de la sphère de coordination du Cr et un rapport Cr/C/N de 1/6/6 suggèrent la présence de $\text{Cr}(\text{CN})_6^-$. Les résultats sont résumés Tableau 4.13.

	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
M/Cr(III)	Cr ₃ Cr	Mn ₄ Cr ₃	Fe ₆ Cr ₅	Fe ₂ Cr ₃	Co ₆ Cr ₅	Ni ₄ Cr ₃	-----
T _c	200	66	17	30	22	47	45

Tableau 4.13. Stoechiométries Cr/M déduites des analyses et ordre de grandeurs des T_c observés.

$[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ en milieu organique: Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'évolution de la brique $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ en $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ dans ces réactions, nous en avons considéré deux. Tous d'abord, la brique mise en œuvre, $\text{KCpCr}(\text{CN})_3$, est formé *in situ* par addition de KCN au $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$ puis mise en présence des sels d'ions 3d sans être isolée. Le petit excès de cyanure présent dans le milieu peut contribuer au déplacement de Cp^- . Le second point concerne le solvant, H_2O , susceptible de contribuer à l'instabilité du module $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$. Pour nous affranchir de ces sources possibles de trouble, nous sommes partis du composé $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ isolé et parfaitement caractérisé (vide supra) et effectués la réaction avec du nitrate de Mn(II) dans CH_3CN . Un précipité orange, CpCr-Mn, est formé. Le spectre infra-rouge de ce dernier montre deux bandes à 2158 et 2126 cm^{-1} attribuées aux

CN⁻, les deux à des énergie plus grandes que la vibration du CN⁻ de la brique. Par ailleurs, une absorption forte et fine à 1384 cm⁻¹ révèle la présence d'ion NO₃⁻. L'analyse chimique nous indique un rapport entre métaux de 1:1 et nous révèle la présence de trois CN⁻ et un Cp⁻ par Cr ainsi que d'un ion nitrate. A partir de ces éléments, la formulation [CpCr(CN)₃]Mn(NO₃) peut être proposée pour le composé CpCr-Mn. Ce résultat semble confirmer nos hypothèses quant à l'instabilité de [CpCr(CN)₃]⁻ en milieu aqueux.

Le comportement magnétique de CpCr-Mn a été enregistré entre 2 et 300 K, la variation de $\chi_M T$ en fonction de T est reproduite Figure 4.14. Une analyse succincte de la courbe nous apprend l'existence d'un ordre magnétique caractérisé par la divergence de $\chi_M T$ vers 60 K. A 300 K, le produit $\chi_M T$ vaut 5,9 cm³ K mol⁻¹ et diminue doucement avec la température pour atteindre 4,8 cm³ K mol⁻¹ à 112 K avant d'augmenter brutalement en dessous de 60 K. Ce minimum est la signature habituelle d'un système ferrimagnétique.

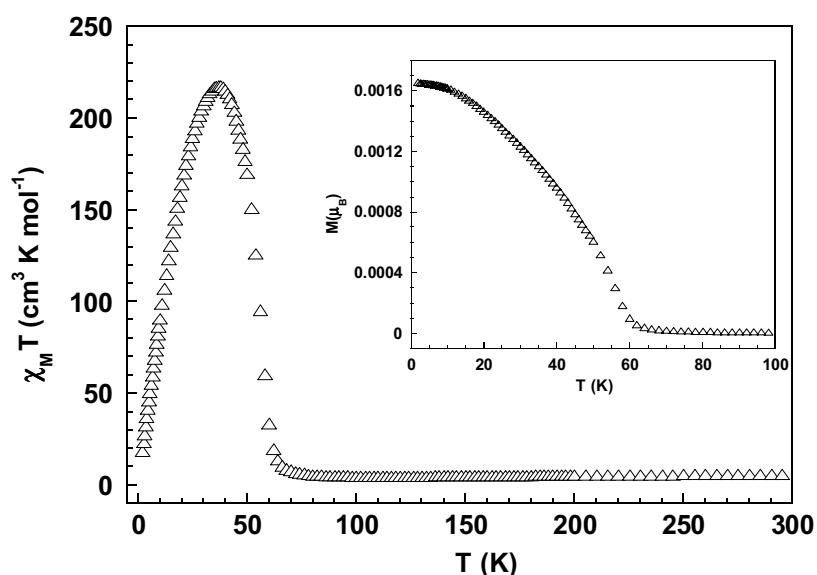


Figure 4.14. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour CpCr-Mn. En insert évolution de M en fonction de la température.

Si l'intégrité du module [CpCr(CN)₃]⁻ est maintenue lors de sa réaction avec le Mn(II) dans CH₃CN, le produit d'association formé est encore un réseau étendu comme le suggère l'ordre magnétique qui le caractérise. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à former des cristaux de ce composé et des informations plus précises sur sa structure ne sont pas disponibles.

Devant les difficultés rencontrées avec la brique [CpCr(CN)₃]⁻, nous avons décidé de tourner notre attention vers les dérivés du Tp⁻.

4.3.2 Associations avec les $[\text{TpCrX}_3]^-$, ($\text{X} = \text{CN}^-$ ou N_3^-)

Les dérivés organométalliques basés sur le ligand Tp^- doivent présenter une stabilité accrue par rapport au module $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ dont nous venons de décrire le comportement. Comme pour ce dernier, plusieurs essais et conditions de réactions ont été testées avec les dérivés du TpCr . Nos résultats préliminaires obtenus avec les briques $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]^-$ et $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ sont brièvement présentés et commentés dans ce paragraphe.

$[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$ et Mn(II) : Lorsque la brique $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ est mise en présence d'une quantité stoechiométrique de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans MeOH , un solide orange précipite. Le spectre infra-rouge de ce produit, que nous noterons TpCr-Mn , présente les bandes caractéristiques du ligand Tp^- , avec un dédoublement de la vibration due à B-H autour de 2495 cm^{-1} . L'absorption, assez faible, liée aux CN^- apparaît à 2159 cm^{-1} , en accord avec une coordination à un second ion, et présente un petit épaulement. Nous soulignerons l'absence des bandes caractéristiques de PPh_4^+ et NO_3^- . L'analyse centésimale nous indique un rapport Cr/Mn de 2:1 et confirme la présence de trois CN et un ligand Tp par Cr. L'ensemble de ces informations nous permet de proposer la formulation $[\{\text{TpCr}(\text{CN})_3\}_2\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ pour la structure élémentaire du composé TpCr-Mn .

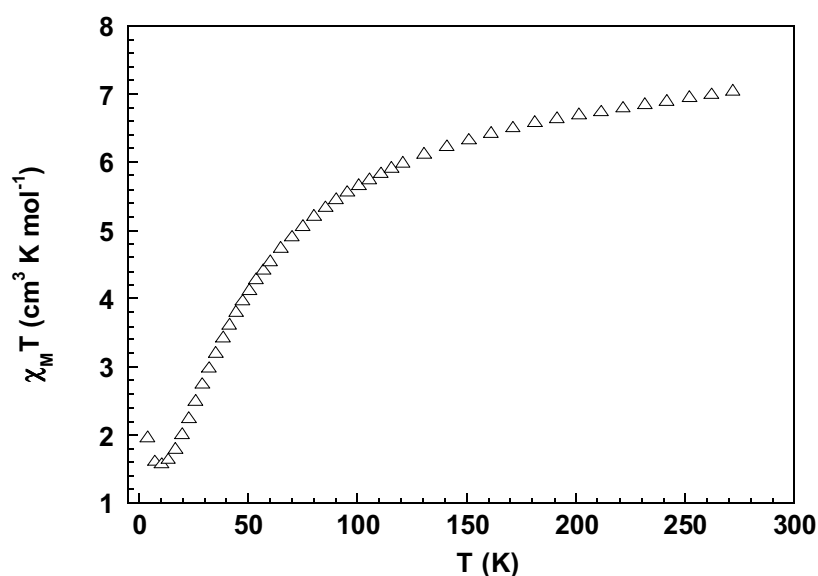


Figure 4.15. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour TpCr-Mn .

La variation de $\chi_M T$ en fonction de la température a été enregistrée dans le domaine 2-300 K et est reproduite Figure 4.15. L'allure de la courbe montre clairement que nous ne sommes pas en présence d'un composé polymère. A 280 K, $\chi_M T$ a une valeur de $7,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et celle-ci décroît de plus en plus rapidement avec la température pour atteindre une valeur minimum de $1,6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 10 K avant d'augmenter pour des températures plus basses atteignant $1,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K. Ces propriétés magnétiques sont en accord avec des interactions antiferromagnétiques entre les ions Cr(III) et Mn(II) sans corrélation longue distance. Ce comportement est la signature d'un édifice polynucléaire fini mais il est impossible de savoir s'il s'agit d'une entité $\{\text{Cr}_2\text{Mn}\}_n$ avec $n = 1$ ou plus. A ce jour, des cristaux de TpCr-Mn n'ont pas pu être obtenus et donc sa structure reste inconnue.

[TpCr(N₃)₃]⁻ et Mn(L)₂Cl₂: Nous avons également envisagé la synthèse de cluster par association de deux briques moléculaires complémentaires. L'une est un des complexes-ligand présenté ci-dessus, l'autre un ion de métal de transition, M', dont certains sites de coordination sont occupés par un ligand et d'autres accessibles. En général, le ligand de cette seconde brique est choisi pour être fortement coordonné au métal central. Dans cette approche, le module-ligand vient se lier au centre M' par l'intermédiaire de ses ligands pontants, CN⁻ ou N₃⁻ dans notre cas. Cette stratégie a été utilisée avec la brique [TpCr(N₃)₃]⁻. Le ligand azoture est ici en charge des connexions intermoléculaires et de la transmission de l'interaction d'échange entre les centres magnétiques. Le composé choisi pour s'associer au [TpCr(N₃)₃]⁻ est le Mn(bpy)₂Cl₂ où bpy est la 2,2'-bipyridine. Le Mn(II) est entouré de deux ligands bidentés, bpy, et de deux ligand Cl⁻ labiles en solution. Le mélange par diffusion lente d'une solution de [TpCr(N₃)₃]PPh₄ dans MeOH et d'une solution de Mn(bpy)₂Cl₂ dans H₂O conduit à la formation de cristaux, TpCr-Mn(bpy), après trois semaines. L'étude cristallographique d'un monocristal réalisé par l'équipe de Bordeaux a révélé que ce composé est formé de deux fragments [TpCr(N₃)₃]⁻ pour un [Mn(bpy)₃]²⁺ comme représenté la Figure 4.16. Malheureusement, aucune liaison chimique ne s'établit entre les Cr(III) et Mn(II) de ces fragments. Le Mn(II) voit sa sphère de coordination occupée par trois ligands bpy qui empêchent toute coordination possible de azoture de la brique de Cr(III). L'association entre les fragments est purement électrostatique, deux anions [TpCr(N₃)₃]⁻ sont neutralisés par le cation [Mn(bpy)₃]²⁺.

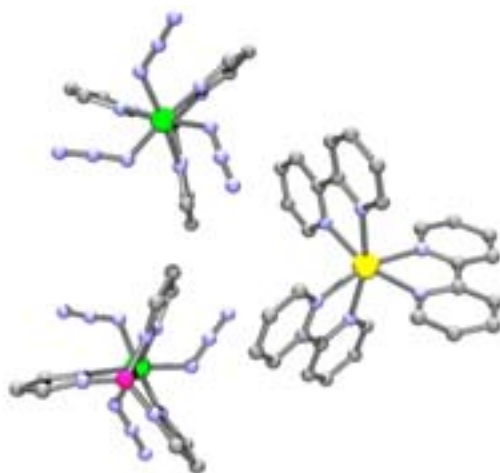


Figure 4.16. Vue de la structure de l'association entre $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ et $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

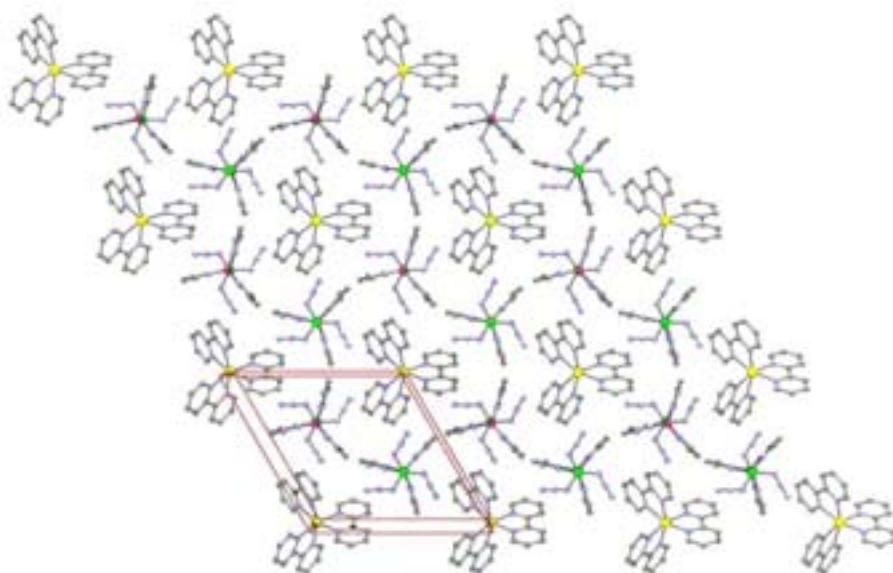


Figure 4.17. Vue partielle de la structure cristalline du composé $\text{TpCr-Mn}(\text{bpy})$.

Les propriétés magnétiques du composé TpCr-Mn(bpy) ont été étudiées dans le domaine de température 2-300 K, les courbes de $\chi_M T$ en fonction de T et d'aimantation en fonction du champ sont reproduites en la Figure 4.18. Comme l'on pouvait le prévoir, ce composé présente un comportement paramagnétique jusque vers 30 K, en-dessous la valeur de $\chi_M T$ décroît légèrement, signe de faibles interactions antiferromagnétiques. La courbe d'aimantation obtenue à 2 K suit de prêt la courbe théorique déterminée pour deux ions Cr(III) et un ion Mn(II) sans interactions. L'aimantation à saturation atteint $10,85 \mu_B$ à 5 Tesla, une valeur proche des $11 \mu_B$ attendus. La séparation supérieure à $8 \text{ \AA}$ entre les centres magnétiques de TpCrMn(bpy) explique le comportement magnétiques observé.

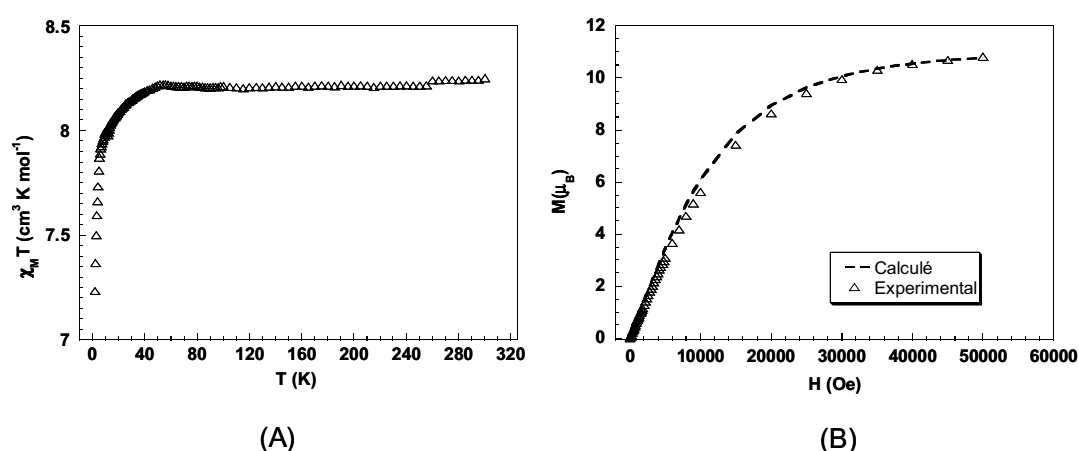


Figure 4.18. (A) Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour TpCr-Mn(bpy) . (B) Evolution de l'aimantation, M , en fonction du champ pour TpCr-Mn(bpy) à $T = 2 \text{ K}$.

Un résultat très similaire est obtenu lorsque le ligand bipyridine (bpy) est remplacé par la phénantroline (phen) sur la brique de Mn(II) . Une vue de la structure moléculaire du composé TpCr-Mn(phen) est reproduite Figure 4.19. Ce composé présente également un comportement paramagnétique jusqu'à 20 K.

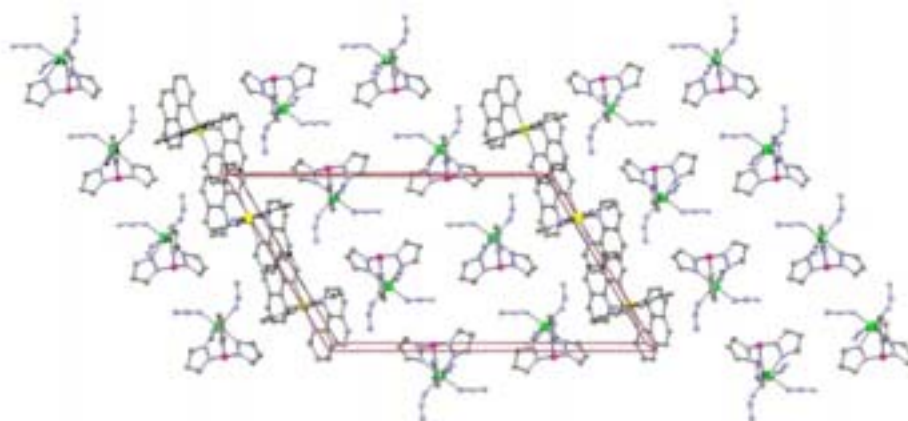


Figure 4.19. Vue partielle de la structure cristalline du composé TpCr-Mn(phen) .

L'approche que nous avons envisagée ici n'a pas abouti en raison de la labilité inattendue des ligands bipyridine et phénantroline. La réorganisation d'une partie du $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ en $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ conduit à la cristallisation d'un sel où ce dernier composé joue le rôle de cation pour la brique $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$.

$[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ et $(\text{NiL})^{2+}$: Afin d'éviter le problème lié à la décoordination des ligands, nous nous sommes tournés vers un ligand macrocyclique, L, dont la structure est schématisée Figure 4.20. Ce ligand forme une interaction η^4 avec le Ni(II), NiL , où L occupe les sites de coordination équatoriaux de la sphère de coordination de l'ion, les positions axiales sont occupées par deux molécules de H_2O .

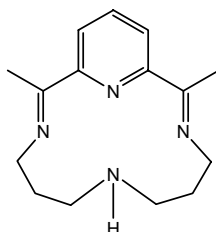


Figure 4.20. Représentation du ligand 2,12-Diméthyl-3,7,11,17-tetraaza-bicyclo[11.3.1]heptadeca-1(16),2,11,13(17),14-pentaene (L).

Dans une réaction par diffusion lente d'une solution de $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ dans MeOH vers une solution aqueuse de NiL^{2+} , deux types de cristaux différents ont été isolés. Le premier a été identifié comme la *phase* β de la brique $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ que nous avons décrite au paragraphe 4.2.4. Le second type est un composé nouveau que nous noterons TpCr-Ni. La résolution de la structure par diffraction des rayons X pour ce composé est en cours, nous en présenterons les résultats préliminaires. Le spectre infra-rouge de TpCr-Ni montre l'absorption typique du groupe B-H à 2495 cm^{-1} ainsi que les bandes associées aux ligands azoture. Par ailleurs, les absorptions du cation PPh_4^+ sont absentes ainsi que celles de ClO_4^- mais de nouvelles bandes dans le domaine des vibrations C-H aromatiques confirment la présence du ligand macrocyclique. Ces données spectroscopiques nous suggèrent une association des deux modules mis en présence.

L'étude cristallographique sur un monocristal de TpCr-Ni est en cours mais l'affinement des données est délicat en raison d'un désordre statistique de la partie organique autour du nickel. Toutefois, l'association Cr-Ni-Cr par le biais de la coordination du ligand N_3^- est parfaitement établie. Une vue de cette association est présentée Figure 4.21., elle met en jeu

deux modules $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ et un NiL^{2+} . Les deux centres chrome sont reliés à un nickel par l'intermédiaire de l'un de leurs trois ligands N_3^- . Ces derniers pontent les centres métalliques selon le mode de coordination end-to-end ($\mu_{3,3}$) (Figure 4.2).

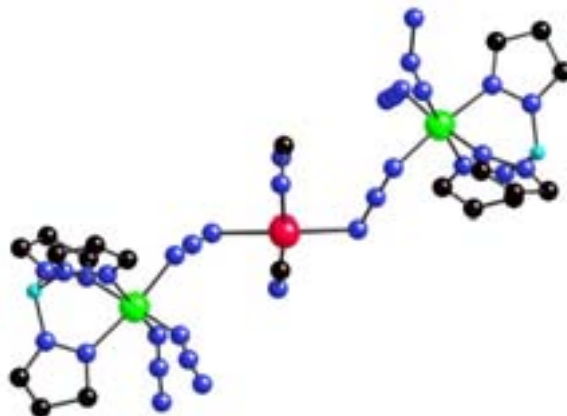


Figure 4.21. Représentation préliminaire de l'association entre $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]^-$ et NiL^{2+} .

Des études préliminaires du comportement magnétique de ce composé ont été entreprises, mais nous ne disposons aujourd'hui que d'informations qualitatives, la composition exacte, en particulier en ce qui concerne les molécules de solvation, n'étant pas établie. Les courbes présentées ci-dessous ont été tracées en considérant uniquement la masse moléculaire de l'entité TpCr-Ni . La variation de la courbe de $\chi_M T$ en fonction de T , Figure 4.22., présente une allure singulière. Après une décroissance rapide de $\chi_M T$ entre 300 et 100 K, signe de l'existence d'interactions antiferromagnétiques assez fortes, la valeur de $\chi_M T$ passe par un minimum assez large vers 50 K puis augmente à nouveau jusqu'à 15 K avant de diminuer rapidement à plus basse température. Les interactions antiferromagnétiques dans le domaine 100-300 K peuvent être attribuées à l'interaction entre les ions Cr(III) et Ni(II) . Ici, le signe de l'interaction n'est pas régi par la symétrie des orbitales demi-remplies mais par le pont organique entre ces ions. En effet, le ligand N_3^- est connu pour conduire à une interaction d'échange antiferromagnétique entre deux ions auxquels il se lie selon le mode end-to-end. Nous rappellerons que cette interaction serait ferromagnétique si N_3^- pontait ces ions selon le mode end-on ($\mu_{1,1}$) (Figure 4.2), c'est à dire par un même atome N. L'origine de la remontée de $\chi_M T$ en-dessous de 60 K n'est pas établie, il pourrait s'agir d'une modification structurale ou d'interactions d'échanges entre des entités Cr-Ni-Cr . Sans la connaissance de la structure définitive de ce composé ainsi que de données cristallographiques enregistrées en-dessous de 60 K, toute discussion sur ce point serait spéculative. Nous espérons être en mesure d'apporter des informations complémentaires pour élucider ce comportement.

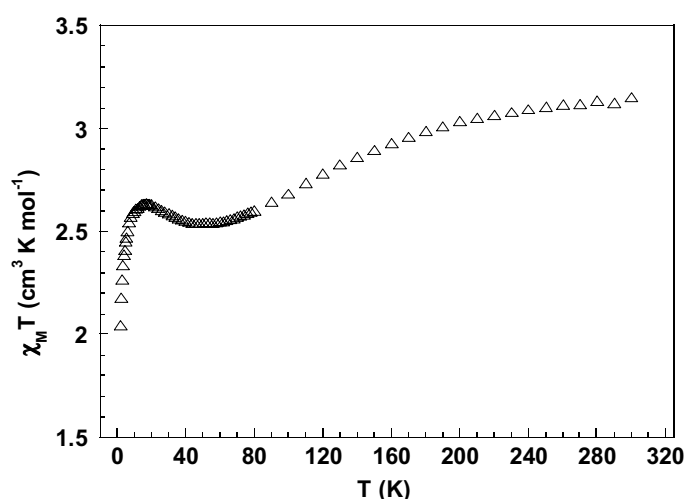


Figure 4.22. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour TpCr-Ni.

Nos observations sur les réactions d'assemblage impliquant nos dérivés CpCr et TpCr tendent à montrer que des systèmes polymères (1D à 3D) sont préférentiellement formés avec le composé $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ alors que des édifices finis sont obtenus avec les briques contenant le ligand Tp^- ou Tp^* . Cette nette différence de tendance suggère une influence directe du ligand sur la dimensionnalité de l'assemblage. Un paramètre susceptible de jouer un rôle important est la taille, l'encombrement, du fragment ligand-Cr. Le volume du fragment CpCr est estimé de l'ordre de $95 \text{ \AA}^3$ à comparer à $205 \text{ \AA}^3$ pour le fragment TpCr. Ce volume est à mettre en parallèle avec la demande stérique du fragment lors du processus d'association. Intuitivement, l'on peut comprendre qu'un fragment peu encombrant comme CpCr est facilement intégré dans les pores d'un polymère de coordination qui se développera autour de lui. Un fragment plus volumineux tel que $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$ va développer une association dans la portion de l'espace opposée au Tp^- et, dès lors que plusieurs fragments TpCr sont impliqués, le processus de polymérisation est rapidement confiné dans un espace limité; un édifice fini est obtenu. Cela devrait encore mieux se vérifier pour un composé comme $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]^-$ dont le volume du fragment Tp^*Cr avoisine les $300 \text{ \AA}^3$.

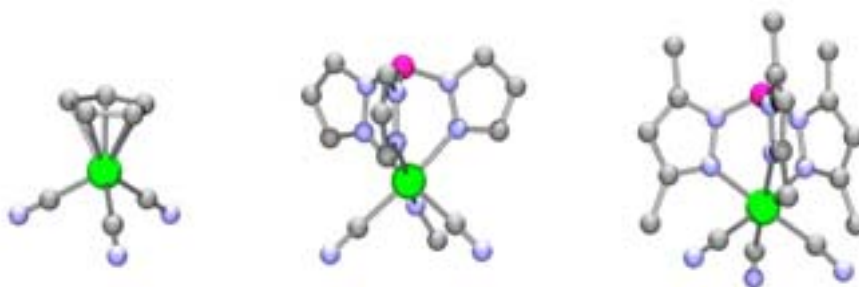


Figure 4.23. Représentation comparatif des entités $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]^-$ et $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]^-$.

Une série de composés organométalliques destinés à la préparation d'édifices supramoléculaires par auto-association a été synthétisée et caractérisée. Ces molécules possèdent une sphère de coordination de type octaédrique constituée de trois ligands CN^- ou N_3^- . Les autres sites sont occupés par un ligand tridenté de type Cp^- ou Tp^- . La nature de ce dernier ligand nous est apparue importante tant pour la stabilité du complexe lui-même que pour la dimensionnalité des systèmes supramoléculaires issus du processus d'association. Ainsi, le module $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]^-$ conduit préférentiellement à des réseaux étendus alors que des édifices finis sont formés à partir des dérivés TpCr . Cette différence semble être directement en relation avec le volume respectif des fragments CpCr et TpCr .

Chapitre 5

Partie expérimentale

5.1 Généralités

La synthèse des dérivés phosphorés nécessite, dans certaines de ses étapes, une réaction de couplage par voie organométallique qui, bien entendu, doit être menée sous atmosphère inerte. Des précautions particulières seront prises pour ces réactions, spécialement avec la qualité des réactifs et des solvants utilisés. Ce type de manipulation a été réalisé sous atmosphère d'azote sec et en utilisant les techniques de Schlenk.¹¹⁴

Purification de solvants

Acétone, pour synthèse, purifiée grossièrement à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer les fractions lourdes, particulièrement gênantes pour les chromatographies.

Acétonitrile, sur P_2O_5 puis distillé.

Dichlorométhane, CaH_2 puis distillé.

Diméthylformamide, séché sur $MgSO_4$ puis distillé sous vide et conservé sur tamis moléculaire.

Méthanol, sur magnésium puis distillé.

Ethanol, sur magnésium puis distillé.

Ether éthylique, sur sodium puis distillé en présence de benzophénone; pré-séchage sur KOH.

Heptane, sur sodium puis distillé; lavage préalable: H_2SO_4 , KMnO_4 .

Hexane, mélange d'hydrocarbures $T^{\text{eb}} = 65^\circ$, sur CaH_2 puis distillé.

Tetrahydrofurane, sur sodium puis distillé en présence de benzophénone; pré-séchage sur KOH .

Toluène, sur sodium puis distillé; lavage préalable: H_2SO_4 .

Chromatographie sur colonne

Alumine neutre activée, SDS, grade 1, 50-200 microns.

Silice, SDS, 70-200 microns.

Chromatographie en couche mince

Schiliecher & Schuell, F 1500/LS 254.

Analyses élémentaires.

Les analyses centésimales ont été confiées au service de microanalyse du CNRS de Vernaison.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000 dans le domaine de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les spectres à l'état solide ont été effectués en suspension homogène de KBr . Intensité des pics, F: forte, m: moyenne, f: faible.

Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en solution pour les composés diamagnétiques ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ARX 300 opérant à 299,5, 75,42, et 121,42 MHz respectivement. Les déplacements chimiques, en parts pour million (ppm), sont relatifs au tétraméthylsilane (TMS) (^1H et ^{13}C) et à l'acide phosphorique à 85% (^{31}P) comme références.

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres à l'état solide est un Bruker MSL 300 équipé d'un "Standart double bearing probehead". Le rotor, qui est la pièce contenant la poudre à analyser, est un cylindre creux de 4 mm de diamètre en ZrO_2 fermé par un bouchon en Kel-F. Les références utilisées sont $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (-1,11 ppm par rapport au H_3PO_4 , 85%) pour ^{31}P et l'adamantane (2 ppm par rapport au TMS) pour ^1H .

Résonance Paramagnétique Electronique

Pour l'enregistrement des spectres de Résonance Paramagnétique Electronique deux spectromètres ont été utilisés:

Spectromètre Bruker EMX (ICMCB, Bordeaux) travaillant dans la région de la bande X (9,3 GHz). Le spectromètre est équipé d'un cryostat à hélium, Oxford ESR-900, contrôlé par un régulateur de température Oxford ITC4.

Spectromètre Bruker ESP-300 (ICMB, Barcelone) travaillant dans la région de la bande X (9,3 GHz). Le spectromètre est équipé d'un cryostat à azote, Bruker ER 4121 HT, contrôlé par un régulateur de température Oxford ITC4.

Les simulations des spectres ont été effectuées avec le programme WINEPR Simfonia (Bruker).

Mesures magnétiques à l'état solide

Les mesures à l'état solide (susceptibilité magnétique et aimantation) ont été réalisées à l'aide d'un Magnétomètre à SQUID: Quantum Design MPMS-5S. Les valeurs de χ_M sont corrigées de la contribution diamagnétique qui a été soustraite de la valeur paramagnétique observée expérimentalement. Les valeurs de la susceptibilité diamagnétique ont été estimées à partir des constantes atomiques de Pascal.¹¹⁵

Méthodes de cristallisation utilisées pour l'obtention de monocristaux

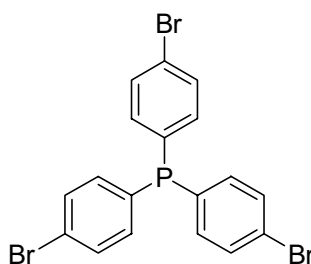
Par diffusion: Il faut connaître un solvant et un contre solvant du composé à cristalliser. Dans un long tube introduire le produit en solution dans son solvant puis déposer lentement et délicatement le contre solvant au-dessus. Laisser diffuser. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard. Il faut faire attention à la densité des solvants et mettre le plus dense en bas.

Par évaporation lente-diffusion: de même que pour la méthode précédente, il faut connaître un solvant et un contre solvant du composé. Dans un pilulier introduire le produit dissout dans son solvant. Mettre le pilulier dans un grand récipient contenant le contre solvant, fermer hermétiquement et laisser diffuser. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard. Attention aux tensions de vapeur respectives des deux solvants ; il faut que le contre solvant soit plus volatil que le solvant.

Par évaporation lente: mettre le composé en solution, laisser le solvant s'évaporer. Récupérer les cristaux quelques jours plus tard. Pour retarder l'évaporation (et ainsi augmenter la taille des cristaux), on pourra fermer le récipient avec un couvercle percé de petits trous.

5.2 Radicaux *tert*-butylaminoxyle

Tri(4-bromophényl)phosphine⁴⁹



Dans un ballon bicol muni d'une arrivée d'azote et d'une ampoule à brome, introduire sous atmosphère inerte 58,28 ml (93,1 mmol) d'une solution de BuLi (1,6 M dans l'hexane). Refroidir à -78°C . Ajouter lentement goutte à goutte *via* l'ampoule à brome 20 g (84,7 mmol) de *p*-dibromobenzène dans 100 ml de THF. Changer l'ampoule à brome pour une autre et ajouter une solution de 2,43 ml de PCl_3 (84,0 mmol) dans 45 ml de THF sur une période de 2 heures à une température de -78°C . Maintenir l'agitation de la solution jaune formée durant deux heures et monter lentement la température jusqu'à température ambiante avec agitation. Filtrer la solution sous azote et évaporer les solvants. Dissoudre la pâte jaune obtenue avec 50 ml de Et_2O et ajouter 30 ml de CH_3OH . Laisser sous agitation pour l'évaporation lente de Et_2O pour permettre la formation d'un solide microcristallin de couleur blanche correspondant au composé $\text{P}(\text{Ph-Br})_3$. Rendement: 52% (21,79 g).

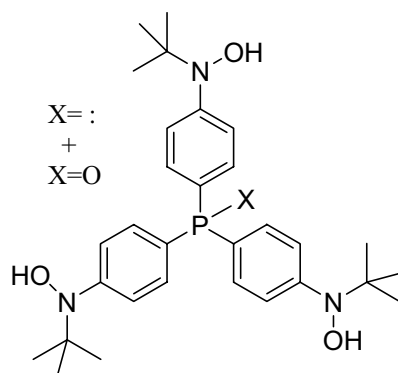
IR (KBr, cm^{-1}): 2986 (f), 2932 (f), 2871(f), 1568 (m), 1475 (F), 1381 (F), 1067 (F), 814 (F), 725 (F), 514 (m)

^1H RMN (CDCl_3 , 293 K) δ : 7,46 (d, 6H, Ph, $J_{\text{H-H}} = 8,17$ Hz); 7,13 (dd, 6H, Ph, $J_{\text{H-H}} = 8,17$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7,27$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 293 K) δ : 134,97 (d, Ph, $J_{\text{C1-P}} = 12,20$ Hz); 134,82 (d, Ph, $J_{\text{C2-P}} = 20,74$ Hz); 131,68 (d, Ph, $J_{\text{C3-P}} = 7,31$ Hz); 123,69 (s, Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ RMN (CDCl_3 , 293 K) δ : -7,95 (s)

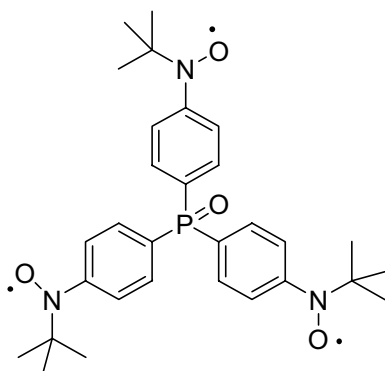
Oxyde de tri[*p*-(*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phényl]phosphine



A 50 ml de Et_2O dans un ballon bicol préalablement dégazé, ajouter 3 g (5,97 mmol) de tri(4-bromophényl)phosphine. Refroidir à -40°C et introduire avec l'aide d'une ampoule à brome 11 ml (18 mmol) de BuLi (1,6 M dans l'hexane). Maintenir l'agitation à basse température pendant 45 minutes. Réchauffer jusqu'à 0°C et ajouter à cette température une solution de 10 ml de 1,56 g (8,95 mmol) de *tert*-butylnitrosopropane⁵⁰ dans THF. Après 2 heures d'agitation, ajouter une solution aqueuse saturée de NH_4Cl puis Et_2O . Séparer la phase organique, sécher avec MgSO_4 et évaporer le solvant. Triturer le résidu obtenu avec CH_3CN jusqu'à l'apparition d'une poudre blanche, $\text{P}(\text{Ph-RadH})_3$. Rendement: 38% (1,214 g).

IR (KBr, cm^{-1}): 3296 (F), 2982 (F), 2926 (F), 2876 (F), 1593 (F), 1458 (m), 1388 (m), 1189 (m), 1119 (F), 838 (m), 744 (m), 575 (F)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 293 K) δ : 27,95 (s, P(V)); -9,07 (s, P(III))

Oxyde de tris[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phosphine

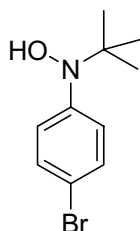
A une solution de 0,150 g (0,288 mmol) d'oxyde de tris[*p*-*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phényl]phosphine dans 30 ml de CH₂Cl₂ placée dans un bain de glace, ajouter une solution de 0,400 g de NaIO₄ dans 30 ml d'eau distillée. Maintenir sous agitation durant 15 minutes et séparer les phases. Sécher la phase organique avec MgSO₄ et évaporer le solvant pour obtenir une poudre rouge. Purifier le résidu par chromatographie sur colonne de SiO₂ (éluant: CH₂Cl₂/CH₃OH 9:1) et recristalliser dans CHCl₃/Et₂O. Rendement: 78% (0,118 g).

Analyse centésimal calculée pour C₃₀H₁₃N₃O₄P (%): C: 67,14; H: 7,32; N: 7,83

Trouvé: C: 67,32; H: 7,36; N: 7,86

IR (KBr, cm⁻¹): 2977 (m), 2930 (m), 2871 (f), 15781 (m), 1482 (m), 1189 (F), 1116 (F), 745 (F), 564 (m)

RPE (CH₂Cl₂, 293K): g = 2,0051; 6 raies, a_N = 3,86 G, a_P = 3,28 G

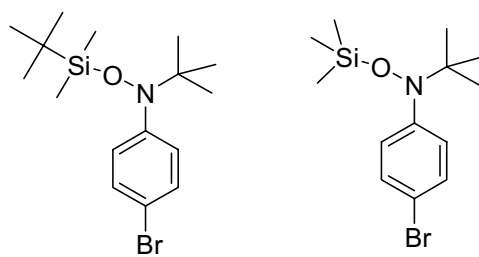
Bromo-4-[*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino]aniline⁵¹

Dans un ballon sec et sous atmosphère inerte, dissoudre 15 g (63,5 mmol) de *p*-dibromobenzène dans 100 ml de THF fraîchement distillé. Refroidir à -78° C et introduire lentement 39,7 ml (63,5 mmol) de ⁿBuLi à l'aide d'une ampoule à brome. Après addition totale du BuLi, agiter 15 minutes puis monter lentement à température ambiante. Refroidir de

nouveau à -78°C et ajouter une solution de 6,08 g (63 mmol) de *t*-butylnitrosopropane dans 20 ml de THF. Après deux heures d'agitation à basse température et deux heures supplémentaires à température ambiante, ajouter une solution aqueuse saturée de NH_4Cl puis Et_2O . Séparer la phase organique, sécher avec MgSO_4 et évaporer le solvant. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de SiO_2 (éluant: hexane) pour obtenir une huile transparente. Rendement: 71% (10,86 g).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 293 K) δ : 7,35 (d, 2H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 8,68$ Hz); 7,09 (d, 2H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 8,68$ Hz); 1,09 (s, 9H, *Bu*)

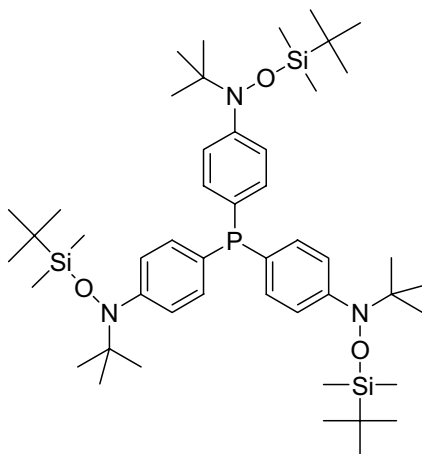
Bromo-4-[*N*-*tert*-butyl-*N*-triméthylsilyloxy]aniline



Pour la protection de la bromo-4-[*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino]aniline ont été utilisés deux groupes protecteurs différents dérivés du silicium, le *tert*-butylchlorodiméthylsilane et le chlorotriméthylsilane. La procédure suivie est une modification de la méthodologie décrite par Corey.¹¹⁶ Dans ce paragraphe, nous décrivons seulement la synthèse avec le chlorotriméthylsilane, mais le même mode opératoire s'applique pour *tert*-butylchlorodiméthylsilane.

A une solution dégazée de 4 g (16,3 mmol) de bromo-4-[*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino]benzène dans 15 ml de DMF, ajouter 3,34 g (49,1 mmol) d'imidazole et 5 g (32 mmol) de chlorotriméthylsilane. Chauffer à 50°C - 60°C et maintenir l'agitation pendant 24 heures. Ajouter 20 ml d'eau distillée. Extraire avec de l'hexane, sécher (MgSO_4) et évaporer le solvant. Chromatographier le produit sur une colonne de SiO_2 (éluant: hexane) pour obtenir une fraction transparente qui correspond à Ph-Prot. Rendement: 83 % (4,84 g).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 293 K) δ : 7,33 (d, 2H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 8,71$ Hz); 7,12 (d, 2H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 8,71$ Hz); 1,06 (s, 9H, *Bu*); -0,04 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}$)

Tris[*p*-{(O-*tert*-butyldiméthylsilyl)-*tert*-butyl-*N*-oxylamino}phényl]phosphine

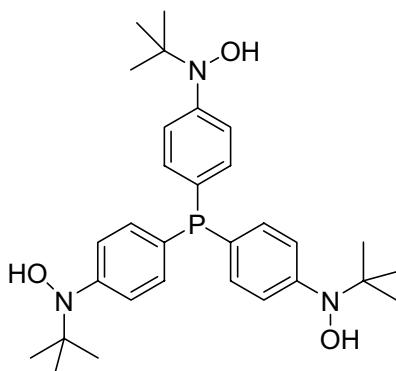
Dans un ballon sec et sous atmosphère inerte, introduire 4,25 g (11,9 mmol) de bromo-4-[*N*-*tert*-butyl-*N*-*tert*-butyldiméthylsilyloxy]aniline (**4**) et 50 ml de Et₂O fraîchement distillé. Refroidir à -78°C et ajouter lentement 7,2 ml de ⁿBuLi (1,6 M dans l'hexane), maintenir l'agitation pendant 45 minutes à basse température. Ajouter goutte à goutte une solution de 0,35 ml (3,95 mmol) de trichlorophénylphosphine dans 10 ml de THF sur une période de 2 heures à -78°C . Maintenir l'agitation à -78°C pendant 2 heures, et puis 6 heures supplémentaires à température ambiante. Evaporer les solvants, dissoudre le résidu dans 40 ml de CH₂Cl₂, filtrer sous azote pour récupérer une solution jaune/vert. Evaporer le CH₂Cl₂ et ajouter CH₃CN pour obtenir une poudre blanche (P(Ph-RadProt)₃) qui est filtrée et séchée à l'air. Rendement: 43% (1,48 g).

IR (KBr, cm^{-1}): 2989 (m), 2932 (f), 2871(f), 1578 (m), 1483 (m), 1252 (F), 1173 (f), 857 (F), 743 (F), 586 (m)

¹H RMN (DMSO-*d*₆, 293 K) δ : 7,19 (dd, -H, *Ph*, J_{H-H} = 7,84 Hz, J_{H-P} = 1,02 Hz); 7,08 (dd, 6H, *Ph*, J_{H-H} = 7,84 Hz, J_{H-P} = 7,08 Hz); 1,10 (s, 27H, ^tBu); 0,88 (s, 27H, ^tBu-Si); -0,12 (s, 18H, (CH₃)₂-Si)

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 293 K) δ : 154,69 (s, *Ph*); 132,55 (d, *Ph*, J_{C2-P} = 20,14 Hz); 131,37 (d, *Ph*, J_{C1-P} = 10,99 Hz); 125,15 (d, *Ph*, J_{C3-P} = 7,32 Hz); 61,36 (s, (CH₃)₃C-Si); 61,26 (s, (CH₃)₃C-N); 26,87 (s, (CH₃)₃C-N); 17,95 (s, (CH₃)₃C-Si); -4,69 (s, (CH₃)₂-Si)

³¹P{¹H, ¹³C} RMN (DMSO-*d*₆, 293 K) δ : -8,38 (s)

Tris[*p*-(*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phényl]phosphine

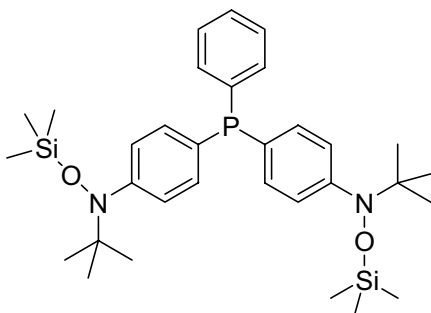
Dissoudre dans un ballon sous atmosphère inerte 2,29 g (2,61 mmol) de tris[*p*-(*O*-*tert*-butyldiméthylsilyl)-*tert*-butyl-*N*-oxylamino}phényl]phosphine (P(Ph-RadProt)₃) dans 10 ml de THF, ajouter 15 ml (0,75 N THF, 11,5 mmol) de ^tBut₄NF. Laisser sous agitation durant 36 heures. Ajouter Et₂O puis une solution aqueuse saturée de NH₄Cl. Séparer la phase organique, sécher avec MgSO₄ et évaporer les solvants sous pression réduite. Ajouter 20 ml de CH₃CN sous forte agitation. Récupérer la poudre blanche formée par filtration à l'air. Rendement: 95% (1,28 g).

IR (KBr, cm⁻¹): 3315 (F), 2981 (m), 2932 (m), 1591 (m), 1486 (F), 1200 (m), 1173 (m), 837 (F), 747 (f), 573 (m)

¹H RMN (DMSO-*d*₆, 293 K) δ: 8,33 (s, 3H, *N*-OH); 7,24 (dd, 6H, *Ph*, J_{H-H} = 7,63 Hz, J_{H-P} = 1,21 Hz); 7,09 (dd, 6H, *Ph*, J_{H-H} = 7,63 Hz, J_{H-P} = 6,48 Hz); 1,06 (s, 27H, ^tBu)

¹³C{¹H} RMN (DMSO-*d*₆, 293 K) δ: 151,63 (s, *Ph*); 132,52 (d, *Ph*, J_{C2-P} = 19,53 Hz); 132,05 (d, *Ph*, J_{C1-P} = 9,77 Hz); 124,47 (d, *Ph*, J_{C3-P} = 6,71 Hz); 59,79 (s, (CH₃)₃C-N); 26,29 (s, (CH₃)₃C-N)

³¹P{¹H, ¹³C} RMN (DMSO-*d*₆, 293 K) δ: -8,99 (s)

Bis[*p*-(*O*-triméthylsilyl)-*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phénylphosphine

Dans un ballon bicol sous atmosphère inerte, introduire 7,23 g (22,8 mmol) de bromo-4-[*N-tert*-butyl-*N*-triméthylsilyloxy]aniline et 50 ml de Et₂O distillé. Ajouter à -78°C *via* une ampoule à brome 14,29 ml (25,08 mmol) de BuLi (1,6 M dans l'hexane). Laisser sous agitation à -78°C pendant une heure, puis ajouter goutte à goutte une solution de 1,55 ml (11,4 mmol) de PhPCl₂ dans 10 ml de THF sur une période de deux heures. Laisser monter la température jusqu'à l'ambiante et maintenir l'agitation pendant deux heures supplémentaires. Evaporer les solvants. Dissoudre le résidu obtenu dans le CH₂Cl₂ et filtrer sous azote. Evaporer à sec et triturer le produit avec CH₃CN jusqu'à l'apparition d'une poudre blanche (**8**). Filtrer et laver avec CH₃CN. Rendement: 37% (2,458 g).

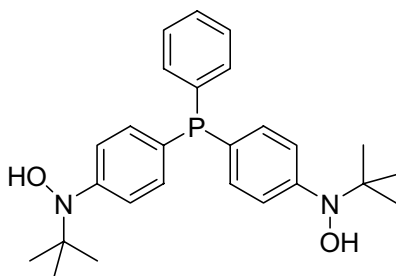
IR (KBr, cm^{-1}): 2973 (m), 2932 (f), 2871(f), 1588 (m), 1484 (m), 1250 (F), 1093 (f), 881 (F), 842 (F), 564 (m)

¹H RMN (CDCl₃, 293 K) δ : 7,32 (m, 3H, *Ph*'); 7,23 (m, 2H, *Ph*'); 7,21 (dd, 4H, *Ph*, J_{H-H} = 8,64 Hz, J_{H-P} = 1,47 Hz); 7,11 (dd, 4H, *Ph*, J_{H-H} = 8,64 Hz, J_{H-P} = 7,35 Hz); 1,09 (s, 18H, *t*Bu); -0,02 (s, 18H, (CH₃)₃-Si)

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 293 K) δ : 152,50 (s, *Ph*'); 138,77 (d, *Ph*, J_{C1-P} = 10,99 Hz); 134,25 (d, *Ph*, J_{C2-P} = 18,92 Hz); 133,37 (d, *Ph*, J_{C2'-P} = 20,14 Hz); 133,33 (d, *Ph*, J_{C1'-P} = 9,16 Hz); 129,02 (s, *Ph*); 129,03 (d, *Ph*, J_{C3-P} = 7,94 Hz); 125,85 (d, *Ph*, J_{C3'-P} = 7,32 Hz); 61,36 (s, (CH₃)₃C-N); 26,87 (s, (CH₃)₃C-N); 0,42 (s, (CH₃)₃-Si)

³¹P{¹H, ¹³C} RMN (CDCl₃, 293 K) δ : -7,86 (s)

Bis[*p*-(*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phényl]phénylphosphine



Dans un ballon sous atmosphère inerte, introduire 40 ml de THF, 1,315 g (2,27 mmol) de bis[*p*-(*O*-triméthylsilyl-*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phénylphosphine et 10 ml (11 mmol) de ^tBut₄NF. Laisser sous agitation pendant 36 heures. Ajouter Et₂O et une solution

aqueuse saturée de NH_4Cl . Séparer la phase organique, sécher avec MgSO_4 et évaporer le solvant. Ajouter CH_3CN et agiter fortement. On obtient un solide blanc. Rendement: 93 % (0,935 g).

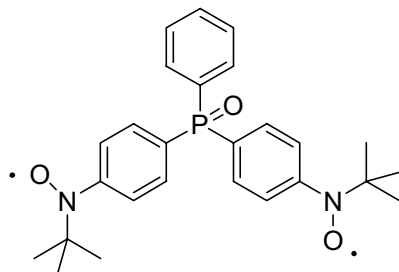
IR (*KBr*, cm^{-1}): 3223 (F), 2975 (m), 2903(m), 1589 (m), 1484 (F), 1091 (m), 741 (m), 558 (m)

^1H RMN (*DMSO-d*₆, 293 K) δ : 8,35 (s, 2H, *N-OH*); 7,36 (m, 3H, *Ph'*); 7,22 (dd, 4H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 7,63$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 1,35$ Hz); 7,17 (m, 2H, *Ph'*); 7,11 (dd, 4H, *Ph*, $J_{\text{H-H}} = 7,63$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7,39$ Hz); 1,07 (s, 18H, *tBu*)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (*DMSO-d*₆, 293 K) δ : 151,59 (s, *Ph'*); 137,52 (d, *Ph*, $J_{\text{C1-P}} = 10,99$ Hz); 132,96 (d, *Ph*, $J_{\text{C2-P}} = 20,75$ Hz); 132,50 (d, *Ph*, $J_{\text{C2'-P}} = 18,93$ Hz); 131,30 (d, *Ph*, $J_{\text{C1'-P}} = 9,16$ Hz); 128,76 (s, *Ph*); 128,67 (d, *Ph*, $J_{\text{C3-P}} = 4,88$ Hz); 124,32 (d, *Ph*, $J_{\text{C3'-P}} = 6,71$ Hz); 59,60 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C-N}$); 26,07 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C-N}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ RMN (*DMSO-D*₆, 293 K) δ : -8,16 (s)

Oxyde de bis[*p*-(*tert*-butyl-*N*-oxylamino)phényl]phénylphosphine



A une solution de 0,90 g (2,6 mmol) de bis[*p*-(*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phényl]phénylphosphine dans 30 ml de CH_2Cl_2 à 0° C, ajouter une solution de 1,2 g de NaIO_4 dans l'eau distillée. Agiter pendant 15 minutes, séparer la phase organique rouge, sécher et évaporer le solvant. Purifier le résidu par chromatographie sur SiO_2 (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1). Recristalliser dans $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Rendement: 74% (0,835 g).

Analyse centésimal calculée pour $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (%): C: 69,32; H: 6,94; N: 6,22

Trouvé: C: 68,62; H: 7,02; N: 6,09

IR (*KBr*, cm^{-1}): 2984(m), 2964 (m), 2871(f), 1579 (m), 1481 (m), 1192 (F), 1115 (F), 738 (m), 558 (m)

RPE (CH_2Cl_2 , 293K): $g = 2,0054$; 6 raies, $a_N = 5,8$ G, $a_P = 3,3$ G

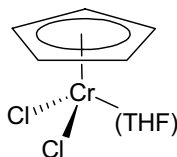
5.3 Briques organométalliques

$\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ¹⁰⁷

Dans un ballon tricol muni d'une arrivée d'azote et d'un condenseur branché à un bouchon sec, introduire sous atmosphère inerte 10 g (0,0375 mol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 75 ml de THF anhydre. Sous agitation, introduire à l'aide d'une seringue 120 ml (0,93 mol) de trichlorométhylsilane. Pendant le temps de la réaction la couleur de la solution change de vert sombre vers pourpre, et une poudre pourpre précipite. Après quatre heures d'agitation, filtrer sous azote et laver avec 3 x 20 ml d'hexane. Sécher le produit obtenu sous vide. Rendement: 80,9% (11,35 g).

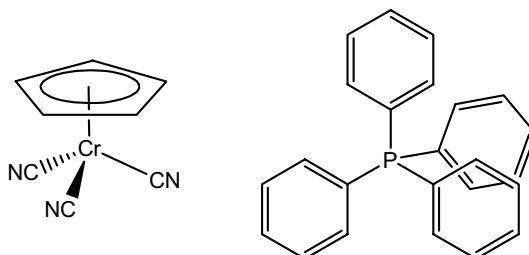
IR (KBr, cm^{-1}): 1010 (f), 850 (f).

$\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$



A une suspension de 12,72 g (33,9 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ en 150 ml de THF dans un bain de glace, ajouter goûte à goûte à l'aide d'une ampoule à brome 18,7 ml (37,5 mmol) d'une solution 2 M de CpNa dans THF. Après une heure d'agitation à 0 ° maintenir l'agitation pendant une heure supplémentaire à température ambiante. Evaporer à sec et dissoudre le solide bleu obtenu dans 20 ml de CH_2Cl_2 . Filtrer la suspension sous azote et évaporer les solvants à sec. Rendement: 83% (7,35 g). En raison de son instabilité, $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$ a été utilisé dans les réactions ultérieures sans purification supplémentaire.

$[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$



A une solution de 8 g (30,9 mmol) de $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$ dans 100 ml de H_2O désaéré ajouter une solution de 6 g (93 mmol) de KCN dans 20 ml de H_2O . Après 20 minutes

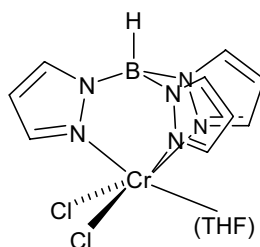
d'agitation la suspension rouge formée est filtrée sous azote vers une solution de 17,3 g (46,3 mmol) de ClPPh_4 dans 30 ml de H_2O . Le solide rouge/orange formé est filtré, lavé avec H_2O (3 x 30 ml) et Et_2O (2 x 30 ml) et séché sous vide. Rendement: 63% (10,39 g).

Analyse calculée pour $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{CrN}_3\text{P}$ (%): C: 67.14; H: 7.32; N: 7.83

Trouvé: C: 67.32; H: 7.36; N: 7.86

IR (KBr, cm^{-1}): 2963 (m), 2115(f), 1584 (m), 1426 (F), 1189 (F), 1106 (F), 722 (F), 527 (m)

TpCrCl₂(THF)



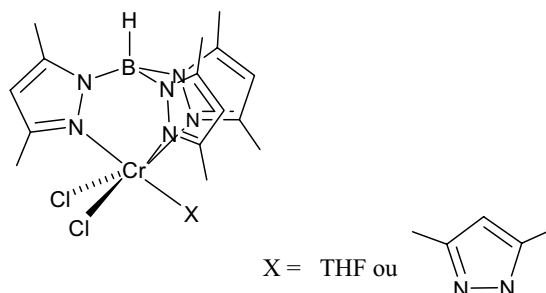
A une suspension de 7,9 g (21 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ dans 50 ml de THF fraîchement distillé ajouter 5,29 g (21 mmol) de KTp. Après 5 minutes d'agitation, la solution devient verte et une heure après un précipité vert apparaît. Maintenir l'agitation pendant deux heures supplémentaires. Le solide vert est filtré, lavé avec 2 x 15 ml de THF et 2 x 20 ml de hexane et séché à l'air. Rendement: 88,9 % (7.61 g).

Analyse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{BCl}_2\text{CrO}$ (%): C: 38,36; H: 4,45; N: 20,64

Trouvé: C: 38,19; H: 4,44; N: 20,30

IR (KBr, cm^{-1}): 3129 (m), 2523(m), 1501 (F), 1426 (F), 1406 (F), 1048 (F), 875 (m)

Tp*CrCl₂(Pz*)



Dans une ballon bicol et sous atmosphère inerte préparer une suspension de 5,56 g (14,8 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ dans 50 ml de THF fraîchement distillé. Ajouter 5 g (14,8 mmol) de Tp^*K et maintenir l'agitation pendant 4 heures à température ambiante. Evaporer les solvants et dissoudre le résidu vert obtenu dans 30 ml de CH_2Cl_2 , filtrer la suspension verte et concentrer la solution jusqu'à 5 ml. Ajouter 50 ml de hexane pour favoriser la précipitation d'un solide vert qui est filtré et séché sous vide. Rendement: 93 % (7,376 g).

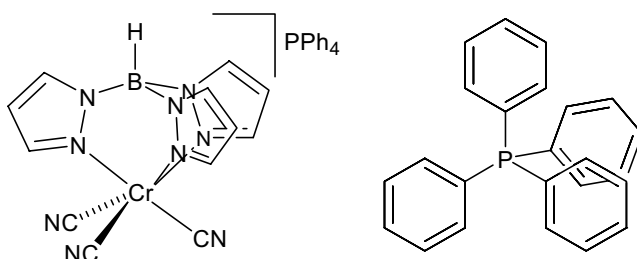
L'analyse centésimale a été effectuée sur un échantillon du produit recristallisé dans $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ (voir page 84). L'analyse est calculée pour un mélange 1:1 des produits avec THF et Pz^* comme ligands labiles.

Analyse calculée (%): C: 45,38; H: 5,66; N: 20,02

Trouvé: C: 46,14; H: 6,16; N: 19,98

IR (KBr, cm^{-1}): 2929 (m), 2545(m), 1545 (F), 1440 (F), 1417 (F), 1203 (F), 1067 (F)

$\text{TpCr}(\text{CN})_3\text{PPh}_4$

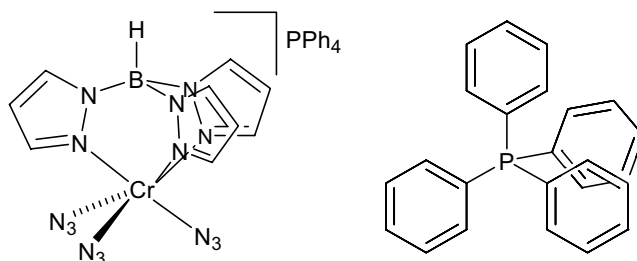


Dans un ballon muni d'un réfrigérant et sous atmosphère inerte préparer une suspension de 1 g (2,45 mmol) de $\text{TpCrCl}_2(\text{THF})$ dans 40 ml de H_2O . Ajouter 0,798 g (12,25 mmol) de KCN et monter la température du bain d'huile jusqu'à 80°. Après 3 heures d'agitation laisser refroidir la solution rouge formée et filtrer sous azote. L'addition de 0,91 g (2,45 mmol) de ClPPh_4 permet la précipitation d'un solide rouge caractérisé comme $\text{TpCr}(\text{CN})_3\text{PPh}_4$. Rendement: 43% (0,72 g).

Analyse calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{BCrP} \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (%): C: 63,74; H: 5,74; N: 15,32

Trouvé: C: 63,16; H: 5,44; N: 14,88

IR (KBr, cm^{-1}): 3103 (m), 3053(m), 2492,4 (m), 2129 (m), 1636 (F), 1502 (F), 1435 (F), 1108 (F), 724 (F)

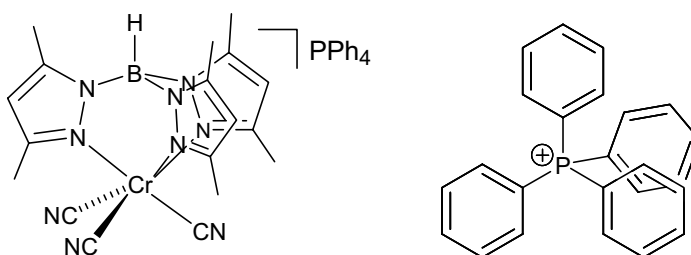
TpCr(N₃)₃PPh₄

A une suspension de 3 g (7,37 mmol) de TpCrCl₂(THF) dans 30 ml de méthanol dans un ballon muni d'un reflux, ajouter 1,91 g (29,48 mmol) de NaN₃. Monter la température du bain d'huile à 70° et maintenir l'agitation pendant trois heures. Evaporer le méthanol à sec et redissoudre dans 30 ml de l'eau. Filtrer la solution et ajouter 2,75 g (7,37 mmol) de ClPPh₄. Le précipité très fin formé est filtré, lavé avec 3 x 30 ml d'eau et séché sous vide. Rendement: 79 % (4,187 g).

Analyse calculée pour C₃₃H₃₀N₁₅BCrP (%): C: 54,33; H: 4,14; N: 28,80

Trouvé: C: 54,29; H: 4,12; N: 28,24

IR (KBr, cm⁻¹): 3115 (m), 2495,4 (m), 2077 (F), 2052 (F), 1585 (m), 1501 (F), 1434 (F), 1109 (F), 723 (F)

Tp*Cr(CN)₃PPh₄

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant introduire 1 g (2,45 mmol) de Tp*CrCl₂(X), 0,71 g (11 mmol) de KCN, 50 ml d'eau et 40 ml de méthanol. Monter la température à 80°. Après deux heures d'agitation, refroidir le ballon de réaction et évaporer le méthanol sous vide. Filtrer la solution rouge obtenue et ajouter 0,91 g (2,45 mmol) de ClPPh₄. Filtrer le solide

rouge précipité, laver avec 3 x 15 ml d'eau et 2 x 20 ml de Et₂O. Sécher sous vide pour obtenir la poudre rouge Tp*Cr(CN)₃PPh₄. Rendement: 40 % (0,73 g).

Analyse calculée pour C₄₂H₄₂N₉BCrP (%): C: 62,17; H: 5,58; N: 15,01

Trouvé: C: 62,26; H: 5,28; N: 14,88

IR (KBr, cm⁻¹): 3057 (m), 2922 (m), 2522 (m), 2123 (m), 1544 (F), 1452 (F), 1203 (F), 1107 (F), 723 (F).

Epilogue

Le rôle du module moléculaire est essentiel dans le comportement macroscopique d'un matériau supramoléculaire magnétique. Il détermine non seulement la dimension et topologie chimique de l'architecture qu'il engendre, mais aussi les propriétés magnétiques du réseau de spin ainsi formé. Ces caractéristiques macroscopiques sont pré-établies, "codées", au niveau du module par les groupements et fonction chimiques que le chimiste aura judicieusement, ou non, introduit sur la molécule initiale. La difficulté réside en la nécessité de conjuguer l'aspect structural - la chimie supramoléculaire - et l'aspect magnétisme, les deux n'étant pas obligatoirement concomitant, loin s'en faut.

Les polyradicaux phosphorés décrits dans ce mémoire en sont un exemple. Une difficulté majeure pour la préparation d'aimants hybrides constitués de polyradicaux et d'ions de métaux paramagnétiques, est le développement d'un réseau polymère tri-dimensionnel, difficulté en partie liée à une géométrie globalement plane des molécules organiques utilisées jusqu'à présent. Pour les molécules que nous avons considérées, la présence d'un atome de phosphore en tête de pont des groupes aminoxyles confère à celles-ci une géométrie de type tétraédrique. Une telle topologie, ajoutée au point d'encrage supplémentaire aux ions offert par le phosphore, constitue une situation très favorable à la réalisation de polymères 3D. Cependant, pour qu'un tel réseau conduise à un ordre magnétique, la communication entre les centres magnétiques doit être efficace et en particulier les radicaux du fragment organique doivent être en interaction ferromagnétique. Or notre étude montre que l'atome de phosphore constitue une barrière à l'échange intramoléculaire entre les groupes aminoxyles. Dans le cas présent, l'élément topologique n'est pas compatible avec les impératifs magnétiques.

Tel n'est pas le cas pour la seconde famille de composés étudiée durant ce travail. Les ligands, CN^- et N_3^- , mis en jeu pour relier l'ion Cr(III) à un autre ion paramagnétique ont largement fait leurs preuves quant à leur aptitude à transmettre l'interaction d'échange. Ici, nous nous sommes attaché à façonner la brique afin d'éviter le phénomène de polymérisation en présence d'une brique partenaire. Nos résultats préliminaires dans leurs associations avec des modules partenaires montrent que la tendance à former des édifices supramoléculaires finis est grandement liée au volume du ligand terminal, Cp^- ou Tp^- , complétant la sphère de coordination du Cr. Contrairement aux polyradicaux organiques, pour ces molécules organométalliques, les fonctions (CN, N_3) qui assurent la propagation de l'information magnétiques ne sont pas corrélées à l'élément (Cp, Tp, ...) qui permet de moduler l'architecture de l'objet supramoléculaire. Ces observations ouvrent des perspectives très intéressantes sur la possible modulation des architectures supramoléculaires, et en particulier pour la préparation de clusters de spin, par le simple jeu des ligands ancillaires du module élémentaire.

Annexe A

Constantes et Unités

Constante de Planck	h	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-1}$ (SI)
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-1}$ (SI)
Constante de Boltzmann	k	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (SI)
		$1,3806 \cdot 10^{-16} \text{ ergK}^{-1}$ (cgsemu)
		$0,6950 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (énergie en cm^{-1})
Constante d'Avogadro	N	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (SI)
Magnéton de Bohr	$\mu_B \text{ ou } \beta_e$	$9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ (SI)
		$9,2741 \cdot 10^{-21} \text{ ergT}^{-1}$ (cgsemu)
		$4,6686 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1}$ (énergie en cm^{-1})
Magnéton Nucléaire	$\mu_N \text{ ou } \beta_N$	$5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ (SI)
Rapport gyromagnétique γ , ^1H	γ_H	$26,752 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}$ (SI)
Rapport gyromagnétique γ , ^{31}P	γ_P	$10,8394 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}$ (SI)
Facteur de Landé, électron libre	g_e	2,00232
Facteur de Landé	g	Dépend du système étudié
Facteur de Landé Nucléaire	g_n	On utilisera la relation: $\gamma_n = g_n \mu_N$
Perméabilité du vide	μ_o	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ mkg s}^{-2} \text{ A}^{-2}$ (SI)
Constante de la loi de Curie	$N\beta^2/3k$	$0,1250 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (cgsemu)

Tableau A.1. Constantes utiles

Annexe B

Fiches toxicologiques

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

AZIDE DE SODIUM

ICSC: 0950

Azoture de sodium

 NaN_3

Masse moléculaire: 65.02

N° ICSC : 0950

N° CAS : 26628-22-8

N° RTECS : [VY8050000](#)

N° ONU : 1687

N° CE : 011-004-00-7

TYPES DE RISQUES	RISQUES SYMPTOMES	PREVENTION	PREMIER SECOURS AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Décomposition par chauffage.	PAS de contact avec les acides, les métaux lourds.	Sable sec, poudre spéciale, PAS d'eau.
EXPLOSION	Risques d'incendie et d'explosion au contact des acides et des métaux lourds (plomb, laiton, cuivre, mercure, argent).	NE PAS exposer aux frottements ou aux chocs.	En cas d'incendie: refroidir les fûts, etc., en les arrosant d'eau; éviter tout contact de la substance avec l'eau.

• INHALATION	Toux. Maux de tête. Obstruction nasale. Troubles de la vue. Essoufflement. Perte de conscience. Ralentissement des battements cardiaques. Chute de la pression sanguine.	Aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
• PEAU	Rougeur. Ampoules.	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche.
• YEUX	Rougeur. Douleur.	Lunettes à coques, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• INGESTION	Douleurs abdominales. Nausées. Maux de tête. Transpiration. Perte de conscience.	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Repos. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES		STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients en plastique; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. Recueillir soigneusement les résidus, puis emporter en lieu sûr. (protection individuelle spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome).		Séparer des acides, des aliments et des produits alimentaires, des métaux lourds, spécialement le plomb et ses composés.	 Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires. Symbole T+ R: 28-32 S: 1/2-28-45 Classe de danger ONU: 6.1 Classe d'emballage ONU: e ONU: II

ASPECT PHYSIQUE, APPARENCE: Sanas odeur, cristaux incolores, hexagonaux.

DANGERS CHIMIQUES: Peut exploser après échauffement au-dessus du point de fusion, spécialement lors de chauffage rapide, en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. La solution dans l'eau est une base faible. Réagit avec le cuivre, le plomb, l'argent, le mercure et le disulfure de carbone pour former des composés particulièrement sensibles aux chocs. Réagit avec les acides, en formant de l'azide d'hydrogène toxique et explosif. Très corrosif pour l'aluminium.

LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV (azide de sodium): (valeurs plafond) 0.29 mg/m³ (ACGIH 1995-1996). TLV (vapeur d'acide hydrazoïque): (valeurs plafond) 0.11 ppm (ACGIH 1995-1996).

VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion.

RISQUE D'INHALATION: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement.

EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'exposition légèrement au-dessus de la LEP peut provoquer des effets sur le système nerveux.

EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES: La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central. Peut causer des altérations génétiques chez l'homme.

PROPRIETES PHYSIQUES

Se décompose au-dessous du point de fusion à 275°C. Densité relative (eau = 1) : 1.8475 à 25°C. Solubilité dans l'eau : bonne (41.7 g/100 ml d'eau à 17°C)

NOTES

Les valeurs limites d'exposition professionnelle applicables ne doivent être dépassées à aucun moment pendant le travail. Suivant le niveau de l'exposition, une surveillance médicale périodique est recommandée.

CYANURE DE POTASSIUM

ICSC: 0671

KCN

Masse moléculaire: 65.1

N° ICSC : 0671

N° CAS : 151-50-8

N° RTECS : [TS8750000](#)

N° ONU : 1680

N° CE : 006-007-00-5

TYPES DE RISQUES	RISQUES SYMPTOMES	PREVENTION	PREMIER SECOURS AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Non combustible mais forme des gaz inflammables au contact de l'eau ou de l'air humide.		Poudre, dioxyde de carbone, PAS d'agent aqueux. PAS d'eau.
EXPLOSION	Risques d'incendie et d'explosion au		En cas d'incendie: refroidir les fûts, etc., en les arrosant d'eau; éviter tout contact de

	contact d'acides, de l'eau ou de carbonates d'alcalis.		la substance avec l'eau. Combattre le feu depuis une position abritée.
• INHALATION	Sensation de brûlure. Maux de tête. Essoufflement. Mal de gorge. Perte de conscience. Faiblesse. Crises.	Ventilation (sauf en présence de poudre).	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• PEAU	PEUT ETRE ABSORBEE ! Brûlures cutanées. Douleur. (Suite, voir Inhalation).	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Consulter un médecin.
• YEUX	Douleur. Brûlures profondes graves.	Lunettes à coques, écran facial.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• INGESTION	Crampes abdominales. Diarrhée. Vomissements. (Suite, voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Repos. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES		STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. NE PAS rejeter à l'égout. Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients hermétiques; si approprié, humidifier d'abord afin d'éviter la formation de poussière. puis emporter en lieu sûr. Jamais de contact direct avec l'eau. (protection individuelle spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome).		Séparer des acides, des aliments et des produits alimentaires. Conserver au sec. Conserver dans un local bien ventilé.	 Hermétique. Ne pas transporter avec des aliments ni des produits alimentaires. Récipient incassable. Note: A Symbole T+ R: 26/27/28-32 S: 1/2-7-28-29-45 Classe de danger ONU: 6.1 Classe d'emballage ONU: e ONU:

ASPECT PHYSIQUE, APPARENCE: Cristaux ou solide de formes variables, d'odeur caractéristique

DANGERS CHIMIQUES: La substance se décompose au contact de l'eau, de l'humidité, des carbonates d'alcalis et d'acides, produisant un gaz très toxique, du cyanure d'hydrogène. La solution dans l'eau est une base

forte, qui réagit violemment avec les acides et qui est corrosive.

LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV (CN): 5 mg/m³ (TWA) (peau) (ACGIH 1991-1992).

VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation, à travers la peau et par ingestion.

RISQUE D'INHALATION: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement.

EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: Corrosif. La substance est corrosive pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Corrosive par ingestion. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central. L'exposition peut entraîner la mort. L'observation médicale est conseillée.

PROPRIETES PHYSIQUES

Point de fusion : 653°C. Densité relative (eau = 1): 1.52, Solubilité dans l'eau

NOTES

Réagit violemment avec les agents d'extinction tels que l'eau. Les valeurs limites d'exposition professionnelle applicables ne doivent être dépassées à aucun moment pendant le travail. L'odeur n'est pas un signal fiable lorsque la valeur limite d'exposition est dépassée. NE PAS emporter de vêtements de travail chez soi.

Annexe C

Calculs préliminaires de DFT

Les géométries optimisées et les énergies des tri- et bi-radicaux ont été obtenues dans le cadre de la méthode Unrestricted-Density Functional Theory (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP (U-B3LYP) et en utilisant une base 6-31g. Pour des raisons de nombre d'atomes, la molécule comportant 3 radicaux a été simplifiée en remplaçant les 3 groupes tertibutyles par des groupes méthyles. Tous les calculs ont été réalisés grâce au programme Gaussian98.¹¹⁷

Dans un premier temps, la méthode Restricted DFT a été utilisée. Les résultats montrent que les systèmes haut spin sont les états fondamentaux dans les 2 cas. Cependant, les écarts entre les formes haut-spin et bas spin sont de l'ordre de 30 kcal·mol⁻¹. Ils sont donc très supérieurs aux estimations expérimentales.

Dans un deuxième temps, la méthode Unrestricted DFT a été testée: elle conduit à des écarts haut-spin bas-spin plus faibles, de l'ordre de 1 kcal mol⁻¹ pour le tri-radical. La valeur propre de l'opérateur S^2 est correcte pour l'état quartet ($S^2 = 3,79$ pour une valeur théorique de 3.75) mais l'état bas spin doublet est fortement contaminé avec $S^2 = 1,78$ pour une valeur théorique de 0,75.

Ces différents résultats montrent que le problème provient très certainement du calcul de l'état bas spin. Les données expérimentales semblent indiquer que les radicaux sont en interaction très faible sinon nulle. Dans ce cas, la fonction d'onde de l'état bas spin devrait correspondre à la même fonction des variables d'espace que pour l'état haut spin combinée à une fonction des variables de spin convenable. Il est possible de tester cette hypothèse en effectuant le calcul du système de bas spin suivant l'approche Unrestricted DFT en partant

d'un jeu d'orbitales moléculaires correspondant à la solution haut spin. Il faut évidemment utiliser comme point de départ pour l'optimisation de géométrie, les structures optimisées de l'état haut spin qui sont reproduites sur la Figure A1. Ces géométries montrent que les différents ligands sont disposés de façon symétrique par rapport à l'atome de phosphore, structure symétrique qui rappelle la géométrie du tri-radical obtenue à très basse température. Le tableau C.1 regroupe les énergies et les écarts haut-spin bas-spin obtenus par cette approche. Les géométries optimisées des états haut spin et bas spin sont très semblables.

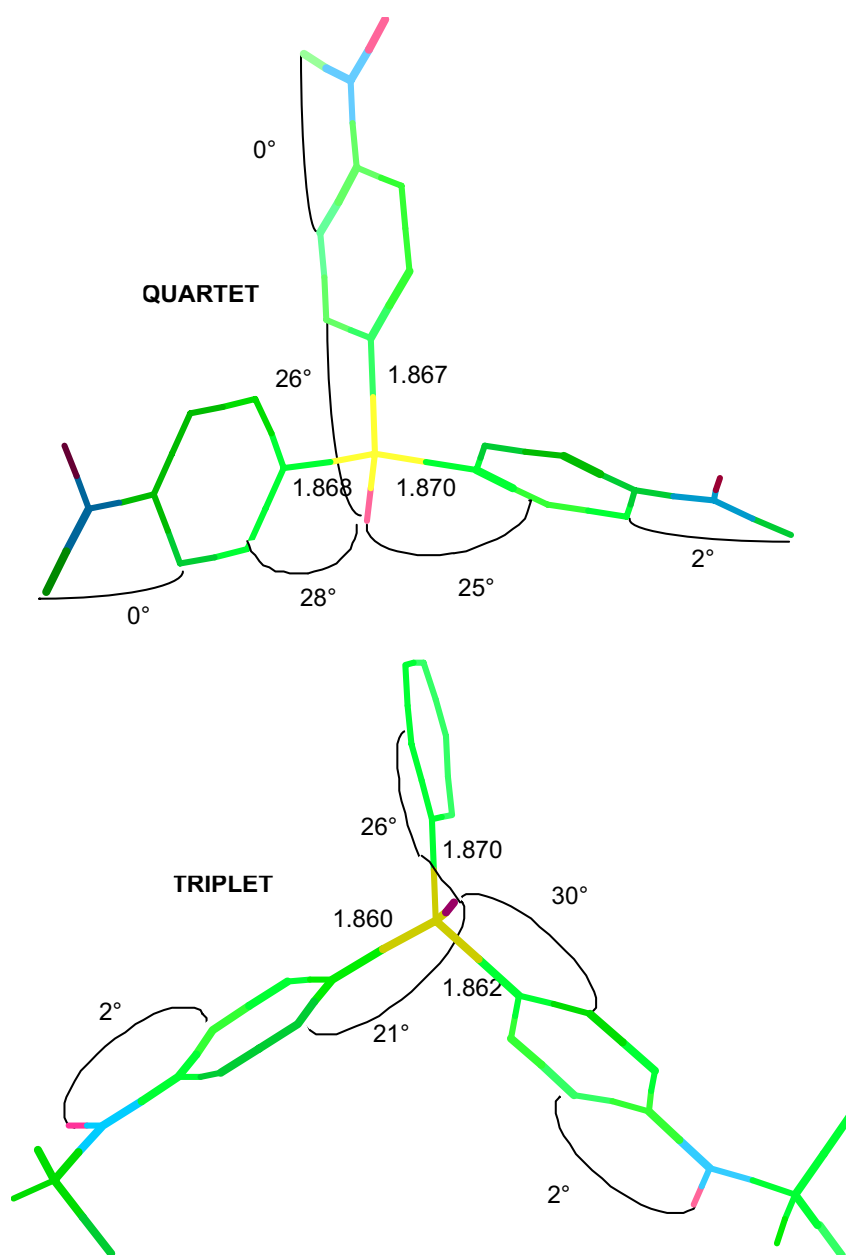


Figure C.1. Géométries optimisées DFT/B3LYP/6-31g des radicaux OP(Ph-Rad)₃ et OPPh(Ph-Rad)₂ dans leur état haut spin.

	Bas spin	Haut spin	Δ	J (cm ⁻¹)
Bis-radical	-1685,438468	-1685,438461	0.00	-1,5
Tri-radical	-1618,780540	-1618,780599	0.04	6,5

Tableau C.1. Energies (unités atomiques) des structures optimisées U-B3LYP/6-31g en fonction de l'état de spin (Bi-radical: bas spin = singulet; haut spin = triplet; tri-radical: bas spin: doublet; haut spin = quartet). Pour les états bas spin, le jeu des OM de départ est celui de l'état haut spin correspondant. Δ représente l'écart (haut spin)-(bas spin) (kcal·mol⁻¹).

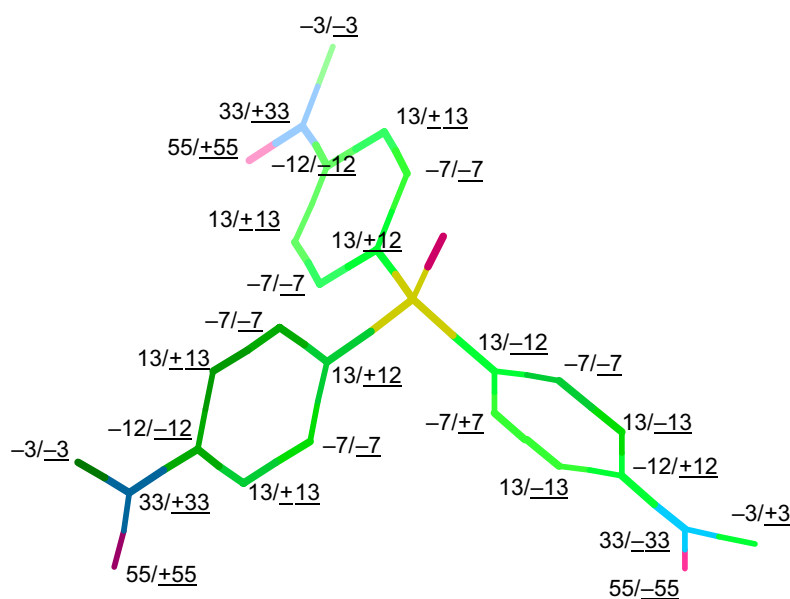


Figure C.2. Densités de spin DFT/B3LYP/6-31g du radical OP(Ph-Rad)₃ (x 100) dans leur état haut spin/bas spin.

Bi-radical OPPh(Ph-Rad)₂ état bas spin

Total atomic spin densities:

1 P	.000030	11 C	.000035	21 C	-.013560
2 N	-.353189	12 C	.000316	22 C	-.000374
3 N	.354377	13 C	-.116358	23 C	.116992
4 O	-.534089	14 C	.071097	24 C	-.070233
5 O	.534640	15 C	-.130235	25 C	.127542
6 O	-.000299	16 C	.115902	26 C	-.114115
7 C	-.002538	17 C	-.124428	27 C	.123240
8 C	.000016	18 C	.071902	28 C	-.070681
9 C	-.000220	19 C	.027090	29 C	-.027128
10 C	.000025	20 C	-.013491	30 C	.000549

31 C	.012218	42 H	.000753	53 H	-.005099
32 C	.014869	43 H	-.002269	54 H	.002218
33 H	-.000036	44 H	.000849	55 H	-.000466
34 H	-.000028	45 H	.000759	56 H	-.000371
35 H	.000006	46 H	.000855	57 H	-.001063
36 H	-.000012	47 H	-.002280	58 H	-.000667
37 H	.000235	48 H	.000423	59 H	-.000649
38 H	-.002501	49 H	.000404	60 H	.001979
39 H	.006231	50 H	.001035	61 H	-.001065
40 H	.005179	51 H	.002276	62 H	.002524
41 H	-.002221	52 H	-.006052	63 H	-.000850

Sum of Mulliken spin densities= 0.00000

Bi-radical OPh(Ph-Rad)₂ état haut spin

Total atomic spin densities:

1 P	-.004193	22 C	.000374	43 H	.002261
2 N	.353254	23 C	.118874	44 H	-.000842
3 N	.354452	24 C	-.070290	45 H	-.000764
4 O	.534167	25 C	.127782	46 H	-.000862
5 O	.534737	26 C	-.113963	47 H	.002290
6 O	.002737	27 C	.123238	48 H	-.000424
7 C	.004627	28 C	-.070734	49 H	-.000402
8 C	-.000048	29 C	-.027134	50 H	-.001036
9 C	.000299	30 C	.000550	51 H	.002288
10 C	.000129	31 C	.012216	52 H	-.006033
11 C	.000180	32 C	.014878	53 H	-.005093
12 C	-.000332	33 H	-.000024	54 H	.002155
13 C	.123558	34 H	.000035	55 H	-.000465
14 C	-.071798	35 H	-.000011	56 H	-.000372
15 C	.130436	36 H	.000039	57 H	-.001063
16 C	-.115877	37 H	-.000221	58 H	-.000666
17 C	.124960	38 H	.002052	59 H	-.000650
18 C	-.071994	39 H	-.006188	60 H	.001980
19 C	-.027096	40 H	-.005131	61 H	-.001067
20 C	.013458	41 H	.002231	62 H	.002525
21 C	.013611	42 H	-.000750	63 H	-.000851

Sum of Mulliken spin densities= 2.00000

Tri-radical OP(Ph-Rad)₃ état bas spin

Total atomic spin densities:

1 P	-.001988	18 H	.002247	35 H	-.006129
2 O	.548453	19 C	-.031312	36 C	-.115757
3 O	-.548305	20 C	-.117506	37 C	.127920
4 O	.548200	21 C	.072054	38 H	-.005219
5 O	.001984	22 H	-.002535	39 C	-.073765
6 N	.333531	23 C	-.131155	40 H	.002332
7 N	-.333563	24 H	.006149	41 C	-.031327
8 N	.333721	25 C	.115643	42 H	-.000119
9 C	.119282	26 C	-.127712	43 H	-.016314
10 C	-.072157	27 H	.005282	44 H	-.015812
11 H	.002562	28 C	.073497	45 H	.015750
12 C	.131835	29 H	-.002303	46 H	.000117
13 H	-.006151	30 C	.031311	47 H	.016391
14 C	-.115474	31 C	.124641	48 H	.000118
15 C	.127270	32 C	-.072878	49 H	.016258
16 H	-.005256	33 H	.002057	50 H	.015894
17 C	-.073658	34 C	.131896		

Sum of Mulliken spin densities= 1.00000

Tri-radical OP(Ph-Rad)₃ état haut spin

Total atomic spin densities:

1 P	-.006406	13 H	-.006105	25 C	-.115599
2 O	.548396	14 C	-.115593	26 C	.128433
3 O	.548340	15 C	.128177	27 H	-.005234
4 O	.548336	16 H	-.005224	28 C	-.073745
5 O	.004573	17 C	-.073768	29 H	.002255
6 N	.333595	18 H	.002257	30 C	-.031331
7 N	.333657	19 C	-.031326	31 C	.126809
8 N	.333691	20 C	.126744	32 C	-.072958
9 C	.126709	21 C	-.072947	33 H	.002087
10 C	-.072977	22 H	.002087	34 C	.131928
11 H	.002077	23 C	.131782	35 H	-.006102
12 C	.132029	24 H	-.006096	36 C	-.115612

37 C	.128277	42 H	.000121	47 H	.016377
38 H	-.005226	43 H	.016425	48 H	.000117
39 C	-.073763	44 H	.015746	49 H	.016164
40 H	.002257	45 H	.015776	50 H	.016002
41 C	-.031334	46 H	.000123		

Sum of Mulliken spin densities= 3.00000

Annexe D

Données cristallographiques

D.1 Radicaux organiques

Table D.1 Données cristallographiques pour OP(Ph-Rad)₃.

OP(Ph-Rad) ₃	T = 295 K	T = 30 K
Formule Brute	C30H39N3O4P1	C26H31N2O3
M	536,27	536,27
Système cristallin	Triclinique	Trigonal
Groupe d'espace	P	P3
$\lambda_{\text{utilisé}}$ (Å)	0,71069	0,71069
a (Å)	6,098(3)	20.799(5) Å
b (Å)	12,308(3)	20.799(5) Å
c (Å)	12,311(1)	6.005(5) Å
α (°)	117,369(2)	90.000°.
β (°)	101,582(2)	90.000°.
γ (°)	96,494(2)	120.000°.
V (Å ³)	799	2250(2)
Z	1	3
ρ (g/cm ⁻³)	1,114	1.188
T (K)	295	30
η (mm ⁻¹)	0,124	0.129
R1	0,0475	0.0774
wR2		0.1738

Table D.2 Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour OP(Ph-Rad)₃ (295 K), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
P	0.52135	0.43342	0.76369	0.0433
O1	1.23813	0.40577	1.22756	0.1137
O2	1.19740	0.91701	0.80175	0.1680
O3	0.78065	0.01240	0.27694	0.1375
O4	0.27558	0.43145	0.76126	0.0533
N1	1.04004	0.42769	1.23067	0.0654
N2	0.98919	0.91001	0.80061	0.0787
N3	0.58454	-0.02057	0.29714	0.0781
C1	0.68504	0.43420	0.90364	0.0416
C2	0.92343	0.46996	0.94965	0.0494
C3	1.03594	0.46810	1.05705	0.0493
C4	0.91217	0.43260	1.12371	0.0513
C5	0.67460	0.39859	1.08077	0.0554
C6	0.56220	0.39894	0.97045	0.0496
C7	0.97107	0.45447	1.34923	0.0832
C8	0.84112	0.55803	1.38221	0.1162
C9	1.18851	0.49072	1.45442	0.1170
C10	0.81650	0.32994	1.32068	0.1463
C11	0.66286	0.57203	0.76653	0.0437
C12	0.86553	0.58279	0.73332	0.0501
C13	0.96746	0.69523	0.74396	0.0518
C14	0.86943	0.79796	0.78771	0.0549
C15	0.66475	0.78649	0.81768	0.0662
C16	0.56392	0.67437	0.80837	0.0563
C17	0.89887	1.02077	0.81560	0.1331
C18	0.67860	0.98198	0.71284	0.2124
C19	1.08576	1.10660	0.80198	0.2241
C20	0.86077	1.08503	0.94705	0.2430
C21	0.54866	0.29804	0.62636	0.0452
C22	0.74963	0.25551	0.62029	0.0530
C23	0.75655	0.15001	0.51097	0.0565
C24	0.56214	0.08559	0.40712	0.0586
C25	0.36127	0.12544	0.41300	0.0671
C26	0.35572	0.23215	0.52147	0.0574
C27	0.40673	-0.13807	0.20945	0.0897

C28	0.52852	-0.24107	0.14370	0.1366
C29	0.25555	-0.17106	0.27614	0.1309
C30	0.25381	-0.12021	0.10758	0.1797

Table D.3 Coordonnées atomiques ($\text{\AA}\cdot 10^4$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2\cdot 10^3$) pour OP(Ph-Rad)_3 (30 K), $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij} .

	X	Y	Z	U(eq)
P(1)	0	0	7691(7)	20(1)
P(2)	6667	3333	2000(7)	18(1)
P(3)	3333	6667	6411(7)	20(1)
O(2)	0	0	10185(16)	11(2)
O(3)	6667	3333	4480(17)	17(2)
O(4)	9899(3)	5355(3)	-3341(11)	33(2)
N(2)	9820(4)	5120(4)	-1310(13)	24(2)
O(1)	-1659(4)	-3191(3)	2133(12)	40(2)
O(5)	3333	6667	8873(16)	18(2)
C(10)	9080(4)	4710(4)	-474(15)	18(2)
N(1)	-1722(4)	-3152(4)	4243(14)	26(2)
C(15)	8888(4)	4786(4)	1656(16)	22(2)
O(6)	1629(5)	8104(5)	622(13)	62(3)
C(13)	7600(4)	3872(4)	898(15)	18(2)
C(14)	8143(4)	4375(4)	2377(15)	20(2)
C(11)	8536(4)	4227(4)	-1985(14)	18(2)
C(2)	-819(4)	-1086(4)	4430(16)	25(2)
C(12)	7800(4)	3811(4)	-1272(15)	20(2)
C(1)	-545(4)	-936(4)	6567(16)	21(2)
C(7)	-2190(5)	-3852(4)	5574(15)	24(2)
C(4)	-1349(4)	-2409(4)	5180(15)	20(2)
C(6)	-674(4)	-1514(4)	8010(15)	18(2)
C(8)	-2685(5)	-4443(5)	3858(16)	33(3)
C(21)	2331(4)	7159(4)	6652(16)	24(2)
C(25)	2962(4)	7414(4)	3146(15)	21(2)
C(5)	-1094(5)	-2253(5)	7298(16)	25(2)
C(26)	956(5)	8071(5)	3861(17)	30(2)
C(9)	-1696(5)	-4098(4)	6724(17)	30(2)
C(30)	-2690(5)	-3731(5)	7184(17)	34(3)

C(23)	1997(4)	7724(4)	3691(15)	18(2)
N(3)	1544(4)	7967(4)	2703(13)	28(2)
C(24)	2544(4)	7720(4)	2367(15)	23(2)
C(27)	1290(5)	8633(5)	5704(17)	36(3)
C(3)	-1231(5)	-1827(5)	3689(16)	25(2)
C(18)	11047(5)	5241(5)	-1790(16)	31(2)
C(16)	10506(4)	5228(5)	-71(15)	20(2)
C(17)	10845(5)	5977(5)	1161(17)	33(3)
C(20)	2854(4)	7111(4)	5302(14)	16(2)
C(28)	314(5)	7299(5)	4620(20)	48(3)
C(22)	1916(4)	7471(5)	5858(16)	25(2)
C(19)	10301(5)	4595(5)	1585(17)	32(2)
C(29)	634(6)	8385(6)	2121(18)	45(3)

Table D.4. Données cristallographiques pour OPPh(Ph-Rad)₂.

OPPh(Ph-Rad)₂	T = 295 K	T = 95 K
Formule Brute	C ₂₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ P ₁	C ₂₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ P ₁
M	450,51	450,51
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1
$\lambda_{\text{utilisé}}$ (Å)	0,71069	0,71069
a (Å)	10,780(4)	10,531(4)
b (Å)	11,344(4)	10,782(5)
c (Å)	11,868(5)	12,031(6)
α (°)	67,037(2)	68,664(2)
β (°)	74,854(2)	77,332(2)
γ (°)	68,315(2)	68,760(2)
V (Å ³)	1230	1128
Z	2	2
ρ (g/cm ⁻³)	1,216	1,325
T (K)	295	95
η (mm ⁻¹)	0,141	0,141
R1	0,0648	0,0605
wR2	0,1413	0,1326

Table D.5. Coordonnées atomiques ($\text{\AA}\cdot 10^4$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2\cdot 10^3$) pour OPPh(Ph-Rad)₂ (295 K), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
P	2513(1)	2390(1)	1365(1)	51(1)
N(1)	-71(4)	7276(3)	2975(3)	63(1)
N(2)	3613(4)	-2533(3)	5864(3)	68(1)
O(1)	483(5)	7334(4)	3755(4)	151(2)
O(2)	4576(5)	-2685(4)	6380(4)	154(2)
O(3)	1590(3)	2327(2)	665(2)	63(1)
C(1)	4127(4)	2452(4)	465(3)	53(1)
C(2)	4597(5)	1795(4)	-397(4)	71(1)
C(3)	5825(6)	1799(5)	-1127(4)	95(2)
C(4)	6595(5)	2453(5)	-988(5)	94(2)
C(5)	6139(6)	3104(5)	-137(5)	89(2)
C(6)	4917(5)	3092(4)	593(4)	70(1)
C(7)	1836(4)	3843(3)	1863(3)	47(1)
C(8)	2009(5)	3879(4)	2968(3)	69(1)
C(9)	1381(5)	5009(4)	3313(4)	72(1)
C(10)	543(4)	6131(4)	2578(3)	52(1)
C(11)	369(4)	6123(4)	1460(3)	54(1)
C(12)	1010(4)	4995(4)	1121(3)	52(1)
C(13)	-1328(4)	8384(4)	2596(4)	62(1)
C(14)	-2403(5)	7792(5)	2651(5)	105(2)
C(15)	-990(7)	9332(5)	1327(4)	125(2)
C(16)	-1806(5)	9134(5)	3527(4)	93(2)
C(17)	2864(4)	936(3)	2719(3)	47(1)
C(18)	3993(4)	491(4)	3286(3)	54(1)
C(19)	4235(4)	-653(4)	4298(3)	54(1)
C(20)	3324(4)	-1392(4)	4796(3)	50(1)
C(21)	2191(4)	-976(4)	4229(3)	58(1)
C(22)	1971(4)	181(4)	3194(3)	55(1)
C(23)	2881(6)	-3555(4)	6464(4)	81(2)
C(24)	3667(7)	-4653(5)	7483(5)	138(3)
C(25)	2883(8)	-4152(5)	5519(6)	155(3)
C(26)	1485(7)	-2920(8)	7008(6)	174(4)

Table D.6. Coordonnées atomiques ($\text{\AA}\cdot 10^4$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2\cdot 10^3$) pour OPPh(Ph-Rad)₂ (95 K), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij} .

	X	Y	Z	U(eq)
P	2506(1)	2308(1)	1424(1)	28(1)
N(1)	-344(2)	7357(2)	3117(2)	30(1)
N(2)	3715(2)	-2777(2)	5807(2)	33(1)
O(1)	-23(2)	7256(2)	4125(2)	42(1)
O(2)	4725(2)	-2939(2)	6333(2)	50(1)
O(3)	1620(2)	2194(2)	682(2)	34(1)
C(1)	4151(3)	2423(3)	627(2)	28(1)
C(2)	4677(3)	1765(3)	-257(2)	35(1)
C(3)	5927(3)	1816(3)	-914(2)	40(1)
C(4)	6661(3)	2519(3)	-685(3)	40(1)
C(5)	6158(3)	3166(3)	191(3)	41(1)
C(6)	4905(3)	3108(3)	857(2)	36(1)
C(7)	1734(3)	3824(3)	1931(2)	27(1)
C(8)	1788(3)	3805(3)	3085(2)	32(1)
C(9)	1102(3)	4968(3)	3454(2)	32(1)
C(10)	327(3)	6200(3)	2677(2)	28(1)
C(11)	271(3)	6237(3)	1508(2)	28(1)
C(12)	978(3)	5070(3)	1148(2)	29(1)
C(13)	-1415(3)	8697(3)	2524(2)	31(1)
C(14)	-2571(3)	8360(3)	2243(3)	41(1)
C(15)	-732(3)	9538(3)	1386(2)	41(1)
C(16)	-1971(3)	9536(3)	3396(3)	37(1)
C(17)	2875(3)	800(3)	2752(2)	28(1)
C(18)	4046(3)	361(3)	3335(2)	29(1)
C(19)	4302(3)	-820(3)	4324(2)	30(1)
C(20)	3388(3)	-1605(3)	4774(2)	29(1)
C(21)	2215(3)	-1169(3)	4192(2)	31(1)
C(22)	1971(3)	19(3)	3202(2)	31(1)
C(23)	2952(3)	-3840(3)	6384(2)	38(1)
C(24)	3758(4)	-5000(3)	7387(3)	51(1)
C(25)	2895(3)	-4499(3)	5464(3)	45(1)
C(26)	1528(3)	-3137(4)	6911(3)	53(1)

D.2 Briques organométalliques paramagnétiques

Table D.7 Données cristallographiques pour $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$ et $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

Composé	$[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$	$[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$
Formule Brute	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{CrN}_3\text{P}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{BCrN}_9\text{P}$
M	534.2	536,27
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P21/c
$\lambda_{\text{utilisé}} (\text{\AA})$	0,71073	0,71069
$a (\text{\AA})$	20,616(5)	15.998(2) $\text{\AA}$
$b (\text{\AA})$	11,192(5)	9.375(1) $\text{\AA}$
$c (\text{\AA})$	24,004(5)	26.170(4) $\text{\AA}$
$\alpha (^\circ)$	90	90 $^\circ$.
$\beta (^\circ)$	91,81	98,69 $^\circ$.
$\gamma (^\circ)$	90	90 $^\circ$.
$V (\text{\AA}^3)$	5536(3)	3880,47
Z	8	4
$\rho (\text{g/cm}^{-3})$	1.283	1,250
T (K)	293	295
$\eta (\text{mm}^{-1})$	0.496	0,376
R1	0.0454	0,0420
wR2	0.0913	0,11170

Table D.8. Coordonnées atomiques ($\text{\AA} \cdot 10^4$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) pour $[\text{CpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$, $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij} .

	X	Y	Z	U(eq)
Cr(1)	7276(1)	2757(1)	2180(1)	47(1)
P(1)	4972(1)	2468(1)	568(1)	42(1)
C(29)	7184(2)	1400(3)	1620(1)	54(1)
C(28)	7383(2)	4027(3)	1583(1)	53(1)
N(1)	7446(2)	4739(2)	1247(1)	73(1)
N(2)	7121(2)	643(3)	1301(1)	75(1)
C(7)	5665(2)	4441(2)	967(1)	49(1)
C(2)	5634(2)	2348(2)	109(1)	43(1)

C(31)	5109(2)	3747(2)	1008(1)	42(1)
C(32)	4661(2)	4031(3)	1409(1)	53(1)
C(34)	5299(2)	5712(3)	1693(1)	57(1)
C(12)	5406(2)	874(3)	1372(1)	57(1)
C(11)	4892(2)	1185(2)	1013(1)	43(1)
C(14)	4779(2)	-741(3)	1721(1)	64(1)
C(3)	6163(2)	1606(3)	217(1)	55(1)
C(17)	4247(2)	2646(2)	148(1)	47(1)
C(5)	6708(2)	2440(3)	-553(2)	71(1)
C(19)	3248(2)	3624(3)	-114(2)	67(1)
C(18)	3807(2)	3559(3)	218(1)	56(1)
C(20)	3124(2)	2772(4)	-512(2)	71(1)
C(35)	5756(2)	5423(3)	1315(1)	54(1)
C(33)	4753(2)	5023(3)	1742(1)	59(1)
C(16)	4317(2)	540(3)	1025(1)	54(1)
C(6)	6188(2)	3152(3)	-671(2)	73(1)
C(13)	5353(2)	-114(3)	1717(1)	65(1)
N(3)	8788(2)	2378(3)	2412(2)	86(1)
C(1)	5653(2)	3109(3)	-345(1)	62(1)
C(15)	4261(2)	-408(3)	1384(1)	64(1)
C(21)	3550(2)	1862(3)	-583(2)	74(1)
C(24)	6953(2)	2207(3)	3021(1)	71(1)
C(26)	6686(2)	4002(3)	2673(2)	72(1)
C(4)	6695(2)	1655(3)	-116(2)	71(1)
C(22)	4109(2)	1796(3)	-267(1)	66(1)
C(30)	8244(2)	2522(3)	2325(2)	58(1)
C(23)	6431(2)	2060(3)	2645(2)	70(1)
C(25)	7105(2)	3413(3)	3041(2)	72(1)
C(27)	6274(2)	3181(4)	2425(2)	72(1)

Table D.9. Coordonnées atomiques ($\text{\AA} \cdot 10^4$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) pour $[\text{TpCr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$, $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij} .

	X	Y	Z	U(eq)
P2	0.68080(4)	0.18873(7)	0.57966(2)	0.0429(3)
C51	0.62570(10)	0.0229(2)	0.57881(9)	0.0474(10)
C52	0.6100(2)	-0.0329(3)	0.62630(10)	0.0623(12)

C53	0.5714(2)	-0.1636(3)	0.62760(10)	0.0749(12)
C54	0.5473(2)	-0.2385(4)	0.58230(10)	0.0784(14)
C55	0.5620(2)	-0.1844(3)	0.53610(10)	0.0696(12)
C56	0.6008(2)	-0.0537(3)	0.53400(10)	0.0559(12)
C61	0.67190(10)	0.2682(3)	0.51673(9)	0.0470(8)
C62	0.7053(2)	0.1996(3)	0.47700(10)	0.0616(12)
C63	0.7017(2)	0.2649(4)	0.42960(10)	0.0713(12)
C64	0.6678(2)	0.3993(4)	0.42170(10)	0.0703(12)
C65	0.6357(2)	0.4685(3)	0.46070(10)	0.0667(12)
C66	0.6370(2)	0.4038(3)	0.50840(10)	0.0538(12)
C71	0.79110(10)	0.1634(3)	0.60330(10)	0.0526(10)
C72	0.8515(2)	0.2442(4)	0.58460(10)	0.0798(14)
C73	0.9361(2)	0.2277(5)	0.6050(2)	0.0962(18)
C74	0.9605(2)	0.1346(5)	0.6433(2)	0.0927(16)
C75	0.9016(3)	0.0553(5)	0.6626(2)	0.1158(19)
C76	0.8170(2)	0.0676(4)	0.6425(2)	0.0949(16)
C81	0.63660(10)	0.3065(2)	0.62191(8)	0.0459(8)
C82	0.6870(2)	0.4077(3)	0.65050(10)	0.0572(12)
C83	0.6511(2)	0.5018(3)	0.68100(10)	0.0757(14)
C84	0.5668(3)	0.4945(4)	0.68370(10)	0.0798(14)
C85	0.5161(2)	0.3948(4)	0.65600(10)	0.0735(14)
C86	0.5502(2)	0.3011(3)	0.62430(10)	0.0575(12)
Cr1	0.76948(2)	0.63175(4)	0.83524(1)	0.0475(2)
N11	0.84830(10)	0.4891(2)	0.88018(8)	0.0523(6)
N12	0.87160(10)	0.3638(2)	0.86022(8)	0.0590(6)
N21	0.83930(10)	0.5832(2)	0.77598(8)	0.0555(6)
N22	0.86430(10)	0.4465(2)	0.76928(8)	0.0606(8)
N31	0.69980(10)	0.4495(2)	0.81112(7)	0.0537(6)
N32	0.74020(10)	0.3294(2)	0.79780(8)	0.0608(8)
N42	0.84680(10)	0.7755(2)	0.86079(9)	0.0664(8)
N44	0.6508(2)	0.8423(3)	0.76120(10)	0.0962(12)
N46	0.6517(2)	0.6757(3)	0.92260(10)	0.0836(12)
C13	0.9228(2)	0.2922(4)	0.89700(10)	0.0794(14)
C14	0.9335(2)	0.3700(4)	0.94110(10)	0.0836(14)
C15	0.8860(2)	0.4924(3)	0.92970(10)	0.0661(12)
C23	0.9111(2)	0.4427(5)	0.73070(10)	0.0828(14)
C24	0.9155(2)	0.5772(5)	0.71230(10)	0.1005(19)
C25	0.8708(2)	0.6617(4)	0.74100(10)	0.0787(12)
C33	0.6824(3)	0.2265(4)	0.78360(10)	0.0798(14)
C34	0.6050(3)	0.2792(4)	0.78750(10)	0.0904(16)

C35	0.6177(2)	0.4176(4)	0.80510(10)	0.0706(12)
C41	0.8524(3)	0.9163(4)	0.8563(2)	0.1183(18)
C43	0.6910(2)	0.7599(3)	0.78670(10)	0.0670(12)
C45	0.6950(2)	0.6598(3)	0.89230(10)	0.0593(12)
B3	0.8379(2)	0.3277(4)	0.80370(10)	0.0644(12)
C91	0.8166(6)	0.746(2)	0.5382(4)	0.206(7)
C93	0.7847(3)	0.6869(4)	0.58930(10)	0.1301(19)
C94	0.8750(7)	0.6125(9)	0.5074(2)	0.217(4)
C95	0.9317(7)	0.5495(8)	0.5019(4)	0.117(3)

Table D.10. Données cristallographiques pour $\text{Tp}^*\text{CrCl}_2\text{Pz}^*$ et $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$.

Composé	$\text{Tp}^*\text{CrCl}_2\text{Pz}^*$	$[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{CN})_3]\text{PPh}_4$
Formule Brute	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BCl}_2\text{CrN}_8$	$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{BCrN}_8$
M	510,18	751,61
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P21/c
$\lambda_{\text{utilisé}} (\text{\AA})$	0,71070	0,71070
$a (\text{\AA})$	20,760(3)	16,312(3)
$b (\text{\AA})$	10,777(1)	9,947(3)
$c (\text{\AA})$	24,331(4)	26,756(7)
$\alpha (^\circ)$	90	90
$\beta (^\circ)$	95,76(5)	101,36(14)
$\gamma (^\circ)$	90	90
$V (\text{\AA}^3)$	5416,45(13)	4256,60
Z	8	4
$\rho (\text{g/cm}^{-3})$	1,251	1,173
T (K)	295	295
$\eta (\text{mm}^{-1})$	0,642	0,344
R1	0,1040	0,0926
wR2		

Table D.11. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour Tp*CrCl₂Pz*, U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
Cr1	0.12137	0.29585	0.13886	0.0371
Cl1	0.13008	0.08048	0.14210	0.0563
Cl2	0.02093	0.28638	0.17329	0.0507
N1	0.11755	0.49005	0.13792	0.0416
N2	0.13872	0.54914	0.09327	0.0446
N3	0.16691	0.30953	0.21940	0.0422
N4	0.14130	0.24254	0.25975	0.0463
N5	0.20933	0.30717	0.10519	0.0410
N6	0.21300	0.38885	0.06194	0.0430
N7	0.07848	0.29692	0.05860	0.0461
N8	0.09689	0.38925	0.02429	0.0494
C1	0.08130	0.55432	0.22941	0.0587
C2	0.10455	0.57889	0.17426	0.0483
C3	0.11804	0.69387	0.15290	0.0527
C4	0.13898	0.67314	0.10141	0.0516
C5	0.15966	0.76482	0.06162	0.0689
C6	0.25772	0.45781	0.21779	0.0638
C7	0.21780	0.36818	0.24520	0.0475
C8	0.22394	0.33732	0.30133	0.0512
C9	0.17451	0.25955	0.30882	0.0514
C10	0.15515	0.19693	0.36029	0.0724
C11	0.28588	0.16112	0.15842	0.0676
C12	0.26785	0.25202	0.11418	0.0487
C13	0.30765	0.29582	0.07596	0.0563
C14	0.27266	0.38153	0.04388	0.0487
C15	0.29240	0.45634	0.00215	0.0720

Symétries utilisées pour générer les atomes équivalents:

$$a = 1/2 - x, 1/2 - y, -z$$

$$b = -x, y, 1/2 - z$$

$$c = 1/2 - x, 3/2 - y, -z$$

$$d = 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$$

$$e = 1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$$

$$f = -x, -y, -z$$

Table D.12. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour [Tp*Cr(CN)₃]PPh₄, U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
Cr	0.25307	0.36610	0.15161	0.0538
N1	0.31679	0.54323	0.17909	0.0539
N2	0.27098	0.65244	0.18905	0.0585
N3	0.17120	0.49145	0.10230	0.0668
N4	0.14346	0.60639	0.12164	0.0694
N5	0.17491	0.39932	0.20436	0.0569
N6	0.14956	0.52706	0.21139	0.0619
N7	0.37784	0.31644	0.07438	0.1068
N8	0.37715	0.20316	0.23505	0.0974
C1	0.46889	0.49056	0.18588	0.0765
C2	0.39703	0.58098	0.19123	0.0601
C3	0.40235	0.71273	0.20880	0.0664
C4	0.32245	0.75201	0.20808	0.0661
C5	0.29024	0.88305	0.22387	0.1027
C6	0.15003	0.37990	0.01796	0.1004
C7	0.13611	0.48789	0.05181	0.0790
C8	0.08606	0.59955	0.04005	0.0948
C9	0.09025	0.67328	0.08324	0.0921
C10	0.04744	0.79975	0.09340	0.1289
C11	0.16199	0.17423	0.24245	0.0835
C12	0.14695	0.32231	0.23887	0.0628
C13	0.10347	0.40245	0.26737	0.0773
C14	0.10648	0.53003	0.24962	0.0752
C16	0.33048	0.34301	0.10109	0.0715
C17	0.33269	0.25985	0.20547	0.0523
C18	0.18759	0.21410	0.12586	0.0592
B	0.17401	0.64325	0.17809	0.0659
P	0.69746	0.30193	0.07815	0.0584
C19	0.66799	0.23028	0.01571	0.0618
C20	0.69561	0.28932	-0.02489	0.0792
C21	0.67572	0.23207	-0.07221	0.0920
C22	0.62907	0.11854	-0.08037	0.1054
C23	0.60149	0.05715	-0.04003	0.1090
C24	0.62074	0.11416	0.00753	0.0841
C25	0.81070	0.30896	0.09238	0.0668

C26	0.85268	0.41792	0.11697	0.0931
C27	0.93747	0.41965	0.12849	0.1223
C28	0.97970	0.32032	0.11518	0.1377
C29	0.94352	0.20555	0.09039	0.1176
C30	0.85441	0.20301	0.07846	0.0959
C31	0.65478	0.46633	0.08190	0.0649
C32	0.61845	0.53976	0.03927	0.0929
C33	0.59092	0.66821	0.04481	0.1162
C34	0.59537	0.72436	0.09231	0.1117
C35	0.62980	0.65070	0.13478	0.0973
C36	0.65837	0.52478	0.12961	0.0775
C37	0.65796	0.19538	0.12252	0.0567
C38	0.70878	0.10063	0.15164	0.0669
C39	0.67521	0.01512	0.18218	0.0727
C40	0.59113	0.02448	0.18407	0.0722
C41	0.54044	0.11951	0.15587	0.0717
C42	0.57456	0.20578	0.12496	0.0664

Symétries utilisées pour générer les atomes équivalents:

a= $-1+x,y,z$	f= $1-x,-1/2+y,1/2-z$	k= $1-x,1/2+y,1/2-z$
b= $1-x,1-y,-z$	g= $x,1+y,z$	l= $1+x,y,z$
c= $1-x,1/2+y,1/2-z$	h= $-x,1-y,-z$	m= $1-x,1-y,-z$
d= $x,-1+y,z$	i= $-x,-1/2+y,1/2-z$	
e= $1-x,-1/2+y,1/2-z$	j= $-x,1/2+y,1/2-z$	

Table D.13. Données cristallographiques pour $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$.

Composé	$[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ Phase α	$[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ Phase β
Formule Brute	C33H30N15BCrP	C33H30N15BCrP
M	733,4	733,4
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/c	P 21/c
$\lambda_{\text{utilisé}} (\text{\AA})$	0,71069	0,71069
$a (\text{\AA})$	9,666(1)	30,106(2)
$b (\text{\AA})$	22,173(4)	14,238(1)
$c (\text{\AA})$	16,809(3)	16,506(4)
$\alpha (^\circ)$	90	90
$\beta (^\circ)$	103,92	93,9
$\gamma (^\circ)$	90	90
$V (\text{\AA}^3)$	3497(2)	7059(2)
Z	4	8
$\rho (\text{g/cm}^{-3})$	1,393	1,380
$T (\text{K})$	295	295
$\eta (\text{mm}^{-1})$	0,420	0,416
$R^{(a)}$	0,0389	0,0390
$R_w^{(b)}$	0,1168	0,1517

Table D.14. Coordonnées atomiques ($\text{\AA}$) et paramètres de déplacement isotropique ($\text{\AA}^2$) pour $[\text{TpCr}(\text{N}_3)_3]\text{PPh}_4$ (Phase α), $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij} .

	X	Y	Z	U(eq)
Cr1	0.33188(7)	0.67187(3)	0.01266(4)	0.0389(3)
N11	0.4981(4)	0.7080(2)	0.1035(3)	0.0475(9)
N12	0.5090(5)	0.6919(2)	0.1829(3)	0.0583(10)
N21	0.3748(4)	0.5913(2)	0.0755(2)	0.0467(9)
N22	0.4003(5)	0.5908(2)	0.1588(3)	0.0571(10)
N31	0.2036(5)	0.6898(2)	0.0931(3)	0.0562(10)

N32	0.2534(6)	0.6797(2)	0.1746(3)	0.0627(11)
N41	0.2818(6)	0.7521(3)	-0.0427(3)	0.0678(11)
N42	0.3506(5)	0.7953(2)	-0.0434(3)	0.0610(11)
N43	0.4125(9)	0.8404(4)	-0.0438(5)	0.106(3)
N51	0.4685(5)	0.6485(2)	-0.0556(3)	0.0610(11)
N52	0.5612(6)	0.6767(2)	-0.0709(3)	0.0603(11)
N53	0.6579(9)	0.6998(4)	-0.0850(5)	0.103(3)
N61	0.1693(6)	0.6318(2)	-0.0654(3)	0.0655(11)
N62	0.0841(5)	0.6543(2)	-0.1200(3)	0.0585(10)
N63	0.0013(9)	0.6747(3)	-0.1756(5)	0.096(3)
C13	0.6205(8)	0.7225(3)	0.2324(4)	0.0709(13)
C14	0.6827(7)	0.7570(3)	0.1836(4)	0.0709(13)
C15	0.6036(6)	0.7469(3)	0.1038(3)	0.0583(13)
C23	0.4204(7)	0.5325(3)	0.1842(4)	0.0684(13)
C24	0.4088(7)	0.4958(3)	0.1184(4)	0.0684(13)
C25	0.3793(6)	0.5346(3)	0.0509(3)	0.0569(11)
C33	0.1570(10)	0.7006(4)	0.2168(6)	0.091(3)
C34	0.0470(10)	0.7208(5)	0.1606(6)	0.101(3)
C35	0.0746(9)	0.7141(4)	0.0802(5)	0.0798(13)
B10	0.3999(8)	0.6492(4)	0.2061(5)	0.0684(13)
P2	-0.04670(10)	0.50754(5)	0.30178(7)	0.0389(3)
C71	-0.0965(5)	0.5682(2)	0.3604(3)	0.0475(10)
C72	-0.0456(6)	0.6258(3)	0.3516(3)	0.0583(13)
C73	-0.0838(7)	0.6736(3)	0.3934(4)	0.0671(13)
C74	-0.1762(7)	0.6652(3)	0.4435(4)	0.0671(13)
C75	-0.2299(7)	0.6077(3)	0.4531(4)	0.0709(13)
C76	-0.1897(6)	0.5590(3)	0.4122(3)	0.0583(13)
C81	0.1403(5)	0.4889(2)	0.3382(3)	0.0423(9)
C82	0.2355(6)	0.5296(3)	0.3831(3)	0.0515(11)
C83	0.3807(6)	0.5152(3)	0.4047(3)	0.0562(11)
C84	0.4266(6)	0.4602(3)	0.3815(3)	0.0583(13)
C85	0.3313(7)	0.4202(3)	0.3362(3)	0.0595(13)
C86	0.1856(6)	0.4335(3)	0.3143(3)	0.0570(13)
C91	-0.1482(5)	0.4418(2)	0.3119(3)	0.0456(10)
C92	-0.2550(6)	0.4201(3)	0.2477(3)	0.0518(11)
C93	-0.3334(7)	0.3702(3)	0.2603(4)	0.0633(13)
C94	-0.3054(7)	0.3425(3)	0.3364(4)	0.0621(13)
C95	-0.1982(6)	0.3637(3)	0.4013(4)	0.0595(13)
C96	-0.1177(6)	0.4132(3)	0.3893(3)	0.0595(13)
C101	-0.0787(5)	0.5344(2)	0.1982(3)	0.0451(10)

C102	0.0235(6)	0.5291(3)	0.1536(3)	0.0521(11)
C103	-0.0007(7)	0.5540(3)	0.0753(4)	0.0595(13)
C104	-0.1279(6)	0.5839(3)	0.0430(4)	0.0608(13)
C105	-0.2314(6)	0.5883(3)	0.0880(4)	0.0608(13)
C106	-0.2058(6)	0.5647(3)	0.1648(3)	0.0538(11)

Table D.15. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour [TpCr(N₃)₃]PPh₄ (Phase β), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
Cr1	0.91366(1)	0.24048(3)	0.23511(2)	0.0375(1)
N111	0.92939(8)	0.1399(2)	0.32250(10)	0.0450(6)
N112	0.93140(8)	0.1631(2)	0.40290(10)	0.0517(6)
N121	0.86311(7)	0.2776(2)	0.30890(10)	0.0475(6)
N122	0.87255(8)	0.2844(2)	0.3906(2)	0.0528(6)
N131	0.95253(7)	0.3334(2)	0.30620(10)	0.0448(6)
N132	0.95129(8)	0.3316(2)	0.38850(10)	0.0519(6)
N141	0.90015(9)	0.3477(2)	0.1573(2)	0.0555(8)
N142	0.86537(9)	0.3582(2)	0.1210(2)	0.0591(12)
N143	0.83190(10)	0.3700(3)	0.0843(2)	0.1056(16)
N151	0.87084(8)	0.1560(2)	0.1709(2)	0.0523(6)
N152	0.88022(9)	0.0871(2)	0.1347(2)	0.0564(12)
N153	0.88660(10)	0.0195(3)	0.0997(3)	0.1004(16)
N161	0.96471(8)	0.1951(2)	0.17410(10)	0.0510(6)
N162	0.98915(8)	0.2411(2)	0.1375(2)	0.0544(8)
N163	1.01350(10)	0.2823(3)	0.1010(3)	0.1022(16)
C113	0.94280(10)	0.0871(2)	0.4476(2)	0.0630(12)
C114	0.94840(10)	0.0130(2)	0.3964(2)	0.0652(12)
C115	0.93980(10)	0.0485(2)	0.3187(2)	0.0529(12)
C123	0.83570(10)	0.3091(2)	0.4270(2)	0.0672(12)
C124	0.80170(10)	0.3188(3)	0.3684(3)	0.0771(14)
C125	0.82010(10)	0.2985(2)	0.2944(2)	0.0607(12)
C133	0.97780(10)	0.3997(2)	0.4210(2)	0.0656(12)
C134	0.99640(10)	0.4478(2)	0.3592(2)	0.0646(12)
C135	0.97962(9)	0.4038(2)	0.2883(2)	0.0519(10)
B10	0.91980(10)	0.2633(3)	0.4280(2)	0.0545(12)
Cr2	0.43798(1)	0.23090(3)	0.24544(2)	0.0388(1)

N211	0.44191(7)	0.1228(2)	0.32930(10)	0.0436(6)
N212	0.47021(8)	0.04910(10)	0.32010(10)	0.0441(6)
N221	0.43916(8)	0.1264(2)	0.15860(10)	0.0468(6)
N222	0.46819(8)	0.0528(2)	0.16960(10)	0.0468(6)
N231	0.50653(7)	0.22360(10)	0.25180(10)	0.0431(6)
N232	0.52746(7)	0.1386(2)	0.25170(10)	0.0436(6)
N241	0.44045(9)	0.3253(2)	0.3361(2)	0.0554(8)
N242	0.41473(9)	0.3881(2)	0.34100(10)	0.0537(8)
N243	0.39130(10)	0.4514(2)	0.3476(2)	0.0848(12)
N251	0.44073(9)	0.3285(2)	0.1587(2)	0.0624(12)
N252	0.41080(10)	0.3573(2)	0.1202(2)	0.0758(12)
N253	0.3803(2)	0.3758(4)	0.0735(3)	0.140(2)
N261	0.37184(9)	0.2317(2)	0.2417(2)	0.0620(10)
N262	0.34298(9)	0.2025(2)	0.1973(2)	0.0594(8)
N263	0.31350(10)	0.1727(3)	0.1567(2)	0.1049(16)
C213	0.46940(10)	-0.0078(2)	0.3850(2)	0.0518(10)
C214	0.44030(10)	0.0288(2)	0.4367(2)	0.0583(12)
C215	0.42380(10)	0.1097(2)	0.3999(2)	0.0519(12)
C223	0.46440(10)	-0.0034(2)	0.1037(2)	0.0587(12)
C224	0.43270(10)	0.0336(2)	0.0496(2)	0.0664(14)
C225	0.41770(10)	0.1146(2)	0.0857(2)	0.0581(12)
C233	0.57189(9)	0.1517(2)	0.2568(2)	0.0513(12)
C234	0.58010(10)	0.2466(2)	0.2601(2)	0.0549(10)
C235	0.53840(10)	0.2890(2)	0.2567(2)	0.0502(12)
B20	0.49920(10)	0.0480(2)	0.2475(2)	0.0466(12)
P3	0.83308(2)	-0.21251(5)	0.48527(4)	0.0422(2)
C311	0.82480(9)	-0.1159(2)	0.4162(2)	0.0459(6)
C312	0.83600(10)	-0.1238(2)	0.3364(2)	0.0616(12)
C313	0.83100(10)	-0.0469(3)	0.2855(2)	0.0746(14)
C314	0.81560(10)	0.0369(3)	0.3134(2)	0.0700(12)
C315	0.80480(10)	0.0454(2)	0.3915(2)	0.0687(12)
C316	0.80890(10)	-0.0306(2)	0.4435(2)	0.0587(12)
C321	0.84350(10)	-0.3148(2)	0.4266(2)	0.0513(10)
C322	0.80880(10)	-0.3674(2)	0.3911(2)	0.0661(12)
C323	0.8182(2)	-0.4405(3)	0.3393(3)	0.0923(18)
C324	0.8612(2)	-0.4609(3)	0.3234(3)	0.0994(18)
C325	0.8953(2)	-0.4090(3)	0.3580(3)	0.0952(19)
C326	0.88710(10)	-0.3353(3)	0.4097(3)	0.0760(14)
C331	0.78376(9)	-0.2270(2)	0.5399(2)	0.0500(12)
C332	0.74240(10)	-0.2170(3)	0.4989(2)	0.0711(14)

C333	0.70430(10)	-0.2333(4)	0.5407(3)	0.0939(18)
C334	0.7082(2)	-0.2654(4)	0.6613(3)	0.0981(19)
C336	0.78680(10)	-0.2502(3)	0.6209(2)	0.0743(14)
C341	0.87933(9)	-0.1919(2)	0.5565(2)	0.0480(8)
C342	0.89630(10)	-0.1022(2)	0.5687(2)	0.0592(12)
C343	0.93110(10)	-0.0869(3)	0.6266(3)	0.0801(14)
C344	0.94850(10)	-0.1593(3)	0.6728(2)	0.0806(14)
C345	0.93170(10)	-0.2486(3)	0.6613(3)	0.0832(16)
C346	0.89750(10)	-0.2659(2)	0.6033(2)	0.0705(14)
P4	0.66966(2)	0.21219(5)	0.50507(4)	0.0412(2)
C411	0.61121(8)	0.2373(2)	0.50440(10)	0.0396(6)
C412	0.58154(9)	0.1822(2)	0.4576(2)	0.0468(10)
C413	0.53630(10)	0.1978(2)	0.4599(2)	0.0579(12)
C414	0.52070(10)	0.2674(3)	0.5081(2)	0.0591(12)
C415	0.55020(10)	0.3223(2)	0.5551(2)	0.0594(12)
C416	0.59580(10)	0.3080(2)	0.5537(2)	0.0527(12)
C421	0.70036(9)	0.3198(2)	0.5196(2)	0.0460(8)
C422	0.74091(9)	0.3224(2)	0.5650(2)	0.0522(12)
C423	0.76420(10)	0.4063(3)	0.5740(2)	0.0662(14)
C424	0.74720(10)	0.4863(3)	0.5378(3)	0.0779(16)
C425	0.70740(10)	0.4850(3)	0.4919(3)	0.0828(16)
C426	0.68380(10)	0.4017(2)	0.4824(2)	0.0654(12)
C431	0.68400(10)	0.1299(2)	0.5850(2)	0.0472(8)
C432	0.65260(10)	0.1058(2)	0.6398(2)	0.0574(12)
C433	0.66360(10)	0.0411(3)	0.7002(2)	0.0756(14)
C434	0.7055(2)	0.0005(3)	0.7060(3)	0.0867(17)
C435	0.73660(10)	0.0241(3)	0.6521(3)	0.0829(17)
C436	0.72600(10)	0.0885(2)	0.5907(2)	0.0631(12)
C441	0.68207(9)	0.1593(2)	0.4104(2)	0.0503(8)
C442	0.67780(10)	0.0628(3)	0.3999(2)	0.0658(12)
C443	0.68390(10)	0.0233(3)	0.3240(3)	0.0819(17)
C444	0.69480(10)	0.0796(4)	0.2608(2)	0.0863(16)
C445	0.69950(10)	0.1744(4)	0.2714(2)	0.0807(16)
C446	0.69280(10)	0.2158(3)	0.3456(2)	0.0619(12)

Table D.16. Données cristallographiques pour TpCr-Mn(bpy) et TpCr-Mn(Phen).

Composé	TpCr-Mn(Phen)	TpCr-Mn(bpy)
Formule Brute	C ₄₈ H ₄₄ B ₂ Cr ₂ N ₃₆ Mn	C ₅₄ H ₄₄ B ₂ Cr ₂ N ₃₆ Mn
M	1305,29	1377.6
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c
$\lambda_{\text{utilisé}}$ (Å)	0,71069	0,71069
a (Å)	14,304(5)	27.331(1)
b (Å)	14,304(5)	15.433(6)
c (Å)	17,292(5)	17.306(8)
α (°)	90	90
β (°)	90	120.605
γ (°)	120	90
V (Å ³)	3064(18)	6283.1(8)
Z	12	4
ρ (g/cm ⁻³)	1,316	1.387
T (K)	293	295
η (mm ⁻¹)	0,605	0,619
$R^{(a)}$	0,060	0,0384
$R_w^{(b)}$	0,1670	0,1101

Table D.17. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour TpCr-Mn(bpy), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
Mn2	0	0	1/4	0.0446(2)
N13	-0.05414(14)	0.10000(14)	0.17764(10)	0.0544(6)
C5	-0.02834(16)	0.19782(16)	0.20921(11)	0.0526(6)
C9	-0.1328(2)	0.1359(2)	0.05839(15)	0.0714(9)
C11	-0.0533(2)	0.2669(2)	0.16605(17)	0.0715(9)
C12	-0.1067(2)	0.0708(2)	0.10447(13)	0.0656(8)
C15	-0.1051(2)	0.2354(2)	0.09027(16)	0.0787(10)
Cr1	2/3	1/3	0.23895(3)	0.0495(1)

N3	0.64431(13)	0.22388(12)	0.07378(9)	0.0489(5)
N6	0.77602(16)	0.25069(18)	0.34000(12)	0.0721(7)
N7	0.64650(13)	0.21164(13)	0.15783(9)	0.0506(5)
N14	0.78051(17)	0.32645(17)	0.30613(11)	0.0701(7)
N17	0.7775(2)	0.1815(2)	0.3743(2)	0.1240(13)
C8	0.61736(17)	0.13005(17)	0.03576(15)	0.0619(7)
C10	0.6219(2)	0.11023(18)	0.17062(16)	0.0669(8)
C16	0.6027(2)	0.0558(2)	0.09565(17)	0.0771(9)
B4	2/3	1/3	0.0379(2)	0.0485(8)

Symétries utilisées pour générer les atomes équivalents:

a= 1-y,x-y,z	f= -x,-x+y,1/2-z	k= 1-y,1-x,1/2+z
b= 1-x+y,1-x,z	g= x-y,-y,1/2-z	l= x-y,-y,1/2-z
c= -y,x-y,z	h= -1+x,y,z	m= 1-y,-x,1/2+z
d= -x+y,-x,z	i= -y,x-y,z	n= 1+x,y,z
e= y,x,1/2-z	j= -y,1-x,-1/2+z	o= 1-y,1-x,-1/2+z

Table D.18. Coordonnées atomiques (Å) et paramètres de déplacement isotropique (Å²) pour TpCr-Mn(phen), U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal de U_{ij}.

	X	Y	Z	U(eq)
Mn1	0	0.0946(2)	1/4	0.0670(8)
N71	0.0561(5)	-0.0215(8)	0.2819(7)	0.072(3)
N81	0.0612(5)	0.1976(9)	0.2630(8)	0.079(4)
N91	-0.0125(6)	0.1140(10)	0.1116(9)	0.091(4)
C70	0.0291(7)	-0.2570(10)	0.2660(10)	0.101(5)
C72	0.0299(5)	-0.0983(8)	0.2661(8)	0.058(3)
C73	0.0596(7)	-0.1770(10)	0.2840(10)	0.079(4)
C74	0.1185(7)	-0.1730(10)	0.3120(10)	0.094(5)
C75	0.1425(9)	-0.0950(10)	0.3260(10)	0.105(5)
C76	0.1129(8)	-0.0200(10)	0.3110(10)	0.090(5)
C80	0.0820(10)	0.324(2)	0.100(2)	0.136(8)
C82	0.0557(7)	0.2240(10)	0.1880(10)	0.081(4)
C83	0.0894(8)	0.2970(10)	0.1860(10)	0.106(5)
C84	0.1253(9)	0.3360(10)	0.2690(10)	0.108(5)
C85	0.1302(9)	0.3140(10)	0.3440(10)	0.111(6)
C86	0.0962(8)	0.2430(10)	0.3390(10)	0.100(5)
C90	0.0470(10)	0.281(2)	0.026(2)	0.133(8)
C92	0.0189(7)	0.1780(10)	0.1080(10)	0.084(4)

C93	0.0130(10)	0.200(2)	0.026(2)	0.134(8)
C94	-0.0230(10)	0.154(2)	-0.050(2)	0.165(10)
C95	-0.0520(10)	0.088(2)	-0.048(2)	0.166(10)
C96	-0.0479(9)	0.0680(10)	0.0410(10)	0.115(6)
Cr2	0.29580(10)	0.0498(2)	0.3642(2)	0.1039(9)
N11	0.3737(6)	0.0319(9)	0.4764(8)	0.082(4)
N12	0.3783(6)	-0.0219(9)	0.5423(8)	0.080(4)
N21	0.3022(5)	-0.1227(9)	0.4408(8)	0.081(4)
N22	0.2858(5)	-0.0817(9)	0.3653(8)	0.080(4)
N31	0.2662(6)	0.0530(10)	0.4530(10)	0.100(4)
N32	0.2819(6)	-0.0040(10)	0.5155(9)	0.086(4)
N41	0.3290(10)	0.041(2)	0.282(2)	0.196(10)
N42	0.3680(10)	0.067(2)	0.2860(10)	0.142(6)
N43	0.4050(10)	0.091(2)	0.288(2)	0.168(9)
N51	0.299(2)	0.174(3)	0.373(3)	0.241(13)
N52	0.3330(10)	0.219(2)	0.401(2)	0.143(6)
N53	0.356(2)	0.274(4)	0.440(4)	0.30(3)
N61	0.212(2)	0.064(2)	0.260(3)	0.203(13)
C13	0.4332(9)	-0.0190(10)	0.6120(10)	0.111(6)
C14	0.4640(10)	0.034(2)	0.5900(10)	0.123(6)
C15	0.4260(8)	0.0680(10)	0.5050(10)	0.098(5)
C23	0.2644(8)	-0.1460(10)	0.2990(10)	0.101(5)
C24	0.2676(9)	-0.224(2)	0.3360(10)	0.118(6)
C25	0.2907(9)	-0.209(2)	0.4240(10)	0.119(6)
C33	0.2550(10)	0.006(2)	0.566(2)	0.128(8)
C34	0.2250(10)	0.069(2)	0.530(2)	0.152(9)
C35	0.2270(10)	0.109(2)	0.465(2)	0.142(8)
B10	0.3259(9)	-0.0700(10)	0.5290(10)	0.090(5)
N63	0.163(2)	0.073(2)	0.122(3)	0.228(13)

Symétries utilisées pour générer les atomes équivalents:

$$a = -x, y, 1/2 - z$$

$$b = 1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$$

$$c = 1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$$

$$d = -1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$$

$$e = -x, -y, -z$$

$$f = x, -y, -1/2 + z$$

$$g = 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$$

$$h = 1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$$

$$i = 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$$

$$j = x, -y, 1/2 + z$$

$$k = x, -y, 1/2 + z$$

Bibliographie

- 1 Miller, J.S.; Calabrese, J.C.; Rommelmann, H.; Chitipreddi, S.R.; Zhang, J.H.; Reiff, W.A.; Epstein, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769.
- 2 Pey, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7428.
- 3 Kinoshita, M.; Turek, P. Tamura, M.; Nozawa, K.; Shionmi, D., Nakazawa, Y.; Ishikawa M. *Chem. Lett.* **1991**, 1225.
- 4 Miller, J.S. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 322.
- 5 Miller, J.S.; Epstein, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385.
- 6 Kahn, O. *La Recherche* **1994**, *25*, 160.
- 7 Carlin, R.L. *Magnetochemistry* Springer Verlag: New York, **1986**.
- 8 Kahn, O. *Molecular Magnetism* VCH: New York, **1993**.
- 9 Herpin, A. *Théorie du magnétisme* PUF: Paris, **1968**.
- 10 Lemaire, H. *J. Chem. Phys.* **1967**, *64*, 559.
- 11 Atherton, N.M. *Principles of Electron Spin Resonance* Ellis Horwood PTR Prentice Hall, **1993**.
- 12 McConnell, H. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- 13 Izuoka, A.; Murata, S.; Sugawara, T.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1786
- 14 Deumal, M.; Novoa, J.J.; Bearpark, M.J.; Celani, P.; Olivucci, M.; Robb, M.A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8404.
- 15 Lafuente, P.; Novoa, J.J.; Bearpark, M.J.; Celani, P.; Olivucci, M.; Robb, M.A. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 309.

- 16 Dougherty, D.A. *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 88.
- 17 Mataga, N. *Theor. Chim. Acta* **1968**, 10, 372.
- 18 Lieb, E.; Mattis, D.C. *J. Math. Phys.* **1962**, 3, 749.
- 19 Ovcinnikov, A.A. *Theor. Chim. Acta* **1978**, 47, 297.
- 20 Down, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2587.
- 21 Radharkrishnan, T.P. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 32, 4601.
- 22 Calder, A.; Forrester, A.R.; James, P.G.; Luckhurst, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3724.
- 23 Ishida, T.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4238.
- 24 Yoshizawa, K.; Chano, A.; Ito, A.; Tanaka, K.; Yamabe, T.; Fujita, H.; Yamauchi J. *Chem. Lett.* **1992**, 369.
- 25 Gatteschi, D. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* **1996**, 1, 192.
- 26 (a) Jacobs, S.J.; Schultz, D.A.; Jain, R.; Novak, J.; Dougherty, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1744. (b) Kato, S.; Morokuma, K.; Feller, D.; Davidson, E.R.; Borden, T.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1791. (c) Yoshizawa, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1851. (d) Silverman, S.K.; Dougherty, D. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13273.
- 27 Mitani, M.; Takano, Y.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1309.
- 28 (a) Ito, A.; Miyajima, H.; Yoshizawa, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 38. (b) Yoshizawa, K.; Hatanaka, M.; Matsuzaki, Y.; Tanaka, K.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4453. (c) Yamaguchi, K.; Okumura, M.; Maki, J.; Noro, T., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 9. (d) Yamaguchi, K.; Nanimoto, H.; Fueno, T.; Nogami, T.; Shiota, Y. *Chem Phys. Lett.* **1990**, 166, 444. (e) Tyutyulkov, N.; Polansky, O.E. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 139, 281. (f) Baumgarten, M.; Millen, N.; Tyutyulkov, N. *Macromol. Theory. Simul.* **1994**, 3, 803. (g) Stickel, K.R.; Blackstock, S.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11576. (h) Wienk, M.M.; Jansen, R.A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4492.
- 29 (a) Rule, M.; Matlin, A.R.; Hilinski, E.F.; Dougherty, D.A.; Berson, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5098. (b) Rule, M.; Matlin, A.R.; Seeger, D.E.; Hilinski, E.F.; Dougherty, D.A.; Berson, J.A. *Tetrahedron* **1982**, 38, 787. (c) Lahti, P.M.; Rossi, A.R.; Berson, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2273. (d) Seeger, D.E.; Lahti, P.M.; Rossi, A.R.; Berson, J.A.

- J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1251. (e) Khan, M.I.; Goodman, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10342.
- 30 (a) Platz, M.S.; Burns, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4425. (b) Platz, M.S.; Carrol, G.; Pierrat, F.; Zayas, J.; Auster, S. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 77.
- 31 (a) Itoh, K.; Takui, T.; Teki, Y.; Kinoshita, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 49. (b) Takui, T., Endoh, M.; Okamoto, M.; Satoh, K.; Schiri, T.; Teki, T.; Kinoshita, T.; Itoh, K. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *173*, 63. (c) Teki, Y.; Iyoh, K. dans *Molecular-Based Magnetic Materials, Theory, Techniques, and Applications*. Turnbull, M.M.; Sugimoto, T.; Thompson, L.K.; eds. ACS, **1996**. (d) Okumura, M.; Takada, K.; Noro, T.; Mopri, W.; Yamaguchi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 41.
- 32 (a) Miyano, M.; Lahti, P.M. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *4*, 495. (b) Lathi, P.M.; Ichimura, A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3030.
- 33 Nimura, S.; Kicuchi, O., Ohana, T.; Yabe, A.; Kasai, M. *Chem. Lett.* **1994**, 1679.
- 34 Matsuda, K.; Yamagata, T.; Seta, H.; Iwamura, H.; Hori, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8058.
- 35 (a) Itoh, K.; Takui, T.; Teki, Y.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kinoshita, T.; Nakamura, T.; Momose, T.; Shida, T.; Okuno, T.; Izuoka, .; Sugawara, T.; Kaneko, T.; Tsuchida, E., Nishide, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *271*, 129. (b) Nakamura, T.; Momose, T.; Shida, T.; Sato, K.; Nakazawa, S.; Kinoshita, T.; Takui, T.; Itoh, K.; Okuno, T.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8684.
- 36 Toulouse, G. *Commun. Phys.* **1977**, *2*, 115.
- 37 (a) Silverman, S.K.; Dougherty, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13273. (b) Kanno, F.; Inoue, K.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 847. (c) Yoshica, N.; Lahti, P.M.; Takashi, K.; Kuzumaki, Y.; Tschida, E.; Nishide, H. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4272. (d) Borden, W.T.; Iwamura, H.; Berson, J.H. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109. (e) Fujita, J.; Tanka, M.; Suemune, H.; Koga, N.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9347. (f) Schultz, D.; Boal, A.K.; Farmer, G.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3846.
- 38 *Magnetic Properties of Prganic Radicals* Lahti, P.M.; Eds Marcell Dekker, New York, **1999**.
- 39 *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials* Koichi, I.; Kinoshita, M. Eds, Kodansha LTD, Tokyo; Gordon and Breach, Amsterdam, **2000**.

- 40 Osiecky, J.H.; Ullman, E.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 1078.
- 41 Zheludev, A.; Barone, V.; Bonnet, M.; Delley, B.; Grand, A.; Ressouche, E., Rey, P.; Schweizer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2019.
- 42 Neely, J.W.; Hatch, G.F.; Kreilick, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 652.
- 43 Davis, M.S.; Morokuma, K.; Kreilick, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5588.
- 44 Manuscrit en preparation.
- 45 Torssell, K. *Tetrahedron* **1977**, 33, 2287.
- 46 Takaya, H.; Mashima, K.; Koyamo, K.; Yagi, M.; Kumobayaashi, H.; Taketomi, T.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629.
- 47 Kanno, F.; Inoue, K.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13267.
- 48 Gerbier, P.; Guerin, C.; Le Bideau, J.; Vallé, K. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 264.
- 49 Ravindar, H. *Synt. commun.* **1992**, 22, 841.
- 50 Stowel, J. C. *J. Org. Chem.* **1971**, 20, 3055.
- 51 Inoue, K.; Iwamura, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 927.
- 52 Rancurel, C.; Sutter, J.P.; Kahn, O.; Guionneau, P.; Bravic, G.; Chasseau, D. *New J. Chem.* **1997**, 21, 275.
- 53 Tomita, K.; *Acta Cryst. C* **1985**, 41, 1832.
- 54 Lin, L.; Hey-Hawkins, E.; Von Schnering, H.G. *Z. Naturforsch* **1990**, 45a, 1241.
- 55 (a) Kanno, F.; Inoue, K.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 847. (b) Hanson, A.W. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 32.
- 56 Harris, R. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, A Psicochemical View*. Longman, **1987**.
- 57 Heise, H.; Köhler, F.H.; Mota, F.; Novoa, J.J.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9659.
- 58 Rancurel, H. *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux I, **1999**.
- 59 Drago, R.S. *Physical Methods in Chemistry* Saunders: New York, **1992**.
- 60 Bertini, I. Turano, P.; Villa, A.J. *Chem Rev.* **1993**, 93, 2833.
- 61 Nayeen, A.; Yesinowski, J.P. *J. Chem. Phys.* **1989**, 8, 4000.
- 62 Heise, H. *Diplomarbeit*. TU Muenchen, **1996**.

-
- 63 La Mar, G.N.; Horrocks, Jr., W.D.; Holm, R.H. Ed. *NMR of Paramagnetic Molécules*. Academic Press: New York, **1973**.
- 64 Itoh, T.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1791.
- 65 Itoh, T.; Matsuda, K.; Iwamura, H.; Hori, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2567.
- 66 Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 371.
- 67 Liao, Y.; Baskett, M.; Lahti, P.M.; Palacio, F. *Chem. Commun.* **2002**, 252.
- 68 Woo, H.Y.; So, H.; Pope, M.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 621.
- 69 Collins, M.F.; Petrenko, O.A. *Can. J. Phys.* 1997, 75, 605.
- 70 Rancurel, C.; Sutter, J.P.; Le Hoerff, T.; Ouahab, L.; Kahn, O. *New J. Chem.* **1998**, 1333.
- 71 Shiomi, D.; Tamura, M.; Sawa, H.; Kato, R.; Kinoshita, M. *J. Phys. Chem Soc. Jap.* **1993**, 62, 289.
- 72 Hosokoshi, Y.; Nakazawa, Y.; Inoue, K. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 12924.
- 73 Dasna, I.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Peña, O.; Daro, N.; Sutter, J.P. *New. J. Chem.* **2000**, 24, 903.
- 74 Daro, N.; Guionneau, P.; Golhen, S.; Chasseau, D.; Ouahab, L.; Sutter, J.P. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 326, 47.
- 75 Fettouhi, M.; Bassam, E.; El-Ghanam, A.M.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Daro, N.; Sutter, J.P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3705.
- 76 Fujita, W.; Awaga, K. *Science* **1999**, 286, 261.
- 77 Dvolaitzky, M.; Chiarelli, R.; Rassat, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 180
- 78 Buser, H.J.; Ludi, A.; Petter, W.; Schwarzenbach, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1299.
- 79 Hoden, A.N.; Matthias, B.T.; Anderson, P.W.; Lewis, H.W. *Phys. Rev.* **1956**, 102, 1463.
- 80 Klenze, R.; Kanellakopulos, B.; Trageser, G.; Eysel, H.H. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5819.
- 81 Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, 378, 701.
- 82 Hatlevik, Ø.; Buschmann, W.E.; Zhang, J.; Manson, J.L.; Miller, J.S. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 914.
- 83 Holmes, S.; Girolami, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593.

- 84 Contakes, S.M.; Klausmeyer, K.K.; Milberg, R.M.; Wilson, S.R.; Rauchfuss, T.B. *Organometallics* **1998**, *17*, 3633.
- 85 Klausmeyer, K.K.; Rauchfuss, T.B.; Wilson, S.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1694.
- 86 Klausmeyer, K.K.; Wilson, S.R.; Rauchfuss, T.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2705.
- 87 Heinrich, J.L.; Berseth, P.A.; Long, F. R. *Chem. Commun.* **1998**, 1231.
- 88 Berseth, P.A.; Sokol, J.J.; Shores, M.P.; Heinrich, J.L.; Long, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9655.
- 89 Sokol, J.J.; Shores, M.P.; Long, J.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 236.
- 90 Oshio, H.; Tamada, O.; Onodera, H.; Ito, T.; Ikoma, T.; Tero-Kubota, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5686.
- 91 Oshio, H.; Yamamoto, M.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5817.
- 92 Lescouëzec, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Llusar, R. Santiago, U. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2065.
- 93 Lescouëzec, R.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5943.
- 94 Scuiller, A.; Mallah, T.; Verdaguer, M. *New J. Chem.* **1996**, *20*, 1.
- 95 Rogez, G.; Marvilliers, A.; Riviere, E.; Audiere, J.P.; Lloret, F.; Varret, F.; Goujon, A.; Mendenez, N.; Girerd, J.J.; Mallah, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2885.
- 96 Parker, R.J.; Spiccia, L.; Berry, K.J.; Fallon, G.D.; Moubaraki, B.; Murray, K.S. *Chem. Comm.* **2001**, 333.
- 97 Smith, J.A.; Galan-Masacará, J.R.; Clérac, R.; Sun, J.S.; Ouyang, X.; Dumbar, K.R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1727.
- 98 Dumbar, K.R.; Heintz, R.A. *Chemistry of transition metal cyanide compounds: modern perspectives dans Progress in Inorganic Chemistry* Karlin, K.D. (Ed.). John Wiley, **1997**.
- 99 Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scuiller, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosemman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 283.
- 100 (a) Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996. (b) Barandika, M. G.; Cortés, R.; Lezama, L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2971. (c) Cortés, R.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.;

- Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2697. (d) Drew, M. G. B.; Harding, C. J.; Nelson, J. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 73 (e) De Munno, G.; Poerio, T.; Viau, G.; Julve, M.; Lloret, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1459. (f) Han, S.; Manson, J. L.; Kim, J.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4182 (g) Halcrow, M. A.; Sun, J. S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4167.
- 101 (a) McLachlan, G. A.; Fallon, G. D.; Martin, R. L.; Moubarak, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4663 (b) Rabis, J.; Monfort, M.; Kumar-Gosh, B.; Cortés, R.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 864. (c) Chaudhuri, P.; Guttman, M.; Ventur, D.; Wiegardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1618. (d) Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Mallah, T.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5147.
- 102 (a) Aebersold, M. A.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; Seggern, I.; Tuzek, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelièvre-Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5238. (b) Lam, M. H. W.; Tang, Y. Y.; Fung, K. M.; You, X. Z.; Wong, W. T. *Chem. Commun.* **1997**, 957. (c) Halcrow, M. C.; Sun, J. S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4167 (d) Escuer, A.; Vicente, R.; El Fallah, M. S.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4466. (e) Escuer, A.; Vicente, R.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6386. (f) Mautner, F. A.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 78.
- 103 Jutzi, P.; Buford, N. *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, and Applications* A. Togni, Halterman, R.L. (Eds.) Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, vol. 1, 33.
- 104 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
- 105 Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands* Imperial Collage Press, London, **1999**.
- 106 Sundeep, P.M.; Poli, R. *Organometallics* **1997**, 16, 2427.
- 107 So, J.H.; Boudjouk, P. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1592.
- 108 Wertz, J.E.; Bolton, J.R. *Electron spin resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill: New York, **1972**.
- 109 Fetting, J.C.; Mattamana, S.P.; Poli, R.; Rogers, R.D. *Organometallics* **1996**, 15, 4211.
- 110 Richeson, D.R.; Mitchell, J.F.; Theopold, K.H. *Organometallics* **1989**, 8, 2570.
- 111 Li, C.H.; Chen, J.D.; Liou, L.S.; Wang, J.C. *Inorg. chim. Acta* **1998**, 269, 302.

- 112 Oshiki, T.; Mashima, K.; Kawamura, S.I.; Tani, K.; Kitaura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1735
- 113 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*, Wiley-Interscience Publications: New York, **1985**.
- 114 Shriver, D.F. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds* Mc Graw-Hill: New York, **1965**
- 115 Baker, Jr., G.A.; Rushbrooke, G.S.; Gilbert, H.E. *Phys. Rev. A* **1964**, 135, 1272.
- 116 Corey, E.J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6190
- 117 Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Contribution à l'élaboration de molécules paramagnétiques précurseurs d'édifices supramoléculaires à couches ouvertes: polyradicaux à squelette phosphoré et complexes organo-métalliques.

Résumé

La préparation de matériaux supramoléculaires magnétiques aux propriétés optimisées est tributaire du développement des modules moléculaires qui sont à l'origine tant de l'édifice chimique que des propriétés collectives observées. Deux types de synthons moléculaires ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Le premier concerne des polyradicaux aminoxyle portés par un squelette phosphoré, l'autre concerne des molécules organométalliques paramagnétiques. La synthèse, l'étude des propriétés magnétiques à l'état solide et en solution, ainsi que la détermination de la distribution de spin par MAS-RMN, RPE et DFT sur deux polyradicaux, un bi- et un tri-aminoxyle, ont permis de sonder le rôle de l'atome de phosphore dans l'interaction d'échange intramoléculaire. La seconde famille de molécules concerne des composés de Cr(III) dont la sphère de coordination comprend un ligand cyclopentadiényle ou un hydro-tris-pyrazolyl borate et des ligands cyanures ou azotures. Ces dernières ont été imaginées comme modules de construction d'édifices magnétiques finis, des clusters de spin. La démarche que nous avons suivie débute avec la conception des molécules sur la base des acquis du domaine, la mise au point d'un protocole de synthèse efficace et l'étude des caractéristiques de ces briques potentielles. Nous nous sommes également penché sur l'aptitude de ces molécules à s'associer avec un autre partenaire en un édifice supramoléculaires.

Mots-Clés: *Magnétisme moléculaire - Radicaux aminoxyles - Phosphine - Densité de spin - RMN*

Abstract:

The rational synthesis of magnetic supramolecular materials depends on the development of new molecular building-blocks which are behind both the chemical architecture and the collective properties exhibited by the system. Two type of molecular synthons have been studied in this work. The first concerns polyradical aminoxyl-substituted phosphine derivatives; the second paramagnetic organometallic species. In order to evaluate the role played by the phosphorus atom on the intramolecular exchange interaction, two polyradicals, a bi- and a tri-aminoxyl derivative, have been prepared, their magnetic properties investigated in solid state and in solution, and the spin distribution over the molecules determined by MAS-NMR, EPR and DFT calculation. The second family of molecules considered are Cr(III) derivatives for which the coordination sphere comprises either a cyclopentadienyl or a hydro-tris-pyrazolyl borate ligand, and the bridging ligands cyanide or azide. Such molecules were envisaged as modules for the preparation of finite magnetic architectures, i.e. spin clusters.

Keywords: *Molecular magnetism - Aminoxyl radicals - Phosphine - Spin distribution - MAS-NMR.*