N° d'ordre : 3679

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Thibaut FORESTIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné

Soutenue le : 2 décembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. T. MALLAH	Professeur	Université Paris Sud XI	Rapporteurs
M. C. MINGOTAUD	Directeur de Recherche	Université Paul Sabatier	
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examinateurs
Mme. M. BURON	Maître de Conférence	Université de Rennes I	
M. J.-L. POZZO	Professeur	Université Bordeaux I	
M. J.-F. LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	

- 2008 -

"The real power of nanoscience is the convergence of sciences that can be integrated on the molecular field and results in an area of research and development that is truly multidisciplinary".[†]

[†] a) A. S. Milev, G. S. K. Kannangara, M. A. Wilson, *Encyclopedia of Chemical Technology – Chapt 22 Nanotechnology*; 5ième ed.; A. Wiley - Interscience Publication, **2005**; Vol. 17. 44-45. b) M. C. Roco, *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, 14, 337.

C’est avec la larme à l’œil que je plonge ma plume dans l’encrier pour tenter de remercier à sa juste valeur bon nombre de scientifiques, de personnes attentionnées, d’amis. C’est réellement un exercice délicat que de retranscrire au mieux, les émotions, les moments partagés, sans les dénaturer. Imprégné par un mélange de mélancolie et de satisfaction, ce manuscrit est l’aboutissement de 3 années de travail réalisées au sein du groupe des Sciences Moléculaires Matériaux Photo- Piézo- et Thermochrome (groupe 6) à l’Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux. Tout d’abord, je voudrais remercier l’ensemble des membres du jury qui ont évalué ce travail, et particulièrement :

Claude Delmas (Directeur de recherche ICMCB-CNRS), à double titre : pour avoir accepté de présider ce jury et également pour m’avoir accueilli au sein de l’institut.

Talal Mallah (Professeur à l’Université Paris Sud XI) et ***Christophe Mingotaud*** (Directeur de recherche à l’université Paul Sabatier) mes deux rapporteurs de thèse. Merci M. Mallah pour votre intérêt porté sur mes travaux de recherche sur le contrôle de taille d’architecture inorganique, mais également pour vos observations avisées sur la propriété de transition de spin intimement liée aux domaines de spin. J’ai eu également le bénéfice d’un autre angle de vue sur mes travaux de thèse avec la contribution de M. Mingotaud. Merci pour votre apport scientifique sur le milieu micellaire ainsi que sur le monde des nanomatériaux, tout à votre image : « dynamique ».

Je tiens également à remercier mes deux examinateurs de thèse : **Marylise Buron** (Maître de Conférence à l’Université de Rennes I) et **Jean-Luc Pozzo** (Professeur à l’Université Bordeaux I). Vos horizons scientifiques sont étroitement liés à mes travaux de recherche, mais ils sont surtout complémentaires : propriétés optiques et photo-induites des matériaux à TS, nanostructures organiques photoadressables. Merci pour votre enthousiasme, ainsi que pour vos remarques pertinentes.

Au cours de ce projet de recherche, j’ai pu rencontrer et apprécier de nombreuses personnes. Je tiens également à souligner leur humanisme, à ce titre j’aimerais remercier les membres du groupe des Sciences Moléculaires, de l’Institut, et les personnes que j’ai pu côtoyer hors Institut (LCPO, LCTS, CRPP…) :

Avant tout, j’aimerais exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, M. ***Jean-François Létard*** (Directeur de recherche ICMCB-CNRS) : « Nous étions deux au début de ma thèse dans cette soit disante "galère", j’espère l’avoir fait voguer au mieux. Merci Jeff, merci pour m’avoir transmis une partie de ton savoir faire, merci pour ton dynamisme et tes nombreux conseils, merci simplement de m’avoir appris le métier de chercheur. J’ai pu à

tes côtés apprendre à valoriser mes travaux, affermir ma démarche scientifique et appréhender le monde de la recherche. J'espère tout simplement en avoir retenu le maximum ».

Que serait cette thèse également sans la contribution de Mme ***Nathalie Daro***. Merci pour ta diplomatie, ta sympathie et tes connaissances en synthèse. Merci pour ton sourire et tes conseils avisés. Ne pleure pas Nat, « Sigma Aldrich » t'appellera un de ces jours pour donner de ses nouvelles : bons de commande, factures impayées, promotions du mois…

Bénéficiant d'un cadre idéal pour réaliser de la recherche, j'ai pu m'enrichir auprès de nombreux chercheurs, je pense à ***Stéphane Mornet*** (ICMCB) en synthèse de matériaux hybrides, à ***Eric Freysz*** (CPMOH) en optique des matériaux à TS. Je tiens également à remercier ***Gilles Pauliat***, ***Carole Arnaud*** et ***Mireille Cuniot-Ponsard*** pour leur accueil au LCFIO et leur discussion autour de la microscopie AFM. Au cours de cette thèse j'ai eu la chance de travailler 3 semaines au département de Physique à Kyoto dans le groupe du Pr. ***Koichiro Tanaka***. Je tiens à remercier l'hospitalité du professeur, ainsi que celle des différents étudiants et enseignants du groupe. Merci Messieurs : ***Taishi Nishihara*** (Sir « Eto »), ***Shin-ichiro Mouri***, ***Yujiro Hayashi***…

Je voudrais remercier ***Stéphane Toulin***, non pas pour ses pronostiques déconcertants, mais pour son interaction avec l'ensemble des groupes de l'institut. Sa bonne humeur et son efficacité à dénicher les références bibliographiques m'ont été d'une aide précieuse.

Comment pourrais-je oublier également M. **Michel Martineau** (CREMEM) ? De longues séances de MET mais que du bonheur : salle inondée, chambre noire pour clichés MET, discussion rugby & fistons… Un véritable bol d'air pur.

Je voudrais souligner les qualités humaines et scientifiques du groupe et son interface pluridisciplinaire. Je tiens à remercier ***Philippe Guionneau*** pour ces discussions dans le domaine de la cristallographie et celui des domaines de spin, ***Samir Matar*** en modélisation moléculaire, ***Patrick Rosa*** en synthèse organique et en débats sportifs, ***Corinne Mathonière***, ***Cédric Desplanches et Olivier Nguyen*** (Olive je ne t'ai pas oublié cette fois-ci !)**.**

Les réunions sont la base de la bonne évolution d'un projet, elles permettent de fixer les choses et d'avancer, comme un déplacement stratégique d'une pièce sur un échiquier. A ce titre je souhaiterais remercier ***Chérif Balde*** le stratège « Qu'est-ce qu'il fait le Ché ! », ***Rémy Le Bris*** l'éclaireur « Le Rém de chez Rém ! », et ***Frédéric Le Gac*** l'imprévisible « Qu'est-ce que je vais bien pouvoir faire la dessus, hem ! »

Je voudrais également remercier les différents étudiants que j'ai pu rencontrer pendant ces trois années de thèse : ***Adel Al Alam*** (merci pour ces longues discussions philosophiques, merci pour ta générosité, ne change surtout pas), ***Abdellah Kaiba*** (Prési), ***Dalila Marsafa*** (Belle gosse), ***Lara Kabalan***, **Mehdi Zeggar**, ***Sylvain Pinot*** (Technicos), ***Damien Vancauwenberg*** (Bibidu), ***Cindy Mauriac***, ***Guillaume Blanchot*** (Nodiguidi), ***Iven Cheenacunnan***, ***Julie Paillat***, ***Julien Dexmier*** (PtitDex), ***Céline Etrillard***, ***Mickael Nicoletti***, ***Abdelaziz Ait Bengrir***.



J'aimerai également remercier mon ptit ***Sou*** et mon ptit ***Geo*** pour leur enthousiasme et ses moments partagés. Bisous les ***Julies***.

La vie est souvent semée d'embûches, des petits cailloux dans la bottine qui vous empêchent de continuer, de progresser. Il faut parfois savoir sauter dans l'inconnu, mais avec des harnais bien solides c'est toujours plus facile ! Je voudrai remercier, donc, toute ma famille et mes amis qui ont su, à un moment ou un autre, trouver les mots justes. Merci, affectueusement, ***Mère***, ***Père***, ***Borah***, mon amoureuse ***Alexia.***

SYNTHESE DE NANOPARTICULES A TRANSITION DE SPIN EN MILIEU CONFINE

INTRODUCTION GENERALE 1
PARTIE I: DE LA TRANSITION DE SPIN AUX NANOMATERIAUX A PROPRIETE DE BISTABILITE 7
I.1. UNE VUE D'ENSEMBLE DE LA TRANSITION DE SPIN 9
I.1.1. L'ion métallique fer(II) 9
I.1.2. Description thermodynamique de la transition de spin 13
I.1.2.1. Systèmes sans interaction 13
I.1.2.2. Systèmes avec interaction 15
I.1.2.3. Les différents modèles théoriques 16
I.1.2.4. Domaine de spin 17
I.1.3. Les différentes voies de commutation 19
I.1.4. Remarques 21
I.2. CHIMIE MOLECULAIRE ET CONTROLE DE TAILLE 23
I.2.1. Le ligand dans les complexes à TS 23
I.2.2. Chimie et coopérativité 23
I.2.2.1. Les origines de la coopérativité 23
I.2.2.2. La bistabilité moléculaire – L'effet mémoire 24
I.2.2.3. Les différentes dimensionalités de polymères de coordination 26
a. Polymères 1D 26
b. Polymères 2D 29
c. Polymères 3D 31
d. Bilan sur la dimensionalité 32
I.2.3. Le phénomène de TS et l'échelle nanométrique 34
I.2.3.1. Introduction 34
I.2.3.2. L'approche top-down 34
I.2.3.3. L'approche bottom-up 36
I.2.3.4. La voie micellaire 37

PARTIE II: SYNTHESE D'OLIGOMERES A TRANSITION DE SPIN PAR L'APPROCHE TRADITIONNELLE 39
II.1. SYNTHESE D'OLIGOMERES DERIVES DU TRINUCLEAIRE [Fe(p-MeOptrz)$_6$(H_2O)$_6$](tos)$_6$ 41
II.1.1. Introduction 41
II.1.2. Synthèses 42
II.1.2.1. Synthèse du ligand : le 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole (p-MeOptrz) 42
II.1.2.2. Synthèse du complexe [Fe_3(p-MeOptrz)$_6$(H_2O)$_6$](tos)$_6$ 45
II.1.3. MODIFICATION AUTOUR DU [Fe_3(p-MeOptrz)$_6$(H_2O)$_6$](tos)$_6$ 49
II.1.3.1. Interactivité avec le ligand thiocyanate NCS^- 49
II.1.3.2. Interactivité avec le ligand thiocyanate NCS^- et la pyridine 50
II.1.3.3. Interactivité avec le ligand cyanide CN^- 51
II.2. MODIFICATION AUTOUR DU [Fe_3(p-MeOptrz)$_6$(H_2O)$_6$]Br_6 53
II.2.1. Le complexe trinucléaire [Fe_3(p-MeOptrz)$_6$(H_2O)$_6$]Br_6 53
II.2.2. Interactivité avec le ligand thiocyanate 54
II.2.3. Conclusions 56
PARTIE III: SYNTHESE DE NANOPARTICULES EN MICROEMULSION 57
III.1. DESCRIPTION DU MILIEU MICELLAIRE 59
III.1.1. Introduction 59
III.1.2. Taille du nanoréacteur et appréciation du nombre d'ions fer(II) par goutte 61
III.1.2.1. Taille du nanoréacteur 61
III.1.2.2. Appréciation du nombre d'ions fer(II) par goutte 62
III.1.3. Remarques 62
III.2. CHIMIE RAISONNEE / OLIGOMERES INSATURES 65
III.2.1. Protocole opératoire 65
III.2.2. Considération n°1 : Le champ cristallin 66
III.2.3. Considération n°2 : L'existence d'une TS 69
III.2.4. Considération n°3 : La viscosité 70
III.2.5. Considération n°4 : La modélisation 71
III.2.6. Bilan 72
III.3. CHIMIE RAISONNEE / OLIGOMERES SATURES 75
III.3.1. Protocole expérimental 76
III.3.2. Synthèse des oligomères de tailles contrôlées 77
III.3.2.1. Considération n°1 : Propriété d'absorption 77

III.3.2.2. Considération n°2 : La transition de spin 79
III.3.2.3. Considération n°3 : La viscosité 79
III.3.2.4. Considération n°4 : La stabilité au vieillissement 81
III.3.2.5. Considération n°5 : La stabilité vis-à-vis de la réactivité 82
a. Réactvité chimique 82
b. Réactivité chimique et viscosité 83
III.3.3. Bilan 84
III.4. UNE PROBLEMATIQUE : DU LIQUIDE A LA POUDRE 85
III.4.1. Analyse chimique des complexes 85
III.4.2. Mise en évidence de l'échange ionique et de la polymérisation 86
III.4.3. Analyses optiques et magnétiques des échantillons 88
III.4.4. Bilan et discussion générale de la partie III 89
PARTIE IV: VERS LA SYNTHESE DE NANOMATERIAUX A TS DE TAILLE CONTROLEE 91
IV.1. SYNTHESE DU COMPLEXE $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ EN MILIEU MICELLAIRE 93
IV.1.1. Le milieu micellaire 93
IV.1.2. Choix du système micellaire et adaptabilité 97
IV.1.3. Protocole de synthèse retenu 98
IV.1.4. Présentation du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ cible 100
IV.1.5. Caractérisation en tailles 101
IV.1.6. Propriétés de transition de spin 103
IV.1.7. Bilan et discussion 104
IV.2. RELATION TAILLE / PROPRIETES PHYSIQUES DU MATERIAU 105
IV.2.1. Synthèse et morphologie 106
IV.2.2. Analyses chimiques des nanoparticules 109
IV.2.2.1. ATG – Analyse Thermogravimétrique 109
IV.2.2.2. Spectroscopie infrarouge 110
IV.2.2.3. Analyses élémentaires 112
IV.2.3. Propriétés optiques et magnétiques 114
IV.2.3.1. Propriétés optiques 114
IV.2.3.2. Propriétés magnétiques 117
IV.2.4. Phénomène de TS et notion de domaine cohérent 119
IV.2.5. Amélioration de la monodispersité 121
IV.2.6. Bilan 124

IV.3. QUELQUES TRAVAUX PROSPECTIFS 125
IV.3.1. Autres nanoparticules de polymères de coordination 1D de la famille des triazoles 125
IV.3.2. Réactivité en surface des nanoparticules à TS 129
IV.3.2.1. Méthode expérimentale 131
IV.3.2.2. Visualisation par MET des nanoparticules greffées 133
IV.3.2.3. Bilan 134
IV.3.3. Bilan et discussion générale de la partie IV 134
CONCLUSION GENERALE 137
ANNEXES 145
BIBLIOGRAPHIE 153
PUBLICATIONS 169

INTRODUCTION GENERALE

Au milieu des années 1980, Eric Drexler a introduit le terme de "nanotechnologie"[1] en faisant référence aux machines moléculaires exerçant une fonction : moteurs à l'échelle nanométrique, bras robotiques, et ordinateurs moléculaires. Par la suite, la notion de nanotechnologie s'est quelque peu galvaudée et caractérise désormais tout matériau à l'échelle nanométrique, typiquement de 0,1 à 100 nm, se présentant sous diverses formes telles que des poudres, des films, etc. Les progrès obtenus permettent aujourd'hui le déplacement d'un seul atome à un endroit prédéfini, ou plutôt n'importe quelle structure en accord avec les lois de la chimie ou de la physique. La nanotechnologie n'offre pas uniquement de meilleurs matériaux, mais une nouvelle voie de synthèse. Considéré par ses pères comme « la prochaine révolution industrielle », le début du 21^{ième} siècle a été marqué par une réelle influence sociétale des nanotechnologies.

Depuis les vingt dernières années, l'avancement en chimie supramoléculaire a permis la réalisation d'appareils moléculaires simples qui sont essentiels pour l'épanouissement du domaine des nanotechnologies.[2-4] Actuellement, la construction de machines moléculaires par une approche "bottom-up" est possible.[5] Ainsi, l'objectif du "nanotechnologiste" a dérivé d'une approche de la chimie supramoléculaire purement structurelle vers une propriété, une fonction moléculaire.[6] De nombreux groupes de recherche travaillent sur la conception et le développement d'appareils à l'échelle nanométrique pour l'électronique moléculaire,[7] les moteurs moléculaires…[8] Une machine moléculaire peut être décrite comme un arrangement de plusieurs constituants moléculaires qui sont conçus pour répondre à un stimulus afin de réaliser une fonction.

Parallèlement à cette évolution, le développement des télécommunications et des réseaux internet est devenu au fil des années dépendant de la miniaturisation des appareils électroniques. Par exemple, Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, a observé en 1965 que le nombre de transistors par cm^2 de silicium doublait chaque année et a prédit que ce phénomène se prolongerait pendant dix années.[9] En fait, cette prédiction a si bien été respectée qu'elle a gagné le statut de loi. Cependant, il existe quelques signes inquiétants concernant cette progression. Il apparaît que la réduction de taille dans ce domaine présente un obstacle physique de plus en plus conséquent. La technologie du silicium basée sur l'approche "top-down" et stimulée par la demande de capacité de stockage croissante, force les physiciens du solide et les ingénieurs de l'électronique à manipuler des pièces de plus en plus petites. La photolithographie actuelle présente une sérieuse limitation : en effet, la résolution obtenue à l'aide d'une irradiation à 248 nm est comprise entre 0,18 µm à 0,25 µm. Le développement

de techniques adaptées pour produire des composants à base de silicium de dimension inférieure à 100 nm représente un réel défi technologique.

Les systèmes moléculaires représentent une opportunité dans la mesure où ~ 10^{13} bits / cm^2 peuvent être adaptés contre 10^8 bits / cm^2 dans les micro-puces actuelles. De plus, les temps de réponse peuvent être de l'ordre de la femtoseconde contre la nanoseconde pour les appareils actuels les plus rapides. Dans cette optique, les appareils moléculaires offrent des niveaux de sensibilité et de sélectivité qu'aucun matériau solide conventionnel ne peut atteindre. En vue de reproduire les traditionnelles fonctions électroniques, de nombreux dérivés organiques et de coordination sont actuellement étudiés. Il existe de remarquables fonctions moléculaires comme des mémoires, des modulateurs, des transistors, des interrupteurs…[10-13] En l'espace de quelques années, l'appellation "naïve" de l'utilisation d'une molécule pour accomplir une fonction électronique est devenue un domaine de recherche étendu, nommé « Electronique Moléculaire ». Les chimistes, les physiciens travaillent conjointement et intensément dans cette approche bottom-up.

L'une des fonctions les plus simples est le switch entre deux positions « ON » et « OFF ». Les deux états peuvent être des isomères, un couple acide/base, les formes oxydées et réduites. Ces transformations sont généralement réversibles. Les technologies actuelles sont principalement basées sur des signaux optiques. Il devient important d'identifier les switches moléculaires capables de répondre à un stimulus optique. Dans ce contexte, dans un complexe de coordination le choix judicieux de l'ion métallique et du ligand, permet de moduler ses propriétés finales, et même dans certains cas, de combiner de façon synergique des propriétés physiques différentes. Les matériaux à transition de spin (TS) offrent de nombreuses opportunités en terme d'application dans l'électronique moléculaire, le stockage informatique, les appareils d'affichage, l'optique non linéaire et le photomagnétisme.[14] Une étape majeure pour le développement de ces matériaux est la processabilité, à savoir le dépôt sur une surface ou la dispersion dans une matrice polymérique tout en préservant les propriétés du matériau. Il faut alors noter les travaux encourageants dans cette voie, réalisés par Mingotaud et Delhaès, qui ont préparé un film Langmuir-Blodgett constitué de complexes à transition de spin.[15-18] Ils ont montré la conservation des propriétés intrinsèques et un changement d'état de spin sous irradiation.

En contraste avec la nature dynamique d'un switch moléculaire, un appareil à mémoire nécessite un composant statique.[19] L'état « ON » doit être changé en un état « OFF » par un stimulus externe, comme dans un switch moléculaire, mais cette fois l'information

stockée doit rester indéfiniment. Si nous considérons le phénomène de TS d'un complexe isolé, impliquant un seul centre métallique, cette condition n'est pas remplie. La courbe de TS suit une loi de Boltzmann avec une distribution des états HS et BS fonction de la température (cf. I.1.2.1). En conséquence, la transition de spin est graduelle. L'information induite est effacée dès que la perturbation externe est stoppée. De tels systèmes moléculaires ne présentent aucune propriété associée à un effet mémoire.

Pour obtenir un comportement dit de mémoire dans les matériaux à TS, il est aujourd'hui bien établi que le phénomène de TS doit être accompagné par un effet d'hystérésis (la coopérativité sera décrite en partie I.1.2.2). En ce qui concerne la réponse des matériaux à TS à une perturbation optique, il a été rapporté dans les années 1980, une commutation à basse température dont le phénomène est aujourd'hui connu sous le nom d'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). Récemment, il a été également démontré que la commutation moléculaire pouvait être générée au centre d'une hystérésis thermique par une impulsion lumineuse,[20] par un pulse magnétique[21] ou par un pulse de pression.[22] Au regard de ces diverses propriétés, l'un des défis actuels est d'être en mesure de synthétiser des nanomatériaux à TS de tailles contrôlées.

Une étude théorique a montré qu'un cluster constitué de 10^3 centres métalliques en forte interaction, est capable de présenter un caractère coopératif.[23] Si l'on considère par exemple la famille des complexes à base de fer(II) et de dérivés 1,2,4-triazole, cela correspond à un cube d'arête d'environ 3 nm, en tenant compte de la distance entre les centres métalliques déduite des études EXAFS.[24,25] En conséquence, l'objectif d'obtenir des "appareils moléculaires" à TS à l'échelle nanométrique avec un large domaine d'hystérésis thermique est théoriquement possible.

Les travaux développés dans ce mémoire tentent de contribuer au défi adressé à la communauté scientifique pour contrôler la taille de nanoparticules à TS. Nous avons pour cela sélectionné la famille des triazoles connue à l'échelle macroscopique pour ses propriétés intéressantes (transition de spin autour de la température ambiante, large domaine d'hystérésis thermique).[11,26]

Cette thèse est structurée en quatre parties :

Partie I- Le premier chapitre sera consacré à quelques rappels bibliographiques afin d'évoquer les points fondamentaux du phénomène de la transition de spin et exalter toute la subtilité de cette propriété. La présentation de notions telles que le champ cristallin et l'équilibre thermodynamique nous conduira à mieux appréhender ce phénomène, et à illustrer

les propriétés fascinantes permettant d'entrevoir des applications dans les domaines de l'affichage et du stockage de données. Dans un second chapitre, nous aborderons les diverses stratégies développées afin d'obtenir des matériaux à large hystérésis thermique. Enfin, nous dresserons un état de l'art des voies adoptées par le chimiste moléculaire afin de contrôler la taille des matériaux à transition de spin.

Partie II- Cette partie sera dédiée à l'échelle macroscopique. Nous tâcherons de synthétiser des oligomères de coordination et nous chercherons à utiliser ces briques élémentaires afin de les assembler pour construire des entités plus importantes, par un jeu d'échange de ligand, et ainsi accéder à de nouvelles architectures et comportements physiques.

Partie III- La stratégie de synthèse présentée dans cette partie est littéralement différente. Nous chercherons à utiliser la propriété de confinement des réactifs au sein d'un nanoréacteur afin d'exalter les échanges de ligand et contrôler la taille des entités oligomériques de type $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ (NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole). L'étude porte sur un système micellaire, *i.e.* microémulsion, caractérisée par des diamètres de goutte de 3 nm et une forte stabilité du milieu. L'approche consiste à contrôler de façon raisonnée la taille d'édifices oligomériques en tenant compte du nombre de nanogouttelettes et du nombre d'ions fer(II) susceptibles d'y être incorporés. Nous montrerons que la stabilité thermodynamique du système micellaire est un élément essentiel qui permet des études *in situ* dans le milieu réactionnel et qui offre l'opportunité de développer une véritable ingénierie moléculaire au sein des nanoréacteurs.

Partie IV- L'objectif de cette partie, sur la base d'une approche micellaire, est d'augmenter la taille de cœur des nanoréacteurs (gouttelettes d'eau) afin d'obtenir des clusters de tailles plus importantes. Nous verrons que des particules de taille comprise entre 30 nm et 1 µm seront synthétisées. Nous appréhenderons également les différences de propriétés en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules. Ces considérations nous amèneront vers une discussion plus générale en fin de manuscrit liant la propriété de TS et la coopérativité. La fin de cette partie sera consacrée à quelques avancées scientifiques à savoir l'élargissement du contrôle de taille par la voie micellaire sur d'autres polymères de coordination, ainsi que l'utilisation des nanoparticules à TS pour concevoir des matériaux hybrides.

Enfin, à l'issue de l'ensemble de ces travaux nous conclurons en reprenant les points forts. Nous positionnerons notre démarche par rapport à des résultats récemment publiés.

PARTIE I: DE LA TRANSITION DE SPIN AUX NANOMATERIAUX A PROPRIETE DE BISTABILITE

I.1. UNE VUE D'ENSEMBLE DE LA TRANSITION DE SPIN

Le phénomène de transition de spin a été décrit dans de nombreuses revues. L'objet de cette partie est de rappeler quelques notions indispensables à la bonne compréhension de notre démarche. De façon succinte, l'observation du phénomène de TS dans un matériau est contrôlé par trois critères : le champ cristallin de l'ion métallique, le packing du réseau moléculaire et l'aspect thermodynamique du système.

I.1.1. L'ion métallique fer(II)

La majeure partie des complexes moléculaires présente un état de spin défini. Le phénomène de transition de spin (TS) est rencontré lorsque l'état de spin de l'atome central dépend de la force du champ de ligand. Cette propriété apparaît dans le cas des ions $3d^4$ à $3d^7$, dans des configurations géométriques octaédriques ou légèrement distordues. Dans ce cas précis, une certaine gamme de force du champ de ligand existe pour laquelle une conversion thermique devient possible entre des ions à l'état bas spin (BS), à basse température, et à l'état haut spin (HS) à haute température. Ce phénomène, communément appelé transition de spin (induite thermiquement), fut observé pour la première fois il y a plus de 75 années par Cambi et *al*.[27,28] pour le complexe fer(III)tris(dithiocarbamate). A l'époque, leurs réflexions convergeaient vers 2 isomères magnétiques. Il faut attendre le début des années 60, après la consolidation de la théorie du champ de ligand et de la chimie de coordination, pour que Martin et White fassent des apports décisifs sur l'étude détaillée des propriétés magnétiques de ces complexes du fer(III) tris (dithiocarbamate), et établissent les bases conceptuelles de l'équilibre de la transition de spin (TS).[29,30] Par la suite, la synthèse et l'étude des complexes à transition de spin se sont étendues à l'ensemble des métaux à transition du groupe d^4 à d^7. Cependant, les recherches développées autour des matériaux à base d'ion fer(II) sont beaucoup plus importantes.[31,32] Ces composés présentent l'avantage d'être caractérisés par des spectres Mössbauer bien résolus, une transition diamagnétique ↔ paramagnétique, et souvent des modifications optiques.

Une approche permettant de visualiser le concept de transition de spin est celle abordée par la théorie du champ de ligand. Le diagramme de Tanabe-Sugano,[33] mettant en relation le terme ^{2S+1}L de l'ion libre d^6 en fonction du paramètre de champ de ligand 10Dq, peut être utilisé pour discuter de la différence d'énergie entre les états de spin accessibles de l'ion fer(II) (Figure I.1).

Lorsque l'ion fer(II) est dans un environnement de champ de ligand en symétrie octaédrique on observe un éclatement des niveaux des orbitales d (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en 3 orbitales t_{2g} non liantes de plus basse énergie (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) et 2 orbitales e_g antiliantes de plus haute énergie (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) (Figure.I.2). Les deux niveaux énergétiques sont séparés par une énergie de gap définie comme 10Dq. Celle-ci dépend de la nature de l'ion et des ligands qui entourent l'ion métallique. Deux états de spin sont accessibles selon la force du champ de ligand. En dessous d'une force de champ critique Δ_{crit}, l'état HS (S=2, $^5T_2$, $t^4_{2g}\ e^2_g$) est privilégié, les électrons se distribuent sur les orbitales selon la règle de Hund. Dans les orbitales de basse énergie, les électrons restants, comblent les orbitales de manière antiparallèle conformément au principe de Pauli.[34] En augmentant le champ de ligand, l'énergie de gap entre les niveaux énergétiques HS et BS est telle que les électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie. L'énergie de répulsion des paires d'électrons est plus basse que l'énergie de gap. L'état résultant, connu sous l'état BS (S=0, $^1A_1$, t^6_{2g}), a des propriétés magnétiques et optiques différentes de l'état HS.

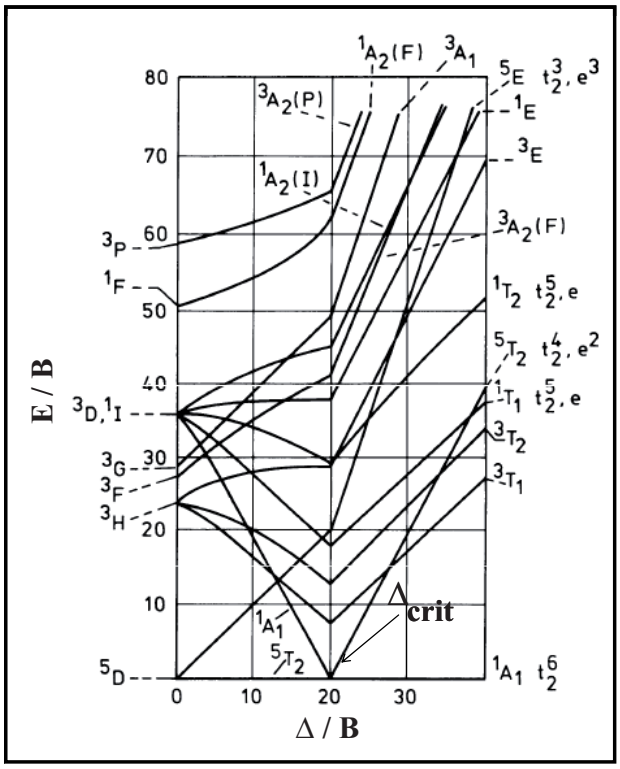


Figure I.1: Diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion fer(II) en configuration d6.

De nombreux exemples rapportent le phénomène de TS dans des composés contenant des ions fer(II) ($3d^6$),[32,35,36] fer(III) ($3d^5$)[37,38] ou cobalt(II) ($3d^7$),[39] peu d'exemples ont été rapportés sur des cobalt(III) ($3d^6$)[40] et des manganèse(III) ($3d^4$).[41] La première transition de spin thermique dans des composés à base de chrome(II) a été mentionnée en 1989.[42] Un phénomène comparable a été observé dans des complexes de nickel(II) avec une sphère de coordination à plan carré (D_{4h}) ou tétraédrique (T_d).[43]

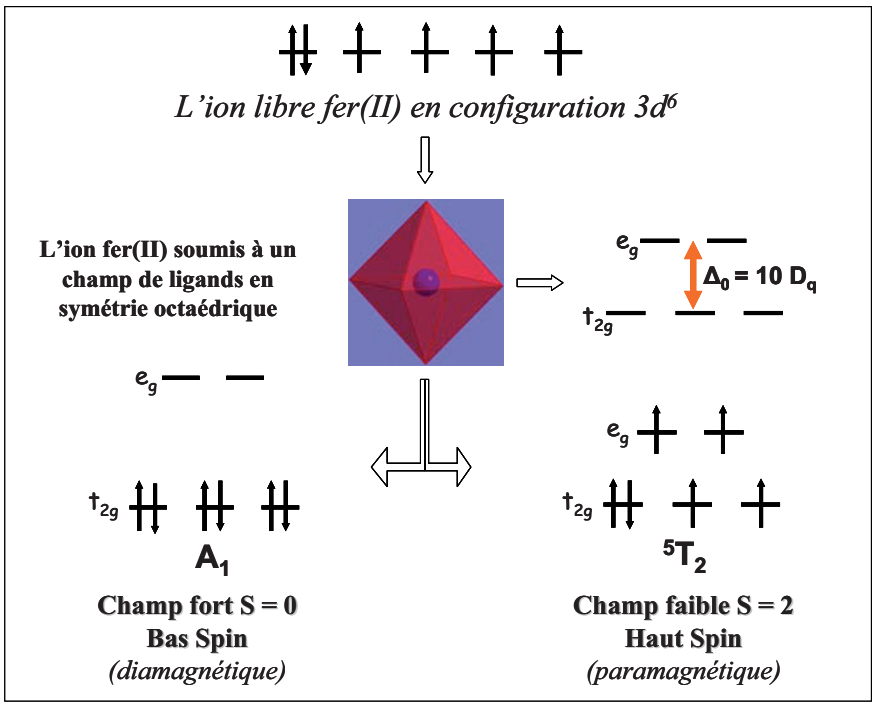


Figure.I.2: Champ cristallin et phénomène de transition de spin (TS).

La transition de spin est gouvernée par la compensation des énergies répulsives des paires d'électrons dans les orbitales de plus basse énergie et par l'augmentation du champ de ligand. Cette compensation est habituellement présentée comme une comparaison entre P, l'énergie d'appariement des spins des électrons, et 10Dq le gap énergétique associée au champ de ligand. Si la force du champ de ligand, est au voisinage du seuil critique en énergie de la transition Δ_{crit}, une transition de spin peut apparaître sous un apport thermique ou une autre perturbation externe. Pour un environnement octaédrique, dans le cas de l'ion d^6 une seule transition diamagnétique (S=0, $t^6_{2g}\ e^0_g$) ↔ paramagnétique (S=2, $t^4_{2g}\ e^2_g$) est possible, autrement dit un système à deux états bien définis avec des propriétés magnétiques bien distinctes.

L'estimation du domaine énergétique permettant l'observation du phénomène de TS peut être obtenue par spectroscopie UV-Visible. A titre d'exemple, nous rapportons ici une expérience UV-Visible réalisée par Hauser sur des monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (Figure I.3). Ce composé est caractérisé par une transition abrupte avec une hystérèse de 7 K ($T_{1/2}^{\downarrow}$ = 128 K, $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 135 K) accompagnée par un changement de phase cristallographique. A 293 K, le complexe présente une seule bande d'absorption proche de l'infrarouge attribuée à la transition de spin interdite de symétrie $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ des espèces HS. L'absorption maximale est à 11760 cm^{-1} (λ = 850 nm, ε^{HS}_{850} = 4,8 $l.mol^{-1}cm^{-1}$, ε = coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée). A 20 K, la bande proche de l'infrarouge a disparu pour laisser

place à deux nouvelles bandes dans le visible : l'une à 18210 cm^{-1} (λ = 549 nm, ε_{549}^{BS} = 27,5 $l.mol^{-1}cm^{-1}$) et l'autre à 26400 cm^{-1} (λ = 379 nm, ε_{379}^{BS} = 42,5 $l.mol^{-1}cm^{-1}$), qui correspondent, respectivement, aux transitions $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ et $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ de l'état BS.

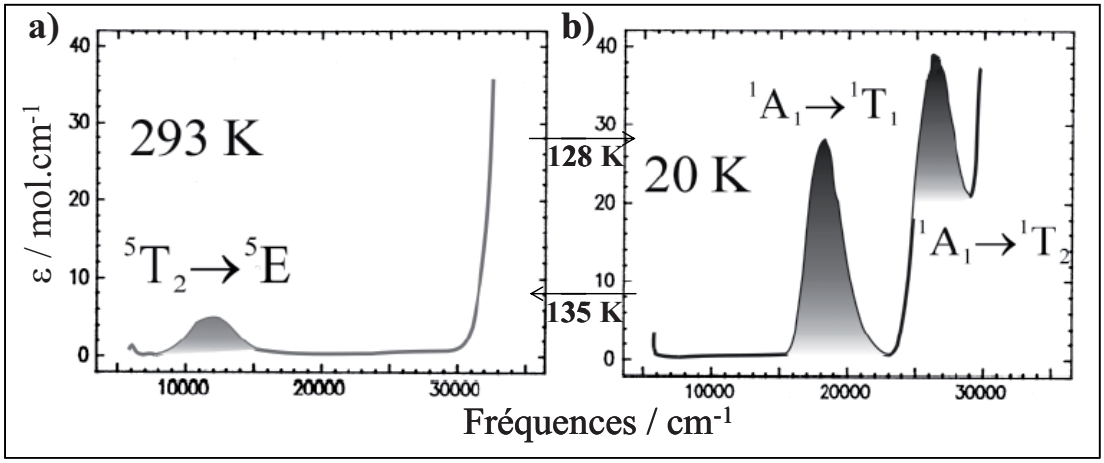


Figure I.3: Spectre d'absorption de monocristaux $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ à 293 K (a) et à 20 K (b).[44]

Les auteurs ont pu également assigner deux larges bandes d'intensité très faibles à des transitions d-d de spin dites interdites $^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$ et $^1A_1 \rightarrow {}^3T_2$. Ces bandes intrinsèques à l'ion fer(II) et à la TS ont été confirmées par l'absence de bandes d'absorption dans le composé isomorphe $[Zn(ptz)_6](BF_4)_2$ (Figure I.4).[44] Sur cette même figure, les configurations uniquement HS et BS, respectivement pour les complexes coordinés à des molécules d'eau ou des ions cyanures, révèlent l'importance du champ de ligand sur l'état de spin.

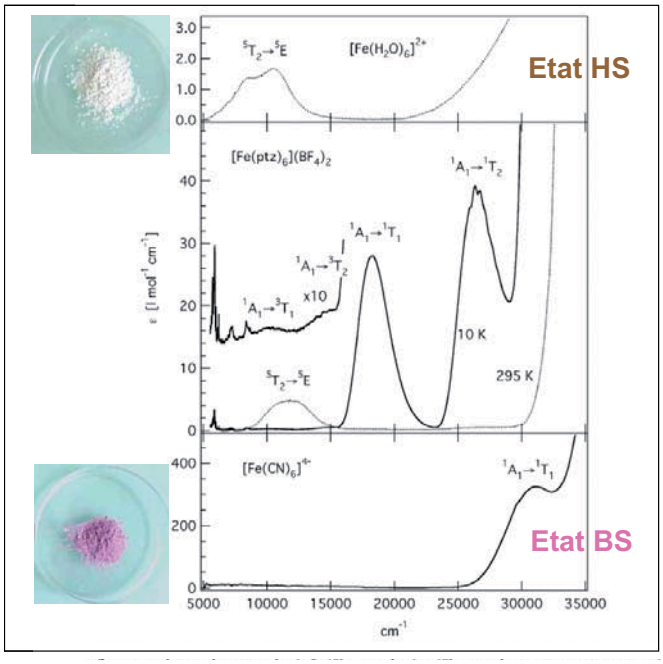


Figure I.4: Bandes d'absorption des complexes $[Fe(H_2O)_6]$, $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ comparées au spectre de l'analogue $[Zn(ptz)_6](BF_4)_2$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$.[44]

Sur la base de ces spectres d'absorption, la force de champ de ligand pour les espèces HS peut être calculée : $10Dq^{HS} = E(^5E) - E(^5T_2) = 11760\ cm^{-1}$. De même, la force de ligand de l'état BS peut être estimée en utilisant l'expression $10Dq^{BS} = E(^1T_1) - E(^1A_1) + \{E(^1T_2) - E(^1T_1)\}/4$, ce qui donne une valeur approchée de $10Dq^{BS} \approx 20200\ cm^{-1}$. Le Tableau I.1 définit les gammes de 10Dq (ainsi que les valeurs de différence d'énergie $\Delta E° = E°_{HS} - E°_{BS}$ estimée) pour lesquelles le complexe est soit HS, soit BS, soit présentant un comportement de transition de spin.[31] Ainsi un écart énergétique ΔE° de l'ordre de 0 à 2000 cm^{-1} correspond à l'intervalle de champ de ligand pour lequel le phénomène de TS thermo-induite peut avoir lieu. Le domaine énergétique relatif à une transition de spin potentielle est très étroit, 10% comparé au $10Dq^{HS}$, et un changement même mineur dans la sphère de coordination entourant l'ion d^6 peut faire disparaître ou encore permettre une transition de spin, ou seulement changer la température de transition thermique. Visiblement, il s'agit du point de croisement du diagramme de Tanabe-Sugano à l'intersection des 2 puits de potentiel (Figure I.1). Dans le paragraphe suivant nous allons ajouter à ce raisonnement la dimension thermodynamique.

Tableau I.1: Champ cristallin associé aux états HS et BS.

$10Dq^{BS} > 21500\ cm^{-1}$	$10Dq^{HS} \sim 11500 - 12500\ cm^{-1}$ $10Dq^{BS} \sim 19000 - 21000\ cm^{-1}$	$10Dq^{HS} < 11000\ cm^{-1}$
$\Delta E° > 2000\ cm^{-1}$	$\Delta E° = 0 - 2000\ cm^{-1}$	$\Delta E° < 0\ cm^{-1}$
Complexe BS	Complexe à TS	Complexe HS

I.1.2. Description thermodynamique de la transition de spin

I.1.2.1. Systèmes sans interaction

L'approche thermodynamique dite de Boltzmann décrit le phénomène de transition de spin en solution et dans les systèmes solides hautement dilués, où les centres métalliques sont éloignés les uns des autres.[45] L'enthalpie libre d'un tel système peut être écrit comme (Equation I.1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \textbf{(Equation I.1)}$$

Avec $\Delta G = G_{HS} - G_{BS}$, $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ et $\Delta S = S_{HS} - S_{BS}$. Les deux quantités ΔH et ΔS sont positives. A basse température, le terme enthalpique domine, ΔG est positif et l'état fondamental est BS. A haute température au contraire, le terme entropique devient dominant, ΔG est négatif et l'état fondamental est HS. La température $T_{1/2}$ est par définition la température critique pour laquelle il existe autant d'ions à l'état BS que HS, $x_{HS} = x_{BS} = 0,5$ (Equation I.2):

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \qquad \textbf{(Equation I.2)}$$

La variation d'enthalpie, ΔH, est décomposée en plusieurs contributions électroniques : $\Delta H = H_{HS} - H_{BS} = \Delta H_{él} + \Delta H_{vib}(intra) + \Delta H_{vib}(inter)$. La contribution électronique $\Delta H_{él}$ a été estimée à 1000 cm^{-1} environ, la contribution vibrationnelle intramoléculaire $\Delta H_{vib}(intra)$ à 100 cm^{-1} et la contribution vibrationnelle intermoléculaire à 10 cm^{-1}.[32,46] Ainsi, en première approximation, la variation électronique peut être directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{él}$.

La variation d'entropie est décomposée, quant à elle, en deux contributions, d'une part électronique $\Delta S_{él}$ et d'autre part vibrationnelle ΔS_{vib}. La variation d'entropie d'origine électronique $\Delta S_{él}$ est elle-même la somme de contributions dues à des changements d'état de spin $\Delta S_{él}^{spin}$ et de moment orbital $\Delta S_{él}^{orb}$: $\Delta S_{él} = \Delta S_{él}^{spin} + \Delta S_{él}^{orb}$. Ces deux contributions s'expriment simplement par le rapport des dégénérescences des états respectifs : $\Delta S_{él}^{spin} = R[\ln\{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}]$ et $\Delta S_{él}^{orb} = R[\ln\{(2L+1)_{HS}/(2L+1)_{BS}\}]$ où 2L+1 peut prendre les valeurs 1, 2, 3 respectivement pour les termes A et B, E ou T. La transition BS → HS (état singulet $^1A_{1g}$ → état quintuplet $^5T_{2g}$) implique donc :

$$\Delta S_{él}^{spin} = R \ln 5 = 13{,}38 \text{ J.K.mol}^{-1} \text{ et } \Delta S_{él}^{orb} = R \ln 3 = 9{,}13 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

En symétrie octaédrique parfaite, on doit tenir compte des deux contributions. Cependant la symétrie autour du fer(II) est généralement beaucoup plus basse, et la dégénérescence orbitalaire est alors levée et $\Delta S_{él}^{orb}$ est négligée, soit : $\Delta S_{él} \approx \Delta S_{él}^{spin} = 13{,}38$ $J.K.mol^{-1} > 0$

Considérons maintenant la variation d'entropie d'origine vibrationnelle ΔS_{vib}. Elle est la somme de deux contributions tenant compte, respectivement, des changements de vibrations intramoléculaires ΔS_{vib}^{intra} et des vibrations de réseau $\Delta S_{vib}^{rés}$. Expérimentalement les valeurs de ΔS pour les TS complètes du fer(II) se situent entre 30 et 80 $J.K.mol^{-1}$.[47] Ces valeurs sont nettement supérieures à celles attendues pour un changement d'état de spin seul ($\Delta S_{él}$ = 13,38 $J.K.mol^{-1}$). En 1974, Sorai et Seki ont montré le rôle prépondérant de l'entropie de vibration par des études calorimétriques et de spectroscopie infrarouge des composés $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (avec X = S, Se).[48] Environ 50% de l'entropie vibrationnelle a été attribuée aux vibrations d'élongation Fe-ligand et aux vibrations de déformation N–Fe–N. En revanche, la contribution des vibrations de réseau $\Delta S_{vib}^{rés}$ a été considérée comme négligeable.[48]

Etant donné que $\Delta S_{él}$ et ΔS_{vib} sont toujours positifs, ΔS_{total} peut être considéré comme la force motrice de la TS. Le terme $T\Delta S_{total}$ module la différence d'énergie entre G_{HS} et G_{BS}. Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS associés à la TS sont expérimentalement

obtenus à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de Cp est observée autour de $T_{1/2}$.

I.1.2.2. Systèmes avec interaction

Afin de rendre compte des interactions intermoléculaires entre les ions fer(II), un terme de coopérativité, noté Γ, a été introduit par Slichter et Drickamer.[49] L'équation de l'enthalpie libre de Gibbs est définie par l'Equation I.3. $S_{mél}$ représente l'entropie de mélange entre des molécules à l'état HS et BS dans un mélange idéal (Equation I.4):

$$\Delta G(T,P,x) = (1-x_{HS})\, G_{BS} + X_{HS}\, G_{HS} + \Gamma x_{HS}(1-x_{HS}) - TS_{mél} \quad \textbf{(Équation I.3)}$$

$$S_{mél} = R[x_{HS}\ln(x_{HS}) + (1-x_{HS})\ln(1-x_{HS})] \quad \textbf{(Equation I.4)}$$

L'Equation I.5, à l'équilibre $\Delta G(T,P,x) = 0$, permet d'exprimer directement T en fonction de x. Cette expression mathématique est dénuée de sens physique, toutefois elle présente l'avantage de conduire à une représentation graphique simple.

$$T(x_{HS})_{\Delta S,\Delta H,\Gamma} = \Delta H + \Gamma(1-2x_{HS}) / (R\ln[(1-x_{HS})/x_{HS}]] + \Delta S) \quad \textbf{(Equation I.5)}$$

La Figure I.5 présente la variation de T en fonction de la fraction molaire HS en considérant trois valeurs pour la coopérativité ; Γ = 104 cm^{-1} (< $2RT_{1/2}$), Γ = 208,5 cm^{-1} (= $2RT_{1/2}$) et Γ = 300 cm^{-1} (> $2RT_{1/2}$).

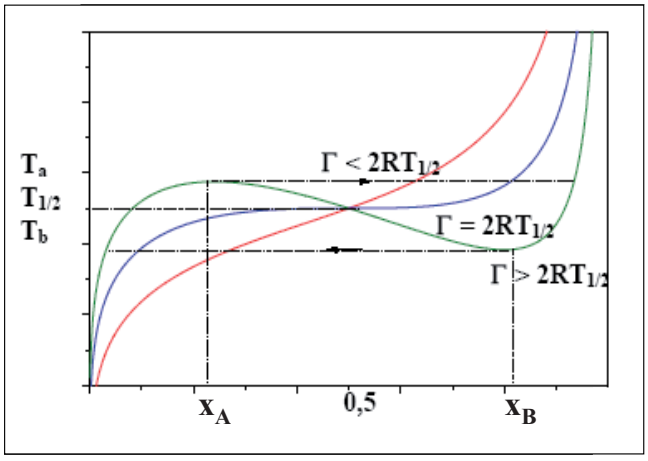


Figure I.5: Variation de la température en fonction de la fraction molaire HS : ΔH = 600 cm^{-1} et ΔS = 4 cm^{-1} K^{-1}.[45]

L'importance de ces interactions sur le comportement physique du matériau peut être quantifiée à partir du facteur C, défini comme le rapport Γ / $2RT_{1/2}$.[45] Sur la Figure I.6 est représentée les 5 courbes typiques de transition de spin en fonction de la température. La courbe (a) montre une transition graduelle rencontrée généralement pour les matériaux caractérisés par des interactions faibles entre centres métalliques. Le facteur de coopérativité est inférieur à 1. Les courbes (b) et (c) montrent des comportements plus coopératifs lorsque C ≥ 1, la transition est abrupte avec la formation d'une boucle d'hystérésis. Dans cette

configuration, les interactions au sein du matériau sont fortes et chaque centre métallique subit l'influence de la modification de spin de ses voisins. L'origine de cette interaction est élastique, à savoir directement liée au changement de volume des molécules lors de la TS.[31] Ce point sera expliqué plus en détail dans la prochaine section. Les transitions (d) et (e) sont des transitions particulières, respectivement une TS à étape et une transition incomplète.

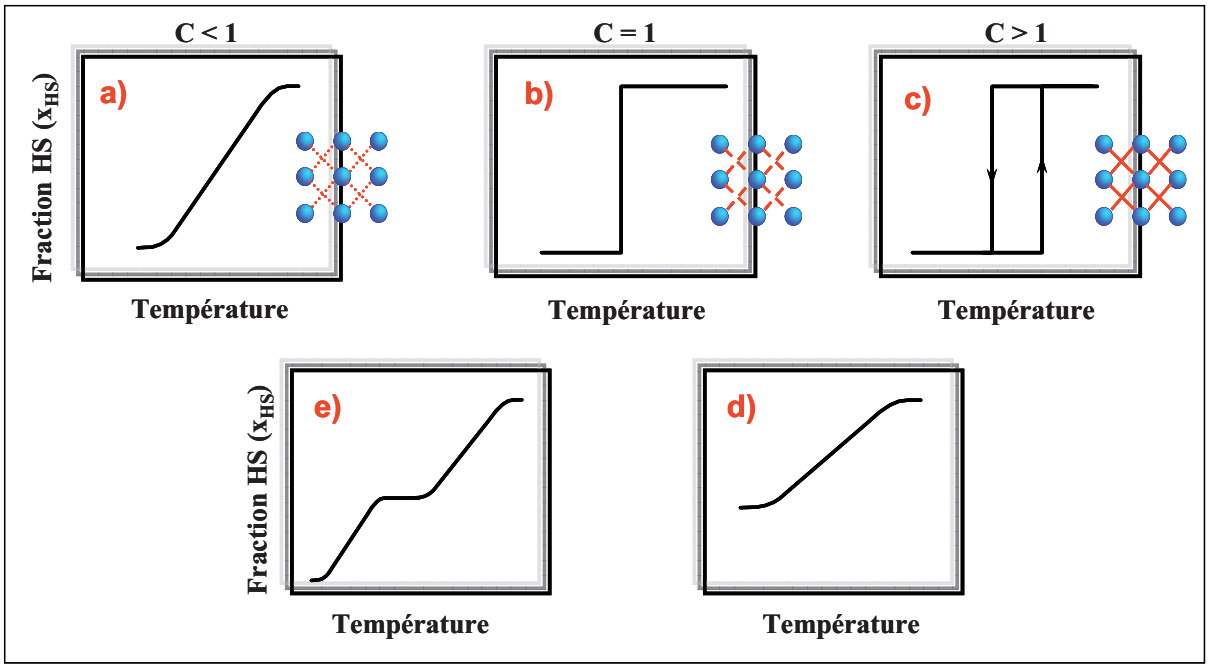


Figure I.6: Courbes typiques de TS et influence de la coopérativité.

I.1.2.3. Les différents modèles théoriques

La notion de coopérativité dans les matériaux à TS a suscité de nombreux travaux tant d'un point de vue expérimental que théorique. Divers modèles ont été avancés, l'objet du paragraphe suivant n'a pas vocation à les décrire de façon approfondie. Il s'agit simplement d'aborder quelques notions importantes et surtout de présenter les idées récurrentes. Ainsi, il est important de garder en mémoire que le modèle des solutions régulières, proposé par Slichter et Drickamer, décrit qualitativement le phénomène de la transition de spin.[45,49] Cependant, la nature de la variable de la coopérativité reste un point de débat.[31,32,45]

La théorie proposée par Kambara[50] implique un couplage de Jahn-Teller entre les électrons d et une distortion locale. Cette étude microscopique est basée sur la théorie du champ de ligand.

Zimmermann et König[51] introduisent, quant à eux, une contribution phonon. Ils suggèrent une différence de densité de phonon dans le réseau pour chaque état de spin et que l'interaction coopérative soit gouvernée par l'entropie du système.

La théorie émise par Sorai et Seki est basée sur le concept de la solution régulière.[48] Leur approche diffère dans l'interprétation des interactions coopératives. Dans leur théorie, la transition de spin est initiée dans de petits domaines d'ions dans un état de spin différent de celui du volume. Les complexes dans un domaine change d'état de spin de façon spontanée. Le caractère abrupt de la transition est alors dépendant de la taille des domaines du composé : plus ces derniers sont grands, plus la transition est abrupte.

Toutes les théories décrites jusqu'ici supposent un changement continu dans les variables utilisées. Dans la plupart des exemples la variation de la longueur de la liaison métal-ligand est supposée être graduelle. Les théories qui vont suivre sont basées sur l'idée que les molécules de TS sont rigides dans leur état respectif BS et HS. König et Kremer[52] corrèlent le changement en fraction HS, x_{HS}, avec la valeur de Δ dans une relation fonction de l'énergie de séparation et de la température : $\varepsilon(T) = E(^5T_{2g}) - E(^1A_{1g})$. D'après l'idée de Wajnflasz[53] une barrière élevée de potentiel énergétique est dressée entre les états HS et BS d'une molécule. L'énergie de gap est fonction du paramètre interchaîne q.

Une approche prenant en compte la répercussion de la transition de spin sur un réseau sous forme de cristallites, plutôt rigide, a été proposée par Spiering et *al.*[54] Les principales conclusions de cette approche sont l'importance des interactions à longue distance dans les matériaux à TS, ainsi que le rôle majeur de l'élasticité dans le réseau moléculaire.

I.1.2.4. Domaine de spin

Un autre aspect du phénomène de transition de spin sujet à débat concerne la distribution des états de spin dans l'échantillon macroscopique. Par exemple, à la température d'équilibre $T_{1/2}$, où la moitié des espèces sont dans l'état BS et l'autre moitié à l'état HS, à priori trois situations peuvent être envisagées : (1) une répartition aléatoire correspondant à une distribution homogène de l'échantillon, (2) une répartition en domaines de spin où chaque entité d'un même domaine possède le même état de spin, enfin (3) le passage à une structure intermédiaire où les espèces HS et BS sont ordonnées. Ces différentes situations peuvent être distinguées de façon expérimentale à travers des études de diffraction RX en température : en effet la situation (1) donne des pics de Bragg révélant une moyenne de la distribution microscopique, avec une position des pics qui change continûment avec la température ; la situation (2) donne un dédoublement des pics de Bragg des constituants HS et BS, mais également une position des pics qui reste pratiquement inchangée avec la température, alors que les intensités respectives HS et BS varient selon le niveau de conversion ; et enfin la

situation (3) correspond à un changement significatif de l'espace réciproque où au moins deux entités doivent être structurellement indépendantes.

En dépit de travaux anciens,[55] ce n'est que récemment que des expériences de diffraction RX ont ont permis d'observer des répartitions en domaine de spin selon la situation (2) aussi bien dans des transitions thermiques que photo-induites.[56-58] Des exemples de processus continus[59] (1) et de phase structurelle intermédiaire[60] (3) ont également été rapportés.

Illustrons par une étude de diffraction RX, réalisée sur le complexe [Fe(PM-PEA)$_2$(NCS)$_2$], (PM-PEA = N-2'pyridylméthylène-4-phényléthynyle et NCS = thiocyanate), la formation de domaine de spin au cours de la transition. Ce mononucléaire présente une transition thermique avec une large hystérèse. Des données magnétiques ont révélé un $T_{1/2}^{\downarrow}$ = 188 K et $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 238K, montrant une hystérèse de 40 K.[61] Sans entrer dans des détails de considérations de changement de maille, de changement de volume au cours de la transition et d'influence d'anisotropie ainsi que d'inclusion de solvant sur la transition,[62,63] l'étude sur un mono-cristal du [Fe(PM-PEA)$_2$(NCS)$_2$] montre sans ambiguïté la distribution en domaine de spin, avec le dédoublement du pic de Bragg dans la zone de transition de spin (Figure I.7).

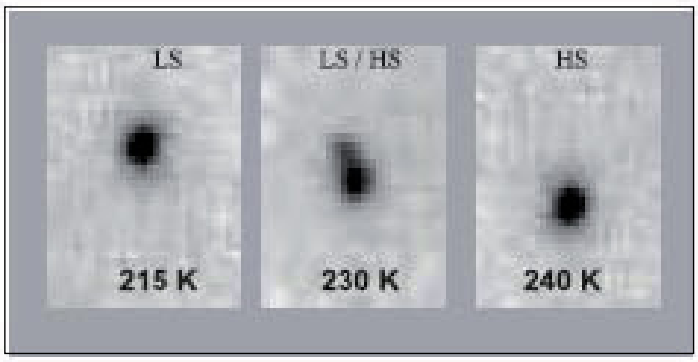


Figure I.7: Expérience RX en température d'un spot de diffraction d'un monocristal montrant le dédoublement du pic de Bragg dû à la formation de domaine de spin lors de la transition de spin.[62]

L'analyse sur poudre des diffractogrames confirme également la formation de domaine de spin au cours de la transition de spin. En se focalisant sur le pic de Bragg (110) et comme attendu dans le cas de domaine de spin, les auteurs observent qu'en mode refroidissement la composante BS apparaît autour de 205 K, alors que l'intensité de la composante HS commence à diminuer, et devient unique à 165 K. A l'inverse en mode chauffage la composante HS réapparaît autour de 215 K pour être unique à 235 K. En conséquence, la boucle d'hystérésis est parfaitement bien décrite par la formation de domaine de spin (Figure I.8).

L'intensité du pic de Bragg (110) en fonction de la température montre que la région de transition de spin correspond à une coexistence de domaine de spin HS et BS sur une gamme de température de 40 K en mode de refroidissement, et de 20 K au cours du chauffage (Figure I.9).

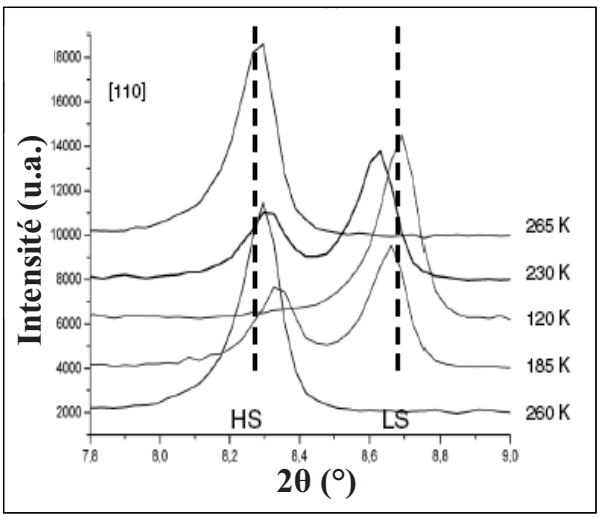


Figure I.8: Diffractogramme RX de poudre proche de la boucle d'hystérésis en mode refroidissement (260 à 120 K) et en mode chauffage (120 à 265 K). L'élargissement du pic de Bragg (110) montre le dédoublement réversible des pics.[62]

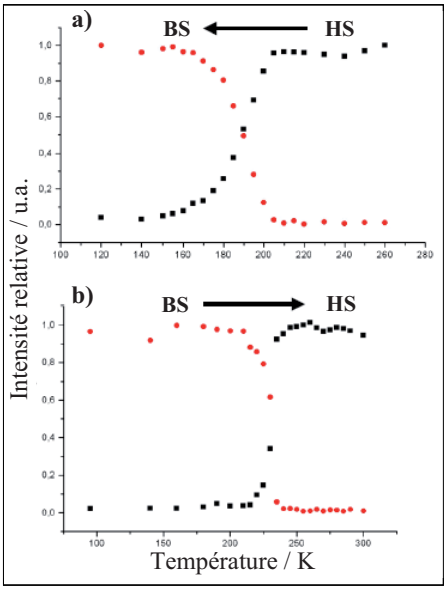


Figure I.9: Influence de la température sur l'intensité des pics de Bragg (110) correspondant aux domaines HS (carré) et BS (cercle) (a) en mode refroidissement et (b) en mode chauffage.[62]

I.1.3. Les différentes voies de commutation

Au travers de ces quelques rappels, nous venons d'illustrer la modification de l'état de spin induite par un changement de température. Au fil des années, il a été montré que les perturbations extérieures telles la pression,[64-66] le champ magnétique,[21] l'action de la lumière pouvaient également induire une transition de spin.[67-71] Par exemple, une augmentation de la pression induit un déplacement de la température de transition vers les hautes températures. [49] Cette modification est intimement liée aux propriétés intrinsèques du complexe à TS, à savoir le changement de longueur de liaison entre l'état BS et HS qui est typiquement de l'ordre de 10 %.[72] La pression appliquée sur l'échantillon stabilise l'état BS de plus petit volume et augmente la température de transition.[31] Il doit être noté toutefois que cette stabilisation de l'état BS n'est pas générale. Expérimentalement, il a été montré que la pression pouvait induire le passage BS → HS en raison d'une variation de l'intensité de la liaison π- π sous

pression,[49] ou d'un changement de phase cristallographique.[66] Cet effet reste cependant marginal car peu d'exemples ont été publiés.

L'influence du champ magnétique est reliée à la stabilisation de l'état le plus magnétique, à savoir l'état HS pour l'ion fer(II). Ainsi, Bousseksou et *al.* ont reporté l'étude sur le complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ à l'aide d'un champ magnétique pulsé de 32 T.[21] En se plaçant au pied de la TS du composé, l'application d'un pulse a permis d'accroître la proportion d'état HS. Ce phénomène a été observé tout au long de la branche ascendante BS → HS.

L'action de la lumière est également un moyen d'induire la commutation en agissant sur le métal. Ce phénomène est appelé, effet LIESST pour Light-Induced Excited Spin State Trapping. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des processus d'excitation et de relaxation à basse température et l'enjeu actuel est d'accroitre la température limite de photo-inscription.[73,74]

Une autre approche intéressante est de travailler au sein de la boucle d'hystérésis d'un matériau à TS. En effet, au cœur de l'hystérésis, il est attendu que les états BS et HS soient thermodynamiquement stables. Le premier changement de spin rapporté dans l'hystérésis thermique a été, en réalité, induit par l'application d'un pulse magnétique.[21] Par la suite, Renz et *al.* ont décrit que l'application d'une irradition continue permettait d'influer sur le positionnement de la boucle d'hystérèsis thermique.[75] Cet effet a été nommé par les auteurs Light Perturbed Thermal Hysteresis (LiPTH). Cependant, le phénomène relaxe dès l'arrêt du laser et limite considérablement son application dans le stockage informatique. Par la suite, la photoconversion à l'aide d'un pulse laser d'analogues de Bleu de Prusse à valence mixte a été rapportée à température ambiante.[76,77] La première étude d'un complexe à TS par irradiation pulsée (8 ns) au centre de l'hystérésis thermique est celle du complexe $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ (PM-BiA = N-2'pyridylméthylène-4-aminobiphényle) qui conduit à la photoconversion BS → HS (Figure I.10.a).[20] Les auteurs ont montré qu'après une première photo-excitation dans l'état HS, le système relaxe en un état intermédiaire BS/HS. Il a également été mentionné qu'aucun phénomène inverse n'a pu être détecté. Par la suite, une étude a été réalisée à température ambiante sous un pulse laser par spectroscopie Raman sur un matériau à TS, *i.e.* le $[Fe(pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]$ (Figure I.10.b). Les auteurs ont rapporté une photocommutation totale et réversible, mesurée sur des cristaux.[78]

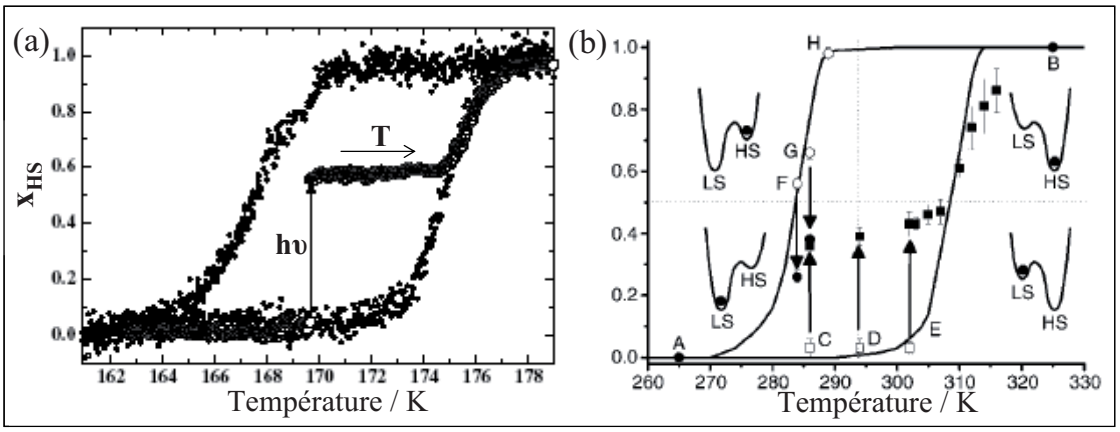


Figure I.10: Exemple de photoadressage dans la boucle d'hystérésis à température ambiante. (a) Evolution de la transition de spin une fois pulsée en fonction de la température. Le système à l'état BS est irradié puis la température est augmentée lentement.[20] (b) Proportion d'ions fer(II) avant et après irradiation avec 10 pulses laser aux points A-H sur le composé [Fe(pyrazine){Pt(CN)$_4$}]. Les points obtenus par traitement thermique une fois irradiation au point E sont aussi représentés.[79]

I.1.4. Remarques

Au travers ces brefs rappels sur le phénomène de TS, l'un de nos objectifs a été de sensibiliser le lecteur au faible écart énergétique responsable de cette bistabilité.

Nous avons également présenté l'approche thermodynamique du phénomène en montrant l'influence des interactions au sein du matériau. Enfin, de façon très succinte, nous avons rapporté les diverses perturbations extérieures, à ce jour, connu pour conduire à une conversion de spin.

L'objectif du prochain chapitre est de décrire le phénomène avec le regard d'un chimiste. Nous présenterons notamment quelques travaux effectués par la communauté pour accroître la coopérativité. Enfin, nous aborderons le cœur même de notre travail, à savoir les démarches actuellement développées pour atteindre l'échelle nanométrique.

I.2. CHIMIE MOLECULAIRE ET CONTROLE DE TAILLE

I.2.1. Le ligand dans les complexes à TS

Aujourd'hui, le phénomène de TS a été rapporté pour de nombreux complexes à base de fer(II). Nous savons, par exemple, qu'il est indispensable que le métal se trouve en symétrie octaédrique ou quasi-octaédrique pour qu'une TS soit observée. Par ailleurs, le métal doit être si possible dans un environnement de type FeN_6 avec des ligands azotés tels que la pyridine,[80] les diimines[32] (1,10-phénanthroline, 2,2'-bipyridine, 2-picolylamine …), ou divers hétérocycles (pyrazole,[81] thiazole, [32] imidazole,[82] benzimidazole,[83] isoxazole,[84] tétrazole,[85] triazole,[86] …). Parfois des environnements de type FeN_4O_2,[87] FeN_3O_2,[88] ainsi que des complexes à base de phosphore[89] peuvent également conduire au phénomène de TS.

I.2.2. Chimie et coopérativité

I.2.2.1. Les origines de la coopérativité

Sujet de polémique, la nature de la coopérativité dans les composés à TS du fer(II) a été décrite sous de nombreuses versions,[31,45,48,49,51,53,54,90] comme l'attestent les différents modèles précédemment évoqués. Les effets électroniques et les effets stériques ont également été, successivement ou simultanément, proposés afin de décrire les interactions coopératives dans le solide.

Dans le cas d'effets électroniques, il est spécifié que l'information de coopérativité est retranscrite d'une molécule à une autre par l'intermédiaire du couplage entre les électrons et le système de phonons. Au cours de ce couplage, qui implique des modes de vibrations intra et intermoléculaires,[48] il est proposé une formation de domaines de même état de spin. La taille des domaines est ainsi gouvernée par un mécanisme de nucléation-croissance : plus la taille de ces domaines est importante, et plus la transition est abrupte. Un effet d'hystérésis est alors généralement observé.

Le modèle d'élasticité[91,92] prend en compte les effets stériques. Ce modèle décrit les interactions à longue distance entre les molécules. Les centres métalliques de transition de spin, non isolés, sont assimilés à des sphères, reliées entre elles par des ressorts (ce qui schématise le réseau moléculaire). Lors de la TS un changement de volume de la sphère de

coordination s'opère, ce qui engendre une pression interne au système, qui est ressentie par l'ensemble du réseau cristallin : ceci traduit la coopérativité du réseau moléculaire.
Bien que dans la plupart des composés les interactions à longue distance prédominent, on doit considérer dans certains cas une contribution supplémentaire liée aux interactions à courte distance, qui peut se traduire par une TS en deux étapes.[93]

Récemment, il a également été proposé que les interactions d'origine électrostatique entre les molécules puissent contribuer à la coopérativité. En effet, une interaction entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même spin.[94] La coopérativité dépend donc de nombreux facteurs, et l'élasticité entre sites métalliques est souvent le facteur le plus satifaisant. Toutefois, cette notion reste sujette à discussion.

I.2.2.2. La bistabilité moléculaire – L'effet mémoire

La plupart des composés montrant une transition de spin en phase solide sont des molécules mononucléaires neutres ou cationiques. Bien que l'origine du phénomène de transition de spin soit moléculaire, la coopérativité dépend du couplage entre l'espèce à transition de spin et le réseau moléculaire. En effet, le changement structural effectué lors de la transition de spin, est répété à tout l'ensemble du solide, si et uniquement si, les centres métalliques sont fortement associés *via* des interactions intermoléculaires. Dans une telle situation, des transitions de phase du premier ordre et une boucle d'hystérésis peuvent être observés.

Ainsi, la présence de fortes interactions moléculaires entre les sites actifs de composé mononucléaire à transition de spin, par la présence de réseau de liaison hydrogène ou d'interaction π-π a conduit à des transitions abruptes,[95] et parfois à la présence d'une hystérésis.[61,96-98] Le Tableau I.2 collecte les quelques exemples de composés mononucléaires du fer(II) caractérisés par une TS et une hystérèse thermique supérieure à 30 K. Le plus souvent cette bistabilité semble liée à un changement de phase cristallographique.

Tableau I.2: Hystérèse thermique de composés mononucléaires du fer(II).

Composé [a]	$T_{1/2}^{\uparrow}$	$T_{1/2}^{\downarrow}$	ΔT	Origine de l'hystérésis [b]	Réf
$[Fe(bpp)_2](CF_3SO_3)_2.H_2O$	285	147	138	Tp ? Liaisons hydrogène ?	99
$[Fe(2\text{-}pic)_3]Cl_2.H_2O$	295	204	90	Tp ? Liaisons hydrogène ?	100
$[Fe\{HB(pz)_3\}_2]$	391	340	51	Tp	101,102
$[Fe(paptH)_2](NO_3)_2$	263	229	34	Tp ?	103
$[FeL_2(NCS)_2].py$	163	123	40	Int. π-π, Van der Waals	98
$[Fe(PM\text{-}PEA)_2(NCS)_2]$	231	194	37[c]	Tp	61
	186	253	67[d]		

a) bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine ; 2-pic = 2-picolylamine ; $HB(pz)_3$ = hydrotris(1-pyrazolyl)borate ; paptH = 2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole ; L = dipyrol[3,2-a ; 2'3'-c]phénazyne ; PM-PEA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline ; Tp : Transition de phase cristallographique ; Int : interaction ; c-d) Comportements magnétiques différents entre c) les monocristaux et d) la poudre.

Des efforts importants ont été effectués par les cristallographes pour établir un lien entre le degré de coopérativité et les interactions intra et/ou inter moléculaires. Guionneau et *al.*, par l'étude de complexes de la série $[Fe(PM\text{-}L)(NCS)_2]$, ont montré toute l'importance à la fois de la présence des interactions hydrogène et des interactions π-π qui permettent d'assurer la cohésion du matériau et d'induire une certaine coopérativité de l'ensemble du réseau.[72] La compréhension du contrôle de telles forces est, cependant, difficile et devient même très compliqué quand des contre-ions non coordinés et/ou des molécules de solvant sont présents dans les couches du réseau moléculaire.

Par ailleurs, le phénomène d'hystérésis thermique peut être intimement lié à une forte cohésion du réseau (interaction entre les sites actifs de fer(II)) et/ou une transition de phase cristallographique. Celle-ci est associée à un changement de groupe d'espace, qui se traduit par une variation brutale d'un ou plusieurs paramètres de la maille. On parle alors, en thermodynamique, de transition du premier ordre. De façon générale, les sytèmes peu coopératifs en l'absence de changement de phase cristallographique sont caractérisés par des TS continues.[104,105] A l'inverse, les matériaux fortement coopératifs présentent des TS discontinues avec une hystérèse thermique souvent accompagnées d'un changement de groupe d'espace[104,105] malgré quelques exceptions.[31]

Enfin, les exemples suivant montrent l'importance du changement structural et/ou de la notion d'élasticité pour générer de la coopérativité et le cas échéant une hystérésis. L'étude cristallographique détaillée de $[Fe(2\text{-}pic)_3]Br_2.EtOH$ a permis de prouver pour la première fois en 1986 qu'un matériau à TS avec hystérésis pouvait ne pas présenter une transition de phase

cristallographique.[106] L'observation d'une hystérésis thermique dans ce matériau est la conséquence de fortes interactions d'origine élastique. Un autre exemple de la littérature est donné par le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ qui présente une transition très abrupte autour de 176 K avec une boucle d'hystérésis de 0,2 K[107] sans changement cristallographique.[108] Le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ présente une TS abrupte autour de 130 K[85] avec une hystérèse de 7 K.[109] Sur ce composé une étude a mis en évidence l'origine de l'hystérésis qui est liée à un changement structural. Une expérience conjointe a montré qu'en réalisant une trempe sur ce matériau, la boucle d'hystérésis disparaissait (à savoir la coopérativité), et que dans ces conditions aucun changement cristallographique n'est décelé.[110]

I.2.2.3. Les différentes dimensionalités de polymères de coordination

L'observation de la coopérativité associée au phénomène de transition de spin dans des complexes monomériques et sa rationalisation en termes d'interactions intermoléculaires, a conduit la communauté scientifique à penser qu'une exaltation de la coopérativité pourrait s'acheminer par l'utilisation de ligands bifonctionnels en vue de synthétiser des complexes polymériques. C'est ce qui a été réalisé avec l'auto-assemblage de réseau polymérique avec des dimensionalités et topologies variées, gouvernées par la coordination des ions fer(II) par des ligands pontants.[111] Par ailleurs, le type de ligand entre sites métalliques doit efficacement communiquer la distorsion structurale accompagnant la transition de spin.[112]

a. Polymères 1D

Trois grandes familles de composés à transition de spin à une dimension (1D) peuvent être distinguées selon la nature du groupe donneur azoté impliqué dans les ponts liants, à savoir les dérivés triazoles, tétrazole ou pyridine.

La famille des triazoles est l'une des familles les plus détaillées dans la littérature dans le domaine de la TS. Le premier composé 1D à transition de spin, $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ où Htrz = 1,2,4-triazole et trz^- = l'ion triazolate, a été rapporté par Haasnoot et *al.* en 1977.[86] Jusqu'à ce jour, aucun cristal n'a pu être isolé, et par conséquent aucune étude par diffraction RX effectuée. Cependant il a été possible d'obtenir des informations sur la structure de ce composé microcristallin par des mesures EXAFS[24,25,113] (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), WAXS[114] (Wide Angle X-Ray Scattering) et XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy).[115] Ces matériaux sont constitués de chaînes linéaires dans lesquelles les ions métalliques fer(II) sont liés par 3 ponts N_1,N_2-1,2,4-triazole bidendate.[24] L'arrangement

linéaire a été confirmé sur des cristaux du composé $[Cu^{II}(4\text{-R-}1,2,4\text{-triazole})_3](anion)_2.nH_2O$ pour lesquels des molécules d'eau libres et des contre-ions ont été décelés entre les chaînes polymériques.[25,113,116] De récentes comparaisons entre les spectres de poudre des composés $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2.1{,}85H_2O$ et $[Cu(hyetrz)_3](ClO_4)_2.3H_2O$ ont conduit à des paramètres de maille similaires.[117] Des sels de ces polymères cationiques avec ClO_4^- et PF_6^- ont aussi été rapportés.[118] Ces sels ainsi que le complexe analogue $[Fe(Htrz)_3](A)_2$ ont fait l'objet de nombreuses études à cause de leurs propriétés intéressantes.[119] Parallèlement, des ligands triazole substitués en N_4, tels que le 4-amino-1,2,4-triazole,[120] le 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz) et le 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole (hyptrz)[121] ont également été étudiés.[122] Dans ces espèces polymériques, le ligand N_1,N_2-1,2,4-triazole rigide permet une transmission efficace des effets coopératifs. Les transitions sont en conséquence abruptes avec de larges hystérèses.[25,119] De plus, ces matériaux affichent un changement radical de couleur, du rose à l'état BS au blanc à l'état métastable HS, ce qui leur confère d'intéressantes opportunités pour confectionner des appareils d'affichage ou de mémoire.[11]

Les expériences EXAFS en fonction de la température ont suggéré que la linéarité de la chaîne était préservée tant à l'état BS qu'à l'état HS.[25] Cependant, une possible torsion de la chaîne à l'état HS a été avancée traduisant ainsi une transition de phase cristallographique.[24,114] Néanmoins, les spectres de diffraction sur poudre récemment obtenus au synchrotron pour les deux états de spins du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)_2$ ont confirmé l'absence de cette transition de phase.[123] Ceci suggère que l'hystérésis thermique observée et associée à la transition dans ces matériaux a pour origine les fortes interactions élastiques.[112]

Au fil des études, il a été constaté que cette famille de composés polymériques conduisait à des transitions de spin abruptes avec des largeurs d'hystérésis autour de 10 à 40 K.[124,125] Ces valeurs, restent encore insuffisantes pour envisager des applications pour le stockage de données.[26] L'influence des paramètres moléculaires sur la transition de spin de ces chaînes moléculaires est sans cesse sous étude, afin de contrôler non seulement les effets de coopérativité (largeur de l'hystérèse et caractère abrupt de la transition) mais aussi la valeur de la température de transition thermique. Une corrélation directe entre le rayon du contre-ion non coordiné et la température de transition thermique ($T_{1/2}$) a été mise en exergue pour le composé $[Fe(hyetrz)_3](A)_2$. Plus l'anion est volumineux et plus $T_{1/2}$ diminue, en préservant pratiquement l'hystérésis de 10 K comme constante.[121] Ce complexe présente une transition centrée à l'ambiante dans le cas où le contre ion est l'anion iodium.[121] La substitution du ligand et/ou du contre ion a permis également de régler la température de bistabilité autour de l'ambiante dans le système $[Fe(Rtrz)_{3-3x}(R'trz)_{3x}]A_{2-2y}A'_{2y}.nH_2O$.[11,126,127]

L'insertion de molécules de solvant dans ces réseaux moléculaires peut stabiliser l'état BS. Par exemple, la température de transition du complexe $[Fe(hyetrz)_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2.Solv$ dépend fortement de la nature du solvant: en absence de solvant ($T_{1/2}$ = 105 K), DMA ($T_{1/2}$ = 145 K), MeOH ($T_{1/2}$ = 75 K), DMF ($T_{1/2}$ = 235K), $3H_2O$ (BS à 300K).[71] Une influence similaire de molécules de solvant a été rapportée pour la première fois dans un complexe monomoléculaire $[Fe(2\text{-picolylamine})_3]Cl_2.Solv$.[100] Le composé hydraté $[Fe(hyetrz)_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2.3H_2O$ perd ses molécules d'eau par chauffage, ce qui génère un composé HS.[128] La caractéristique importante de ce système est que le composé anhydre HS ne se réhydrate pas sous atmosphère normale. Ce type de comportement offre des opportunités d'application pour suivre des phénomènes irréversibles.

Des polymères possédant des groupements tétrazoles ont également été étudiés par les Drs Van Koningsbruggen, Weinberger et *al*.[129] Par exemple, les composés polymériques 1D $[Fe(btzp)_3](ClO_4)_2$[130] et $[Fe(btze)_3](BF_4)_2$[131] (btzp = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane, btze = (1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane) présentent une transition de spin graduelle et incomplète avec un $T_{1/2}$ de 148 K et 140 K, respectivement. Le dérivé btzp montre un effet LIESST et une température maximale de photo-inscription de 50K. La coopérativité relativement faible de ces deux composés a été attribuée par les auteurs à la flexibilité trop importante des groupements 1,2-propane et 1,2-éthylène pontant les unités tétrazoles. La liberté de rotation de l'axe (tétrazole)-C-C-(tétrazole) absorbe chaque changement structural des sites actifs $[FeN_6]$.

En ce qui concerne les complexes polymériques 1D, à base de ligand dérivé de la pyridine, très peu d'exemples ont été recensés. Le premier exemple correspond aux complexes $[Fe(4,4'\text{-bipy})(bt)(NCX)_2]$ avec X = S ou Se, qui présentent une transition de spin incomplète à 60 et 120 K. [132] En renforçant la force du champ de ligand 2-(2-pyridyl) imidazole (pyim), Matouzenko et *al.* ont pu synthétiser le complexe de coordination $[Fe(pyim)_2(4,4'\text{-bpy})](ClO_4)_2.2EtOH$ qui présente une transition complète à $T_{1/2}$ = 205 K.[133] Enfin, des travaux récents ont décrit un polymère de coordination 1D à transition de spin issu du complexe $[Co(pyterpy)Cl_2].2H_2O$ où pyterpy = 4′-(4‴-pyridyl)-2,2′ :6′,2″-terpyridine. Il présente une transition abrupte à 222,5 K [S = 3/2 (HS) ↔ S = ½ (BS)] avec une hystérèse thermique de 1 K.[134]

b. Polymères 2D

La condensation de deux cycles 1,2,4-triazole *via* le groupe amine en position 4 donne le ligand bis-monodendate 4,4′-bis-1,2,4-triazole (btr).[135] L'auto-assemblage du ligand btr, de l'ion thiocyanate et du sel de fer(II) a permis de synthétiser le premier complexe polymérique 2D sous la forme $[Fe(btr)_2(NCS)_2].H_2O$.[136] Les ions fer(II) sont dans un environnement octaédrique distordu dont les positions équatoriales sont occupées par les ligands btr, ces derniers connectent 2 ions fer(II) afin de définir un plan ou réseau moléculaire. Les 2 groupes thiocyanates se placent sur les positions axiales. Le composé arbore une transition abrupte centrée à 134 K avec une large hystérèse de 21 K. De même, le dérivé sélénié isostructural présente également un caractère coopératif avec une transition de spin à 214 K avec une hystérèse de 6 K.[137] Concernant la nature de la coopérativité du dérivé thiocyanate il a été suggéré que le comportement de transition de spin soit la conséquence d'une transition de phase cristallographique. Néanmoins les travaux récents de Pillet et *al.* ont réfuté cette hypothèse dans la mesure où le groupe d'espace C2/c est resté inchangé au cours de la transition de spin.[138] Dans leur démarche cristallographique les auteurs ont également montré la coexistence de deux couches cristallographiques correspondant aux espèces ordonnées BS et HS, ce qui met directement en évidence la formation de domaine de spin. Le comportement coopératif est associé aux fortes interactions élastiques entre les centres métalliques assuré par la rigidité du ligand btr. Cette hypothèse a été démontrée par l'analyse de solutions solides isostructurales $[Fe_xM_{1-x}(btr)_2(NCS)_2].H_2O$ avec M = Ni(II) et Co(II), dans lesquelles la largeur de l'hystérèse décroît avec x jusqu'à disparaître complètement pour x = 0,26 et x = 0,37 pour le Ni(II) et le Co(II) respectivement.[139]

La recherche de nouveaux polymères de coordination, basés sur l'assemblage d'ion fer(II) et de ligands pontants, autre que le traditionnel 1,2,4-triazole, a également été décrite dans la littérature. Il s'agit de polymères de formule générale $[FeL_2(NCS)_2].nSolv$ dont la substitution du ligand btr est réalisée par un ligand de type bis-monodendate pyridine comme le bispyridyléthylène (bpe, n = 1, Solv = MeOH),[140] le trans-4,4′-azopyridine (azpy, n = 1, Solv = MeOH, EtOH et PrOH),[141] ou le 1,4-bis(4-pyridylbutadiyne) (bpb, n = 0,5, Solv = MeOH).[142] Tout comme dans les dérivés btr, les sites pseudo-octaédriques $[FeN_6]$ se définissent comme des nœuds de plan carré ou rhomboèdre, ce qui constitue le maillage du réseau moléculaire. Cependant l'espace occupé par les ligands bpe[140] et azpy,[141] est beaucoup plus important que celui du btr, l'empilement conduit à une interpénétration diagonale et perpendiculaire des couches moléculaires. Dans les dérivés bpe, l'intersection des deux

couches définit un canal rectangulaire, où les molécules de solvant sont localisées, ce qui confère au réseau moléculaire un caractère poreux. Pour le ligand bpb, encore plus volumineux que le bpe et l'azpy, la formation du complexe $[Fe(bpb)_2(NCS)_2].0,5MeOH$ a été toutefois possible. La structure du complexe est un réseau polymérique de 3 plans moléculaires 2D perpendiculairement interconnectés formant un réseau en trois dimensions.[142]

Quoiqu'il en soit l'ensemble de ces dérivés sont définis par un caractère coopératif très faible qui est dépendant du taux de solvant présent entre les couches du réseau moléculaire. Le même comportement a été décrit pour le composé $[Fe(tvp)_2(NCS)_2].CH_3OH$ (tvp = 1,2-di-(4-pyridyléthylène), catenane supramoléculaire montrant deux réseaux 2D perpendiculairement interconnectés (Fe-Fe = 13,66 Å).[140]

Conjointement à ces travaux, Matouzenko et *al.* s'intéressent depuis plusieurs années à la conception et à la synthèse d'édifices polymériques. En 2003, ces auteurs ont rapporté la synthèse d'un polymère de coordination à transition de spin de formule $[Fe(pyim)_2(bpy)](ClO_4)_2.2C_2H_5OH$, où pyim = 2-(2-pyridyl)imidazole et bpy = 4,4′-bipyridine.[133] Les chaînes sont agencées dans un réseau 2D par empilement et interaction π. Le complexe arbore une structure en zigzag unidimensionnelle, dans laquelle les ions fer(II) sont liés entre eux par un pont rigide, la 4,4′-bipyridine. Néanmoins, la rigidité ainsi que les interactions π dans ce matériau ne sont pas suffisantes pour créer de la coopérativité. La transition est relativement graduelle à 205 K. Les auteurs expliquent ce comportement par la taille de l'espaceur (Fe-Fe = 11,523 Å HS) ainsi que par l'absence d'interaction coopérative entre les chaînes.

Parallèlement, la possibilité d'induire la polymérisation par des anions de coordination appropriés, à savoir des ligands cyanides, afin d'obtenir non seulement des réseaux plus rigides mais aussi des systèmes chimiques et structurels plus versatiles, a été considérée. A cet égard, les polymères de coordination homo- et hétérométalliques à base de pont cyanide ont révélé être une grande source d'inspiration, puisqu'ils présentent une large diversité structurale, avec des propriétés magnétiques, électrochimiques et magnéto-optiques intéressantes.[143] En particulier, les clathrates d'Hofmann $\{Ni(NH_3)_2[Ni(CN)_4]\}.2G$ ont stimulé l'intérêt des chimistes puisque des molécules hôtes (G), tels que le benzène, le pyrrole, le thiophène ou le furane, peuvent s'insérer entre les couches du réseau moléculaire.[144] Dans les années 1980 à 1990, Iwamoto et *al*. ont contribué de façon décisive à l'étude de ces composés.[145] C'est dans ce contexte que le premier composé clathrate de type Hofmann, $\{Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]\}$, présentant un comportement de transition de spin a été

rapporté.[146] Dans ce composé, l'atome de fer(II) est dans un environnement octaèdre, dont les positions équatoriales sont occupées par les groupes cyanures CN^- appartenant à l'anion de coordination $[Ni(CN_4)]^-$, ce qui connecte les ions fer(II) et forme un réseau polymérique 2D infini. Les positions axiales sont occupées par les ligands pyridine. Ce composé présente une transition de spin abrupte centrée à 190 K avec une hystérèse de 10 K. Plus tard, les composés analogues dérivés des anions $[Pd(CN)_4]^-$ et $[Pd(CN)_4]^-$ ont été synthétisés. Ces composés présentent un comportement coopératif similaire accompagné d'un changement de couleur très marqué du blanc à l'état HS au rouge intense à l'état BS.[147] Des études récentes réalisées par l'équipe de Réal, ont montré toute la dimension de ce type de réseau moléculaire, ouvrant ainsi un nouvel horizon pour les matériaux à TS. En effet, ces auteurs ont montré que non seulement des molécules de solvant pouvaient s'insérer entre les différentes sous couches (fait déjà avéré), mais également des gaz sous pression dans la structure fine du matériau (Figure I.11).[148] Enfin, de façon à être exhaustif sur la série des polymères de type Hofmann signalons que la synthèse et la caractérisation de polymères 2D à transition de spin contenant du cuivre ou de l'or ont récemment été rapportées, $\{Fe(pyrimidine)_2[Cu(CN)_2]_2\}$[149] et $\{Fe(3\text{-}CNpyridine)_2[Au(CN)_2]_2\}$.[150]

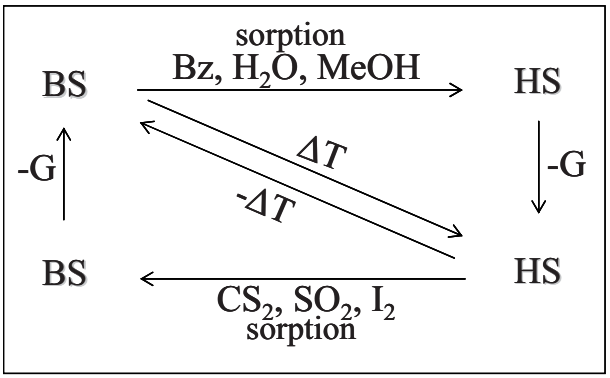


Figure I.11: Chimisorption et switch moléculaire

c. Polymères 3D

Diverses stratégies ont été utilisées pour tenter d'obtenir des polymères de coordination 3D. Concernant les ligands triazole et tétrazole à notre connaissance, à ce jour, seuls deux exemples ont été décrits : $[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$ et $[Fe(btzp)_3](A)_2.Solv$ (btzp = 1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane ; A = ClO_4^- [Solv = 0] ou PF_6^- [Solv = MeOH, H_2O]).[151,152] La structure du $[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$ présente des centres métalliques interconnectés dans les trois dimensions de l'espace par le ligand btr et les interstices sont comblés par le groupement ClO_4^-.[151] Les ions fer(II) sont dans deux sites cristallographiques différents et la transition de spin se produit en deux étapes. Concernant le composé $[Fe(btzp)_3](A)_2.Solv$, celui-ci présente une structure similaire à celle du dérivé btr. Le ligand btzp présente un encombrement stérique plus important, de ce fait le composé est fondé sur la triple interpénétration de trois réseaux identiques $\{[Fe(btzp)_3]^{2+}\}_\infty$. L'utilisation d'anion perchlorate conduit à un matériau

présentant une conversion incomplète, tandis que l'anion PF_6^- donne un complexe avec une transition de spin en deux étapes.[152] Quoiqu'il en soit ces transitions sont relativement abrupte. Weinberger et al. ont associé la coopérativité de ces systèmes à l'arrangement compact en trois dimensions plutôt qu'à la rigidité du ligand.[152]

Dans la série des clathrates d'Hofmann la substitution du groupement pyridine des systèmes 2D $\{Fe(pyridine)_2[M^{II}(CN)_4]\}$ (M_{II} = Ni, Pd, Pt) par un ligand pontant pyrazine a permis d'obtenir des réseaux 3D du type $\{Fe(pyrazine)_2[M^{II}(CN)_4]\}.2H_2O$. Ces matériaux sont caractérisés par une forte coopérativité et un thermochromisme prononcé.[147] Comme dans le cas des dérivés pyridine, les ions fer(II) et l'anion $[M^{II}(CN)_4]_{2-}$ s'assemblent pour construire des couches parallèles. Cependant, le ligand pyrazine en position axiale se connecte également aux couches voisines de $\{Fe[M^{II}(CN)_4]\}_\infty$ pour définir un réseau 3D poreux. Ces dérivés montrent une meilleure coopérativité ainsi qu'une température de transition $T_{1/2}$ et une largeur d'hystérèse (20-40 K) plus importantes que leurs homologues 2D. Ces différences significatives ne peuvent être expliquées en terme de série spectrochimique puisque la force du champ de ligand pyridine est plus importante que celle de la pyrazine. Il semble que la pression interne induite par le confinement en réseau 3D soit responsable de la force de champ de ligand au niveau des sites métalliques.

Enfin signalons que des réseaux moléculaires 3D doublement interpénétrés de formule $\{Fe(L)_2[Ag(CN)_2]_2\}$ avec L = 4,4′-bipy or bpe ont également été synthétisés. Les nœuds du réseau sont définis par les atomes de fer(II) et d'argent(I). La combinaison du fer(II), du $[M^I(CN)_2]^-$ (M^I = Ag ou Au) et du ligand 3-CNpy ou pyrimidine, a permis d'élaborer une série des polymères 3D triplement interpénétrés avec des topologies de réseau inhabituel et des propriétés intéressantes.[153] Ces composés sont, par exemple, très sensibles au degré d'hydratation. Il existe un véritable réseau 2D de liaisons hydrogène établi entre les molécules d'eau piégées dans les sites vacants du réseau moléculaire.

d. Bilan sur la dimensionalité

En conclusion, il existe de nombreux exemples de polymères à transition de spin 1D, 2D et 3D. L'objet du Tableau I.3 est de dresser un historique de l'ensemble de ces exemples. N'oublions pas toutefois qu'il est difficile de prédire avant synthèse si le matériau visé présentera une TS et donc la force des interactions mises en jeu.

Tableau I.3: Historique non exhaustif des composés polymériques du Fe (II) à transition de spin en phase solide et classés selon leur dimensionalité.

	Polymères 1D	Polymères 2D	Polymères 3D
1977	$[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$[86]		
1985		$[Fe(btr)_2(NCS)_2]$[154]	
1986	$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$[120,155,156]		
1987		$[Fe(btr)_2(NCS)_2].H_2O$[136]	
1991		$[Fe(btr)_2(NCSe)_2].H_2O$[137]	
1992			$[Fe(TRIM)_2]X$[157]
1993	$[Fe(Htrz)_{3-3x}(4\text{-}NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$. nH_2O, x = 0,05[127]		
1994	$[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2.H_2O$[119]	$[Fe_xM_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$ $.H_2O$ avec M = Ni(II) et Co(II)[139]	
1995	$[Fe(NH_2trz)_3](I_2)_2$ $[Fe(NH_2trz)_{2,5}(NCS)_2].H_2O$[158]	$[Fe(tvp)_2(NCS)_2]$.MeOH catenane 2*2D[140]	
1996		$[Fe(N(entz)_3)_2](BF_4)_2$ $\{Fe(py)_2[Ni(CN)_4]\}$[146]	
1998	$[Fe(hyetrz)_3](Anion)_2.xH_2O$[121] $[Fe(hyetrz)_3](3\text{-}nitrophenylsulfonate)_2.xH_2O$[71]	$[Fe_{1-x}M_x(btr)_2(NCS)_2]$; M=Ni, Co, Zn[66,159,160]	
1999			$[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$[151]
2000	$[Fe(hyptrz)_3](4\text{-}chlorophenylsulfonate)_2.H_2O$[124] $[Fe(btzp)_3](ClO_4)_2$[130]	$[Fe(bpb)_2(NCS)_2]$ .0,5MeOH[142]	
2001		$\{Fe(py)_2[M(CN)_4]\}$ où M = Ni, Pd, Pt[147]	$\{Fe(pmd)[M(CN)_2\}.H_2O$; $M = Ag^I$, Au^I[147]
2002	$[Fe(btze)_3](BF_4)_2$[131] $[Fe(4,4'\text{-}bipy)(bt)(NCX)_2]$ où X = S ou Se[132]	$[Fe(azpy)_2(NCS)_2]$.0,5Solv[141]	
2003		$[Fe(pyim)_2(4,4'\text{-}bpy)](ClO_4)_2$ .2EtOH[133] $\{Fe(pyrimidine)_2[Cu(CN)_2]_2\}$[149]	$\{Fe(L)_2[Ag(CN)_2]_2\}$ avec L = 4,4′-bipy or bpe[153]
2004		$\{Fe(3\text{-}CNpyridine)_2[Au(CN)_2]_2\}$[150]	$[Fe(btzb)_3](PF_6)_2$.Solv[152]
2007	$[Fe(nditz)_3](ClO_4)_2]$; n = 4-9[161] Zig-zag chaîne[162] $[Fe(L)]_n$ $(BF_4)_{2n}$[163] $[FeL(MeOH)_2]$; L = base de Schiff[164]	$\{Fe(3\text{-}Xpyridine)_2[Ag(CN)_2]_2\}]$[165] $[Fe(btzpol)_{1,8}(btzpol\text{-}OBF_3)_{1,2}]$ $(BF_4)_{0,8}(H_2O)_{0,8}(CH_3CN)]$[166] $\{Fe(5\text{-}Br\text{-}pmd)_z[M(CN)_x]_y\}$ ($M = Ag^I$, Au^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II})[167]	
2008	$[Fe(tetrazolyle)_4(MeCN)_2]$[168]	$\{Fe(pmd)_2[Cu(CN)_2]_2\}$[169] $\{Fe(3\text{-}Xpy)_2[Au(CN)_2]_2\}$[170]	$[Fe_2(n\text{-}Rdubtrz)_3](X)_4$. $N(H_2O)$[171]

Htrz = 1,2,4-triazole ; NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole ; btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole ; TRIM = 4'-(4-méthylimidazole)-2'-(2"-méthylimidazole) imidazole ; tvp = trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène ; py = pyridine ; hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyle)-1,2,4-triazole ; bpb = 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne ; btze = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane ; 4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine ; azpy = trans-4,4'-azopyridine ; pyim = 2-(2-pyridyl)imidazole ; btzb = 1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane-N_4,$N_{4'}$; pmd = pyrimidine ; btzpol = 1,3-bis(tétrazole-1-yl)-2-propanol ; *n*ditz = ditétrazole (*n* = 5-10, 12) ; 12pbtzOH = 2-hydroxy-1-(tétrazole-1-yl)-3-(tétrazole-2-yl)propane ; *n*Rdubtrz = *n*-R : (CH2)y, y = 4, 6, 8, 12; du = diurea; btrz = bis-triazole.

I.2.3. Le phénomène de TS et l'échelle nanométrique

I.2.3.1. Introduction

Comme nous venons de l'illustrer au travers de cette brève introduction, les matériaux moléculaires à transition de spin présentent des propriétés ajustables sous un stimulus externe tel que la température, l'irradiation lumineuse ou la pression. Il devient donc envisageable d'exploiter ces propriétés pour le stockage informatique, l'élaboration de capteurs ou même des appareils d'affichage.[31,172] Il existe déjà des composés moléculaires, par exemple, possédant une transition abrupte avec hystérésis centrée à température ambiante.[11,173] Ceci confère pour cette classe de matériaux un effet mémoire indispensable pour le stockage de données où chacun des deux états de spin peut être assimilé à une information binaire en raison de la réponse magnétique (diamagnétique à l'état BS / paramagnétique à l'état HS dans le cas de complexes d'ion fer(II)) et/ou de propriétés optiques thermochromiques.[14]

La prochaine étape clé à franchir pour les chimistes, en vue de concevoir un appareil à mémoire à base de composés moléculaires, est de contrôler la taille des clusters à transition de spin présentant une boucle d'hystérésis thermique. La taille disponible de nos jours est loin du niveau requis pour réaliser des processeurs à l'échelle nanométrique.[14] Pour réaliser cet objectif, les approches top-down et bottom-up ont été envisagées.

I.2.3.2. L'approche top-down

L'approche top-down est typiquement basée sur la production de particules fines qui nécessite des étapes de moulage et de tamisage. Ce procédé est incompatible avec le phénomène de transition de spin. En effet, lorsqu'une contrainte mécanique est exercée sur le composé moléculaire à l'état solide, une distorsion moléculaire en résulte et des fractions résiduelles HS restent à basse température de façon irréversible.[38]

Une approche top-down, utilisée récemment par l'équipe de Bousseksou consiste à préparer des plots micro- ou nanométriques à base de matériaux à transition de spin en combinant l'assemblage séquentiel couche par couche (MSA : Multilayer Sequential Assembly) et le nettoyage de la surface (lift-off).[174,175]

Le procédé (Figure I.12) utilisé par les auteurs consiste tout d'abord à recouvrir une surface de silice dorée par du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), puis d'inscrire par laser des plots carrés de taille et de densité différente. Le substrat est alors plongé dans une solution de 4,4′-azopyridine pour préparer la surface. Selon la littérature, le 4,4′-azopyridine forme des mono-couches et se greffe de façon perpendiculaire à la surface.[176] Ensuite, des étapes successives d'adsorption de solutions diluées de Fe^{2+}, de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ et de pyrazine sont réalisées pour faire croître le polymère à la surface. Enfin, le PMMA est dissout dans de l'éthanol. Les clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) montrent des tailles de plot allant de 2 µm à 50 nm (Figure I.13).

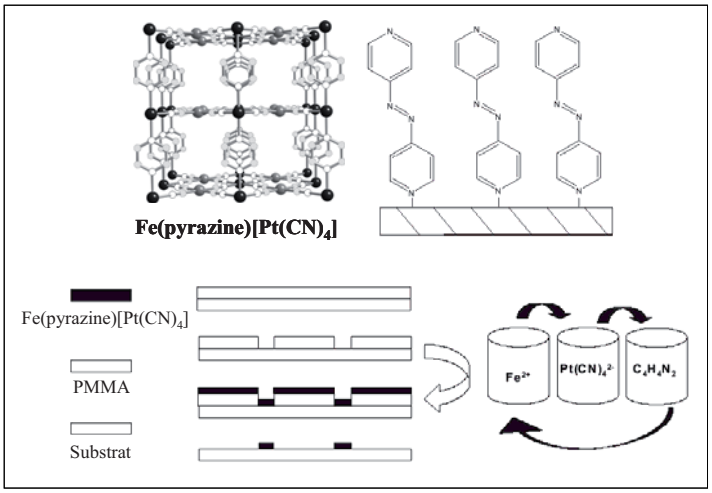


Figure I.12: Procédé schématique de synthèse de nanodots.[175]

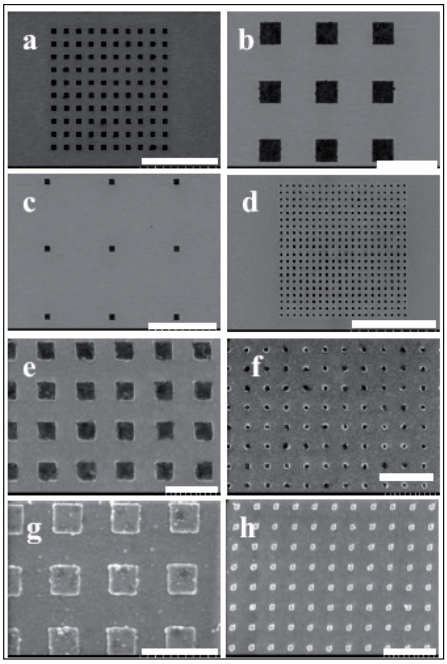


Figure I.13: Images MEB de nanodots après 15 cycles de déposition avec des tailles de a,b) 2 µm, c) 500 nm, d,e) 200 nm, f) 50 nm, et des structures d'or de g) 200 nm et h) 50 nm. L'échelle est de 30 µm (a), 5 µm (b-d), et 500 nm (e-h).

La confirmation de la polymérisation en surface du réseau moléculaire ainsi que la conservation des propriétés de transition de spin ont été démontrées par des études de Spectroscopie Raman.[175] Récemment, ces auteurs ont également montré la conservation du caractère coopératif du matériau pour des plots de 30 nm.[177]

Cette approche présente cependant quelques facteurs limitants. L'un de ces facteurs est la sensibilité de la photo-inscription sur une surface polymérique. En ce sens, même si des progrès conséquents ont été réalisés, l'obtention par photolithographie d'un nanomatériau inférieur à 30 nm semble pour l'instant un défi. Un autre facteur limitant est la qualité de la surface : en effet, obtenir une surface parfaitement homogène est un challenge en soit. Ici, la croissance inorganique réalisée n'est pas parfaite, des zones de défauts apparaissent.

Une stratégie prometteuse est celle offerte par l'approche dite bottom-up, où les complexes sont agencés de façon contrôlée à partir de constituants nanométriques vers des entités plus importantes. C'est exactement le cheminement adopté par la Nature.

I.2.3.3. L'approche bottom-up

Dans le domaine des matériaux à TS, de nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse dite « étape par étape ». Cette stratégie est particulièrement séduisante puisque chaque étape de la synthèse peut être *a priori* contrôlée. Cependant, si l'on regarde le nombre d'exemples rapportés dans la littérature, il est relativement faible. Quelques travaux ont décrit des systèmes à transition de spin dinucléaires,[178] trinucléaires[179] et tétranucléaires,[180] avec des interactions coopératives et/ou anticoopératives entre les centres métalliques.

A titre d'exemple, le type de synthèse de Rosa et *al.*[181] concilie l'approche de l'organicien et l'expérience accumulée dans le domaine de la TS. Les auteurs utilisent une approche dite « brique moléculaire », où le concept réside par l'emploi d'un ligand bloquant et bien connu pour ses propriétés. Ils ont donc sélectionné le ligand tridendate bis(pyrazolyl)pyridine ou bpp. Ils ont exploré la coordination de ce type de ligand sur des ions métalliques de fer(II) auxquels des co-ligands monodendates anioniques de type thiocyanate bloquent deux positions de l'octaèdre fer(II). De ce fait, subtilement les auteurs ont empêché la formation du complexe homoleptique $[Fe(bpp)_2]A_2$ tout en préservant un site d'encrage, labile à l'échange de ligand. Enfin, la réalisation d'édifice dinucléaire contrôlé est obtenue par jonction des deux complexes mononucléaires *via* le pont de type bipyridine (Figure I.14).

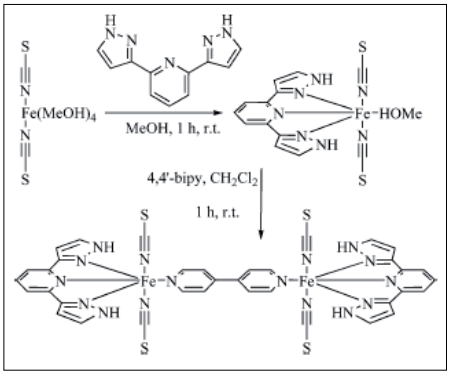


Figure I.14: Protocole expérimental de synthèse contrôlée de dinucléaire.

Le deuxième exemple rapporté est celui issu des travaux sur des tétranucléaires de J-M. Lehn et *al*.[180,182,183] Le comportement magnétique d'une série de complexes de type "grille" $[Fe^{II}_4L_4](X)_8$ [2*2] a été analysé, relevant une propriété de transition de spin pour ces complexes (Figure I.15). Les auteurs ont montré que la présence de transition de spin était dépendante du caractère donneur du substituant sur le noyau pyrimidine du ligand L. Ils ont rapporté, par ailleurs que la transition de spin obtenue était graduelle et la coopérativité faible.

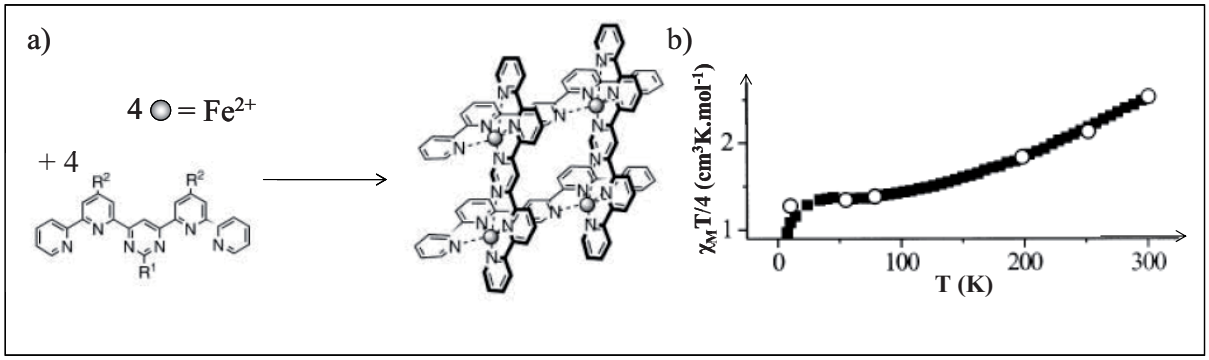


Figure I.15: (a) Représentation d'un assemblage moléculaire de type grille et (b) comportement magnétique.

Il est évident que cette approche, à terme, doit conduire à la synthèse d'objet nanométrique à TS. Cependant, expérimentalement le contrôle de la synthèse dite « étape par étape » est difficile en raison du caractère dynamique de la liaison Fe-L (L= ligand). La faiblesse de la liaison Fe-ligand favorise les échanges de ligand et la présence de molécules de solvant au sein du réseau entraîne une quasi impossibilité de prédire les propriétés finales du matériau. Un autre bémol de cette approche est que le composé obtenu est généralement peu soluble dans les solvants usuels polaires et apolaires. Ce point est préjudiciable pour la mise en forme future du matériau. De plus, la réalisation nécessite parfois de nombreuses étapes de synthèse, et d'un point de vue application, ce paramètre est contraignant.

I.2.3.4. La voie micellaire

Une voie alternative pour synthétiser des nanomatériaux à transition de spin est basée sur l'emploi d'émulsion dite eau dans huile. Le contrôle repose sur le confinement de la croissance des matériaux moléculaires.[14,184-186] Mann et *al.* ont été les premiers à appliquer la technique de la synthèse en micelle inverse pour préparer des nanoparticules d'analogues de bleu de Prusse.[187] Avec cette méthode, ils ont obtenu des nanocristaux stabilisés dans un environnement micellaire de taille de l'ordre de 12 à 50 nm. Plus tard, Catala et *al.* ont adapté les conditions expérimentales et réalisé des particules magnétiques avec des ponts cyanure de composés Cr^{III}-Ni^{III} avec une distribution en taille centrée à 3 nm.[188] Les auteurs ont fait appel

à l'approche micellaire pour contrôler la taille afin d'obtenir un moment magnétique intermédiaire entre un cluster (la valeur maximale connue à ce jour est de 51/2)[189] et une particule magnétique (de moment magnétique supérieur à 1000).[190] Cette approche est rendue possible car la synthèse des analogues de bleu de Prusse est généralement obtenue par la réaction de deux précurseurs ($M(H_2O)_6^{2+}$ et $M'(CN)_6^{3-}$) dans l'eau. Enfin, récemment le confinement de la croissance du réseau de coordination a également été obtenu au sein du polymère organique poly(vinylpyrrolidone) (PVP).[191,192]

De façon générale, cette approche micellaire est généralement facile et rapide à mettre en oeuvre. Cependant, les nombreuses configurations géométriques accessibles et la stabilité, fonction de nombreux paramètres, en font un système riche et complexe qui peut conduire à des hétérogénéités en taille et en forme. Les parties 3, 4 et 5 de ce manuscrit vont faire appel à cette approche. La partie 2, quant à elle, est dédiée à l'approche bottom-up dite « étape par étape ».

PARTIE II: SYNTHESE D'OLIGOMERES A TRANSITION DE SPIN PAR L'APPROCHE TRADITIONNELLE

II.1. SYNTHESE D'OLIGOMERES DERIVES DU TRINUCLEAIRE $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6$

II.1.1. Introduction

L'objet de ce premier chapitre est d'obtenir des oligomères de taille contrôlée sur la base d'une approche bottom up. L'idée retenue est de prendre un trinucléaire déjà synthétisé et de tenter d'échanger les ligands aux extrémités, afin d'élaborer des entités plus complexes. Il s'agit en quelque sorte d'une synthèse reposant sur une approche de type « étape par étape ».

Si l'on regarde de façon générale la littérature et que l'on recherche les oligomères, trinucléaires à TS, à notre connaissance il n'existe que 4 systèmes (Figure II.1),[179,193-195] tous issus de la famille des 1,2,4-triazoles. Ces trinucléaires ont la particularité de posséder des molécules d'eau en bout de chaîne. Parmi ces composés, celui qui a attiré notre attention est le système $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6.nH_2O$. Notre première interrogation a concerné la labilité de ces molécules d'eau, et notamment la possibilité de les remplacer par des groupements possédant un champ de ligand plus fort, l'objectif étant d'obtenir des dimensionalités plus grandes afin de construire pièce par pièce « un puzzle » à TS coopératif.

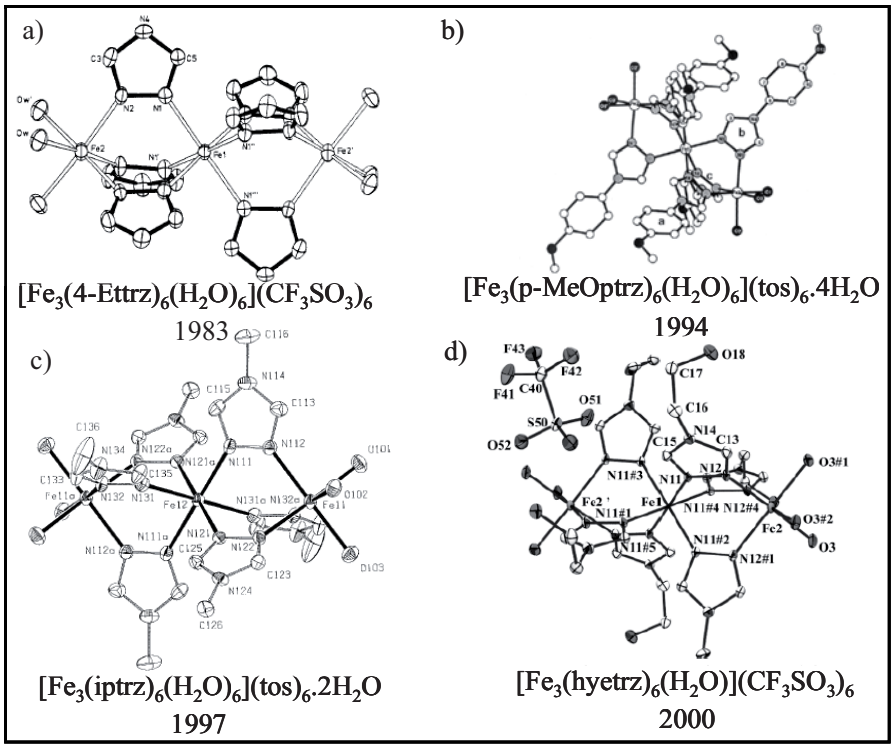


Figure II.1: Liste des trinucléaires à propriété de TS de la littérature. a)[193] ; b)[194] ; c)[179] ; d)[195] 4-Ettrz = 4-éthyle-1,2,4-triazole ; p-MeOptrz = para-méthoxyphényle-1,2,4-triazole ; iptrz = 4-isopropyle-1,2,4-triazole ; hyetrz = 4-hydroxyéthyle-1,2,4-triazole.

La Figure II.2 illustre l'approche synthétique : l'édifice trinucléaire de départ servira de siège de complexation pour obtenir des dimensionalités supérieures. Par échange de ligand nous pouvons nous attendre à synthétiser des chaînes linéaires ou bien des réseaux complexes. Pour cela nous envisageons de jouer sur la force des ligands, sur la base de la série spectrochimique : H_2O < pyridine < NCS^- < CN^-.[196]

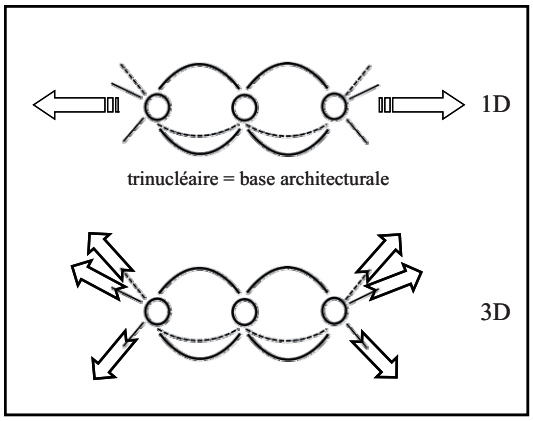


Figure II.2: Trinucléaire de départ et complexation vers un réseau architecturé.

II.1.2. Synthèses

II.1.2.1. Synthèse du ligand : le 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole (p-MeOptrz)

La synthèse du ligand p-MeOptrz se déroule en 2 étapes : synthèse du formylhydrazide, suivie d'une réaction de formation du cycle triazole.

- *1ère étape : synthèse du formylhydrazide* : Dans un ballon de 200 cm^3 contenant 12,75 mL (0,206 mol) de formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) et 35 mL de méthanol, on ajoute sous agitation 10 mL (0,206 mol) d'hydrazine (NH_2NH_2). La solution légèrement rosée est portée à reflux durant 30 min. L'évaporation à sec (évaporateur rotatif) permet d'obtenir une huile rose qui cristallise sous forme de paillettes. Des lavages à l'éther de pétrole donnent 10,25 g de cristaux blancs (Rdt.= 83%).

L'étude RMN du proton dans le $CDCl_3$ montre des déplacements chimiques de 2,35 ppm (s, 2H, amine) ; 3,95 ppm (s, 2H, amine) ; 7,97 (s, 1H, aldéhyde) caractéristiques du produit intermédiaire. Le point de fusion réalisé sur un banc Köfler est de 55 ± 2 °C.

Le spectre IR du composé révèle la présence sans ambiguïté de groupement amine et de la fonction aldéhyde (Figure II.3). Le Tableau II.1 résume les types de vibration en fonction des pics expérimentaux.

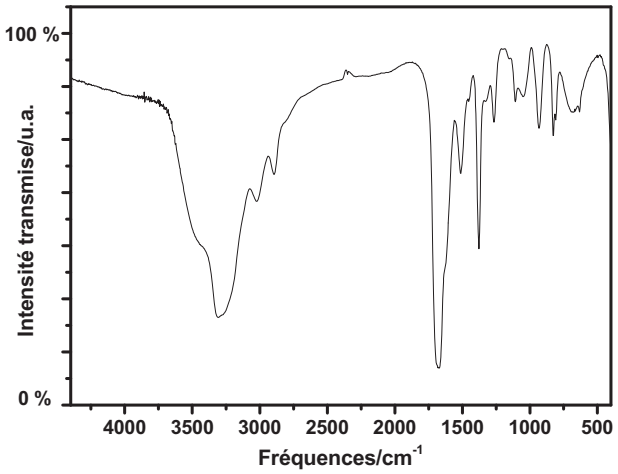


Figure II.3: Spectre IR du formylhydrazide entre 4400 et 400 cm^{-1}.

Tableau II.1: Vibrations représentatives du formylhydrazide.

Pics expérimentaux (cm^{-1})	Type de vibration
3307 (l); 3022 (m)	νNH
2895 (m)	νCH (aldéhyde)
1668 (m)	νC=O (aldéhyde)
1512 (f)	déformation NH
1377 (f)	déformation CH (aldéhyde)

l: bande de vibration large, m : bande de vibration moyenne, f : bande de vibration faible, ν : vibration d'élongation, τ : vibration de torsion du cycle.

- *2ème étape: formation du cycle triazole*. : Dans un ballon bicol de 250 mL : 3 g (0,05 mol) de formylhydrazide (NH_2NHCHO) sont dissous dans 40 ml de MeOH fraîchement distillé. 11,7 ml (0,07 mol) de triéthylorthoformiate $(EtO)_3CH$ préalablement dégazés sous flux d'azote sont ensuite ajoutés à la solution d'hydrazine (sous azote). L'ensemble est porté à reflux ($\theta_{\text{bain huile}}$ = 90°C ; agitation) pendant 3h. Parallèlement, dans un ballon de 50 ml, 6,2 g de p-anisidine sont dissous dans 40 ml de MeOH. Après avoir diminué la température du bain d'huile à 60°C, la solution de p-anisidine est additionnée (à l'aide d'une ampoule à brome) au milieu réactionnel. Une fois l'addition réalisée, le mélange est porté à reflux pour la nuit ($\theta_{\text{bain huile}}$ = 90°C). Après refroidissement, le solvant est éliminé par évaporation. Le solide obtenu est ensuite purifié par recristallisation : le solide est dissous dans le minimum de méthanol, puis la solution est surmontée d'éther diéthylique. On obtient 7,09 g de ligand (Rdt = 80 %).

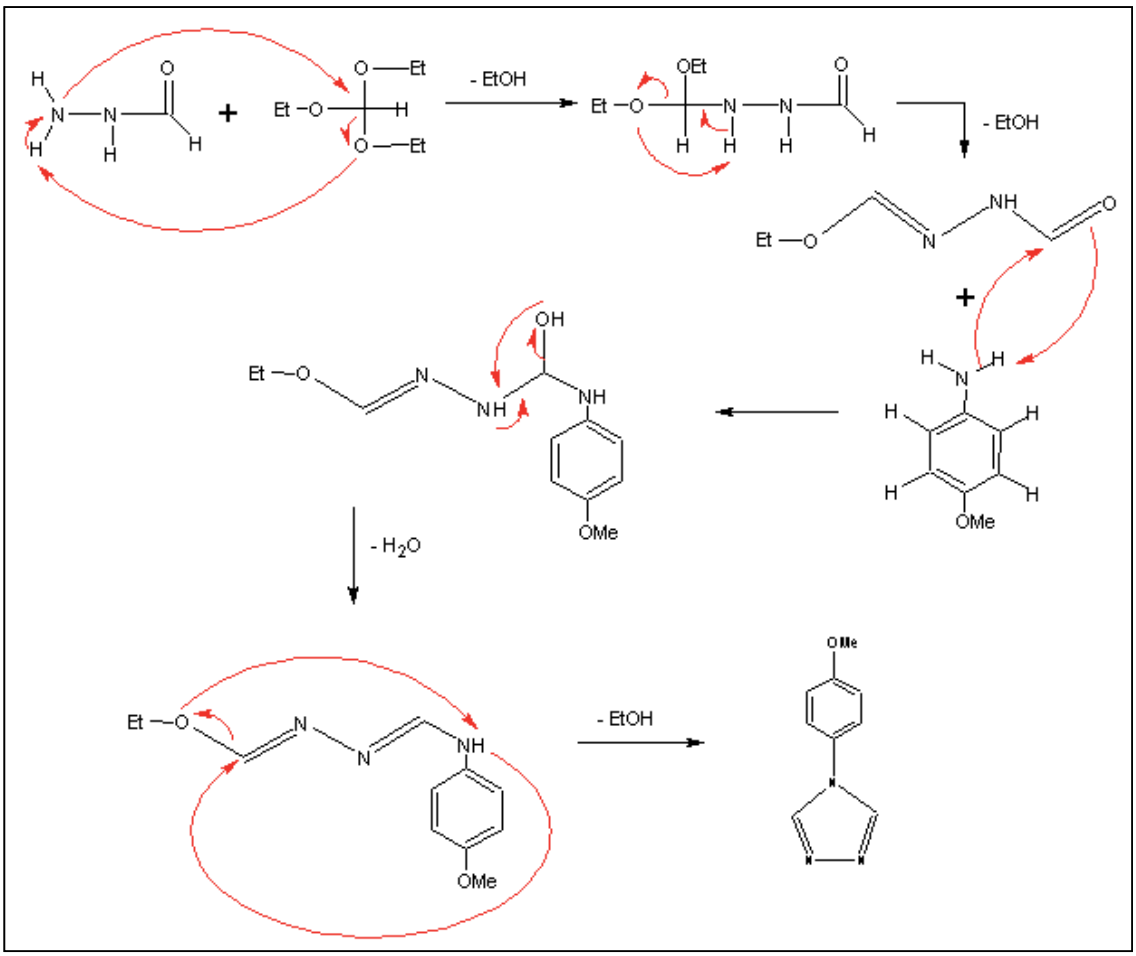
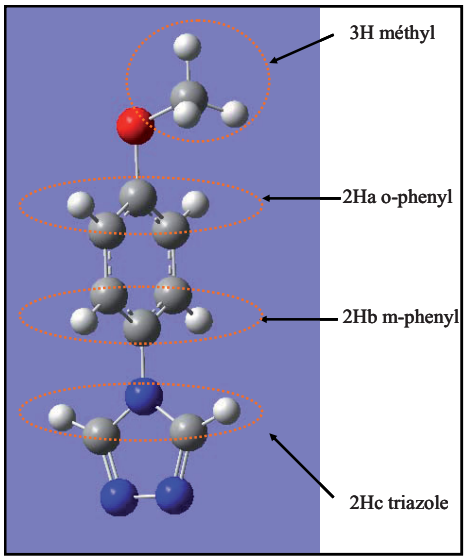


Figure II.4: Schéma réactionnel de la synthèse du ligand 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole.



L'étude RMN du proton dans le $CDCl_3$ révèle des déplacements chimiques expérimentaux de : 3,86 (s, 3H, méthyl) ; 7,02 (d, 2Ha, phényl) ; 7,28 (d, 2Hb, phényl) ; 8,38 (s, 2Hc, triazole) (Figure II.5). Les analyses quantitatives des protons sont bonnes, le ligand est pur, en parfait accord avec les travaux de M. Thomann.[197]

Figure II.5: Structure du ligand 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole et nomenclature des protons.

Le Tableau II.2, quant à lui, rapporte les vibrations IR. Les quatre bandes autour de 1400-1600 cm^{-1} sont caractéristiques du groupe phényle. La bonne cyclisation du groupe triazole est démontrée, au même titre que les deux protons à 8,38 ppm en RMN, par la

vibration du cycle à 632 cm^{-1}.[198] Enfin, les analyses élémentaires révèlent la présence d'une molécule d'eau concernant la structure finale du ligand (Tableau II.3), sa masse molaire est de M = 184,2 $g.mol^{-1}$. Le point de fusion mesuré est à 121 ± 2 °C (120 °C dans les travaux de Chastanet).[199]

Tableau II.2: Vibrations représentatives du ligand 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole.

Pics expérimentaux /cm^{-1}	Pics référence /cm^{-1}	Type de vibration
3438 (l) ; 3006 (f)	3006	ν_{Csp2-H} aromatique
3140 (f) ; 3122 (f) ; 2934 (f)	3143 ; 3125 ; 2936	ν_{CH} (méthyl)
1611 (f)	1612	$\nu_{C=N}$
1597 (m) ; 1511 (f) ; 1458 (f) ; 1438 (f)	1535	$\nu_{C=C}$ aromatique (4 bandes)
1270 (f) ; 1255 (m)	1270 ; 1255	ν_{C-O}
1097 (f)	1096	ν_{C-N}
632	632	τ triazole

l: bande de vibration large, m : bande de vibration moyenne, f : bande de vibration faible, ν : vibration d'élongation, τ : vibration de torsion du cycle.

Tableau II.3: Analyse centésimale du ligand 4-(p-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole.

Composé		%C	%H	%N
Expérimental		58,63	5,43	22,68
Théorique	**Ligand**	61,70	5,18	23,99
	Ligand. $1H_2O$	**58,69**	**5,47**	**22,81**

II.1.2.2. Synthèse du complexe $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6$

- *Synthèse du sel de fer $[Fe(H_2O)_6](tos)_2$* : La synthèse du sel de fer(II) est obtenu à partir d'une oxydation du fer métallique. Une solution d'acide paratoluènesulfonique (12,6 g, 0,066 mol) dans du méthanol (5 ml) est ajoutée à une suspension de fer métallique (1,86 g ; 0,033 mol) dans du méthanol (2 ml), en présence d'acide ascorbique. Le mélange est porté à reflux (θbain huile = 90°C) pendant 1h30, puis filtré à chaud pour éliminer le fer n'ayant pas réagi. Après évaporation à sec, le solide cristallin vert pâle obtenu est purifié si nécessaire par des lavages à l'éther diéthylique (Rdt.=30%). Le Tableau II.4 rapporte l'analyse centésimale du sel de fer obtenu. L'analyse élémentaire du composé nous indique que le produit obtenu est le $[Fe(H_2O)_3(MeOH)_3](tos)_2$ de masse molaire M=548,4 $g.mol^{-1}$.

Tableau II.4: Analyse centésimale du sel de fer à base de tosylate.

Composé		%C	%H	%S
Expérimental		37,01	5,78	11,55
Théorique	**$[Fe(H_2O)_6](tos)_2$**	33,21	5,18	12,67
	$[Fe(H_2O)_3(MeOH)_3](tos)_2$	**37,23**	**5,88**	**11,69**

- *Le complexe trinucléaire $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6$* : Dans un ballon placé sous azote, 104 mg (0,59 mol) de ligand sont dissous dans 1,5 ml d'éthanol et 2-3 gouttes d'eau. Dans un autre ballon placé sous azote, 150 mg (0,236 mol) de sel de fer sont dissous dans 1,5 ml d'éthanol et 2-3 gouttes d'eau contenant une pointe de spatule d'acide ascorbique. Les deux solutions sont placées dans un bain-marie à 40°C sous agitation pendant un minimum de 10 min. La solution de sel de fer (solution limpide) est ajoutée à celle du ligand à l'aide d'une seringue. L'agitation est maintenue pendant environ 30 min. Après retour à température ambiante le ballon est placé dans un bain de glace et l'on note la formation d'un précipité blanc. La filtration sous vide et deux lavages à l'éthanol permettent d'obtenir 148 mg de solide blanc, soit un rendement de 61 %.

Le spectre IR, Figure II.6, du complexe $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6 .n(H_2O)$ est en bon accord avec le spectre de la littérature.[197] Le Tableau II.5 met en évidence la présence nette du ligand et du groupe tosylate dans la composition finale du complexe.

L'analyse élémentaire du complexe montre que ce dernier est quatre fois hydraté, tout comme celui étudié dans la littérature (Tableau II.6).[194] Pour plus de commodité le ligand p-MeOptrz sera intégré dans les formules par la lettre L. Le produit de complexation est donc le complexe $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ de masse molaire M = 2426 g.mol^{-1}.

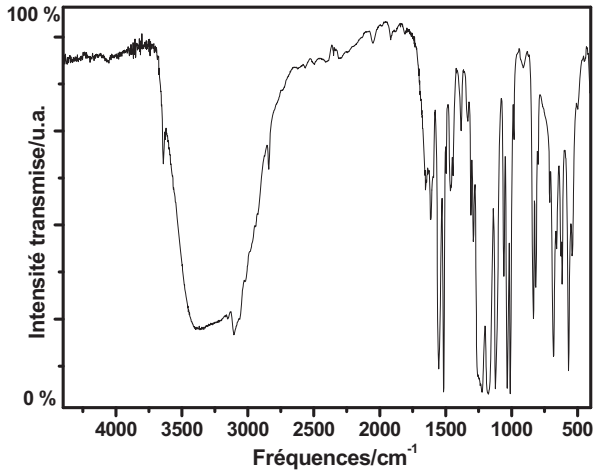


Figure II.6: Spectre IR du complexe $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6 .n(H_2O)$.

Tableau II.5: Vibrations représentatives du complexe $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6 .n(H_2O)$.

	Pics expérimentaux /cm^{-1}	Pics référence /cm^{-1}	Type de vibration
Ligand	3396 (l)	3350	ν_{CH} (phényl) + ν_{OH}
	3106 (f) ; 2841 (f)	3104 ; 2850	$\nu_{Csp2\text{-}H}$ aromatique
	1592 (m) ; 1515 (f) ; 1464 (f) ; 1444 (f)	1551 ; 1514	$\nu_{C=C}$ aromatique (4 bandes)
	1290 (f) ; 1223 (f)	1250 ; 1225	$\nu_{C\text{-}O}$
	625 (f)	627	τ triazole
Tosylate	1652 (m)	1646	$\nu_{C=C}$
	1383 (f)	1384	déformation CH_3
	1122 (m)	1126	$\nu_{C\text{-}C}$
	710 (f) ; 680 (f)	709 ; 686	τ cycle

l: bande de vibration large, m : bande de vibration moyenne, f : bande de vibration faible, ν : vibration d'élongation, τ : vibration de torsion du cycle.

Tableau II.6: Analyse centésimale du complexe $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$.

	Composé	%C	%H	%N	%S
Expérimental	produit	47,17	4,33	10,42	7,93
Théorique	$[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6$	48,98	4,63	10,71	8,17
	$[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$	**47,53**	**4,82**	**10,39**	**7,93**

La Figure II.7 rapporte l'étude magnétique de ce composé réalisée entre 77 et 350 K. La susceptibilité magnétique de ce dernier à 350 K est de 9,8 $cm^3.K.mol^{-1}$. Cette valeur décroît avec la température jusqu'à 200K où elle atteint un seuil de 6,0 $cm^3.K.mol^{-1}$ et reste constante jusqu'à 77 K. La transition de spin observée pour ce composé est en conséquence graduelle, avec une $T_{1/2}$ estimée à 260 K. Le caractère incomplet de la transition suggère qu'un seul centre métallique sur les trois ions transite. Lorsque les trois ions fer(II) sont à l'état HS, à haute température, la configuration de spin du trinucléaire est HS-HS-HS. En termes de susceptibilité magnétique, la valeur du produit $\chi_M T$ attendu est de l'ordre de 9 $cm^3K.mol^{-1}$, valeur en parfait accord avec celle mesurée expérimentalement (9,8 $cm^3K.mol^{-1}$). Cependant comme cela a été expliqué par Gütlich et *al*. les ions fer(II) du trinucléaire ne sont pas équivalents.[194] L'ion central se trouve dans une configuration en FeN_6 tandis que les deux ions aux extrémités du trinucléaire ont une sphère de coordination complétée par trois molécules d'eau. L'eau étant un ligand à champ faible, les deux ions fer(II) en bout de chaîne dans un environnement FeN_3O_3 sont attendus HS sur toute la gamme de température tandis

que l'ion central, en environnement FeN_6, peut subir une transition. Cette idée est parfaitement supportée par la susceptibilité magnétique obtenue à basse température de l'ordre de 6 $cm^3K.mol^{-1}$ suggérant une configuration de spin du trinucléaire du type HS-BS-HS. Ce type de comportement a été également rapporté pour des édifices trinucléaires analogues.[179,195]

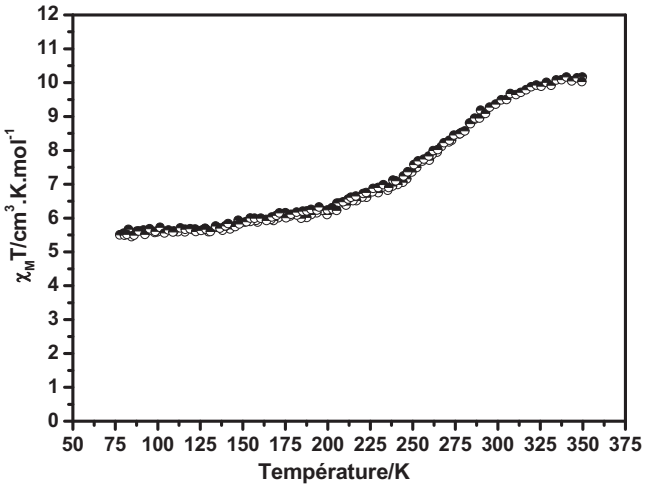


Figure II.7: Comportement magnétique du complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$.

Dans le cadre de cette étude, nous avons obtenu des monocristaux du trinucléaire. La Figure II.8 montre la structure isolée de ce composé. Le trinucléaire cristallise dans un groupe d'espace triclinique P-1, avec des paramètres de maille : a = 16,205 Å ; b = 16,226 Å ; c = 24,280 Å ; α = 95,59 ° ; β = 109,28 ° ; γ = 103,05 °. Le trinucléaire présente bien un agencement linéaire de trois centres métalliques pontés par des ligands triazole de type p-MeOptrz. On observe, également, des molécules d'eau en bout de chaîne complétant la sphère de coordination des ions fer(II) périphériques. Le groupe d'espace déterminé est en accord avec les travaux de M. Thomann.[194] En revanche, les paramètres de maille sont légèrement diffèrents. Ce résultat indique que nous avons obtenu un nouveau polymorphe.

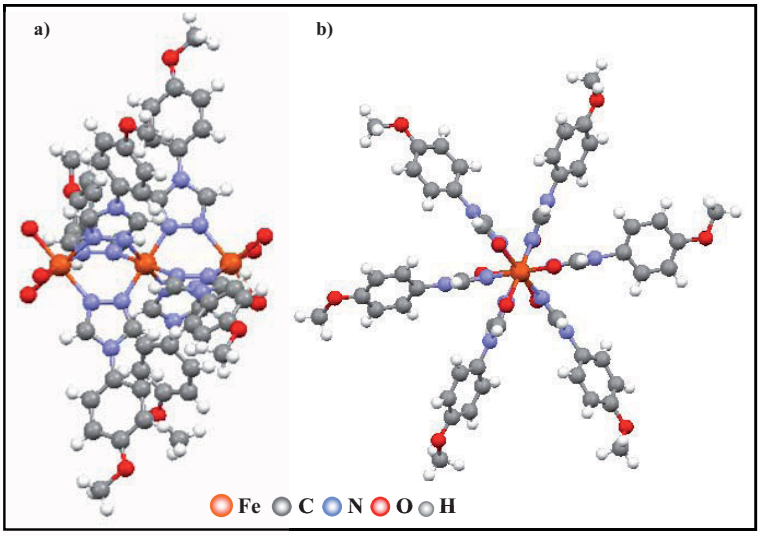


Figure II.8: Représentation cristallographique du complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$, a) vue lattérale et b) axiale.

II.1.3. MODIFICATION AUTOUR DU $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6$

Afin de modifier l'environnement des deux ions Fe^{2+} externes, il a été envisagé des essais d'échange des molécules d'eau terminales avec différents types de molécule : l'ion thiocyanate NCS^-, la pyridine et l'ion cyanure CN^-.

II.1.3.1. Interactivité avec le ligand thiocyanate NCS^-

Il s'agit de mettre en présence le complexe trinucléaire avec quatre équivalents de thiocyanate de potassium. L'ion thiocyanate étant un ligand chargé négativement, l'électroneutralité est conservée avec cette stoechiométrie.

242,6 mg (0,1 mmol) de trinucléaire $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ sont dissous dans 1,5 ml d'un mélange eau/éthanol (1:1) à 40°C. A cette solution sont additionnés 39 mg (0,4 mmol) de KNCS préalablement dissous dans 1 ml d'un mélange eau/éthanol (1:1). Une coloration légèrement rosée de la solution est observée. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes à 40°C. Après refroissement à température ambiante, le mélange est placé dans un bain de glace où une précipitation apparaît. Le précipité est filtré et lavé à deux reprises avec de l'éthanol froid. 197 mg de produit sont ainsi obtenus.

La Figure II.9 présente une superposition du spectre IR du trinucléaire initial et du trinucléaire de synthèse afin de mettre en évidence une éventuelle coordination du groupement thiocyanate. Nous notons une importante similitude entre ces deux spectres, mettant en évidence la présence du ligand, et du contre-ion tosylate. Par contre, fait remarquable, le complexe issu de la synthèse présente une bande de vibration caractéristique à 2054 cm^{-1}. Cette vibration est attribuée à la complexation des ions thiocyanate à la chaîne du trinucléaire. En effet, le mode de coordination de l'ion thiocyanate peut être comparée aux déplacements des bandes de vibration ν_{CN} et ν_{CS} du spectre du KNCS. Le spectre du composé présente un déplacement des bandes de vibration de la double liaison C=N à 2054 cm^{-1} et 1670 cm^{-1} par rapport à celles du KNCS situées respectivement à 2066 cm^{-1} et 1624 cm^{-1}. De tels déplacements des bandes ν_{CN} et ν_{CS} confirment la coordination de l'ion thiocyanate à l'ion métallique fer(II) et indique par ailleurs que l'état de spin associé est haut spin, la bande de vibration typique d'un état BS étant attendu autour de 2100 cm^{-1}.[200]

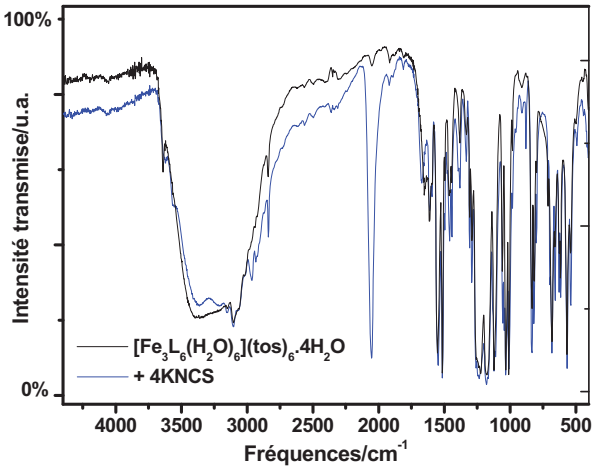


Figure II.9: Superposition du spectre du complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ et de celui issu de l'interactivité avec le ligand NCS^-.

Les analyses élémentaires, Figure II.7, confirment l'augmentation attendue des pourcentages d'azote et de soufre en relation avec l'apport d'ion NCS^- dans la molécule. Cependant, les données expérimentales en azote et en souffre sont plus faibles que celles attendues. Il semble que la substitution des molécules d'eau par les groupes NCS^- ne soit pas totale. Sur la base de l'analyse centésimale nous pouvons proposer la formation du complexe $[Fe_3L_6(NCS)_2(H_2O)_4](tos)_4.6H_2O$, ayant une masse molaire de M= 2200 $g.mol^{-1}$.

Tableau II.7: Analyse centésimale du complexe issu de l'interactivité avec le ligand NCS^-.

	Composé	%C	%H	%N	%S
Expérimental	produit	45,83	4,58	11,90	9,14
	$[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ obtenu précedemment (exp.)	47,17	4,33	10,42	7,93
Théorique	$[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2](tos)_2.4H_2O$	45,47	4,24	16,20	10,12
	$[Fe_3L_6(NCS)_2(H_2O)_4](tos)_4.6H_2O$	**45,86**	**4,67**	**12,73**	**8,74**

En ce qui concerne le comportement magnétique du trinucléaire, il reste strictement identique à celui du trinucléaire de départ. Les ions thiocyanate greffés semblent ne pas influer sur le champ de ligand des ions fer(II) externes. Quoiqu'il en soit, au travers de cette première étude, nous venons de montrer qu'une substitution partielle des ligands terminaux est possible avec la formation du produit $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(NCS)_2(H_2O)_4](tos)_4.6H_2O$.

II.1.3.2. Interactivité avec le ligand thiocyanate NCS^- et la pyridine

L'objectif est ici de remplacer les six molécules d'eau par quatre entités thiocyanate et deux entités pyridine. La pyridine étant électroniquement neutre comme l'eau, on peut prévoir la possibilité de compléter la substitution en complément des thiocyanates.

Le protocole expérimental est le suivant : le trinucléaire (0,1 mmol) est dissous dans les mêmes conditions qu'au préalable. 3 gouttes de pyridine sont ajoutées à cette solution. Enfin, 39 mg (0,4 mmol) de KNCS sont additionnés à l'ensemble. Les étapes ultérieures de formation et d'extraction du précipité sont rigoureusement identiques. 169 mg de produit ont été obtenus.

Sur la base de l'analyse élémentaire, l'addition des ions NCS^- et de la pyridine sur le trinucléaire tétrahydraté doit conduire à une augmentation significative des pourcentages de carbone et d'azote. Cependant, les résultats expérimentaux (Tableau II.8) sont tout autres. Ils restent inchangés à ceux initialement obtenus pour le composé $[Fe_3L_6(NCS)_2(H_2O)_4](tos)_4.6H_2O$, suggérant ainsi l'absence de substitution des molécules H_2O par les entités pyridine.

Tableau II.8: Analyse centésimale du complexe issu de l'interactivité avec le ligand NCS^- et de la pyridine.

	Composé	%C	%H	%N	%S
	Produit	45,59	4,64	11,86	8,75
Expérimentaux	$[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$	47,17	4,33	10,42	7,93
précédents	**$[Fe_3L_6(NCS)_2(H_2O)_4](tos)_4.6H_2O$**	**45,83**	**4,58**	**11,90**	**9,13**
Théorique	$[Fe_3L_6(NCS)_4(py)_2](tos)_2$	50,47	4,03	17,23	9,86

II.1.3.3. Interactivité avec le ligand cyanide CN^-

Devant cet échec, nous avons tenté la substitution avec l'ion CN^-, ligand chargé négativement et connu pour avoir un champ de ligand beaucoup plus fort que ces analogues NCS^- et pyridine. L'électroneutralité sera également conservée lorsqu'on utilisera quatre équivalents pour un équivalent du trinucléaire.

L'approche expérimentale s'apparente à celle utilisée pour l'échange avec le ligand thiocyanate. Ici, une solution de 39 mg (0,4 mmol) de NaCN dans 1 ml d'éthanol est ajoutée au trinucléaire de départ.

Sur la base de l'analyse élémentaire théorique, il est envisagé une augmentation importante des pourcentages de carbone et d'azote après greffage des ions CN^- (quatre équivalents) sur le trinucléaire tétrahydraté (Tableau II.9). Les résultats expérimentaux n'indiquent, en réalité, qu'une faible augmentation. L'échange des molécules d'eau par les CN^- ne semble donc que très partiel. D'après les données théoriques, le taux d'échange n'est que de deux équivalents sur les quatres. Il s'agit donc du $[Fe_3L_6(CN)_2(H_2O)_4](tos)_4.4H_2O$, de masse molaire M= 2098 $g.mol^{-1}$. L'analyse spectrale IR, quant à elle, confirme bien la présence d'un pic à 2054 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'ion fer(II) à l'état HS.

Tableau II.9: Analyse centésimale du complexe issu de l'interactivité avec le ligand CN^-.

	Composé	%C	%H	%N	%S
Expérimental	**Produit**	48,64	4,47	12,99	6,10
	$[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$	47,17	4,33	10,42	7,93
Théorique	$[Fe_3L_6(CN)_4(H_2O)_2](tos)_2$	50,83	4,23	18,11	3,77
	$[Fe_3L_6(CN)_2(H_2O)_4](tos)_4.4H_2O$	**48,05**	**4,70**	**13,34**	**6,11**

A l'issue de ces études, nous avons tenté d'obtenir des cristaux du complexe supposé être le $[Fe_3L_6(CN)_2(H_2O)_4](tos)_4.4(H_2O)$. Cependant la résolution de la structure des quelques cristaux obtenus dans la solution s'est révélée être le $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et aucune trace de ligand triazole ni de contre-ion tosylate n'a pu être mise en évidence. Ce résultat démontre, si nécessaire, la difficulté d'obtenir des monocristaux et d'être par ailleurs sûr de leurs représentativité vis-à-vis de l'étude menée. Dans l'état, il est impossible d'avancer une quelconque conclusion sur le type de matériau synthétisé.

II.2. MODIFICATION AUTOUR DU $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6]Br_6$

Le bilan de ces tentatives d'échange sur le complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ est multiple. L'échange a bien eu lieu avec les ligands NCS^- et CN^-, mais il n'est que partiel. Par ailleurs, l'échange des molécules d'eau avec des ligands azotés présentant un pouvoir complexant plus important n'a pas été satisfaisant. Notre hypothèse à ce stade du développement est d'attribuer ce manque de réactivité à la gène stérique engendrée par le contre-ion tosylate particulièrement volumineux. Nous avons donc décidé de remplacer l'anion volumineux tosylate, et nous avons sélectionné pour cela l'ion bromure Br^-.

II.2.1. Le complexe trinucléaire $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6]Br_6$

Les conditions expérimentales de la synthèse du trinucléaire $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6](tos)_6.4H_2O$ sont reconduites pour la synthèse de ce dérivé bromé. Les conditions stoechiométriques sont inchangées, seul le tosylate de fer est remplacé par son homologue bromé. 105,3 mg (0,6 mmol) de p-MeOptrz sont solubilisés à 40 °C dans 1 ml d'éthanol contenant 2-3 gouttes d'eau. 64,7 mg (0,3 mmol) de $FeBr_2$ sont dissous dans les mêmes conditions en présence d'une pointe d'acide ascorbique. Ces deux solutions sont mélangées et laissées sous agitation pendant 30 minutes. Les phases de formation et d'extraction du précipité sont analogues au cas du trinucléaire tosylate. 144 mg de produit sont obtenus.

Le Tableau II.10 rapporte les bandes caractéristiques IR du complexe obtenu. On retrouve clairement les vibrations du ligand p-MeOptrz. Toutefois, comme nous avons changé le contre-ion tosylate par une espèce moins volumineuse, il n'est pas évident que la polymérisation se soit limitée à une entité trinucléaire. Le résultat obtenu à partir de l'analyse élémentaire est catégorique, il est imposssible d'obtenir une bonne adéquation des divers pourcentages (N, C, H, et S) avec une structure polymérique (Tableau II.11). En revanche, une structure trinucléaire hexahydratée de masse molaire M = 1806 $g.mol^{-1}$ confère de bons résultats.

Si l'on considère maintenant les propriétés magnétiques du complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$, le produit $\chi.T$ est constant sur la gamme de température étudiée entre 77 et 360 K (pas de transition de spin) et vaut 9 $cm^3.K.mol^{-1}$. Il semble donc que les trois centres métalliques soient à l'état HS.

Tableau II.10: Vibrations représentatives du complexe $[Fe_3(p\text{-}MeOptrz)_6(H_2O)_6]Br_6$.

	Pics expérimentaux /cm^{-1}	Pics référence /cm^{-1}	Type de vibration
Ligand	3335 (m)	3350	ν_{CH} (phényl) + ν_{OH}
	3131 (f) ; 2835 (f)	3104 ; 2850	$\nu_{Csp2\text{-}H}$ aromatique
	1541 (m) ; 1511 (m) ; 1463 (f) ; 1440 (f)	1551 ; 1514	$\nu_{C=C}$ aromatique (4 bandes)
	1257 (m) ; 1235 (m)	1250 ; 1225	$\nu_{C\text{-}O}$
	624 (f)	627	τ triazole

l: bande de vibration large, m : bande de vibration moyenne, f : bande de vibration faible, ν : vibration d'élongation, τ : vibration de torsion du cycle.

Tableau II.11: Analyse élémentaire du $[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$.

Composé		%C	%H	%N
Expérimental		35,69	3,59	14,08
Théorique	$[FeL_3]Br_2$	43,75	3,67	17,01
	$[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$	**35,91**	**3,68**	**13,96**

II.2.2. Interactivité avec le ligand thiocyanate

Par analogie à l'étude réalisée sur le dérivé tosylate, dans le cas du dérivé bromé, nous pouvons reconsidérer l'échange des molécules d'eau par des ligands thiocyanate. *A priori*, 4 entités d'ions thiocyanate peuvent être substituées afin de satisfaire à l'électroneutralité globale du trinucléaire. 180,6 mg (0,1 mmol) de trinucléaire $[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$ sont dissous à 40 °C dans 1 ml d'un mélange eau/éthanol (1:1). A cette solution sont additionnés 39 mg (0,4 mmol) de KNCS préalablement dissous dans 1 ml d'un mélange eau/éthanol (1:1). Une fois précipité, 86 mg de produit sont obtenus.

La Figure II.10 représente le spectre IR du complexe issu de l'échange de ligand. Nous notons une bande de vibration ν_{CN} à 2056 cm^{-1}, caractéristique de l'ion thiocyanate coordiné à l'ion fer(II) dans l'état HS. Les bandes du ligand p-MeOptrz sont, quant à elles, présentes. Par contre, les fréquences associées aux molécules H_2O, ν_{OH} à 3336 cm^{-1}, ont disparu.

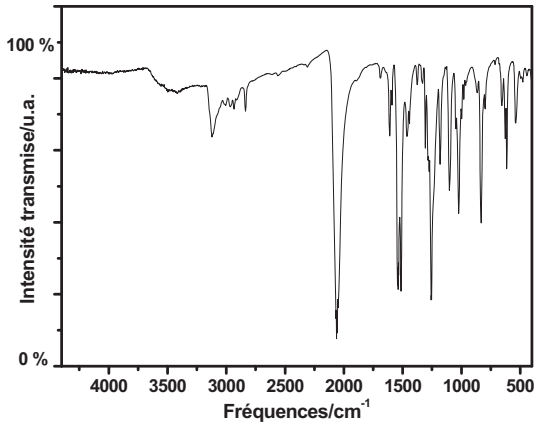


Figure II.10: Spectre IR du complexe trinucléaire $[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$.

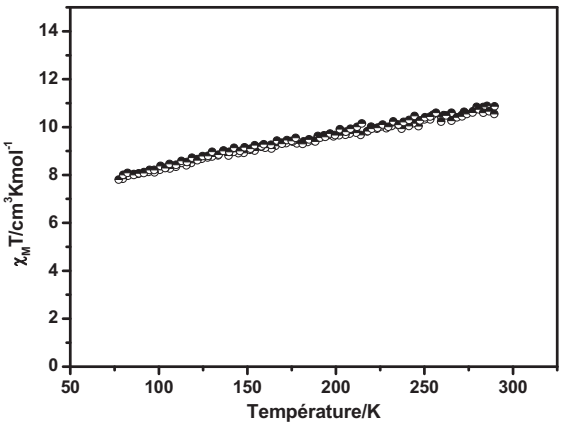


Figure II.11: Analyse magnétique du $[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$.

Le Tableau II.12 rapporte les données de microanalyse de ce complexe. Les valeurs centésimales des éléments C, N et S augmentent considérablement dans le sens d'un échange des molécules d'eau par des ligands thiocyanates. En effet, d'après l'analyse élémentaire quatre molécules d'eau semblent être interchangées avec des ligands NCS^-. Le produit obtenu serait donc le $[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$, de masse molaire M=1607 $g.mol^{-1}$. Ce résultat diffère de celui obtenu précedemment avec l'ion tosylate, où uniquement deux molécules d'eau avaient été interchangées. Par ailleurs, il doit être noté la substitution partielle d'un ion bromure par une unité thiocyanate.

Tableau II.12: Analyse élémentaire du $[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$.

Composé		%C	%H	%N	%S
Expérimental	Produit	44,09	3,55	20,50	9,80
	$[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$ (obtenu précedement)	35,69	3,59	14,08	0
Théorique	$[Fe_3L_6(NCS)_6]$	45,98	3,47	21,45	12,28
	$[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br_2$	40,53	3,87	17,93	9,30
	$[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$	**43,61**	**3,60**	**19,82**	**9,86**

L'étude magnétique du complexe $[Fe_3L_6(NCS)_4(H_2O)_2]Br.(NCS)$, réalisée entre 77 et 290 K, révèle une valeur du produit $\chi_M T$ de 9,8 cm^3Kmol^{-1} à 290 K (Figure II.11). Cette valeur reste relativement constante avec une légère dérive sur la gamme de température étudiée. Ainsi, même si les quatre molécules d'eau ont été substituées par des ions thiocyanate, le complexe synthétisé ne présente pas de transition de spin et reste HS entre

77 et 290 K. Le comportement magnétique s'avère être, en fait, très proche du trinucléaire-H_2O bromé de départ ($[Fe_3L_6(H_2O)_6]Br_6$).

II.2.3. Conclusions

L'objectif de cette première partie, rappelons le, était de tenter d'échanger les ligands terminaux d'une unité trinucléaire afin de concevoir des architectures de dimensionalité supérieure à partir de briques moléculaires. Il était, en effet, intéressant de constater que dans la littérature aucun essai ne rapportait ce type d'approche à partir des unités trinucléaires.

Les résultats obtenus dans cette partie sont peu encourageants. Nous avons bien observé que dans certaines conditions une substitution partielle des molécules d'eau pouvait avoir lieu, mais il est difficile de construire un raisonnement sur la base du champ de ligand. Le degré de lattitude pour la substitution s'avère en fait très faible.

Ce demi-échec démontre la difficulté de jouer sur la dimensionalité de ces oligomères trinucléaires selon un protocole de synthèse classique par échange de ligands. Il présente toutefois l'avantage d'être un élément de comparaison pour les travaux effectués dans la partie suivante, centrée sur le contrôle de taille d'oligomères et l'échange de ligand en milieu micellaire.

PARTIE III: SYNTHESE DE NANOPARTICULES EN MICROEMULSION

III.1. DESCRIPTION DU MILIEU MICELLAIRE

III.1.1. Introduction

Dans la partie précédente nous avons tenté, sans succès, de synthétiser des oligomères trinucléaires par échange de ligands. L'objet de cette troisième partie reste orientée vers la synthèse des oligomères. Notre stratégie est cette fois d'utiliser le confinement d'un nanoréacteur pour réaliser de la chimie de façon raisonnée (Figure III.1). Pour cela nous avons sélectionné un système micellaire dit microémulsion. Nous espérons que le confinement au sein d'un nanoréacteur permette d'une part d'exalter la réactivité moléculaire, et d'autre part de contrôler la taille des oligomères formés.

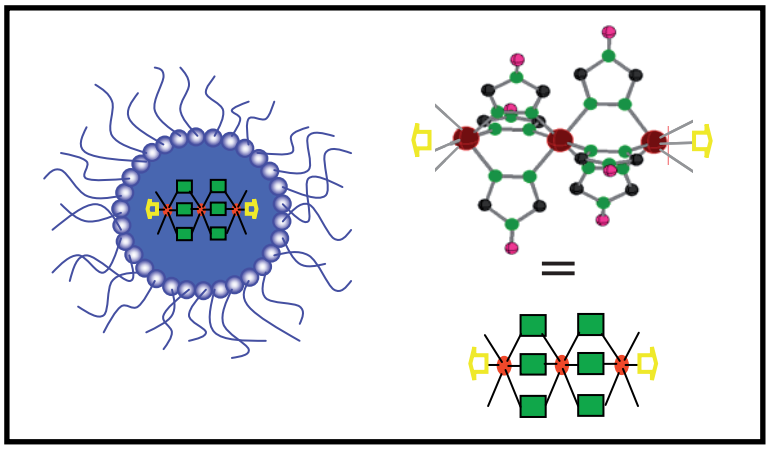


Figure III.1: Confinement en milieu micellaire.

De façon générale, les microémulsions sont des mélanges micellaires homogènes thermodynamiquement stables d'huile et d'eau. Cette stabilité est obtenue grâce à l'utilisation de tensioactifs, et parfois par de co-tensioactifs. Ces milieux confinés sont utilisés pour la préparation de matériaux inorganiques nanostructurés comme des silices,[201] des nanoparticules métalliques,[202-204] mais aussi dans le cas de réaction de polymérisation.[205,206] Ces systèmes micellaires conduisent à des matériaux de taille typique de l'ordre de 3 nm à 50 nm, ce qui engendre des systèmes stables. D'un point de vue optique la solution est limpide et isotropique. Les microémulsions sont en réalité similaires en composition à leurs homologues micellaires les émulsions (cf. Partie IV). De nombreux chercheurs les considèrent comme des solutions de micelles « gonflées », plutôt que des dispersions d'un liquide dans un autre.[207] Elles requièrent généralement beaucoup plus d'agent tensioactif que

les émulsions, et des petites chaînes d'alcool tel que le pentanol en tant que co-tensioactif sont ajoutées à la formulation.

De nombreux travaux ont été consacrés à décrire la stabilité des microémulsions. De façon générale, il est aujourd'hui connu que la stabilité et la structure des microémulsions non ioniques sont gouvernées par la température. Lorsque la température croît vers la température d'inversion de phase (PIT pour « phase inversion temperature »), l'arrangement se convertit en phase bicontinue, puis s'inverse lorsque la PIT est dépassée. Des effets similaires peuvent être observés sur des microémulsions ioniques par ajout d'un électrolyte ou de certains co-tensioactifs. Les microémulsions peuvent également perdre leur stabilité lors de dilution. En dessous de la température d'inversion de phase, l'une des particularités des microémulsions est d'être stable thermodynamiquement. C'est cette dernière propriété qui nous intéresse et que nous voulons mettre à profit pour élaborer de façon contrôlée des oligomères à TS de tailles contrôlées.

Le système micellaire que nous avons sélectionné est celui adapté par Monnoyer et *al.* pour la synthèse de nanoparticules de bromure d'argent AgBr.[208] Il s'agit d'un milieu micellaire contenant un tensioactif anionique, l'AOT ou bis(2-éthyl-hexyl) sulfosuccinate de sodium (Figure III.2.a). Les deux chaînes aliphatiques de l'AOT confèrent une géométrie conique, particulièrement adaptée à la réalisation de micelle de type inverse. Le milieu est un système ternaire : impliquant l'heptane (phase organique), le tensioactif (AOT) et l'eau (Figure III.2.b). Ce système a été largement décrit dans la littérature. Il a été montré que le rapport molaire W_0= [eau]/[AOT] influait sur la taille des gouttelettes, mais également sur la stabilité du milieu.[208]

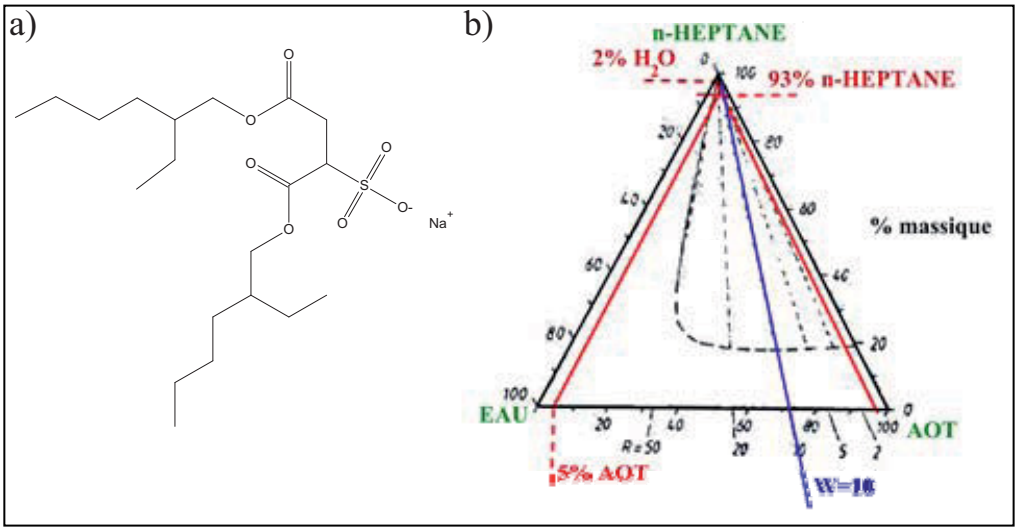


Figure III.2: (a) Formule développée de l'AOT, (b) Diagramme ternaire eau/AOT/n-heptane à 50°C.

Dans notre cas nous avons opté pour les conditions en pourcentage massique suivantes : 2% eau, 5% AOT et 93% n-heptane. D'après la littérature, ces conditions sont propices pour conduire à des microémulsions thermodynamiquement stables (pas de déphasage) et des tailles de goutte de l'ordre de 3 nm.[209]

III.1.2. Taille du nanoréacteur et appréciation du nombre d'ions fer(II) par goutte

Notre première démarche en vue de réaliser de la synthèse raisonnée en milieu confiné a été de déterminer la taille des goutelettes d'eau, à savoir les « nanoréacteurs ». Il est en effet à craindre, et donc à vérifier, que la taille des microémulsions soit modifiée au cours de l'addition des divers réactifs, ainsi que de la réaction de polymérisation. Pour cela nous avons utilisé une expérience Hyper Rayleigh mise en place au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) dirigé par le Dr. Eric Freysz.

III.1.2.1. Taille du nanoréacteur

De façon générale, l'analyse par diffusion Hyper Rayleigh consiste à sommer l'intensité des fréquences de seconde harmonique 2ω rétrodifusées par l'objet à analyser. Cette intensité rétrodifusée est directement liée à la taille de l'objet diffusant.

Cette expérience par diffusion Hyper Rayleigh nous a révélé des diamètres de goutte de l'ordre de 3,4 nm. Cette valeur peut être comparée aux données de la littérature obtenues pour le même système ternaire micellaire. Robinson et *al.* ont, par exemple, corrélé le rayon hydrodynamique Rh (rayon de cœur de goutte + périphérie de tensioactif) au rapport molaire W_0 : $Rh(nm)= 0{,}18W_0 + 1{,}5= k_BT/6\pi D°_T\eta$, où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, $D°_T$ un facteur de diffusion et η la viscosité du milieu continue.[209] Sur la base de cette expression et en tenant compte du rapport molaire $W_0= 10$ de notre expérience, on obtient un rayon hydrodynamique Rh de 3,3 nm.

Pour comparer cette valeur théorique au diamètre de goutte obtenue par Hyper Rayleigh, nous devons prendre en compte la taille du tensioactif estimée à 1,7 nm.[210] En effet, le rayon du cœur d'eau (Rw) n'est autre que le rayon hydrodynamique Rh (3,3 nm) retranché de la longueur du tensioactif (1,7 nm). La valeur obtenue de Rw est de 1,6 nm, soit un diamètre de goutte de l'ordre de 3,2 nm. Cette valeur dite théorique est en parfait accord avec la valeur de l'expérience (3,4 nm) issue de l'analyse Hyper Rayleigh.

III.1.2.2. Appréciation du nombre d'ions fer(II) par goutte

Connaissant la taille des gouttes, l'étape suivante a été d'estimer le nombre d'atomes de fer(II) par goutte, vis-à-vis de la quantité introduite en début de synthèse. Nous pouvons en effet estimer le nombre de gouttes d'eau en faisant le rapport entre la quantité d'eau utilisée et le volume occupé par une goutte. Le nombre d'atomes de fer(II) peut également être estimé selon la quantité incorporée. Enfin, le rapport nombre d'atomes de fer sur nombre de gouttes nous permet d'accéder au nombre d'atomes de fer par goutte.

A titre d'illustration l'encadré de la Figure III.3 rapporte le calcul réalisé dans le cas d'un trinucléaire de fer (noté ci-après 3Fe). Le nombre de gouttelettes d'eau est $3{,}15.10^{19}$ et le nombre d'atomes par gouttelette d'eau est estimé à 3.

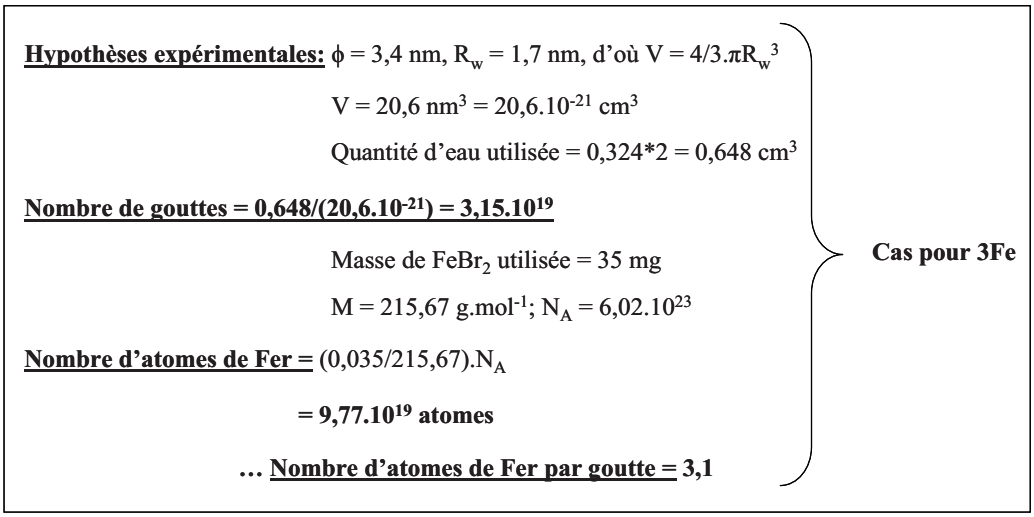


Figure III.3: Calcul théorique et estimation du nombre d'atomes de fer(II) par goutte.

III.1.3. Remarques

Après ces divers calculs, nous avons défini les conditions pour élaborer des oligomères en milieu confiné. Il est toutefois important de noter, ainsi que de prendre conscience que le milieu micellaire est un système dynamique où coexiste sans cesse de nombreux échanges, ainsi, considérer un nombre d'atomes de fer fixe par goutte est une vision idéale et restreinte du système. Dans le cadre de notre étude, nous n'avons pas pris en considération une telle dérive où les atomes de fer se répartiraient de façon plus aléatoire suivant une distribution dite de « Poisson ». Notre objectif est d'étudier la possibilité de contrôler la nucléarité de l'architecture en croissance en se basant sur des conditions indispensables de stabilité, de taille de nanoréacteur définie ainsi que de la détermination de la concentration des réactifs par goutte. Le prochain chapitre sera consacré à la synthèse des oligomères insaturés.

Mais avant, définissons ce que nous appelons un « oligomère insaturé ». Un oligomère insaturé est un complexe oligomérique (de quelques unités répétitives) dont les ions fer(II) en bout de chaîne sont complexés par des molécules d'eau et non par des ligands azotés (Figure III.4a). Il s'agit par exemple du dérivé trinucléaire étudié en partie II. Rappelons à ce propos, que dans le cas d'un enchaînement à 3 ions métalliques de fer(II), les deux ions fer(II) en périphérie sont complexés à 3 ligands bidendates et 3 molécules d'eau (Figure III.4a). De ce fait, la force du champ de ligand est faible, et les ions fer(II) terminaux sont HS quelque soit la température. L'ion central, est en revanche, complexé à 6 ligands bidendates et une transition de spin peut être observée. La conséquence directe de ce comportement est que nous allons pouvoir suivre la formation de l'état BS des ions fer(II) centraux à basse température, par spectroscopie d'absorption UV-Visible en détectant la bande située aux environs de 540 nm, caractéristique de la transition d-d de l'état BS (Figure III.4).

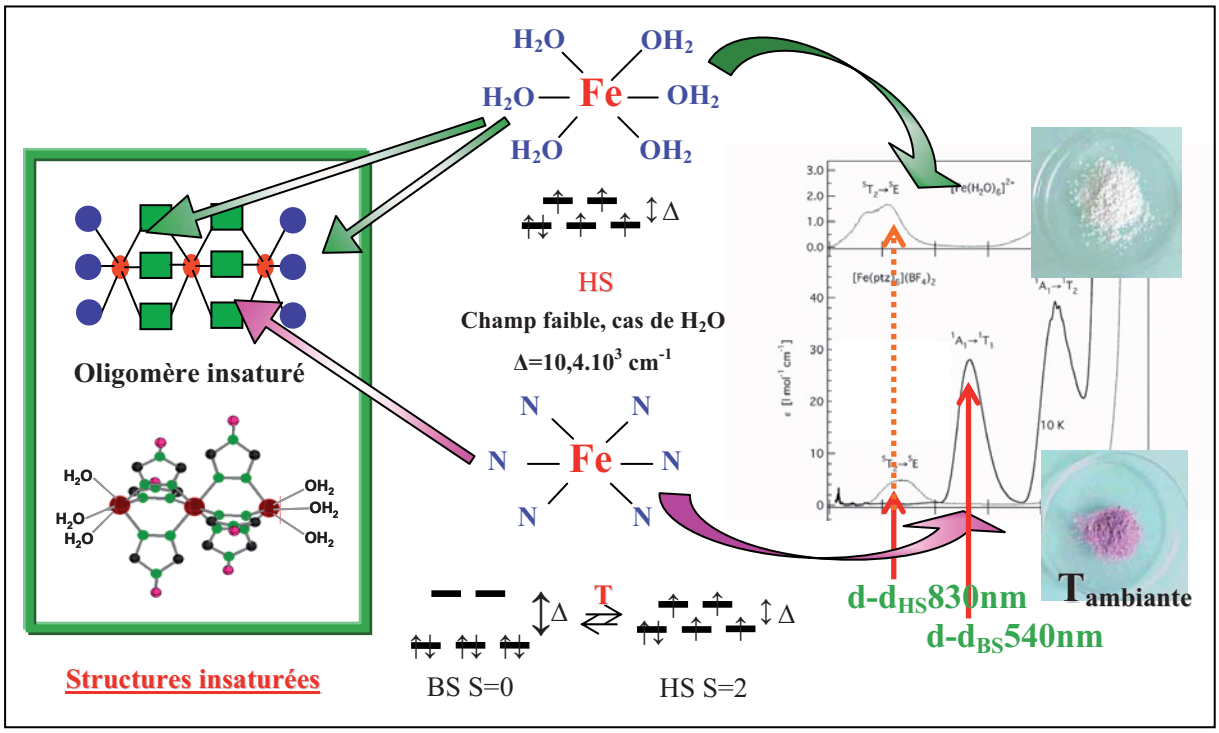


Figure III.4: (a) Structure insaturée et (b) Influence du champ cristallin sur la TS.[44,211] La partie gauche (a) de la figure illustre la structure d'un trinucléaire insaturé. Les bouts de chaîne sont complétés par des molécules d'eau. La partie droite (b) de cette même figure présente les propriétés de ce trinucléaire vis-à-vis du champ de ligand. L'eau étant un ligand à champ faible, les ions fer(II) en bout de chaîne sont attendus HS et une bande d'absorption d-d$_{HS}$ à 830 nm doit apparaître, tel qu'observé pour le complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. En revanche les ions centraux en environnement FeN_6 sont susceptibles de présenter le phénomène de TS. La population d'état BS à basse température devra se traduire par l'apparition d'une bande d'absorption d-d$_{BS}$ à 540 nm. Dans le cas des dérivés triazoles cette bande est responsable de la coloration rose du produit.

III.2. CHIMIE RAISONNEE / OLIGOMERES INSATURES

III.2.1. Protocole opératoire

Nous venons de décrire le milieu réactionnel que nous allons utiliser (microémulsion, taille de nano-réacteur de 3,4 nm), ainsi que les différences de propriété optique attendues pour les oligomères insaturés. La synthèse de ces oligomères de coordination réside dans l'échange micellaire des réactifs au sein de nanogouttelettes. La réaction de complexation est obtenue en préparant conjointement 2 micelles inverses contenant, d'une part le sel de fer(II) et d'autre part le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. La Figure III.5 illustre le mode opératoire utilisé, les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau III.1.

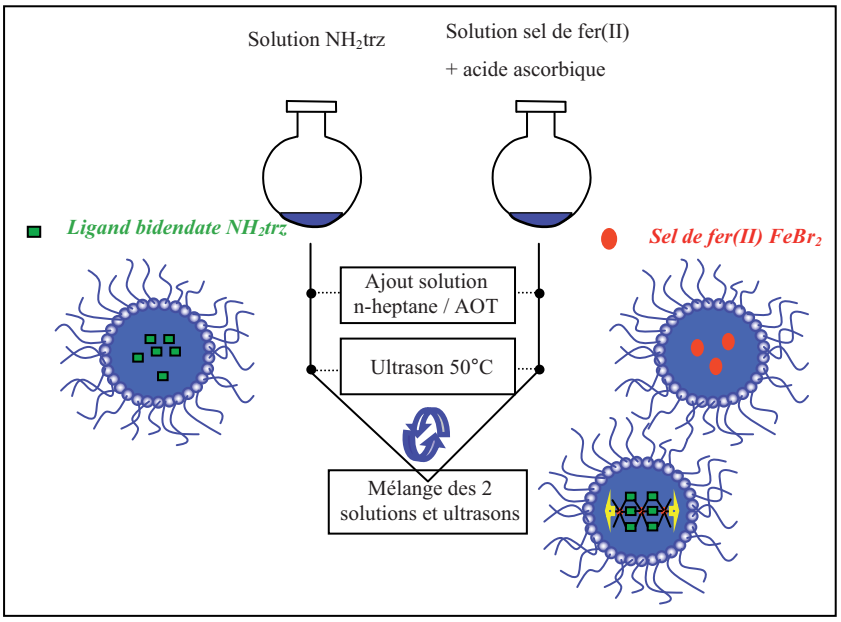


Figure III.5: Schéma réactionnel de la synthèse d'oligomère de coordination en microémulsion.

Tableau III.1: Données expérimentales pour la préparation d'oligomères insaturés.

Réactif	3 Fe	5 Fe	7Fe
$FeBr_2$ / mg ($M = 215,7\ g.mol^{-1}$)	35	58	81
Acide ascorbique / mg	10	10	10
H_2O / g	0,324	0,324	0,324
4-amino-1,2,4-triazole / mg ($M = 84,1\ g.mol^{-1}$)	27	54	81
H_2O / g	0,324	0,324	0,324
AOT / g ($M = 444,5\ g.mol^{-1}$)	0,8	0,8	0,8
n-heptane / ml	23	23	23

Mode opératoire :

- Les solutions aqueuses des deux réactifs sont préparées : d'une part le sel de fer(II) est dissous dans l'eau en présence d'acide ascorbique pour prévenir d'une éventuelle oxydation, et d'autre part le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. Les deux solutions sont placées sous agitation magnétique et à chaud (50 °C).
- Une fois les réactifs dissous, une solution d'AOT dans du n-heptane est additionnée dans les deux ballons, qui sont par la suite placés dans un bain à ultrasons thermostaté à 50 °C pendant 30 min. C'est à ce stade que se forment les micelles inverses comportant les réactifs de synthèse.
- Enfin, les contenus des 2 ballons sont mélangés et l'ensemble est passé dans le bain à ultrasons thermostaté à 50 °C pendant 10 min.

Sur la base de ce protocole, nous avons préparé les séries d'oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions fer(II). Dans la suite de ce chapitre, nous allons rapporter différentes expériences réalisées *in situ* permettant d'affirmer que le contrôle de taille est bien effectif au sein du mélange réactionnel. Nous allons ainsi présenter des considérations autour de:

- la notion du champ cristallin
- l'existence d'une TS
- la viscosité du milieu
- la modélisation des oligomères
- la stabilité réactionnelle

III.2.2. Considération n°1 : Le champ cristallin

Comme nous l'avons préalablement spécifié dans le cas du trinucléaire, si l'on considère le champ cristallin induit par l'environnement immédiat des ions fer(II), nous nous attendons, à température ambiante, à un enchaînement du type HS-BS-HS. De même, pour les entités 5 et 7 nous anticipons un enchaînement HS-$(BS)_3$-HS et HS-$(BS)_5$-HS, respectivement, comme illustré sur la Figure III.6. Le nombre de ligand L est fonction du nombre d'ions fer(II) dans l'architecture et conditionne l'insaturation de l'élément.

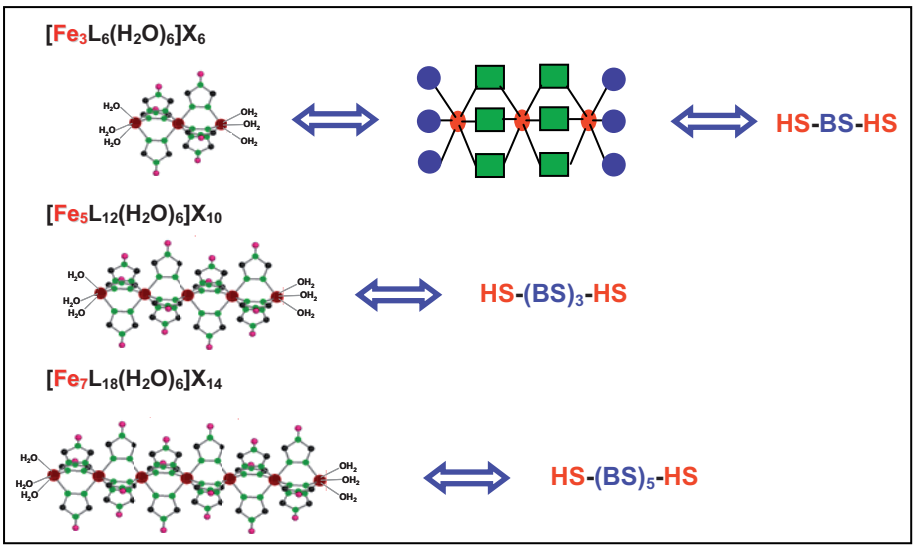


Figure III.6: Schématisation des oligomères dits insaturés et états de spin à température ambiante. L = 4-amino-1,2,4-triazole = carrés verts, X = contre-ion, cercles rouges = ions fer(II), cercles bleus = molécules d'eau.

De ce fait, lors du passage d'un oligomère trinucléaire à pentanucléaire et heptanucléaire, nous anticipons l'augmentation de la coloration rose puisque le nombre d'ions fer(II) dans l'état BS croît. La Figure III.7 confirme cette hypothèse. La couleur rose de la solution devient de plus en plus soutenue avec l'augmentation du nombre d'atomes de fer.

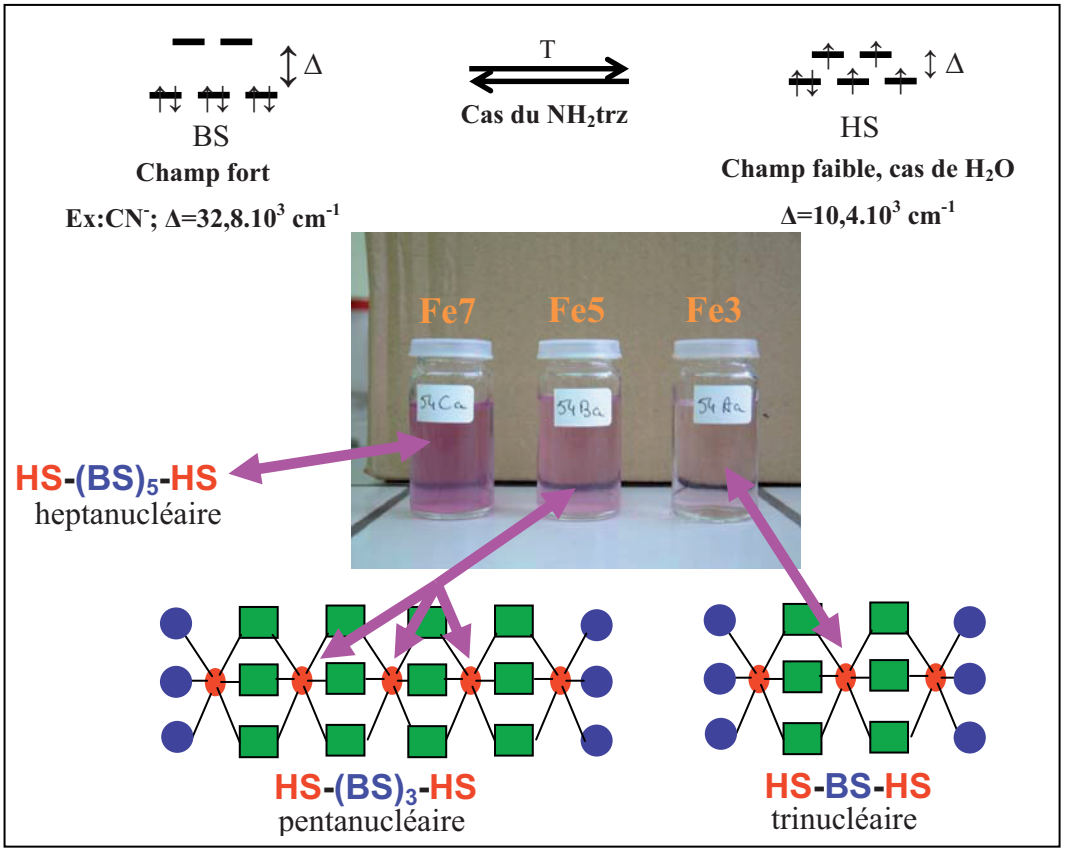


Figure III.7: Champ cristallin et coloration des solutions micellaires.

Afin de préciser cette tendance, nous avons réalisé une étude des propriétés optiques de cette série de trois oligomères insaturés par spectroscopie d'absorption de 400 à 800 nm. La Figure III.8 rapporte les courbes d'absorption de ces trois oligomères en milieu micellaire. Ces courbes présentent un maximum d'intensité d'absorption à 540 nm, caractéristique de la bande d-d_{BS}. Sur la base de l'augmentation de l'intensité de la bande à 540 nm, nous pouvons construire le graphe de droite qui représente l'évolution du maximum d'absorption en fonction du nombre d'ions fer(II) à l'état BS attendu ; à savoir respectivement, 1, 3, et 5 ions fer(II) dans l'état BS pour les oligomères insaturés 3, 5 et 7. De façon intéressante, nous observons une parfaite régression linéaire, permettant d'affirmer que nous sommes en train d'agencer de façon contrôlée les oligomères au sein de nanoréacteurs. Indirectement, cela permet également de confirmer les calculs théoriques des concentrations des divers réactifs réalisées par nanogouttelette.

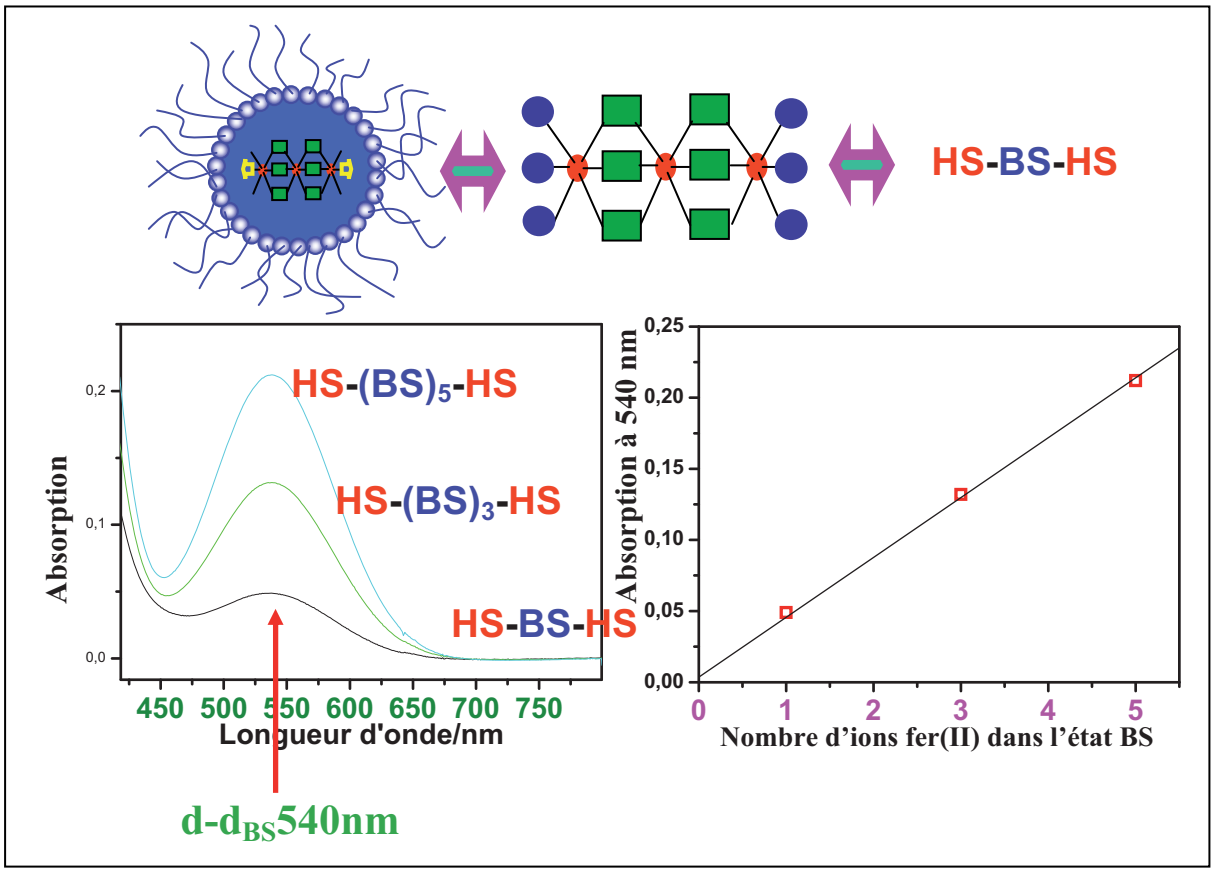


Figure III.8: Analyse UV-Visible de la série des oligomères insaturés.

Sur la base de la densité optique du maximum d'absorption à 540 nm (Figure III.9), il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire ε (exprimé en $l.mol^{-1}cm^{-1}$) par la loi de Beer-Lambert, connaissant la concentration en ions fer(II) à l'état BS déduite de la concentration en ions fer(II) totale. Ainsi, si l'on considère l'oligomère insaturé Fe_3L_6 à 540 nm dont la densité optique est 0,05 (cf. Figure III.9), la valeur du coefficient d'extinction

molaire pour un ion fer(II) dans l'état BS est estimée à 44,6 $l.mol^{-1}cm^{-1}$. Cette valeur est en accord avec ce type de transition.[44] En effet, une étude réalisée par Hauser sur des monocristaux de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ a révélée une valeur pour le coefficient d'extinction molaire ε de 42,5 $l.mol^{-1}cm^{-1}$ à 379 nm.

Par ailleurs, la pente de la régression linéaire illustrée sur la Figure III.8 est proportionnellement liée au coefficient d'extinction molaire ε. De ce fait, l'obtention par le calcul d'une valeur unique de ε_{BS} pour la série des oligomères et le corrolaire, à savoir, l'extrapolation de la régression linéaire à l'ordonnée à l'origine confirment la réalisation de chaînons à 3, 5 et 7 ions fer(II).

Données expérimentales:

-UV/Visible: Fe_3L_6 a une absorption de 0,05 ►Densité optique, $A_{Fe_3L_6}$= 0,05

Cuve de longueur l ► l = 1,0 cm

Loi de Beer-Lambert: A = ε.l.c

-Solution micellaire

	$FeBr_2$	NH_2trz	H_2O	AOT	n-heptane	Acide ascorbique
M ($g.mol^{-1}$)	215,67	84,08	18	444,56	100,21	176,125
ρ ($g.cm^{-3}$)	4,63 (25°C)	/	0,9982 (20°C)	1,13	0,6338 (20°C)	1,65
m (g)	0,035	0,027	0.648	1,6	/	négligeable
n (mol)	$1,623.10^{-4}$	$6,422.10^{-4}$	0,036	0,0036	0,2915	/
V (cm^3)	0,00756	/	0,648	1,416	46	/

Calcul du coefficient d'extinction molaire:

$[FeBr_2] = (1,623.10^{-4}) / (0,00756+0,027+0,648+1,416+46)$
$= 3,37.10^{-6}$ $mol.cm^{-3}$= $3,37.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$

$[FeBr_2]_{BS} = [FeBr_2]/3 = 1,12.10^{-3}$ $mol.l^{-1}$

$\varepsilon = A/(l.c)$

$\varepsilon = 0,05/(1*1,12.10^{-3})$

ε = 44,6 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$

Figure III.9: Données expérimentales et calcul du coefficient d'extinction molaire de la bande dd_{BS} à 540 nm.

III.2.3. Considération n°2 : L'existence d'une TS

Si l'on considère maintenant le phénomène de TS, il est anticipé que les ions fer(II) centraux des entités trinucléaires (HS-BS-HS), pentanucléaires (HS-$(BS)_3$-HS) et heptanucléaires (HS-$(BS)_5$-HS) transitent pour donner un agencement totalement HS. Le milieu micellaire doit ainsi passer d'un aspect translucide rose à basse température à un milieu

parfaitement translucide incolore à haute température, puisque la seule transition dd associée à l'état HS est située à 820 nm, c'est-à-dire en dehors du domaine spectral détecté visuellement. La Figure III.10 rapporte l'évolution de l'absorption à 820 nm en fonction de la température grâce à des valeurs obtenues au CPMOH pour le composé à cinq ions fer(II).

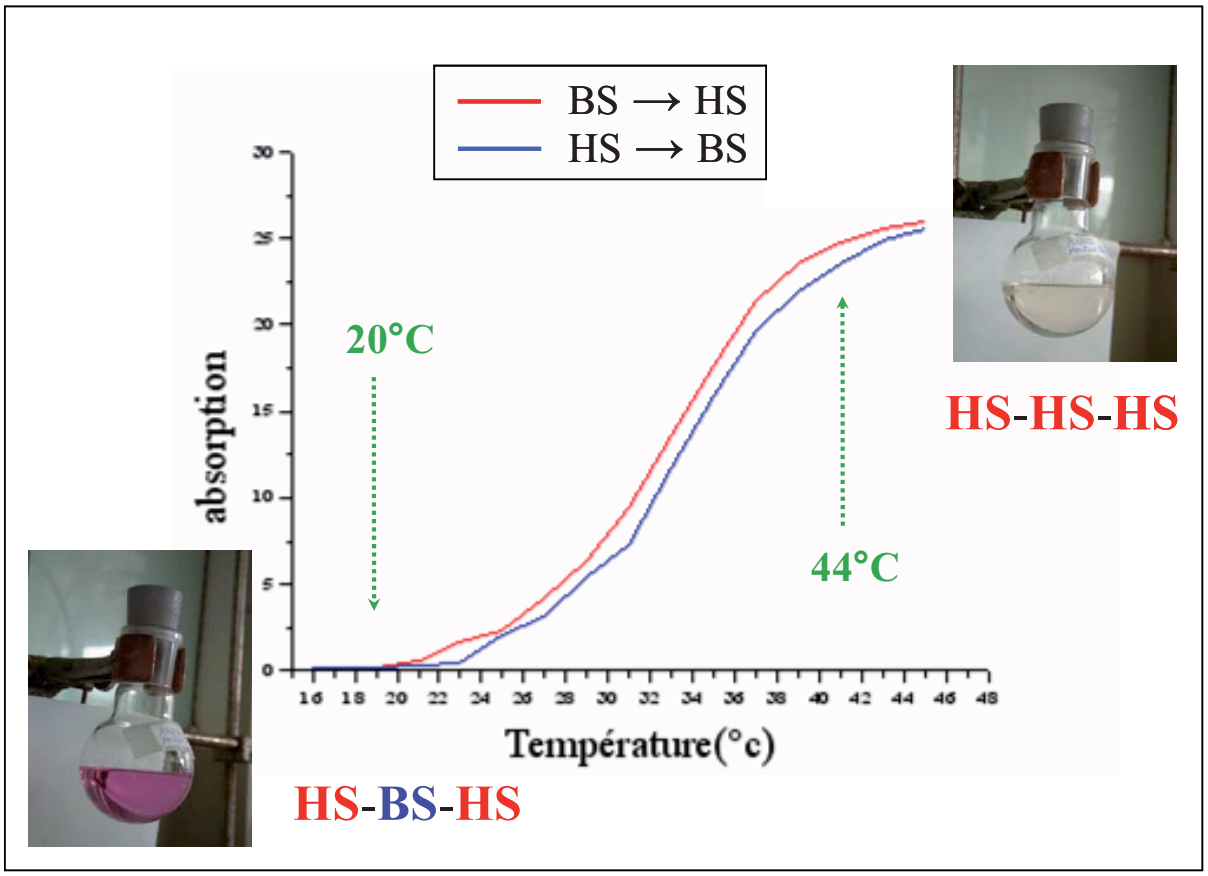


Figure III.10: Suivi de la TS par spectroscopie d'absorption.

Cette expérience UV-Visible montre clairement la présence d'une transition graduelle, centrée autour de 33 °C (306 K) dans un environnement micellaire. Par ailleurs, on constate l'absence de coopérativité (courbe descente et montée quasi similaire), aux erreurs d'expérience près.

III.2.4. Considération n°3 : La viscosité

Un autre moyen pour prouver la formation des oligomères de taille contrôlée au sein des nanogoutelettes est de mesurer la viscosité. La Figure III.11 présente l'étude de la rhéologie sur la série d'oligomères insaturés effectuée au LCPO (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques) avec l'aide du Dr. Jean-François Lemeins. L'expérience est simple : la solution micellaire est placée dans une cuve dans laquelle on vient immerger un rotor en géométrie de type couette. Une contrainte σ est appliquée. Dans le cas d'un fluide

viscoélastique, le mélange suit la contrainte exercée avec un léger décalage. C'est cette déformation en fonction du temps (dδ/dt) du fluide qui est mesurée. C'est une expérience de fluage où la viscosité η peut être déduite de l'expression σ = η (dδ/dt). Les viscosités du mélange micellaire à vide (sans oligomère) et des mélanges présentant les oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions fer(II) ont été mesurées respectivement à $2{,}3.10^{-3}$ Pa.s, $2{,}4.10^{-3}$ Pa.s, $2{,}8.10^{-3}$ Pa.s, et $5{,}8.10^{-3}$ Pa.s. Nous notons ainsi une augmentation progressive de la viscosité avec la croissance de la longueur des chaînes oligomériques mais dans des proportions tout à fait normales. Cela démontre que lorsque les chaînes sont courtes, celles-ci sont ancrées au coeur de la goutte et n'interagissent pas avec la couronne de tensioactif stabilisant cette dernière, et encore moins avec les autres gouttelettes voisines. La légère augmentation de la viscosité de l'oligomère à 7 ions métalliques (par rapport aux autres oligomères) suggère un début d'interaction entre cet oligomère et la couronne de tensioactif. Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs de viscosité sont cohérentes avec celles mentionnées dans la littérature pour ce type de milieu. Nos valeurs de viscosité sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} Pa.s, contre $1{,}2.10^{-2}$ Pa.s et $(0{,}7\text{-}0{,}8).10^{-2}$ Pa.s mesurées, respectivement, par Candau et *al.* pour les mélanges (eau, AOT, heptane, acrylamide)[212] et (eau, AOT, toluène).[213]

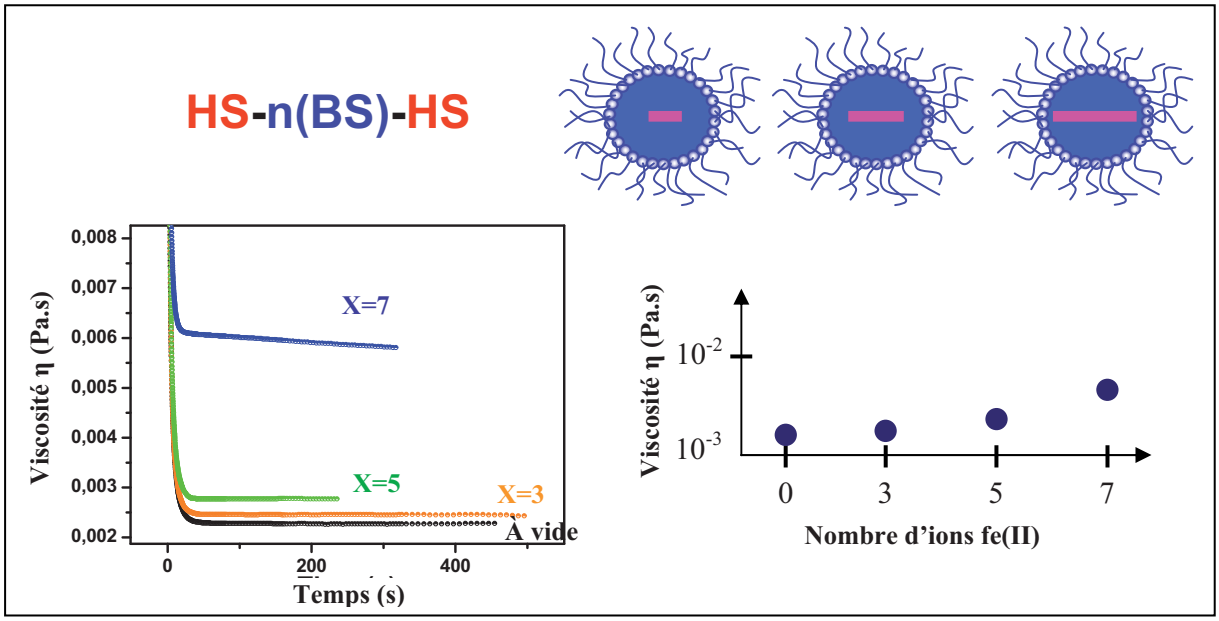


Figure III.11: Etude de viscosité des différents systèmes micellaires contenant les oligomères insaturés.

III.2.5. Considération n°4 : La modélisation

Une modélisation de ces différents oligomères insaturés a été réalisée avec l'aide du Dr. Samir Matar au sein du groupe des Sciences Moléculaires de l'ICMCB. La modélisation a

été réalisée avec la méthode 6-31G suivant la fonctionnelle hybride de la DFT B3LYP. Les enchaînements à 3, 5 et 7 ions fer(II) conduisent à des tailles d'oligomère respectivement de 0,77 nm ; 1,53 nm et 2,30 nm (Figure III.12). Ces valeurs sont à confronter à celle estimée pour le nanoréacteur d'eau de 3,4 nm issue de l'expérience par diffusion Hyper Rayleigh. La dimension de ces oligomères est en conclusion compatible à la taille de la gouttelette d'eau.

Notons au passage, que sur ce type d'oligomère aucune structure n'a pu être isolée. C'est par analogie avec la structure linéaire d'un complexe polymérique de cuivre, ainsi qu'avec la résolution de structure trinucléaire de fer(II) et d'étude EXAFS que nous supposons une linéarité de l'enchaînement.[24,25]

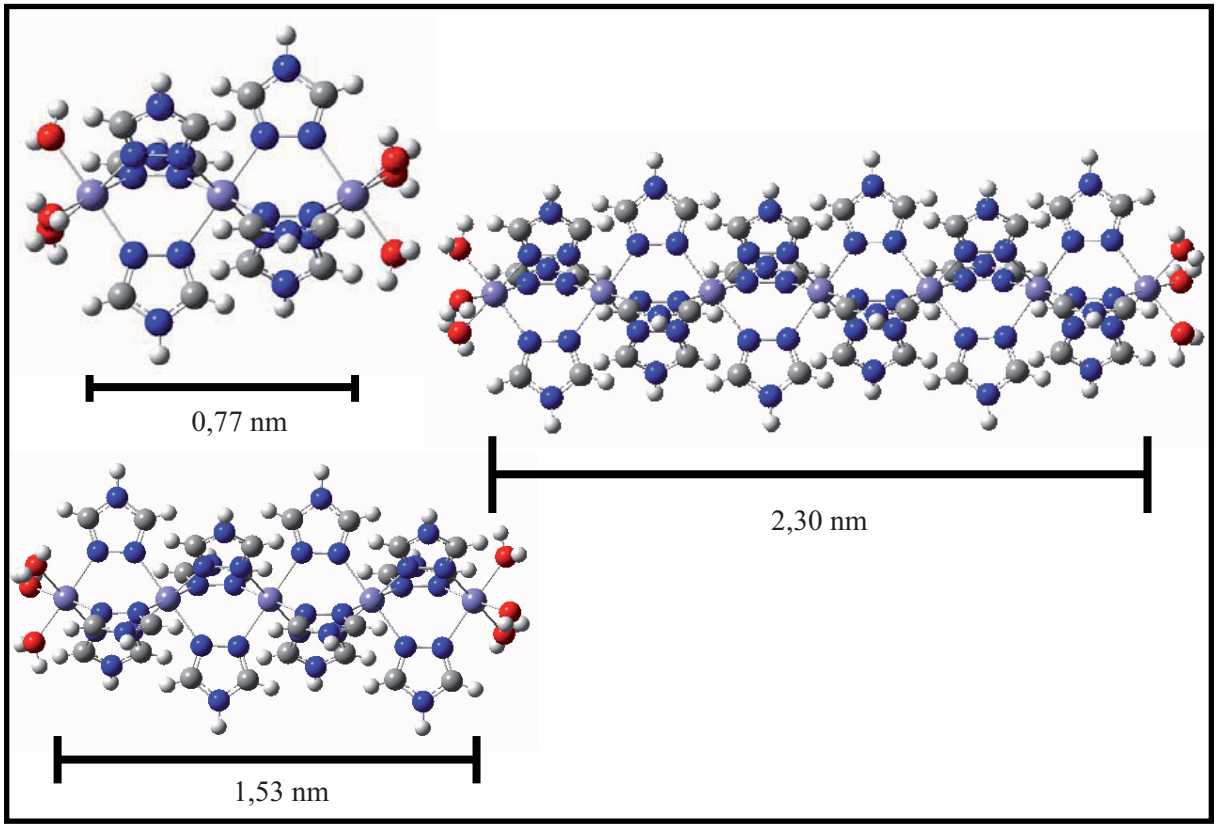


Figure III.12: Structures et tailles des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions fer(II) obtenues par calculs DFT.

III.2.6. Bilan

Ces divers résultats montrent tout d'abord qu'il est possible d'obtenir *in situ* un complexe à transition de spin, illustré en outre par la modification du milieu réactionnel du rose au blanc.

Différentes considérations en termes de champ cristallin, de TS, de viscosité et de modélisation nous ont permis de corroborer nos attentes dans le cadre d'un contrôle d'entité

oligomérique au sein d'un nanoréacteur. Le suivi de la bande d-d_{BS} des ions fer(II) est une expérience de choix pour sonder le milieu réactionnel. La modélisation des oligomères insaturés a révélé des tailles en accord avec le cœur des gouttes (nanoréacteur) mesurées et définies selon la littérature.[208]

A notre connaissance, ce travail rapporte pour la première fois la possibilité de synthétiser des oligomères linéaires pentanucléaires et heptanucléaires à transition de spin. Rappelons que dans la partie II de ce manuscrit, l'obtention d'oligomères supérieurs au trinucléaire s'était avéré impossible par voie traditionnelle. Le résultat obtenu dans ce chapitre démontre l'importance du milieu confiné, qui selon nous, permet d'exalter l'échange moléculaire.

III.3. CHIMIE RAISONNEE / OLIGOMERES SATURES

Dans le chapitre précédent nous avons montré la possibilité de mettre en jeu une ingénierie moléculaire en milieu confiné en réalisant des oligomères de différentes tailles contenant de 3, 5 et 7 ions fer(II), en travaillant en sous stoechiométrie (oligomères dits insaturés). L'objectif de ce chapitre est maintenant de considérer le cas des oligomères saturés (présentant des ligands triazoles en bout de chaîne).

La Figure III.13 illustre les 2 voies possibles pour réaliser les oligomères saturés à savoir:

- 1) une synthèse en deux étapes : synthétiser les oligomères insaturés (tel que décrit dans le chapitre III.2) puis compléter le milieu micellaire par un complément de ligand triazole adapté (échanges de ligands : H_2O par des ligands triazoles),
- 2) une synthèse en une étape : synthétiser directement les unités saturés en partant des conditions stoechiométriques.

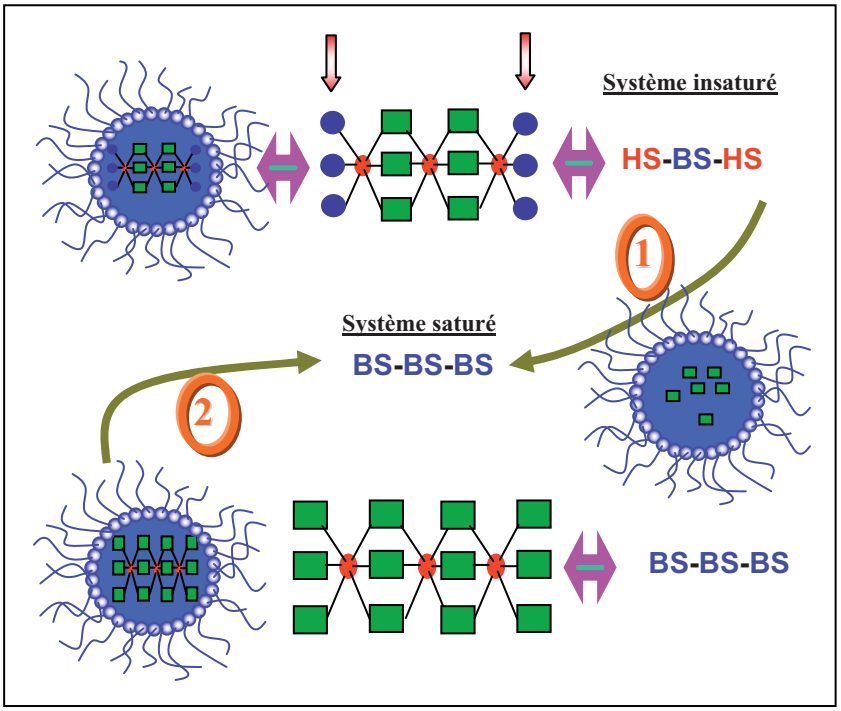


Figure III.13: Voies envisagées pour la synthèse d'oligomères saturés.

Dans un premier temps, nous allons présenter les synthèses réalisées, puis nous comparerons les propriétés des oligomères saturés obtenus selon ces deux voies de synthèse. Enfin, nous allons présenter un certain nombre d'expériences permettant, là encore, de

prétendre à un contrôle *in situ* de l'architecture des objets synthétisés, à savoir la mise en place en milieu confiné d'une véritable "ingénierie moléculaire".

III.3.1. Protocole expérimental

Les données expérimentales pour synthétiser les oligomères saturés sont retranscrites dans le Tableau III.2 ci-dessous. Nous avons laissé inchangées les quantités d'ions fer(II) préalablement établies et dosées dans le cas de la synthèse des oligomères insaturés. Seules les quantités de ligand ont été adaptées pour assurer la parfaite stoechiométrie.

Tableau III.2: Données expérimentales pour la préparation d'oligomères saturés.

Réactif	3 Fe	5 Fe	7Fe
$FeBr_2$ / mg ($M = 215,7\ g.mol^{-1}$)	35	58	81
Acide ascorbique / mg	10	10	10
H_2O / g	0,324	0,324	0,324
4-amino-1,2,4-triazole / mg ($M = 84,1\ g.mol^{-1}$)	54	81	108
H_2O / g	0,324	0,324	0,324
AOT / g ($M = 444,5\ gmol^{-1}$)	0,8	0,8	0,8
n-heptane / ml	23	23	23

La voie de synthèse permettant d'accéder directement aux oligomères dits saturés, voie n°2, suit scrupuleusement le protocole de synthèse décrit dans le cadre de la synthèse d'oligomère insaturé. Le seul paramètre changé est la quantité de ligand assurant la stoechiométrie. Dans la voie n°1, empruntant celle de la synthèse des oligomères insaturés, une fois la dernière étape d'ultrason effectuée, 27 mg (6 équivalents molaires) de ligand sont additionnés sous forme de poudre au système micellaire. Le mélange est ensuite porté 10 min de plus sous agitation à l'ultrason à 50 °C.

Nous avons tout d'abord mesuré les spectres d'absorption des divers oligomères issus des deux voies de synthèse. La Figure III.14 rassemble les principaux résultats obtenus. Nous notons tout d'abord que, comme dans le cas des oligomères insaturés une bande d'absorption à 540 nm caractéristique de la transition d-d_{BS} est présente pour l'ensemble des matériaux. Nous remarquons d'autre part que les bandes d'absorption des matériaux issus des deux voies de synthèse sont identiques pour les systèmes trinucléaires, pentanucléaires et heptanucléaires. Ces deux voies conduisent ainsi aux mêmes structures oligomériques. Enfin, sur la partie droite de cette figure, les images des solutions micellaires (synthétisées

respectivement par les voies 1 et 2), juxtaposées deux à deux selon le nombre d'ions fer(II) de l'enchaînement, confirment l'équivalence des teintes de rose.

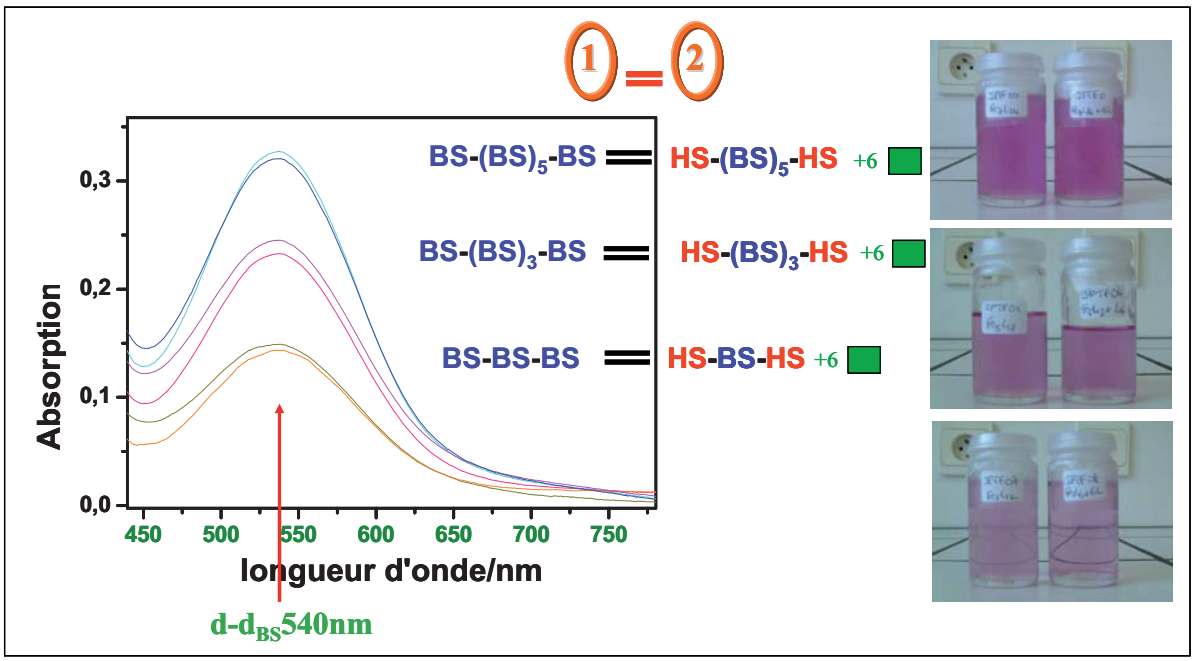


Figure III.14: Etude UV-Visible des milieux micellaires issus des deux approches de synthèse et similitude.

Si l'on considère la voie de synthèse n°1, celle qui fait appel à l'échange de ligand, cette approche est quelque peu originale. Rappelons que dans la partie II de ce manuscrit par synthèse traditionnnelle l'échange des molécules d'eau pour un oligomère trinucléaire s'était avéré délicat. Le résultat obtenu dans cette présente partie démontre, si nécessaire, l'utilité du milieu confiné, qui selon nous, permet d'exalter l'échange moléculaire.

III.3.2. Synthèse des oligomères de tailles contrôlées

Nous allons ci-après revenir sur cette notion de synthèse des oligomères saturés de tailles contrôlées. A nos yeux, quatre considérations nous amènent à argumenter sur l'élaboration de ces matériaux.

III.3.2.1. Considération n°1 : Propriété d'absorption

Si nous reprenons le raisonnement détaillé du chapitre précédent, l'oligomère pentanucléaire insaturé possède trois ions centraux à l'état BS à basse température et deux ions fer(II) aux extrémités à l'état HS. L'enchaînement est donc HS-BS_3-HS. En revanche dans le cas de l'oligomère saturé, lorsque l'échange s'opère sur les six molécules d'eau en périphérie, il est attendu que le complexe présente cinq ions fer(II) à l'état BS à basse température. En bref, nous anticipons une coloration rose plus prononcée pour l'oligomère

saturé vis-à-vis de l'oligomère insaturé. La comparaison des deux solutions présentées sur la Figure III.15 confirme cette hypothèse. Une telle différence est la conséquence directe de la variation du champ cristallin.

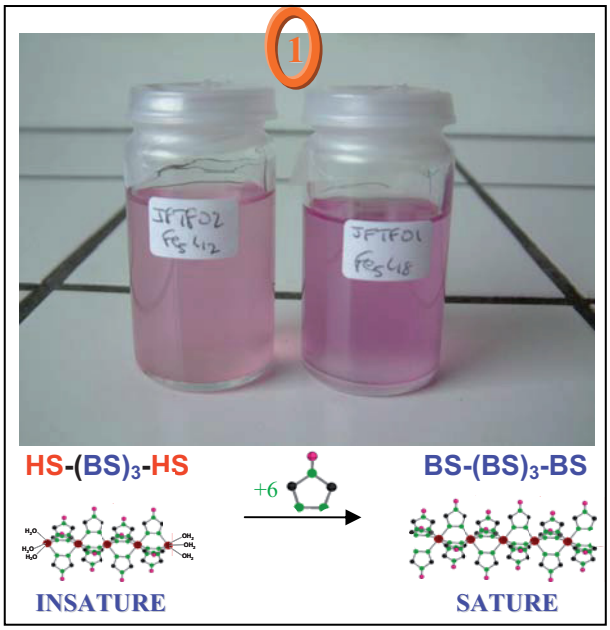


Figure III.15: Cas du pentanucléaire insaturé et saturé – Coloration.

La Figure III.16 présente le spectre d'absorption des oligomères insaturés de départ, ainsi que le spectre d'absorption des oligomères saturés issus d'un échange de ligand (voie de synthèse n°1). Le graphe de la partie gauche de la figure rapporte les maxima d'intensité d'absorption de la bande d-d_{BS} à 540 nm en fonction du nombre d'ions fer(II) à l'état BS pour ces différentes architectures. Nous remarquons que ces différents points suivent une droite (obtenue par régression linéaire), en accord avec le nombre d'ions fer(II) à l'état BS considéré. Les oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions fer(II) présentent 1, 3 et 5 ions respectivement à l'état BS à basse température. Quant aux oligomères dits saturés ils présentent respectivement 3, 5 et 7 ions à l'état BS à basse température. Les intensités d'absorption de ces différents oligomères s'avèrent être en fait directement proportionnelles au nombre d'ions fer(II) à l'état BS. Les bandes d'absorption par exemple de l'oligomère trinucléaire saturé sont équivalentes au pentanucléaire insaturé. Il en est de même pour l'autre couple pentanucléaire saturé / heptanucléaire insaturé.

Ainsi nous montrons qu'il est non seulement possible de générer des tailles d'oligomères contrôlées à propriété de TS en milieu micellaire, mais également de se servir des nanogouttelettes comme nanoréacteurs pour réaliser de l'ingénierie moléculaire en milieu confiné.

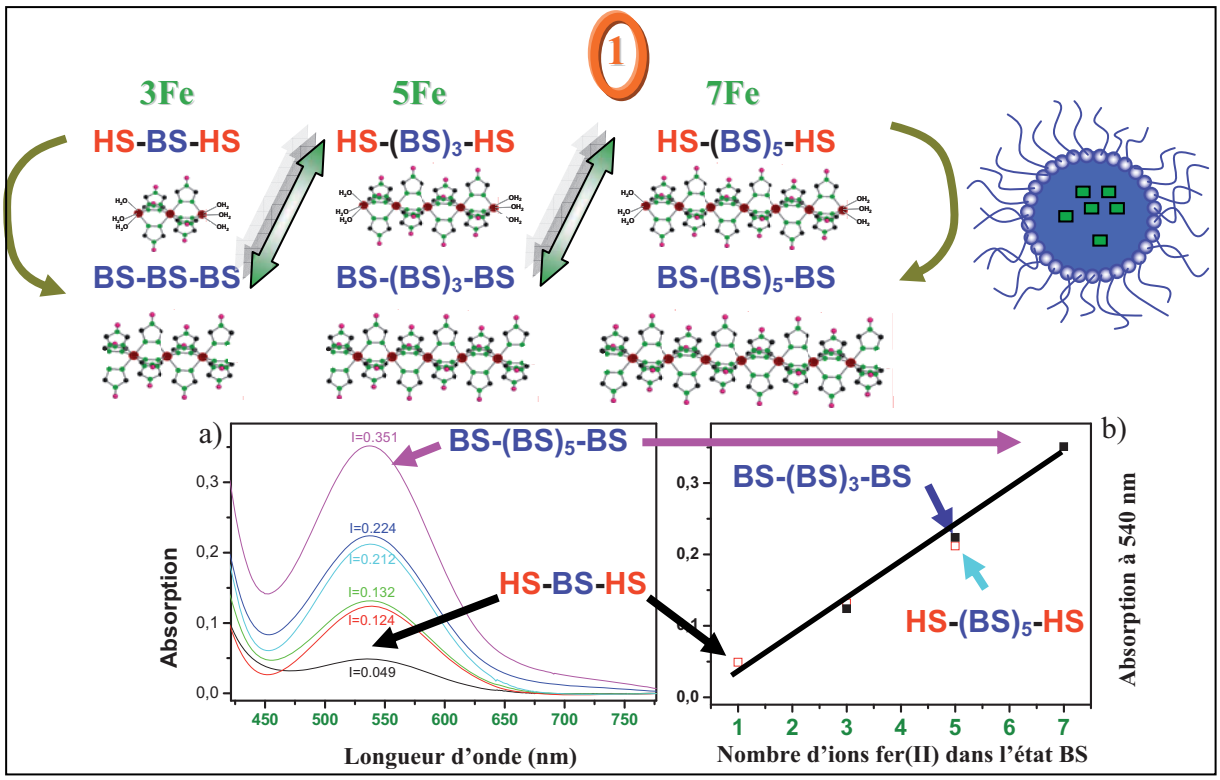


Figure III.16: Ingénierie moléculaire en milieu micellaire et spectres UV-visible des différents systèmes (Le graphe b rapporte l'absorption à 540 nm des systèmes insaturés (en rouge) et saturés (en noir).

III.3.2.2. Considération n°2 : La transition de spin

Par analogie aux oligomères insaturés, il est également possible de suivre la TS en fonction de la température pour les oligomères saturés. Le comportement en phase micellaire pour l'ensemble de ces matériaux est similaire. A basse température le milieu réactionnel est translucide et de couleur rose. A haute température, il devient translucide et incolore. Nous observons une transition de spin graduelle centrée autour de la température ambiante avec une $T_{1/2}$ de l'ordre de 33 °C. Par comparaison aux trinucléaires de M. Thomann[194] et de Y. Garcia,[195] l'aspect graduel de la transition n'est pas surprenant, puisque seuls quelques ions fer(II) sont responsables de la TS. Nous pouvons assimiler ces espèces à des ions fer(II) isolés ayant peu ou pas d'interaction avec leurs voisins.

III.3.2.3. Considération n°3 : La viscosité

La Figure III.17 rapporte les viscosités des oligomères saturés et insaturés, préalablement étudiés. Dans le cas d'un enchaînement à 3, 5 et 7 ions fer(II) nous notons une forte augmentation de la viscosité d'un facteur 10^2 à 10^4 par rapport aux oligomères insaturés.

Cet écart notable peut s'expliquer par la différence d'affinité des oligomères avec la gouttelette. En effet, les oligomères insaturés terminés en bout de chaîne par des molécules d'eau présentent une certaine affinité avec l'eau du milieu dispersé. En revanche, lorsque nous échangeons ces molécules d'eau en périphérie par des ligands de type aromatique, nous changeons de façon drastique l'interaction et le degré d'affinité du complexe avec ce même milieu. Indirectement, cela constitue une preuve supplémentaire que la substitution des ligands se réalise dans le mélange réactionnel.

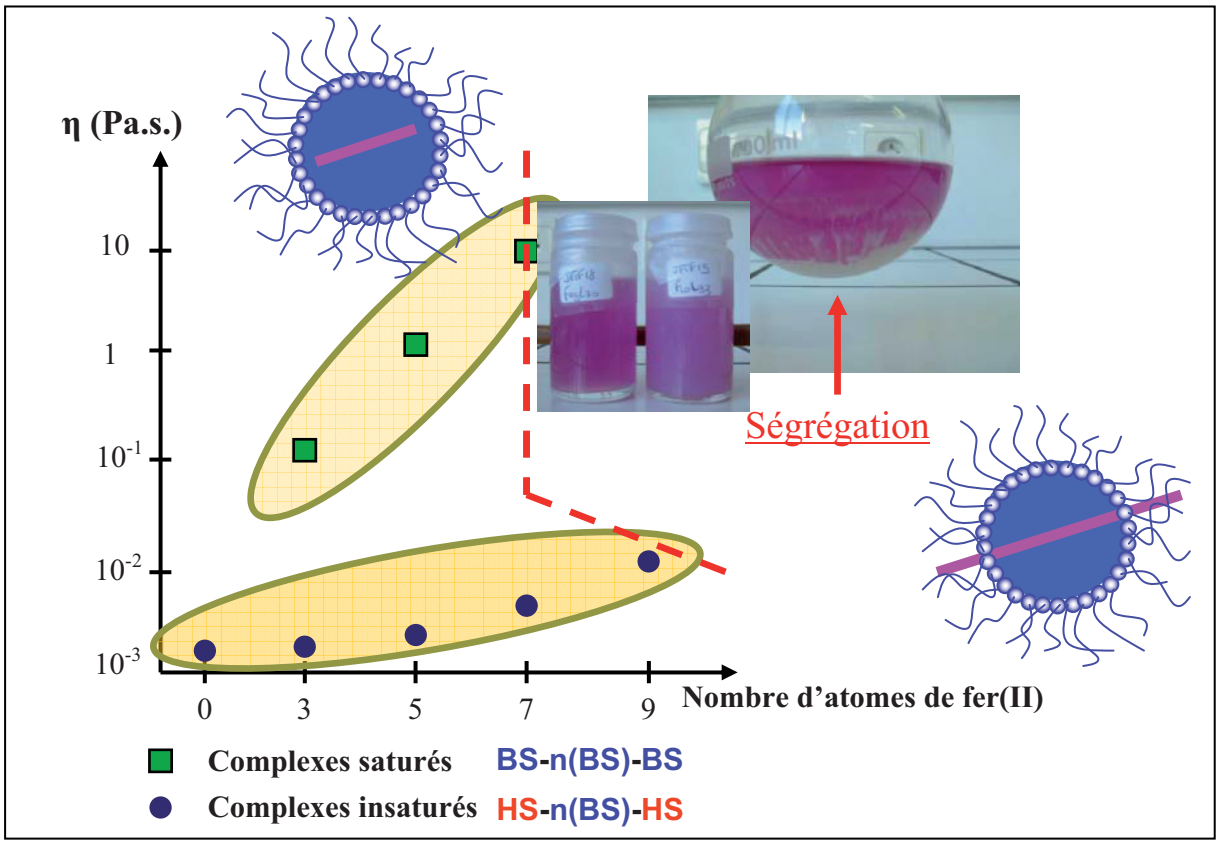


Figure III.17: Comparatif des valeurs de viscosité des oligomères saturés et insaturés – Ségrégation.

Les valeurs des viscosités obtenues pour les oligomères saturés à 3, 5 et 7 ions fer(II) sont respectivement de 0,1 ; 1,3 et 10,4 Pa.s. L'augmentation de la viscosité du milieu avec la longueur des chaînons est directement liée à la taille des gouttelettes. En effet, la taille des oligomères tend vers la limite du cœur d'eau. Autrement dit, ces oligomères commencent à interagir avec le milieu externe, que ce soit la couronne en tensioactif, ou encore d'autres nanogouttelettes dispersées. Nous pouvons assimiler ce comportement d'interactions comme un gel physique où les nanogouttelettes sont les nodules rigides assurant la cohésion du milieu avec augmentation de la viscosité. Ainsi en augmentant la taille des édifices oligomériques saturés, il n'est pas surprenant de noter une augmentation de la viscosité.

Pour illustrer ce fait, avec l'aide du Dr. S. Matar, nous avons réalisé la modélisation de ces oligomères saturés à 3, 5, 7 ions fer(II) par la méthode 6-31G avec la fonctionnelle hybride de la DFT B3LYP. Ces oligomères présentent des agencements de tailles respectives de 1,01, 1,78 et 2,54 nm. Ainsi, nous mettons en évidence que la taille du cœur réactionnel, mesurée à 3,4 nm par diffusion Hyper Rayleigh, est suffisamment grande pour contrôler ces différents agencements à 3, 5 et 7 ions fer(II).

Cependant, lorsque nous avons cherché à augmenter la taille de ces oligomères saturés, en tentant par exemple d'élaborer le système à 9 ions fer(II), le milieu réactionnel devient turbide. La transparence du milieu, associée à la présence de nanoréacteurs de 3 nm, disparaît. De plus au bout de quelques minutes nous observons une ségrégation à la fois d'une partie du milieu micellaire et des complexes. Tout se passe comme si l'augmentation de la taille des oligomères conduisait à la destabilisation thermodynamique du milieu micellaire, à savoir que l'oligomère "perce " la nanogouttelette. Par ailleurs, la modélisation de l'oligomère saturé à 9 ions fer(II) conduit à un agencement d'une longueur de 3,3 nm. Cette valeur s'avère être du même ordre de grandeur que la taille du nanoréacteur mesurée par diffusion Hyper Rayleigh de 3,4 nm, il n'est donc pas surprenant d'observer une instabilité du milieu réactionnel. Ainsi, expérimentalement, la synthèse de l'oligomère saturé à 7 chaînons constitue une limite physique d'incorporation (symbolisé en pointillé rouge sur la Figure III.17). Cette hypothèse de limite physique est en parfaite adéquation avec les faits expérimentaux observés.

III.3.2.4. Considération n°4 : La stabilité au vieillissement

La Figure III.18 compare les colorations des milieux réactionnels des oligomères insaturés et saturés au temps t_0 (juste après synthèse), et après trois semaines. Comme nous l'avons préalablement commenté, les oligomères fraîchement synthétisés en milieu micellaire conduise à une solution rose translucide à basse température et incolore translucide à haute température, ce phénomène étant réversible. Toutefois, au cours du temps, une coloration jaune apparaît progressivement dans le cas des oligomères insaturés. A un temps t = 3 semaines, la coloration jaune de la solution est prononcée, alors que la solution micellaire contenant les oligomères saturés n'a pas évoluée. Cette solution reste stable même 1 an après synthèse. Cette différence de stabilité est fondamentalement due à la structure même des oligomères en question et plus particulièrement à leur bout de chaîne. En effet, les ions fer(II) terminaux coordinés à 3 molécules d'eau sont très certainement beaucoup plus sensibles à l'oxydation, responsable de cette coloration progressive en jaune. Pour les oligomères saturés,

la coordination des ions fer(II) terminaux aux ligands triazoles assure une stabilité de l'édifice oligomérique.

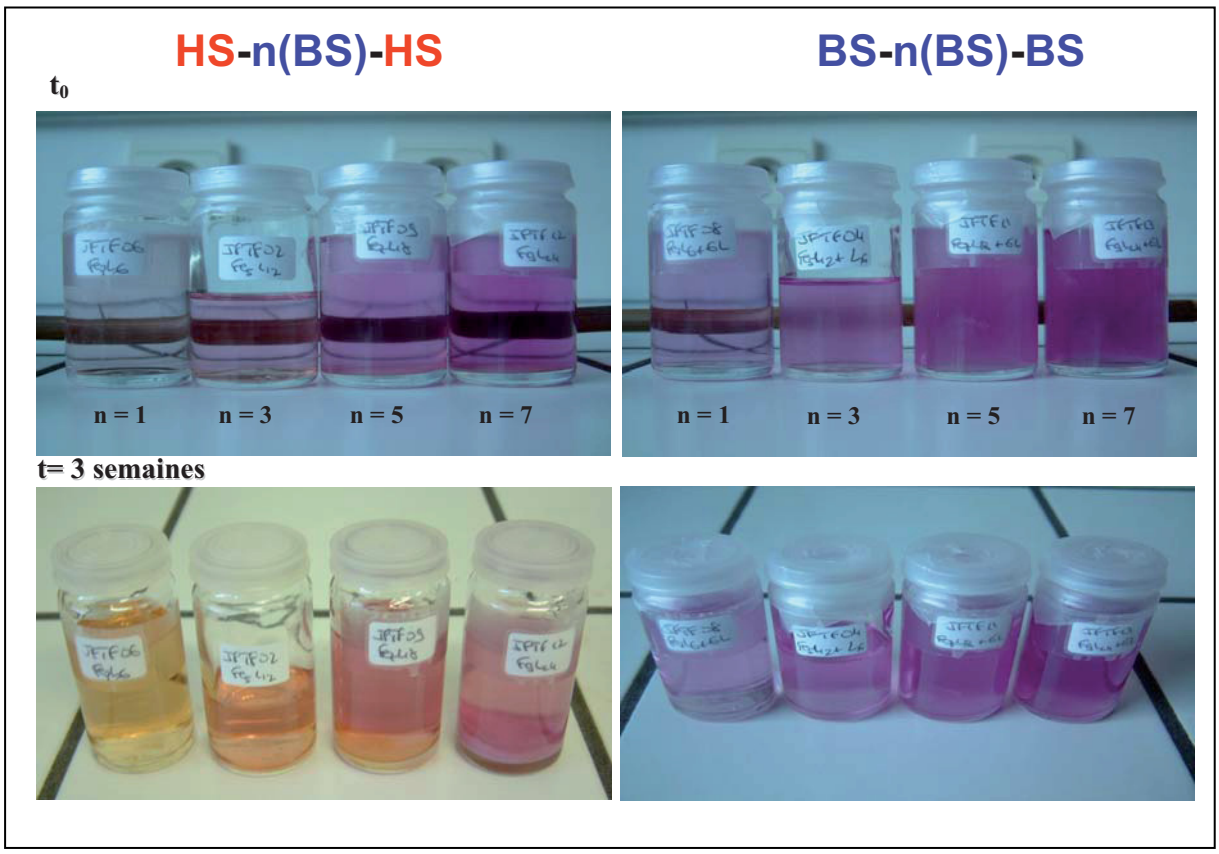


Figure III.18: Différences de stabilité vis-à-vis du vieillissement des oligomères saturés et insaturés.

III.3.2.5. Considération n°5 : La stabilité vis-à-vis de la réactivité

a. Réactvité chimique

Un autre moyen de mettre en évidence les différences structurales des bouts de chaîne est de jouer sur la force du champ de ligand lors de l'échange moléculaire. Pour ce faire, nous avons comparé la réactivité des trinucléaires saturés et insaturés auxquels nous avons ajouté six équivalents de pyridine. La complexation de la pyridine au fer(II) est bien connue dans la littérature pour colorer le complexe en jaune, due à la présence d'une bande MLCT à 580 nm.[214] Dans le cas de l'oligomère insaturé, l'ajout de pyridine conduit immédiatement à une coloration jaune de la solution micellaire, preuve de l'échange de ligand eau/pyridine. A l'inverse, dans le cas de l'oligomère saturé, l'addition de la pyridine sur l'oligomère saturé n'engendre aucune modification de couleur. La solution reste rose à basse température, et incolore à haute température. D'un point de vue champ de ligand, il est évident que la pyridine ne peut déplacer le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. Cette expérience constitue une

preuve supplémentaire de la validité de notre raisonnement et démontre la différence de réactivité entre les oligomères dits saturés et insaturés.

b. Réactivité chimique et viscosité

Nous venons de montrer qu'il était possible d'échanger des ligands en périphérie. Par ailleurs, nous avons démontré que l'augmentation du nombre d'ions fer(II) au sein du nanoréacteur entraînait un accroissement de la viscosité. Notre idée a alors été d'accentuer ce phénomène : à savoir, au lieu d'échanger les molécules d'eau par six équivalents de ligand 4-amino-1,2,4-triazole, nous avons utilisé des ligands 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl) éthane (btre) (Figure III.19).

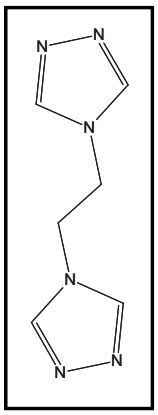


Figure III.19: Structure du ligand 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane (btre).

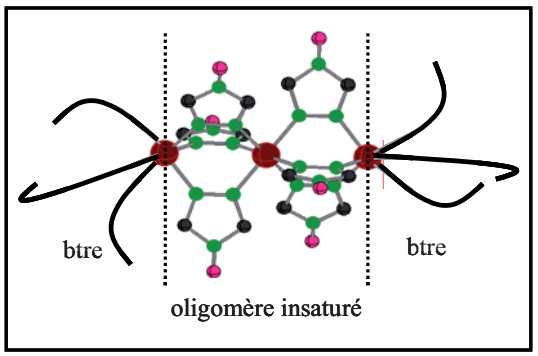


Figure III.20: Structure envisagé de l'oligomère après addition du dérivé 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane .

Le protocole expérimental consiste à additionner *in situ* 6 équivalents de ligands btre à un oligomère insaturé pentanucléaire en milieu micellaire. Dans ces conditions opératoires, il est nécessaire d'utiliser 0,324 mmol de ligand btre (M = 164,17 g.mol^{-1} ; m = 53,2 mg) pour échanger chaque molécule d'eau terminale. Le système micellaire est laissé 10 minutes sous ultrasons à 50 °C. La Figure III.20 représente le type d'oligomère obtenu après échange de ligand.

La Figure III.21 rapporte l'image du milieu micellaire une fois le mélange effectué. Nous observons une augmentation de la viscosité encore plus importante, avec la formation d'un gel qui ne s'écoule plus et qui présente une certaine rigidité. L'apparition d'un gel physique, liée à la taille de l'oligomère formé, semble adaptée à l'idée que nous nous faisons du système micellaire, puisque ce type de ligand présente une architecture encore plus longue que le 4-amino-1,2,4-triazole, et favorise les interactions avec le milieu externe à la goutte.

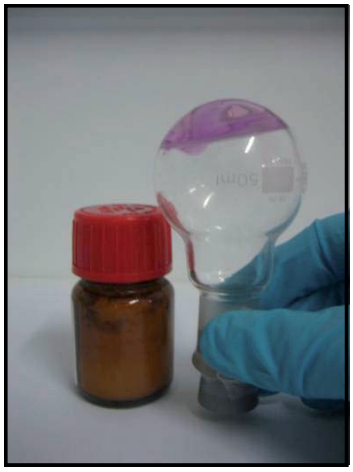


Figure III.21: Tenue physique du milieu micellaire après échange de ligand.

III.3.3. Bilan

Ces divers résultats démontrent clairement la synthèse *in situ* des oligomères saturés et insaturés contenant 3 à 7 ions fer(II). Le caractère graduel de la transition de spin a par ailleurs été rapporté montrant une absence de coopérativité.

Diverses mises en évidence, basées sur des expériences d'absorption, de viscosité, de vieillissement, nous ont permis d'affirmer qu'*in situ* nous avons été capables de réaliser une véritable ingénierie moléculaire.

En comparaison avec l'approche classique de la partie II, nous avons été cette fois en mesure, d'effectuer la substitution des ligands et d'élaborer des oligomères de taille supérieure au trinucléaire linéaire déjà décrit dans la littérature. Nous avons également démontré que la limite physique pour le système micellaire considéré est de 7 ions fer(II), au-delà nous observons une destabilisation du milieu réactionnel avec une turbidité ainsi qu'une ségrégation. La taille de l'oligomère linéaire est telle qu'il "perce" la gouttelette d'eau.

Enfin, en jouant sur la substitution des ligands en bout de chaîne, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser un gel thermochrome.

III.4. UNE PROBLEMATIQUE : DU LIQUIDE A LA POUDRE

Afin de compléter l'étude des propriétés de ces architectures oligomériques, nous avons tenté d'isoler ces divers complexes à l'état solide. L'extraction dans ce cas s'opère par ajout en excès d'un solvant, ici l'éthanol qui déstabilise la microémulsion. A l'issue de ce traitement nous avons obtenu une poudre pour chacun de ces complexes. Nous allons ci-après rapporter un certain nombre d'analyses.

III.4.1. Analyse chimique des complexes

Les analyses centésimales rapportées ci-dessous (Tableau III.3) sont relatives aux oligomères saturés. Ces analyses révèlent une importante différence entre les pourcentages des éléments expérimentaux et ceux escomptés dans le cadre de la synthèse d'oligomères saturés à base d'ion bromé. Ce résultat est surprenant puisqu'*in situ*, comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, l'ensemble des résultats convergeait vers ce type d'architecture. Il semble que l'extraction de ces complexes conduise à un changement drastique de la nature du matériau final. Nous remarquons notamment le taux de soufre en forte proportion, caractéristique de la présence du tensioactif AOT qui possède une fonction sulfosuccinate.

Tableau III.3: Analyses centésimales des oligomères saturés.

		C	H	N	S
$[Fe_3L_{12}]Br_6$	**Exp.**	46,23	7,54	13,62	5,28
	Calc.	17.41	2.92	40.60	0
$[Fe_5L_{18}]Br_{10}$	**Exp.**	46,07	7,28	13,73	5,02
	Calc.	16.68	2.80	38.91	0
$[Fe_7L_{24}]Br_{14}$	**Exp.**	45,92	7,10	14,17	4,92
	Calc.	16.34	2.74	38.12	0

De façon à avancer dans notre raisonnement, le Tableau III.4 rapporte les analyses centésimales du complexe Fe_5L_{18}. Notre première hypothèse a été d'envisager un échange ionique $Br^- \leftrightarrow AOT^-$. Cette substitution progressive du brome par l'AOT conduit à des pourcentages des éléments qui tendent vers les données expérimentales, avec une augmentation des taux de C, H et S, contre une diminution du taux d'azote. Cependant, il reste une différence importante entre les pourcentages théoriques et expérimentaux de

l'azote : ceci suggère que la substitution du brome par l'AOT, ne permet pas à elle seule d'expliquer les résultats obtenus. Un autre processus semble rentrer en compte lors de l'extraction.

Notre deuxième hypothèse a été de comparer les analyses élémentaires du complexe Fe_5L_{18} avec le composé polymérique théorique $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$ (Tableau III.5). Dans ce cas, nous constatons une similitude entre les analyses élémentaires, ainsi qu'un affinement du taux en azote. Il semble donc que lors de l'extraction de ces oligomères, un échange ionique s'opère ainsi qu'une polymérisation du complexe.

Cette idée d'échange d'anion et de polymérisation permet par ailleurs d'expliquer qu'indépendamment de la synthèse des oligomères saturés Fe_3L_{12}, Fe_5L_{18} et Fe_7L_{24} les analyses des produits isolés sont similaires (Tableau III.3).

Tableau III.4: Analyse centésimale et échange ionique.

	C%	H%	N%	S%	Fe%	Br%
Fe_5L_{18} – Exp.	46,07	7,28	13,73	5,02	4,51	1,08
$[Fe_5L_{18}]Br_{(10-x)}(AOT)_x$ – Calc.						
x=0	16,68	2,80	38,91		10,77	30,83
x=1	22,93	3,75	34,38	1,09	9,52	24,52
x=9	45,78	7,20	17,80	5,09	4,93	1,41
x=10	47,18	7,41	16,78	5,34	4,65	0

Tableau III.5: Analyse centésimale et polymérisation.

	C%	H%	N%	S%	Fe%
Fe_5L_{18} – Exp.	46,07	7,28	13,73	5,02	4,51
$[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$ – Calc.	45,84	7,79	13,94	5,32	4,63

III.4.2. Mise en évidence de l'échange ionique et de la polymérisation

Un autre moyen de tester la validité de cette hypothèse est de reproduire la synthèse du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.nH_2O$ par voie traditionnelle et de comparer les propriétés obtenues à celles des produits précédents.

Le sel de fer(II) $Fe(AOT)_2$ est obtenu par échange ionique entre $FeSO_4$ et NaAOT. A une solution de 1,08 mmol de $FeSO_4.7H_2O$ (0,3 g ; 278,02 $g.mol^{-1}$) dissous dans 1,5 ml de MeOH distillé, est additionnée une solution de 2,157 mmol de NaAOT (0,959 g ; 444,55 $g.mol^{-1}$) également dissous dans 1,5 ml de MeOH distillé. Le précipité blanc de Na_2SO_4 est séparé par filtration, la solution de sel de fer(II) est ajoutée à une solution de 4-amino-1,2,4-triazole (3,24 mmol ; 0,272 g ; 84,08 $g.mol^{-1}$) dans 1 ml de MeOH distillé. Nous

observons immédiatement une précipitation du complexe. Le ballon est placé 24 h à 5 °C, puis l'ensemble et filtré et lavé avec du méthanol. Après séchage, nous obtenons 0,439 g de $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$ (0,370 mmol ; 1205 $g.mol^{-1}$; ρ = 35 %).

Le Tableau III.6 rassemble les données centésimales du complexe synthétisé. La structure vraisemblable est le $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$.

Tableau III.6: Analyse centésimale du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$.

		C%	H%	N%	S%	Fe%
NaAOT (commercial)	Exp.	52.58	8,38	0	7,21	0
	Calc.	54,03	8,39	0	7,20	0
NH_2trz	Exp.	28,28	4,79	66,36	0	0
	Calc.	28,57	4,79	66,63	0	0
$[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.nH_2O$	Exp.	**46,05**	**7,33**	**14,35**	**5,70**	
$[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2$	Calc.	47,99	7,53	14,60	5,57	4,85
$[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.2H_2O$	Calc.	46,54	7,64	14,16	5,40	4,70
$[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$	Calc.	**45,84**	**7,69**	**13,94**	**5,32**	**4,63**

La Figure III.22 rapporte les spectres IR des différents complexes saturés issus de la voie micellaire, les composés macroscopiques bromé et AOT, ainsi que le tensioactif seul NaAOT. En ce qui concerne les complexes issus de la voie micellaire (notés Fe_3L_{12}, Fe_5L_{18} et Fe_7L_{24} pour garder une homogénéité avec la synthèse réalisée en milieu micellaire) et le complexe macrocopique $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$, les spectres présentent des bandes caractéristiques de l'AOT attribuées à :

- ν_{C-H} à 2963 cm^{-1}, $\nu_{C-Casym}$ à 2930 cm^{-1} et ν_{C-Csym} à 2854 cm^{-1}, δ_{CHsym} à 1455 cm^{-1}, δ_{C-C} autour de 1230 cm^{-1}, γ_{CH} à 1150-1350 cm^{-1}, δ_{CHasym} à 730 cm^{-1} caractéristiques de l'enchaînement aliphatique
- $\nu_{C=O}$ à 1735 cm^{-1}, ν_{C-O} à 1150 cm^{-1} de la fonction ester

Nous notons également, en regroupant avec le spectre référence du complexe macroscopique $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, la présence de bandes caractéristiques du cycle triazole :

- ν_{C-H} à 3085 cm^{-1}, δ_{NH2} à 1611 cm^{-1}, $\rho 1$ à 1546 cm^{-1}, $\nu_{(N-NH2)}$ à 1207 cm^{-1}, $\delta_{(CH)}$ à 1092 cm^{-1}, τ_2 à 622 cm^{-1}

L'étroite similarité observée entre les spectres des complexes issus de la voie micellaire et le complexe macroscopique $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$ confirme l'échange ionique que nous suspections.

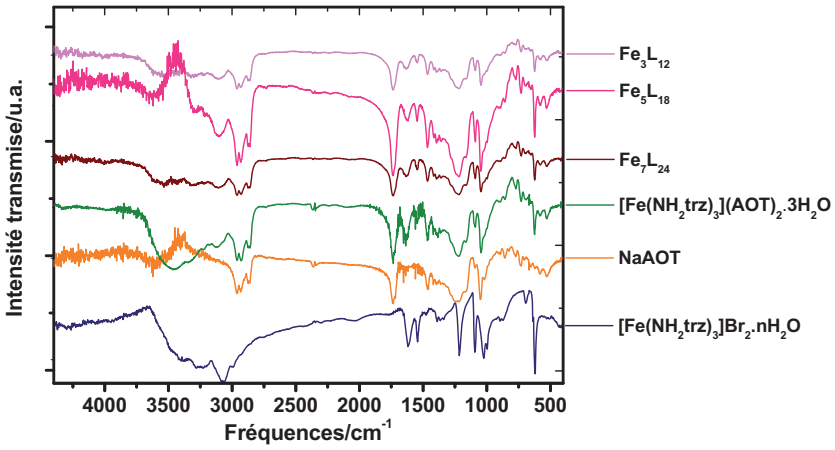


Figure III.22: Spectres IR des oligomères saturés, des composés macroscopiques bromé et AOT, du tensioactif seul NaAOT.

III.4.3. Analyses optiques et magnétiques des échantillons

La Figure III.23.a compare les spectres de réflectivité du composé Fe_5L_{18} et du complexe traditionnel $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$. Cette étude a été réalisée entre 240 et 370 K. Ces composés présentent tous deux du thermochromisme, une transition de spin graduelle et centrée à température ambiante, ainsi qu'une transition dite apparente, suite au départ de molécules d'eau.

Pour comparer les propriétés des différents complexes, il est utile de compléter cette analyse par une étude magnétique, puisque la réflectivité optique n'est pas une analyse quantitative. La Figure III.23.b présente l'évolution du produit $\chi_M T$ entre 77 et 360 K pour les oligomères Fe_3L_{12}, Fe_5L_{18} et Fe_7L_{24} et pour le complexe traditionnel $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$. Nous remarquons que chaque complexe présente une transition graduelle. Les températures de transition $T_{1/2}$ pour le complexe traditionnel et la série Fe_3, Fe_5 et Fe_7 sont, respectivement, mesurées à 280 K, 261K, 285K et 305 K. La valeur du produit $\chi_M T$ à l'état HS est mesurée à 3,3 cm^3Kmol^{-1}.

En ce qui concerne le résidu HS à basse température, le produit $\chi_M T$ du composé traditionnel est de 0,5 $cm^3K.mol^{-1}$ contre 0,7 ; 0,8 ; 1,1 $cm^3K.mol^{-1}$ pour la série Fe_7, Fe_5 et Fe_3. Si l'on considère que le résidu HS observé à basse température est dû aux ions fer(II) complexés à des molécules d'eau aux bouts des chaînes, plus le résidu est important, et plus la taille des oligomères de coordination peut être considérée comme petite. Ce constat permet également d'expliquer les différences de coopérativité observées en fonction de la taille de

l'oligomère ou du polymère de coordination. A savoir plus la taille de l'oligomère semble petite, plus la coopérativité est faible.

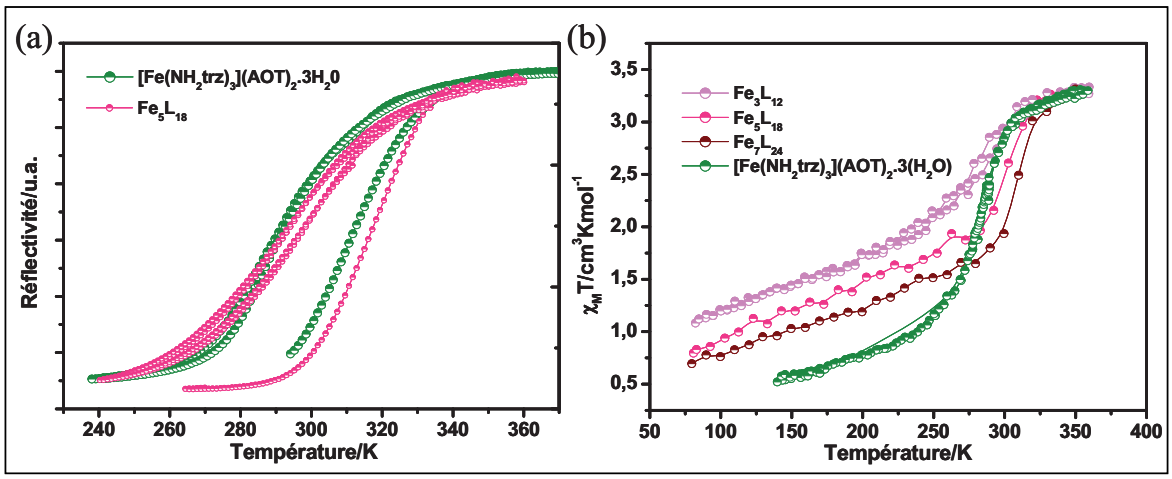


Figure III.23: (a) Superposition normalisée des spectres de réflectivité du composé traditionnel et du Fe_5L_{18}. (b) Courbe de magnétisme des différents oligomères saturés et du complexe traditionnel.

III.4.4. Bilan et discussion générale de la partie III

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il était possible de contrôler la taille des oligomères de coordination de la famille des triazoles au sein de nanogouttelettes. Nous avons utilisé la stabilité du milieu micellaire pour synthétiser *in situ* des oligomères de coordination. Après une étude préliminaire mais indispensable du milieu micellaire en question, *i.e.* microémulsion, nous avons déterminé de façon précise la taille des nanoréacteurs. Une étude de diffusion Hyper Rayleigh a montré une taille de cœur de gouttelette de 3,4 nm. Ce résultat en accord avec la littérature nous a permis d'estimer le nombre d'ions fer(II) incorporé dans chaque gouttelette.

La synthèse en milieu micellaire d'oligomères dits "insaturés", dont la sphère de coordination des ions fer(II) en bout des chaînes est complétée par des molécules d'eau, et d'oligomères dits "saturés", dont la sphère de coordination des ions fer(II) en bout de chaînes est complétée par des ligands amino-triazole, a été mise en évidence. Pour preuve, différentes considérations ont été utilisées :

- La densité optique, fonction de l'état de spin de l'ion fer(II) considéré dans l'enchaînement linéaire. Une analyse optique de l'intensité d'absorption des ions fer(II) à l'état BS a permis de suivre la taille de l'agencement linéaire de l'oligomère contrôlé au sein des nanogouttelettes.
- L'existence d'une TS.

- La viscosité du milieu micellaire, fonction du type d'oligomère de coordination (saturés ou insaturés) et de la taille de l'enchaînement.
- La modélisation de l'oligomère de coordination dont la taille d'un agencement linéaire à 7 ions fer(II) semble être la limite physique pour ce type de milieu micellaire.
- La stabilité vis-à-vis du vieillissement, et de la réactivité a permis de mettre en évidence les différences entre les oligomères insaturés et saturés.

La synthèse en milieu confiné a permis de contrôler la taille d'oligomères dits insaturés et saturés. Elle a également été utilisée pour échanger les molécules d'eau en bout de chaîne. Par cette ingénierie moléculaire en milieu confiné, nous avons été capables de passer d'un agencement linéaire insaturé à un agencement saturé. Là où en synthèse traditionnelle l'échange de ligand était insuffisant et délicat, en milieu micellaire cet échange est total.

Enfin, nous avons montré que l'extraction de ces oligomères de la phase micellaire ne permettait pas de préserver l'agencement des oligomères. Nous avons relevé un échange ionique entre le contre-ion bromé et la fonction sulfosuccinate du tensioactif AOT. Les données extraites de l'analyse centésimale, et les différences de comportement magnétique de la série des oligomères de coordination confrontées au matériau macroscopique $[Fe(NH_2trz)_3](AOT)_2.3H_2O$, ont montré une re-polymérisation partielle des oligomères.

PARTIE IV: VERS LA SYNTHESE DE NANOMATERIAUX A TS DE TAILLE CONTROLEE

IV.1. SYNTHESE DU COMPLEXE $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ EN MILIEU MICELLAIRE

IV.1.1. Le milieu micellaire

Dans la partie précédente, nous venons d'illustrer les progrès réalisés dans la synthèse d'oligomères en milieu confiné et les difficultés rencontrées pour extraire ces matériaux. L'objet de cette présente partie est orienté vers l'emploi d'un système micellaire impliquant un tensioactif neutre afin de pallier à l'éventualité d'un échange ionique. Par ailleurs, nous évoluons ici, vers une taille de micelle plus large, ce qui devrait nous permettre de concevoir des particules plus importantes. On peut escompter, en conséquence, une plus grande stabilité des particules élaborées lors de la démixion du milieu micellaire. Par ailleurs, le fait d'obtenir des particules contenant plus d'atomes de fer(II) devrait conduire à accroître le caractère coopératif du phénomène de TS, et si possible faire apparaître un domaine d'hytérésis thermique.

Rappelons tout d'abord qu'une émulsion est une dispersion d'un liquide non miscible dans un autre, en présence généralement d'un troisième constituant : le tensioactif. Si l'énergie mécanique apportée est suffisante pour mélanger l'eau et l'huile, des gouttes de l'un se forment dans l'autre. Néanmoins cet arrangement est souvent de courte durée, et une démixtion est observée lorsque l'agitation cesse. L'addition d'un agent tensioactif, dans le mélange, permet la formation de gouttelettes relativement stables. Les émulsions sont utilisées depuis des millénaires et elles ont une portée très large en termes d'application, que ce soit dans l'alimentation, les revêtements, le bâtiment, les produits pharmaceutiques et cosmétiques, l'automobile etc. Les tailles des diamètres de goutte sont typiquement de l'ordre de 50 nm à 100 μm. Les émulsions comprenant une huile (liquide organique) dispersée dans une solution aqueuse sont désignées par la terminologie « o/w » (oil-in-water). Réciproquement, on appelle micelle inverse généralement la dispersion d'eau dans huile (w/o). Il est également possible d'avoir des systèmes nettement plus compliqués tels que w/o/w, où les gouttes elles-mêmes appartenant à un système micellaire w/o sont dispersées dans une phase continue aqueuse.[215,216]

Le tensioactif est un terme général faisant référence aux espèces chimiques qui occupent la région interfaciale entre les gouttes et la phase continue. En abaissant la tension interfaciale, ils aident à la stabilisation de l'émulsion. Les tensioactifs sont des molécules

amphiphiles, contenant à la fois des groupes hydrophiles et lipophiles, ce qui confère à la molécule une certaine affinité à la fois pour la phase dispersée et continue. Dans certains cas il s'agit de polymère de forte masse molaire qui forme une couche protectrice stérique autour des gouttes. Les émulsions avec une proportion volumique de la phase dispersée inférieure à 0,3 en rapport avec le volume total du mélange sont appelées *bas ratio de la phase interne*. Les émulsions avec un taux compris entre 0,3 et 0,7 sont nommées *phases internes moyennes*, et celles supérieures à 0,7 sont dites *hautes phases internes*. La compacité maximale des sphères étant de 0,74, les émulsions de hautes phases internes sont généralement caractérisées par un contenu irrégulier, à savoir des gouttes non sphériques ou bien avec une large distribution en taille.

Il est important de mentionner qu'au cours de la formation de l'émulsion apparaît une très forte augmentation de la surface interfaciale entre les couches des liquides non miscibles. Pour traduire ce phénomène, le système peut être décrit par son potentiel énergétique. Ainsi, l'enthalpie libre de formation est une fonction de l'augmentation de la surface et de la configuration entropique :

$$\Delta G_{form} = \Delta A\gamma - T\Delta S_{config} \qquad \textbf{(Équation IV.1)}$$

Où ΔA est l'augmentation de la surface interfaciale, γ est la tension interfaciale, T la température, et ΔS_{config} est la configuration entropique résultante de la création d'un large nombre de gouttes. Le terme $\Delta A\gamma$ étant plus important que le terme entropique, ΔG_{form} est une quantité positive.

Les émulsions sont intrinsèquement thermodynamiquement instables en raison de l'augmentation du potentiel d'énergie. Lors de la formation de l'émulsion, le système tend à minimiser l'énergie en limitant la surface interfaciale, ce qui se traduit par la création de gouttes sphériques. Dans la plupart des cas, quand une énergie mécanique est utilisée pour mélanger deux liquides non miscibles, les gouttes ont une telle tension de surface que le système démixe en deux phases liquides, qui reste être la configuration de plus basse énergie. L'ajout de tensioactifs stabilise les gouttes en arborant une barrière protectrice contre la coalescence. La stabilité et les caractéristiques physiques des émulsions dépendent de nombreuses variables, y compris la nature des liquides, la température, le taux et le type des additifs, l'ordre d'addition de ces additifs, et l'énergie chimique ou mécanique utilisée pour former l'émulsion.

Les tensioactifs sont la clé pour produire des émulsions stables. Ils ont deux fonctions principales : abaisser la tension interfaciale, ce qui favorise la formation de gouttes, et améliorer la stabilité colloïdale soit en formant des couches chargées électriquement, soit

des couches stabilisantes de point de vue stérique au niveau de l'interface avec la phase continue. Il existe trois grands types d'agent tensioactifs :

- Les tensioactifs monomériques : ce sont des molécules amphiphilies de faible masse molaire (ioniques ou pas) qui peuvent diffuser au niveau de l'interface de façon rapide pour stabiliser la formation d'émulsion.
- Les polymères : ces espèces ont de plus fortes masses molaires que les tensioactifs. Ils ont de l'affinité pour les deux phases, sont plus faiblement adsorbés que les tensioactifs, mais présentent une importante stabilisation stérique. Ils ont de nombreux sites d'attachement à la surface de la goutte, ainsi ils sont fortement adsorbés et restent à la surface.
- Les particules : elles sont habituellement beaucoup plus petites que les gouttes et engendrent une coque protectrice dure autour de ces dernières.

Dans le but de former une émulsion stable, les gouttes ont besoin d'exister en tant qu'entités discrètes et dispersées de façon uniforme. Si les gouttes ne sont pas suffisamment stabilisées, elles coagulent lors de l'agitation due au mouvement Brownien. Ce processus est appelé coalescence et mène à une séparation de phase ou autrement dit à la "cassure" de l'émulsion. La stabilité et l'instabilité sont bien illustrées en utilisant les diagrammes d'énergie potentielle. Ces derniers dérivent de l'énergie totale des forces attractives et répulsives, ΔG_{tot}, agissant entre deux gouttes lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre. $\Delta G_{élec}$ est l'énergie de répulsion électrostatique, $\Delta G_{stériq}$ est l'énergie de répulsion stérique, ΔG_{wdw} est l'énergie d'attraction de van der Waals, et $\Delta G_{dépl}$ est l'énergie d'attraction de déplétion :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{élec} + \Delta G_{stériq} + \Delta G_{wdw} + \Delta G_{dépl} \qquad \textbf{(Équation IV.2)}$$

L'agitation mécanique, la gravité, et le mouvement Brownien sont les différentes sources cinétiques à l'échelle d'une goutte. Lors de la collision de deux gouttes, elles coalescent à moins qu'il y ait une barrière d'énergie suffisamment élevée. C'est la clé de la stabilisation micellaire. La Figure IV.1 montre la courbe d'énergie potentielle de deux gouttes à proximité. L'énergie potentielle est placée sur l'axe vertical et la séparation entre les gouttes sur l'axe horizontal. Sans tensioactif, la principale force présente est l'attraction de Van der Waals, qui est fondamentalement la loi universelle de gravitation à savoir « deux corps ponctuels de masse M_A et M_B s'attirent ». La force attractive tend les gouttes à s'assembler avec une énergie minimale primaire.

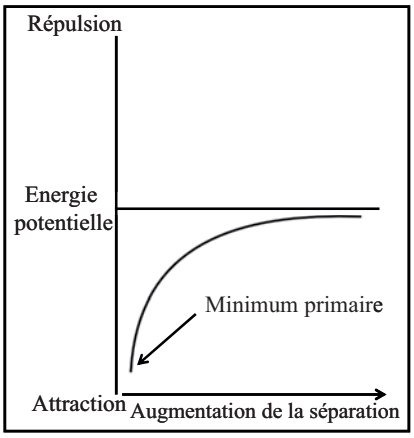


Figure IV.1: Diagramme d'énergie potentielle de deux gouttes à proximité sans tensioactif.

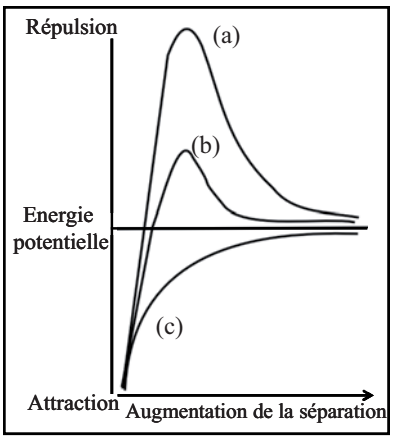


Figure IV.2: Diagramme d'énergie potentielle dans le cas d'une stabilisation électrostatique, pour différentes concentrations en électrolyte.

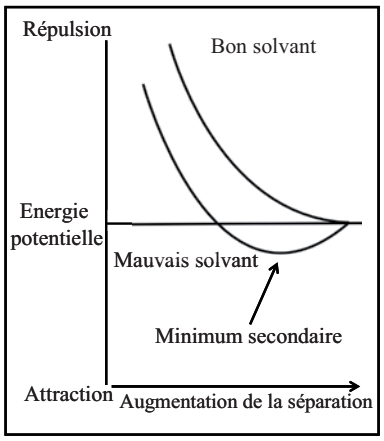


Figure IV.3: Diagramme d'énergie potentielle dans le cas d'une stabilisation stérique.

Si l'émulsion est stabilisée électrostatiquement par des tensioactifs ioniques la sommation de la répulsion électrostatique et de l'attraction de Van der Waals résultent dans une barrière énergétique de répulsion. Dans le cas (a) illustré sur la Figure IV.2, à basse concentration en électrolyte (0,001 M), la barrière est suffisamment haute pour empêcher la coalescence. A concentration moyenne, la barrière d'énergie est réduite (cas b), et à haute concentration (1,0 M) les forces d'attraction de Van der Waals prédominent et les gouttes coalescent au minimum primaire (cas c).

Les gouttes peuvent également être stabilisées stériquement à l'interface par l'utilisation de tensioactifs oligomériques non ioniques ou des polymères, pour former une répulsion physique plutôt qu'électrostatique. Ceci implique le terme ΔG_{steriq}. Les gouttes ne peuvent s'approcher suffisamment pour tomber dans le minimum primaire et coalescent si la surface polymérique est inférieure à la distance d'interaction de Van der Waals de 5-10 nm. La courbe d'énergie potentielle pour deux systèmes continus différents est présentée sur la Figure IV.3.

Dans le cas d'un bon solvant, il n'existe pas de minimum d'énergie, l'émulsion est donc stable. A l'opposé, dans le cas d'un mauvais solvant, la présence d'un second minimum peut conduire à une floculation. Si ce point est très stable en énergie, il sera même difficile, voire impossible, de défloculer le système micellaire.

En d'autres termes, les polymères de fortes masses molaires non adsorbant sont souvent dissous dans la phase continue pour retarder l'écrémage et ajuster les propriétés rhéologiques de l'émulsion. Ces polymères peuvent causer un autre type d'instabilité appelé floculation

déplétion. Le polymère impose une force osmotique entre la phase continue, où il réside, et l'espace entre les gouttes où il est exclu. Cette énergie attractive ΔG_{depl} est à ajouter au terme énergétique omniprésent ΔG_{vdw}. En conséquence, un minimum secondaire apparaît menant à une floculation des gouttes.[217]

Il est maintenant clair que les émulsions sont stabilisées par l'existence de barrières électrostatiques et/ou stériques à la surface de la goutte. Dans le cas des émulsions de type o/w les deux types de barrière sont efficaces, tandis que dans le cas des émulsions w/o seules les barrières stériques sont importantes en raison d'une faible constante diélectrique de la phase continue.

En ce qui concerne maintenant la dégradation des micelles, deux phénomènes par diffusion moléculaire rendent instables les émulsions : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald.[218,219] Ce dernier est un processus mononucléaire. Les émulsions ne présentent jamais une parfaite distribution en taille unimodale. Il y a alors une force directive de migration de la phase dispersée des plus petites gouttes vers les plus grosses. En effet, la pression des molécules à l'intérieur des gouttes est inversement proportionnelle au rayon de ces gouttes. Cette croissance des grosses gouttes au détriment des plus petites engendre de forts changements en terme de rhéologie, d'efficacité ou bien d'apparence. Le phénomène de coalescence, quant à lui, est un processus binucléaire qui peut être restreint en adaptant au mieux la teneur en tensioactif.

IV.1.2. Choix du système micellaire et adaptabilité

De façon générale, il faut se rendre compte qu'à l'équilibre micellaire, de nombreux paramètres peuvent influer sur la taille et la forme du milieu micellaire. Les différentes organisations de la microstructure sont fonction de la température, de la pression, de la force ionique et de la concentration des espèces.[220] Ainsi, pour un même système micellaire plusieurs structures peuvent s'organiser. La Figure IV.4 rapporte les différentes géométries adoptées par le milieu micellaire dans un système ternaire eau/ huile/ tensioactif. A fort pourcentage d'eau, le système s'organise préférentiellement sous forme de micelle sphérique. En augmentant le pourcentage en tensioactif, des géométries cylindriques apparaissent, et également des géométries beaucoup plus complexes de type lamellaire, hexagonale par exemple. Lorsque la phase est majoritairement huileuse les structures s'inversent pour former des cylindres ou des micelles inverses.

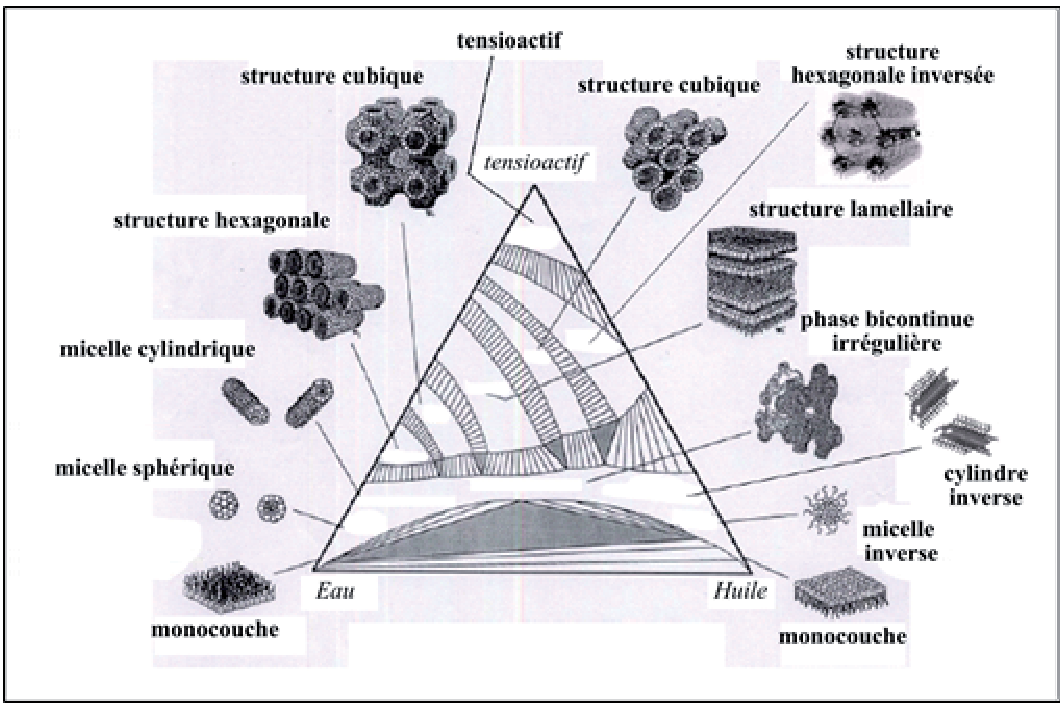


Figure IV.4: Organisation structurelle du système micellaire eau/huile/tensioactif.[220]

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi un tensioactif de la famille des polyoxyéthyléniques, encore appelé Ifralan D205™ ou Lauropal 205™. Ce tensioactif a été sélectionné en raison de sa neutralité et son inertie par rapport au type de complexes synthétisés. La fonction polaire est assurée par la partie hydroxyle, et la partie lipophile par la longue chaîne aliphatique oxyéthylénique. Ce système micellaire forme une émulsion thermodynamiquement instable. Il est binaire eau/tensioactif, et dans ce cas précis le tensioactif joue à la fois son propre rôle et également celui de la phase continue. Si nous nous plaçons dans des conditions favorables en tensioactif, il est possible de travailler dans une configuration de type micelle inverse, milieu approprié pour la synthèse de nos complexes à TS.

IV.1.3. Protocole de synthèse retenu

L'approche que nous avons retenue pour élaborer les nanoparticules à TS peut être décrite par les différentes étapes ci-dessous (Figure IV.5) :

- La première étape consiste à dissoudre les réactifs de départ dans de l'eau déminéralisée dans 2 ballons de 50 ml, respectivement, le ligand et un mélange ions métalliques + acide ascorbique.

- Ensuite, un complément de tensioactif est ajouté dans chaque ballon. La formation de micelle est réalisée lors de l'agitation dynamique à l'aide d'un vortex. Chaque ballon est agité simultanément pendant 5 min.
- A ce stade, les réactifs de synthèse sont présents dans 2 micelles inverses distinctes. La réalisation de nanoparticules de TS réside dans le mélange de ces 2 micelles inverses, il y a alors, toujours par agitation vive sous vortex pendant 5 min, mélange micellaire, complexation et confinement au sein de ces nano/microréacteurs d'eau.

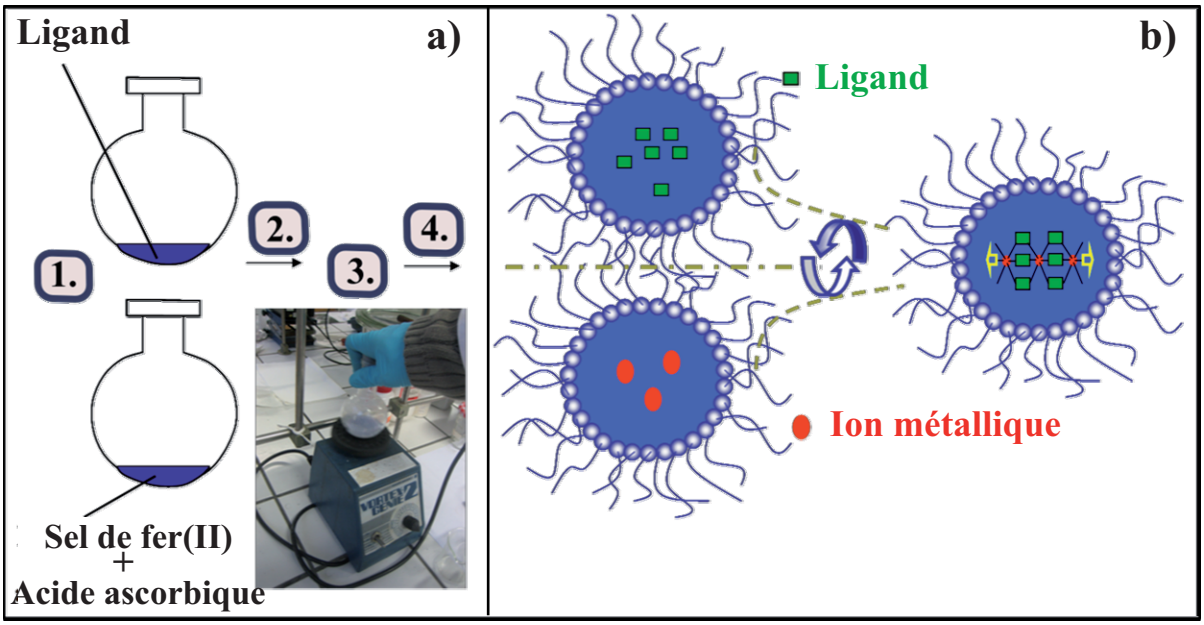


Figure IV.5: a) Mode opératoire pour l'obtention de nanoparticules à TS par voie micellaire. b) Schéma de la réaction en micelle inverse.

- Enfin, dès l'arrêt de l'agitation et pour prévenir de l'instabilité du système micellaire (mûrissement d'Ostwald, coalescence), un large excès de solvant est ajouté, l'éther diéthylique. Son rôle est de solubiliser le tensioactif sans dénaturer le complexe à TS. A ce stade, le milieu micellaire est "cassé" pour extraire les nanoparticules de TS. Une instabilité se crée et les nanoparticules précipitent.
- Quatre cycles lavage / centrifugation sont enfin réalisés pour éliminer au maximum le tensioactif résiduel. Une étape supplémentaire de purification dans certains cas sera mis en œuvre pour éliminer au maximum le tensioactif.

Il est à noter que l'échange micellaire est au cœur de cette stratégie de synthèse. Les micelles inverses sont continûment sujettes à un mouvement brownien, et cela même à

température ambiante. Les collisions entre micelles sont fréquentes, et approximativement une collision sur mille conduit à la formation d'un dimère de courte durée de vie (~ 100 ns).[221,222] Lors de cette formation de dimère, les deux micelles inverses échangent leurs contenus avant de décoalescer.[223] De nombreux exemples sont rapportés dans la littérature, citons à titre d'illustration :

- *La synthèse de métaux par réduction :* ce type de synthèse résulte en la combinaison entre un sel métallique et un agent réducteur, généralement du borohydrure de sodium ou de l'hydrazine. Des nanoparticules de 3 nm de Pt ont ainsi pu être synthétisées.[224] Notons également les travaux réalisés par Lisiecki et Pileni sur des métaux de Cu.[225,226]
- *La synthèse d'oxydes métalliques :* la formation de nanoparticules en milieu micellaire résulte de la coprécipitation d'un ou plusieurs centres métalliques avec un oxyde présent dans la phase aqueuse. Typiquement la précipitation d'hydroxyde est induite par addition de NH_4OH, celle-ci est suivie par une centrifugation et un chauffage pour éliminer l'eau et/ou améliorer la cristallinité. Cette technique a été particulièrement bien adaptée pour l'élaboration de nanoparticules de ferrites à plusieurs métaux de 10 à 20 nm.[227]
- *La synthèse d'autres composés inorganiques :* ce système implique la coprécipitation de métaux de transition avec des dérivés halides ou sulfides. Au début utilisé pour la préparation d'halides binaires simples tels que AgCl,[228] la méthode a été adaptée ultérieurement à des structures perovskites de type $KMnF_3$.[229] Vaucher et *al.* ont rapporté l'élaboration de bleu de Prusse du type $[AFe^{III}\{Fe^{II}(CN_6\}]$ ($A = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$).[187]

IV.1.4. Présentation du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ cible

Dans cette partie, nous avons choisi de contrôler la taille de polymère de coordination, de la famille des triazoles, et plus spécifiquement le $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, polymère monodimensionnel largement décrit dans la littérature. A l'échelle macroscopique le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$ présente une TS abrupte avec hystérésis centrée à température ambiante.[158] De par, l'environnement octaédrique de l'ion fer(II) et de l'heptacité du ligand, chaque ion fer(II) est ponté par 6 ligands bidendates formant ainsi un réseau monodimensionnel (Figure IV.6).

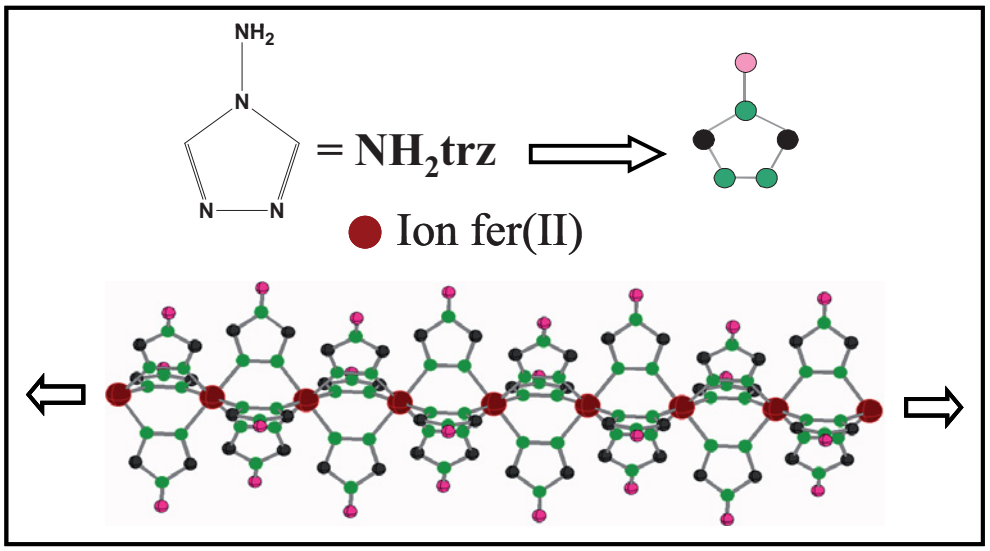


Figure IV.6: Structure monodimensionnelle du polymère de coordination $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$. Signalons l'absence de résolution de structure pour ce type de complexe. L'agencement linéaire a été réalisé par analogie avec des études de diffraction sur poudre ou d'autres entités cristallines. [113,230,231]

Notre choix s'est volontairement porté vers ce type d'architecture riche en propriétés et présentant de la coopérativité à température ambiante, facteur indispensable pour réaliser des mémoires moléculaires.[26]

Le ligand (4-amino-1,2,4-triazole) et le sel métallique sont, par ailleurs, particulièrement bien solubles dans l'eau. En général, pour se situer en configuration dite micelle inverse, il est nécessaire que la fraction molaire W_0 (eau / tensioactif) soit inférieure à 10. Pour cette première étude, nous nous sommes placés à 70 % massique en tensioactif, *i.e.* $W_0 = 7,3$. Les conditions expérimentales sont collectées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Données expérimentales dans le cas d'une synthèse à 70 % massique de tensioactif.

Tensioactif / % massique	Fraction molaire W_0	Tensioactif / g M = 396,6 g.mol^{-1}	H_2O / g M = 18 g.mol^{-1}	NH_2trz / g M = 84,1 g.mol^{-1}	$FeBr_2$ / g M = 215,7 g.mol^{-1}	CTS[b] / mg Rendement/ %
70	7,3	2,45 * 2 = 4,9[a]	0,8 * 2= 1,6[a]	0,270	0,231	450 90

a) *2 indique la contribution double résultante soit en tensioactif soit en eau lors du mélange des 2 micelles inverses. b) CTS = Complexe à Transition de Spin.

IV.1.5. Caractérisation en tailles

Afin de caractériser la taille des particules synthétisées, nous avons réalisé une étude par microscopie électronique à transmission (ci-après notée MET). Pour la préparation des

échantillons, la poudre est dispersée dans de l'éthanol et déposée sur une grille de carbone. La Figure IV.7 présente sur la partie droite un cliché MET. Le graphe de la partie gauche représente la distribution des particules en fonction de leur taille déduite à partir de clichés MET sur une centaine de particules. La taille des particules est méticuleusement mesurée à partir de la diagonale de chaque particule. Cette étude statistique indique clairement la synthèse de particules de l'ordre de 200 nm (moyenne = 217 nm, écart moyen = 41) avec une forte hétérogénéité en taille, illustrée en outre par la présence d'une population autour de 470 nm.

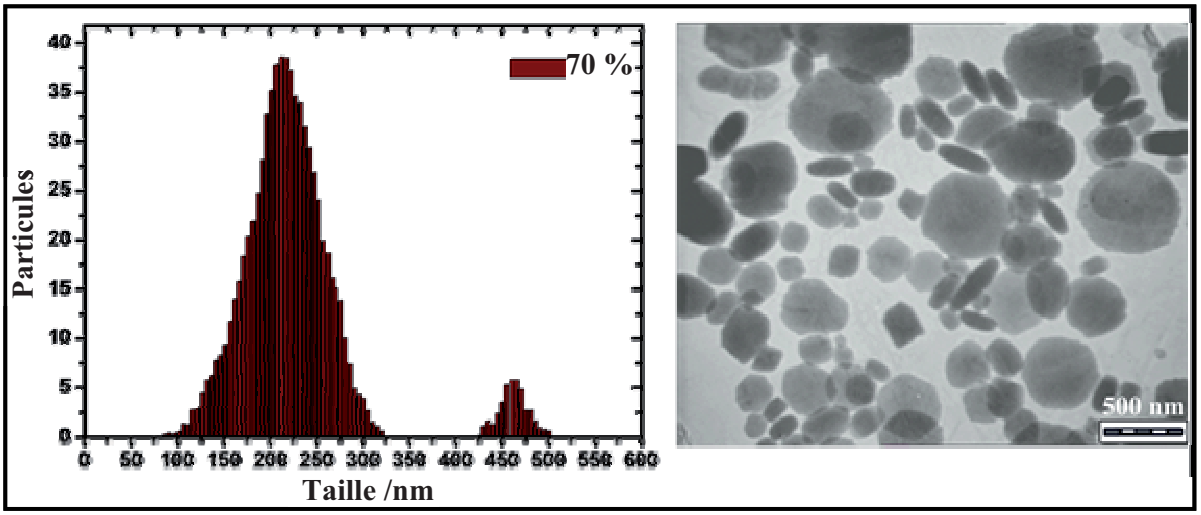


Figure IV.7: Distribution en taille et image MET du lot obtenu par synthèse avec 70 % de tensioactif.

Nous observons également une hétérogénéité en forme. En plus de particules sphériques, il existe des particules de formes plus allongées sous forme de bâtonnet. Ce constat est typique de la richesse des morphologies présentes dans les systèmes micellaires. Un exemple similaire de changement de structure de particules de Cu a été rapporté en fonction du taux d'eau dans une solution du $Cu(AOT)_2$-isooctane.[232,233] Ceci illustre, si nécessaire, que la morphologie est dépendante des parties étudiées du diagramme de phase (cf. Figure IV.4).[234]

Dans notre cas, cette distribution en taille peut être attribuée à un manque de tensioactif dans le milieu qui ne confine pas assez le système polymérique. Il existe en permanence une compétition entre le complexe polymérique qui tente de croître et le milieu micellaire qui cherche à confiner le milieu aqueux tout en garantissant une certaine stabilité. Quoiqu'il en soit, ces premiers résultats démontrent qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules à base de triazole par voie micellaire inverse.

IV.1.6. Propriétés de transition de spin

La Figure IV.8 compare les propriétés magnétiques obtenues pour le composé issu de la voie micellaire et le matériau élaboré à l'échelle macroscopique. Les propriétés obtenues pour le matériau à l'échelle macroscopique ($T_{1/2}^{\uparrow}$ = 318K et $T_{1/2}^{\downarrow}$ = 302K) sont en bon accord avec la littérature.[158]

L'étude magnétique du composé issu de la voie micellaire démontre que nous avons préservé le comportement de TS, avec toutefois une légère perte de la coopérativité par rapport au produit obtenu issu de la voie traditionnelle, *i.e.* de taille typique de 5-10 µm. Les nanoparticules de taille de l'ordre de 200 nm présentent une $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 317 K et $T_{1/2}^{\downarrow}$ = 304 K avec une largeur d'hystérésis de 13 K. A haute température, le matériau présente une susceptibilité magnétique de 3,2 $cm^3K.mol^{-1}$, caractéristique de l'ion fer(II) à l'état HS. En abaissant la température une transition abrupte s'opère pour atteindre une valeur magnétique de 0,4 $cm^3K.mol^{-1}$. Ce résidu HS à basse température est courant pour ce type de polymère de coordination. En effet, ce résidu peut être attribué soit (i) à une oxydation de l'ion fer(II) en ion fer(III), et / ou soit (ii) aux ions fer(II) placés aux extrémités des chaînes de polymère dont la sphère de coordination est complétée par des molécules d'eau et non par des ligands.

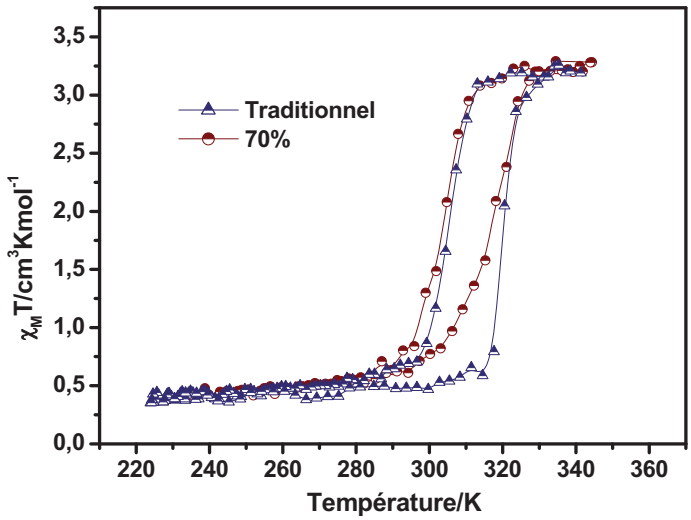


Figure IV.8: Courbe de magnétisme du composé traditionnel (▲) et de celui obtenu par voie micellaire à 70 % de tensioactif (●)

IV.1.7. Bilan et discussion

Les résultats obtenus dans ce premier chapitre sont très encourageants. Ces derniers démontrent la possibilité d'élaborer des nanoparticules à transition de spin par voie micellaire. La comparaison des propriétés magnétiques entre l'échelle macroscopique et les particules de l'ordre de 200 nm a montré un comportement similaire, en terme de coopérativité. L'enjeu du prochain chapitre sera d'étudier l'influence d'une réduction de taille sur le comportement de la TS. Existe-t-il un seuil en taille de particule où le système perd son comportement coopératif ?

Par ailleurs, l'analyse de la répartition statistique en taille par microscopie MET a clairement montré une hétérogénéité des formes avec des particules sphériques et allongées. Dans le prochain chapitre, nous allons également tenter d'influer sur la taille, la forme, la distribution statistique en changeant le taux en tensioactif du système micellaire.

IV.2. RELATION TAILLE / PROPRIETES PHYSIQUES DU MATERIAU

L'idée de faire varier les proportions en tensioactif pour contrôler la taille et/ou la forme des particules est en réalité basée sur de nombreux exemples décrits dans la littérature.[235] Pileni et *al.* ont démontré, par exemple, sur une solution d'isooctane de $Cu(AOT)_2$ que selon le pourcentage d'eau, différentes structures colloïdales (micelles inverses ou cylindres interconnectés) peuvent être obtenues (Figure IV.9).[232,233,236] Pour des taux d'eau relativement faibles (w_0 = 2 à 5,5), une solution micellaire inverse homogène est formée conduisant à des particules de formes sphériques (87 %) et cylindriques (13 %). Pour un taux d'eau de $5,6 < w_0 < 11$ la solution micellaire inverse est destabilisée et la synthèse conduit à une augmentation du taux de cylindres (32 %). Enfin, pour des taux d'eau encore plus élevés, les particules présentent une polydispersité encore plus importante en taille et en forme, avec la formation de triangles, de carrés, de cylindres, de sphères et de sphérolites. Cet exemple illustre, à notre avis, parfaitement la richesse et la complexité de l'environnement micellaire. Ci-après, nous allons présenter l'influence du taux de tensioactif sur la morphologie et les propriétés physiques du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ synthétisé en environnement micellaire inverse (Lauropal).

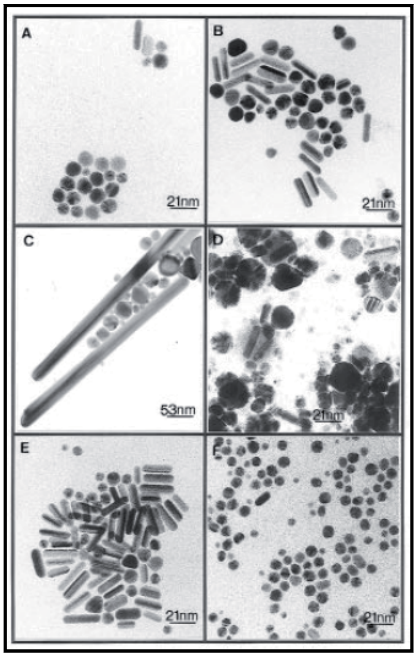


Figure IV.9: Images MET de particules de cuivre métallique obtenues à partir de solution isooctane de $Cu(AOT)_2$ à plusieurs taux d'eau : w_0 = 4, (A) ; w_0 = 6, (B) ; w_0 = 12, (C) ; w_0 = 18, (D) ; w_0 = 34, (E) ; w_0 = 44, (F) ; $[Cu(AOT)_2] = 5.10^{-2}$ M. [232,233,236]

IV.2.1. Synthèse et morphologie

Le Tableau IV.2 collecte le taux de tensioactif et les quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des divers matériaux. Les divers rendements obtenus sont également indiqués.

Tableau IV.2: Données expérimentales des réactifs de synthèse et taille des nanoparticules.

Tensioactif / % massique	Fraction molaire W_0	Tensioactif / g M = 396,6 g.mol^{-1}	H_2O / g M = 18 g.mol^{-1}	NH_2trz / g M = 84,1 g.mol^{-1}	$FeBr_2$ / g M = 215,7 g.mol^{-1}	CTS [b] / mg Rendement/ %	Taille / nm Moyenne Ecart moyen
50	17,0	1,05 * 2 = 2,1 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	420 72	> 1 µm 1215 61
70	7,3	2,45 * 2 = 4,9 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	450 79	100 – 500 217 41
73	6,3	2,84 * 2 = 5,68 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	450 79	70 -200 139 24
77	5,0	3,6 * 2= 7,2 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	420 73	40 – 130 69 16
80	4,2	4,2 * 2 = 8,4 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	370 64	30 – 70 52 10
85	3,0	5,95 * 2 = 11,9 [a]	0,8 * 2 = 1,6 [a]	0,270	0,231	460 79	~ 30 32 9

a) *2 indique la contribution double résultante soit en tensioactif soit en eau lors du mélange des 2 micelles inverses. b) CTS = Complexe à Transition de Spin.

Pour chaque synthèse, nous avons enregistré les clichés MET (Figure IV.10.a et b). Les différents clichés sont décrits ci-dessous :

- A 50 %, nous observons des discoïdes de l'ordre du µm. Ces formes apparaissent lorsque le milieu micellaire ne contrôle pas assez la croissance des particules. Les craquelures sont très certainement liées au séchage des particules sur la grille porte échantillon du MET.

- A 70 %, nous notons une importante hétérogénéité en taille de 100 à 500 nm et en forme, avec l'observation de sphères et la présence de bâtonnets.

- A 73 %, nous observons une hétérogénéité en taille de 70 à 200 nm avec la présence de quelques bâtonnets.

- A 77 %, les particules sont sphériques et la distribution en taille est de l'ordre de 40 à 130 nm, avec une forte proportion centrée autour de 70 nm.

- A 80 %, les particules restent sphériques mais coalescent légèrement. Elles présentent des tailles de 30 à 70 nm.

- A 85 %, nous observons des particules sphériques quelque peu agrégées avec une taille moyenne de l'ordre de 30 nm.

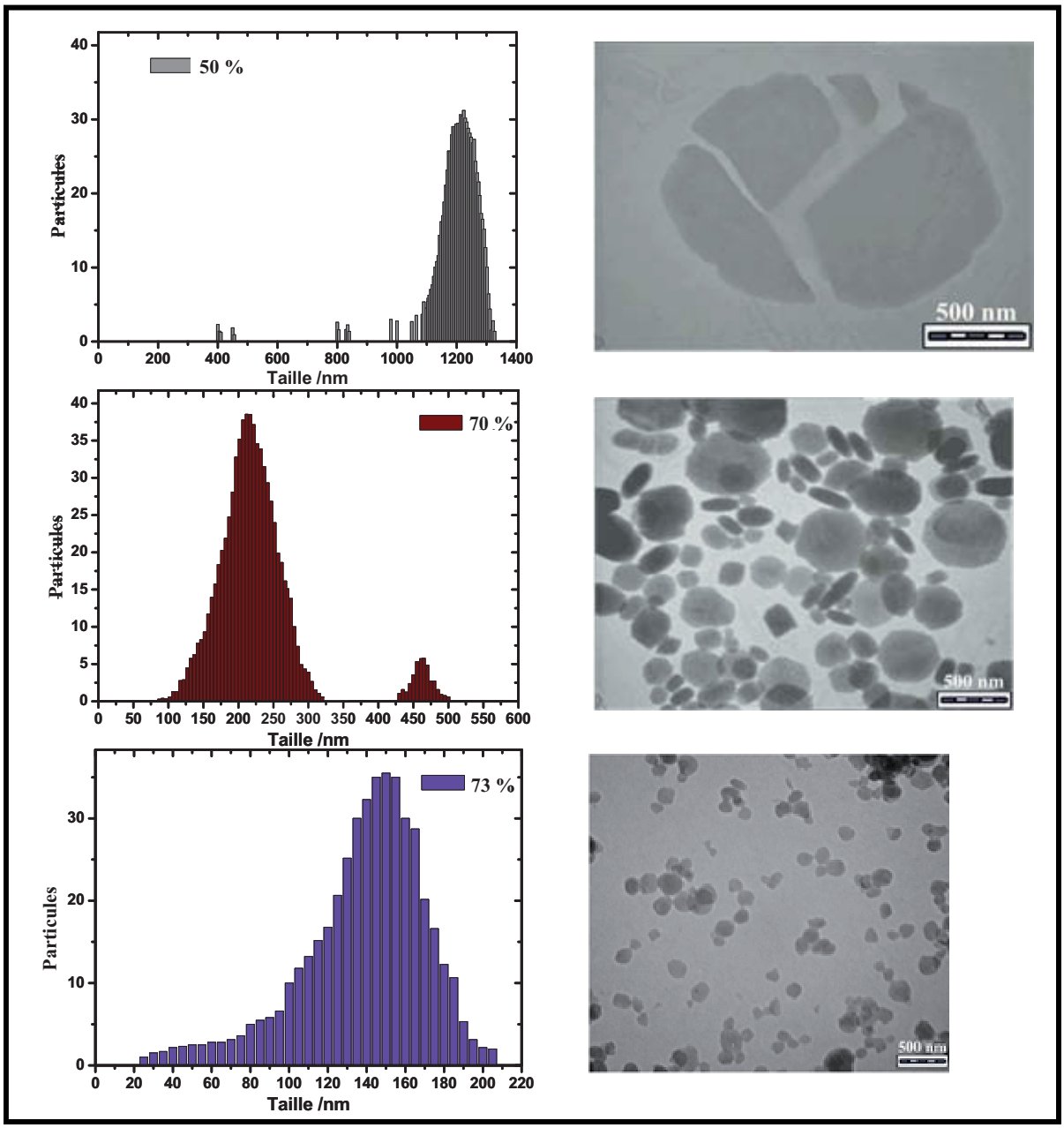


Figure IV.10.a: Distribution statistique en taille des nanoparticules obtenues par synthèse avec 50 %, 70 % et 73 % de tensioactif et clichés MET correspondants.

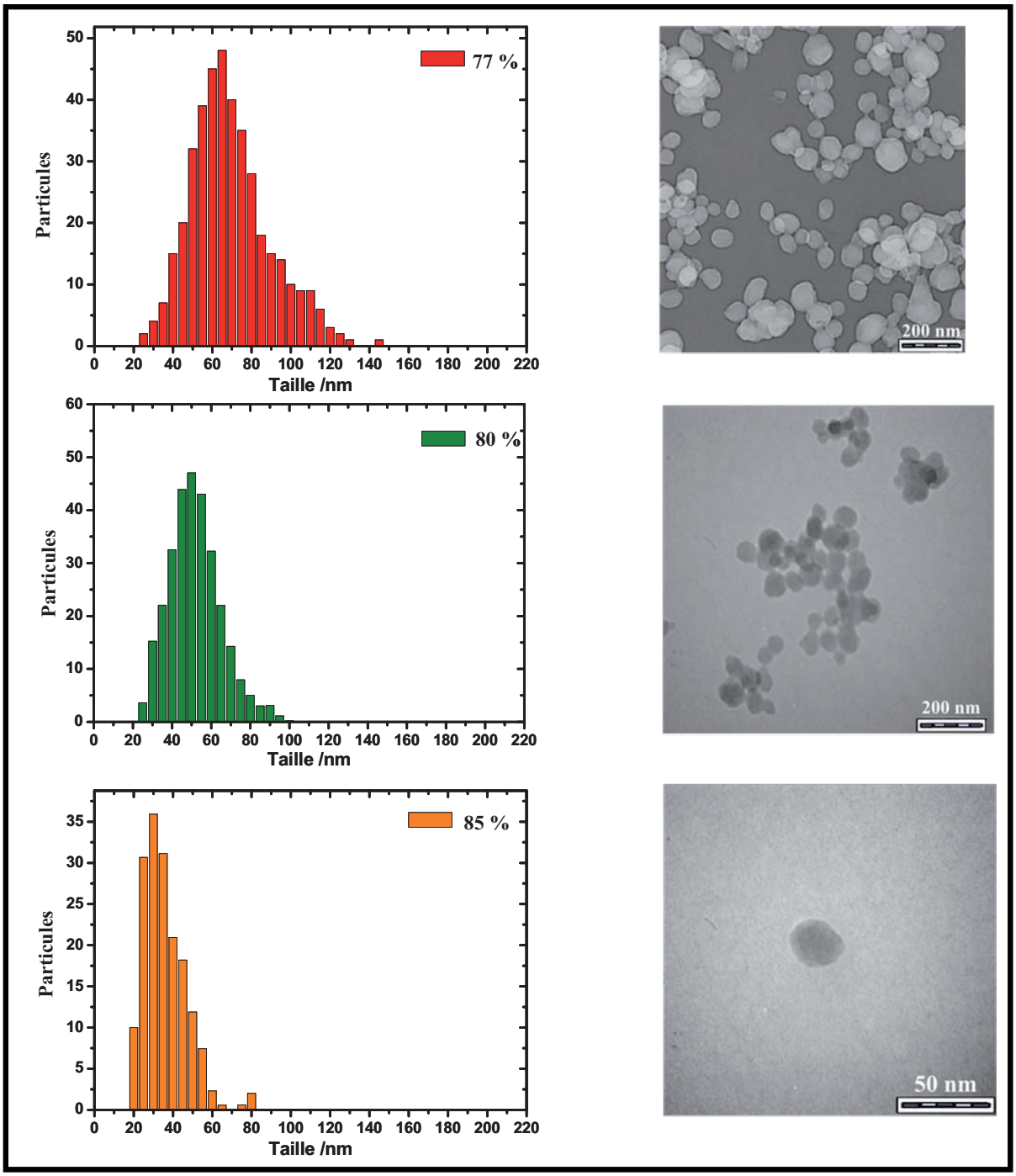


Figure IV.10.b: Distribution statistique en taille des nanoparticules obtenues par synthèse avec 77 %, 80 % et 85 % de tensioactif et clichés MET correspondants.

La première conclusion de ce travail est que l'augmentation du taux de tensioactif (*i.e.* lorsque w_0 décroît) diminue de façon significative la taille des particules. Ce constat est comparable aux conclusions de Pileni et *al.* sur les particules de cuivre.[232] L'augmentation du taux en tensioactif conduit à se déplacer dans le diagramme de phase et différentes structures colloïdales sont atteintes (discoïdes, cylindres et sphères).

Le second enseignement est que l'augmentation du taux de tensioactif entraîne une réduction de la polydispersité. La gamme des tailles des nanoparticules issues de synthèse avec 50 % de tensioactif est comprise entre 400 à 1300 nm. A 77 % elle est de 20 à 130 nm, tandis qu'à 85 % la dispersité n'est plus que de 20 à 60 nm. Ce résultat est, là encore, en parfait accord avec la littérature. Citons, par exemple, les travaux de thèse de Lahali sur des matériaux polymériques thermodurcissables et poreux (diépoxy-diamine).[237] L'auteur montre qu'une augmentation du taux de tensioactif diminue le diamètre moyen des pores et affine également la distribution des tailles. En fait, plus il y a de tensioactif dans le milieu et plus le microréacteur est confiné, et plus la taille et la forme du matériau sont contrôlées. Ainsi, à des taux de tensioactif relativement élevés, la viscosité du milieu devient forte et la distribution de tailles se réduit, du fait d'une diminution des phénomènes de coalescence.[237]

IV.2.2. Analyses chimiques des nanoparticules

Après cette discussion sur les différentes tailles et morphologies des nanoparticules obtenues en fonction du taux de tensioactif, cette section est consacrée à l'analyse chimique, à savoir :

- une analyse ATG pour sonder la perte massique en eau de ces nouveaux composés.
- l'indexation des bandes de vibration infrarouge pour confirmer la présence caractéristique du ligand 4-amino-1,2,4-triazole complexé à l'ion fer(II).
- une analyse élémentaire pour statuer sur la pureté de ces produits et les indexer de façon exacte.

Ces analyses sont systématiquement corrélées au polymère de coordination obtenu de façon traditionnelle (échelle macroscopique). Ce critère reste un point majeur de comparaison tant pour le dépouillement structural que pour l'analyse des propriétés physiques des matériaux.

IV.2.2.1. ATG – Analyse Thermogravimétrique

La Figure IV.11 rapporte l'analyse thermogravimétrique du composé "traditionnel" (a) et du composé issu de la voie micellaire à 77 % de tensioactif (b). Les analyses ont été réalisées dans les mêmes conditions, à savoir une montée en température jusqu'à 110 °C puis une fois cette température atteinte, l'échantillon est refroidi. Globalement, ces analyses thermogravimétriques montrent un comportement similaire en température entre les deux composés. Le composé macroscopique présente 8,7 % de perte de masse contre 10,0 % pour

le composé nanométrique. Sur la base de la littérature, pour de tels composés polymériques, *i.e.* $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$, les pertes de masse observées sont attribuées à un départ de molécules d'eau.[238] La perte de masse de 9 à 10 % révèle la présence de 2 à 3 molécules d'eau. Le composé nanométrique semble toutefois plus hydraté. Nous reviendrons sur ce nombre (n) de molécules d'eau, par la suite, à l'issue des analyses élémentaires. Quoiqu'il en soit, la présence d'eau dans nos échantillons n'est pas surprenante. Le ligand 4-amino-1,2,4-triazole présente tout d'abord un fort caractère hygroscopique. Par ailleurs, les polymères de coordination sont susceptibles de piéger des molécules de solvant entre les couches du réseau moléculaire.[238] Ici, nous avons à faire à un polymère 1D, où les molécules d'eau, par leurs liaisons hydrogène sont en fortes interactions intermoléculaires au sein du réseau.

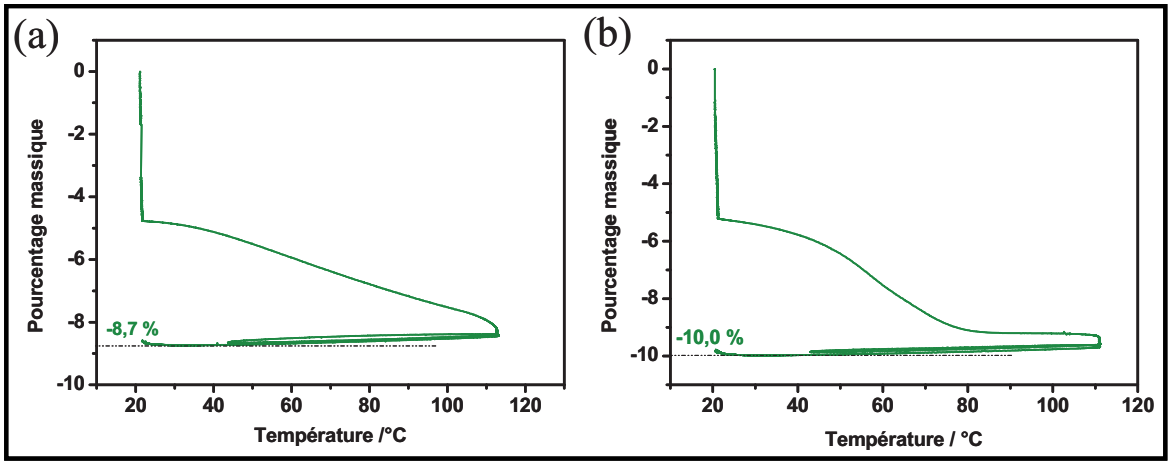


Figure IV.11: Analyse thermogravimétrique effectuée sur (a) le composé macroscopique et (b) le composé obtenu par synthèse avec 77 % de tensioactif.

IV.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR de la Figure IV.12 (a) représente une superposition des modes de vibrations du complexe à 77 % avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. Cette analyse a été réalisée entre 400 cm^{-1} et 4400 cm^{-1}. L'objet de cette comparaison est de démontrer la coordination du ligand par l'ion fer(II). La Figure IV.12 (b) dresse les spectres IR d'une série de nanoparticules à différents taux de tensioactif comparé au complexe macroscopique.

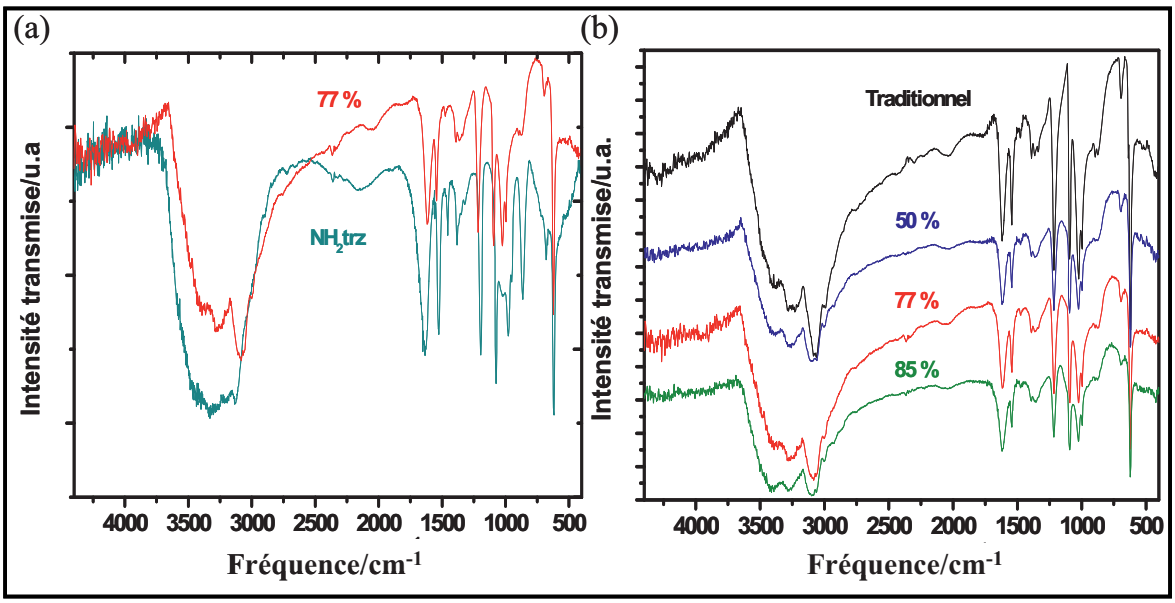


Figure IV.12: Spectres IR (a) du ligand 4-amino-1,2,4-triazole et de l'échantillon issu de la voie micellaire à 77 % de tensioactif; (b) du composé traditionnel et des échantillons à 50 %, 77 % et 85 % de tensioactif.

En confrontant le spectre IR du complexe préparé par voir micellaire à 77 % de tensioactif avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole (Figure IV.12.a), nous nous rendons compte que les nanoparticules formées présentent de nombreuses bandes caractéristiques assignées aux modes de vibration du cycle triazole, ainsi qu' à ceux du groupement amino (Tableau IV.3). Ces résultats sont en accord avec la littérature rapporté pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O$ à l'échelle macroscopique.[198] Les spectres de la série des nanoparticules présentent les mêmes bandes de vibration typiques du composé traditionnel.

Tableau IV.3: Attribution des raies de spectres IR aux modes de vibration pour les composés 4-amino-1,2,4-triazole, et le composé issu d'une synthèse avec 77 % de tensioactif représentatif de l'ensemble des échantillons (valeurs en cm^{-1}).

4-amino-1,2,4-triazole	$[Fe(NH_2trz)_3](Br)_2.nH_2O$ 77 %	Attribution[a]
3320 (l)	3275 (l)	$\nu(NH_2)$
3120 (m)	3085 (m)	$\nu(CH)$
1631 (m)	1614 (m)	$\delta(NH_2)$
1525 (f)	1542 (f)	$\rho 1$
1453 (f)	1469 (f)	$\rho 2$
1382 (f)	1388 (f)	$\rho 3$
1191 (f)	1215 (f)	$\nu(N\text{-}NH_2)$
1072 (f)	1092 (f)	$\delta(CH)$
1020 (f)	1024 (f)	$\rho 4$
976 (f)	993 (f)	$\rho 5$
861 (m)	871 (m)	$\gamma(NH_2)$
677 (f)	693 (f)	$\tau 1$
619 (f)	622 (f)	$\tau 2$

a) Référence 198 : Vibrations des liaisons C-H et N-H : ν : vibration d'élongation, δ : torsion dans le plan, γ : torsion en dehors du plan.Vibrations du cycle : ρ : vibration dans le plan (élongation et torsion), τ : vibration de torsion. Type de raie : (f) : fine, (m) : moyenne, (l) : large.

IV.2.2.3. Analyses élémentaires

Le Tableau IV.4 collecte les analyses élémentaires C, H, N et Fe pour le composé traditionnel ainsi que pour la série d'échantillons à taux variable de tensioactif. Les analyses C, H, N ont été réalisées sur un appareil d'analyse centésimale couplé à une chromatographie phase gazeuse. Le dosage des ions fer(II) a été obtenu à l'aide d'un appareil ICP, pour Induced Coupled Plasma.

Tableau IV.4: Analyse centésimale en éléments C, H, N et Fe.

Composé ou pourcentage de tensioactif Formule correspondante		C (%)	H (%)	N (%)	Fe (%)	M (g.mol^{-1})
Ifralan	Exp.	60,79	10,64	/	/	
$C_{20}H_{42}O_6.H_2O$	Calc.	60,57	11,18	/	/	396,6
Traditionnel	Exp.	14,09	3,18	32,67	10,90	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	Calc.	14,05	3,34	32,77	10,89	512,9
50[a]	Exp.	15,39	3,52	31,09	10,27	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,05}$	Calc.	15,51	3,76	31,02	10,31	541,8
70[a]	Exp.	14,88	3,22	31,68	10,31	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,03}$	Calc.	14,85	3,65	31,48	10,46	533,8
73[a]	Exp.	14,97	3,45	31,51	10,45	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,03}$	Calc.	14,85	3,65	31,48	10,46	533,8
77[a]	Exp.	14,85	3,39	31,52	10,45	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,03}$	Calc.	14,85	3,65	31,48	10,46	533,8
80[a]	Exp.	15,89	3,57	30,85	10,20	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,05}$	Calc.	15,51	3,76	31,02	10,31	541,8
85[a]	Exp.	15,95	3,65	30,78	10,15	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,05}$	Calc.	15,51	3,76	31,02	10,31	541,8

a) Pourcentage de tensioactif.

La comparaison des données expérimentales obtenues pour les complexes issus de la voie micellaire à ceux synthétisés par voie traditionnelle montre quelques différences. Dans les composés nanométriques, le pourcentage expérimental en C et en H est supérieur aux données calculées sur la base du complexe attendu, tandis que celui des éléments N et Fe est déficitaire. Ce constat suggère la présence résiduelle de tensioactif, chaîne aliphatique riche en C et H, et cela malgré les efforts réalisés pour éliminer au mieux ce dernier.

Signalons en effet que les analyses décrites dans le Tableau IV.4 sont issues d'un traitement par soxhlet sur chaque échantillon afin d'éliminer au mieux le résidu de tensioactif. A ce propos, la Figure IV.13 rapporte les analyses centésimales en C, H et N pour le composé nanométrique issu d'une synthèse à 77 % de tensioactif en fonction de la durée du traitement au soxhlet. Nous notons une chute significative du taux de C et H au cours du temps d'extraction, signifiant l'élimination progressive du tensioactif. Cependant, comme l'indique les droites en pointillé représentant les valeurs limites attendues, nous constatons que même après 7 jours de traitement il reste impossible d'atteindre, dans ces conditions, des matériaux exempts de tensioactif.

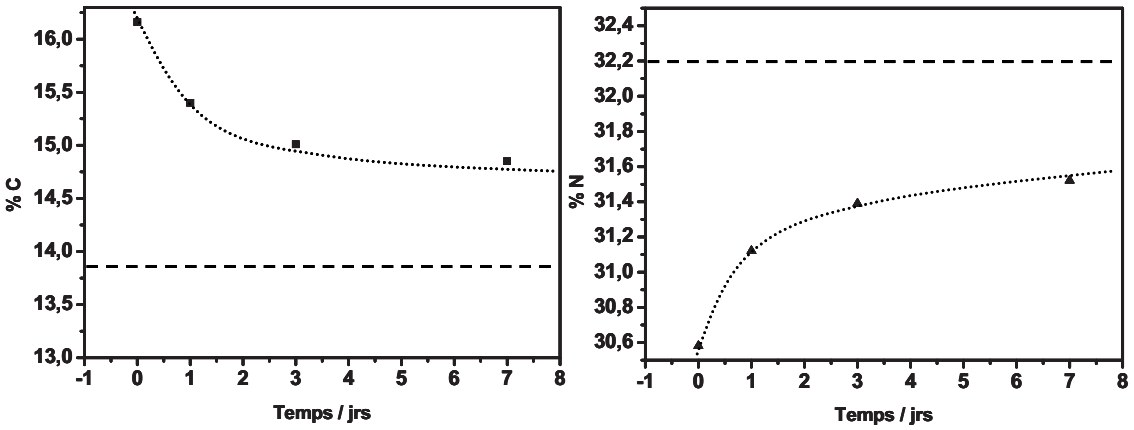


Figure IV.13: Evolution des pourcentages massiques en C et N en fonction de la durée d'extraction au soxhlet de nanoparticules issues d'une synthèse à 77 % de tensioactif. Le trait vertical (---) correspond au composé attendu sans tensioactif.

IV.2.3. Propriétés optiques et magnétiques

Les analyses chimiques des différents lots de nanoparticules ont été complétées par des caractérisations optiques et magnétiques. Comme précédemment, les résultats obtenus sont comparés au composé issu de la voie traditionnelle.

IV.2.3.1. Propriétés optiques

La Figure IV.14 rapporte le spectre d'absorption à 270 K du complexe issu de la synthèse traditionnelle et des différents nanomatériaux entre 400 et 900 nm. A cette température, le spectre d'absorption de ces composés est identique. Le spectre est constitué d'une bande à 550 nm caractéristique d'une transition d-d de l'état BS. Enfin, à plus haute énergie, l'intensité d'absorption croît nettement en raison de la transition électronique fortement autorisée de type π→π* du ligand 4-amino-1,2,4-triazole.

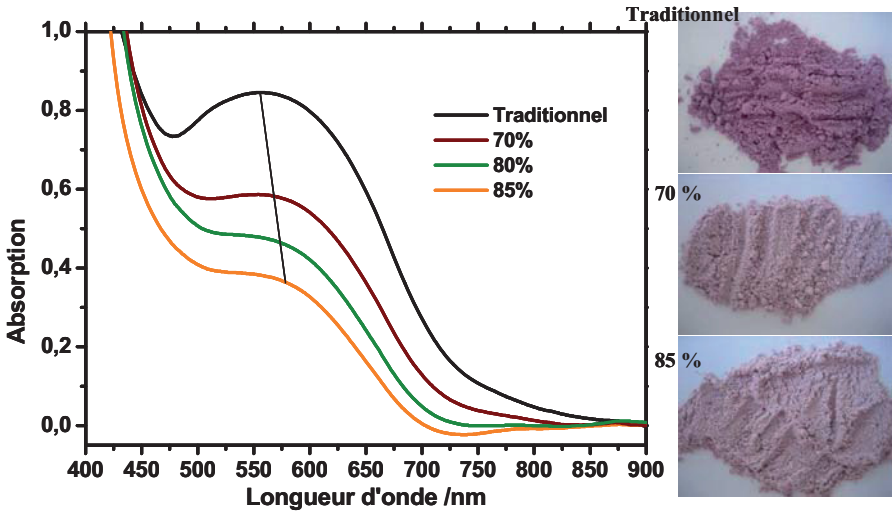


Figure IV.14: Spectres d'absorption à 270 K et intensité d'absorption de la bande dd_{BS} en fonction de la taille des particules (utilisation de l'appareil de réflectivité hélium).

Cette comparaison des spectres d'absorption (Figure IV.14) permet de visualiser l'effet hypochrome et bathochrome noté au cours de la réduction de la taille de particules (à savoir lorsque le pourcentage de tensioactif augmente). Cet effet est directement visible puisque la coloration rose des poudres diminue du matériau traditionnel aux nanoparticules de tailles de plus en plus faibles. Un résultat similaire a été décrit par Pileni et *al.* sur des particules de cuivre, Figure IV.15.[232] Toutefois, ceci n'est pas général, ces mêmes auteurs ont rapporté un effet opposé, hyperchrome et ipsochrome, pour des nanoparticules de sulfide de cadmium.[239]

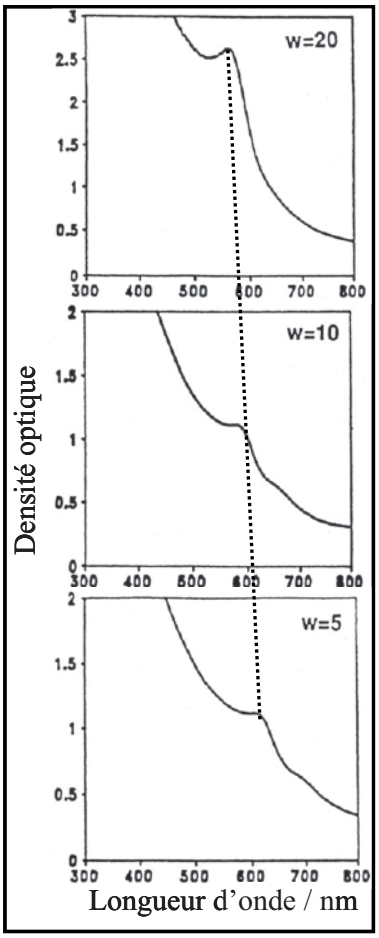


Figure IV.15: Spectre d'absorption de particules de cuivre à différents taux d'eau dans une solution d'isooctane : [AOT] = 0,1 M ; $[Cu(AOT)_2] = 10^{-2}$ M ; et $[N_2H_4] = 3.10^{-2}$ M.[232] Il est constaté par les auteurs un effet hypochrome et bathochrome avec la réduction de la taille des particules, *i.e.* lorsque le rapport molaire W diminue.

La Figure IV.16 rassemble les courbes de réflectivité obtenues pour les différents matériaux déshydratés en fonction de la concentration en tensioactif. L'analyse en température a été réalisée entre 250 et 370 K pour couvrir au mieux la TS de ces échantillons. De haut en bas ont été rapportées les TS successives en partant de l'échantillon macroscopique jusqu'à l'échantillon obtenu avec 85 % de tensioactif, *i.e.* des particules à l'échelle du micron vers des particules isolées de l'ordre de 30 nm.

Le premier enseignement est que nous avons bien conservé les propriétés de TS pour chacun de ces matériaux. La voie micellaire apparaît donc adaptée à ce type de contrôle. La

TS est centrée à température ambiante. La deuxième remarque concerne la coopérativité de la TS, nous constatons que cette dernière diminue progressivement avec la taille des particules. Le composé issu de la préparation à 50 % de tensioactif présente un comportement de TS analogue au composé préparé traditionnellement. Ce constat n'est pas surprenant dans la mesure où les tailles de particules de ce matériau sont de l'ordre du micron. A l'opposé, la présence d'une hystérésis thermique pour les particules de 50 et 30 nm n'est pas évidente. La forme de l'hystérésis thermique est très incurvée et l'écart entre la courbe enregistrée en descente et en montée en température semble être de l'ordre de 3 K.

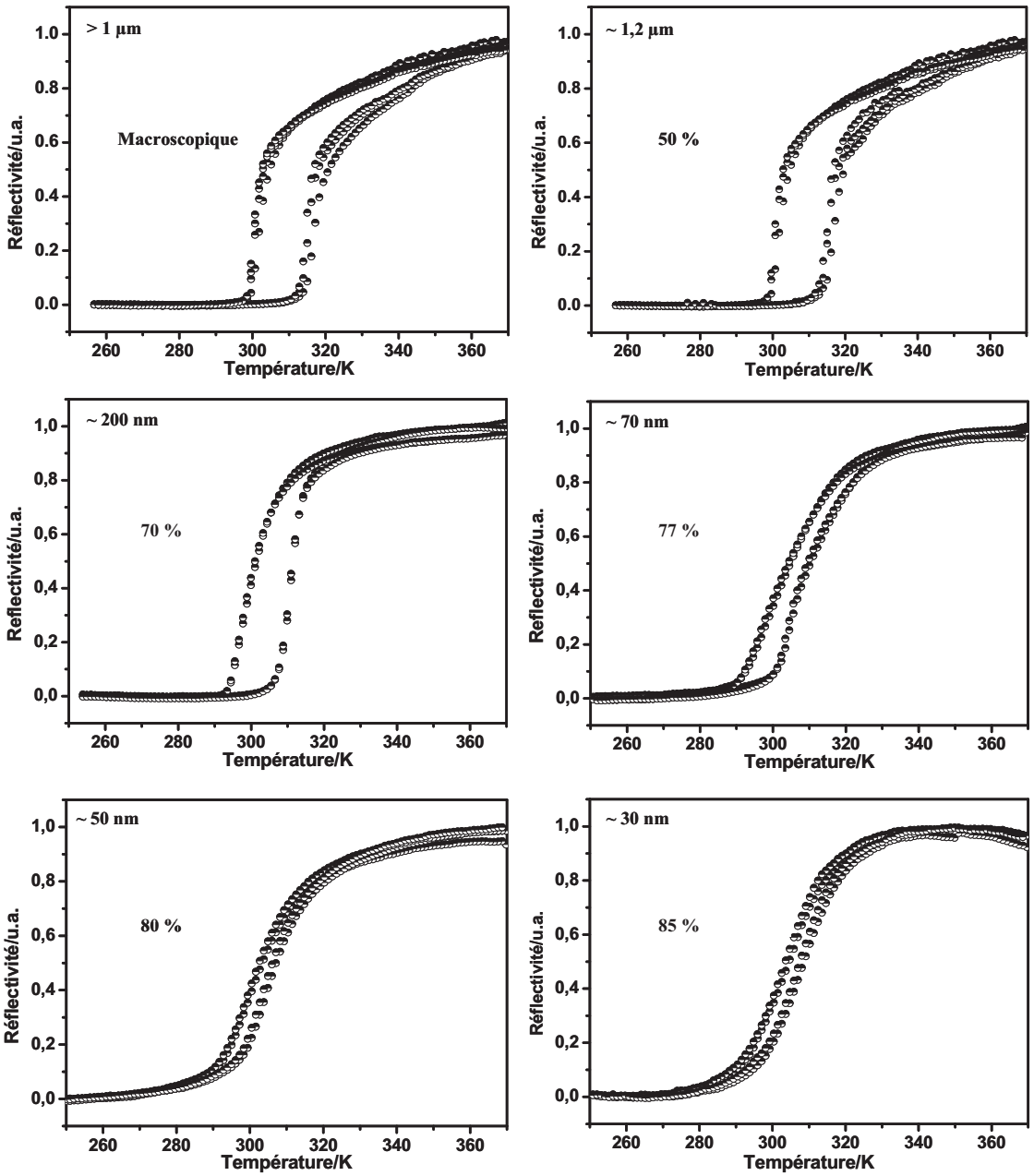


Figure IV.16 : Courbes de réflectivité du composé macroscopique et des différents échantillons à 50 %, 70 %, 77 %, 80 % et 85 % de tensioactif. Afin de faciliter la clarté des figures, la première montée en température (290→350 K), correspondant au phénomène de déshydratation a été omise.

IV.2.3.2. Propriétés magnétiques

La Figure IV.17 représente les courbes de magnétisme enregistrées entre 230 et 350 K pour la série de nanomatériaux déshydratés.

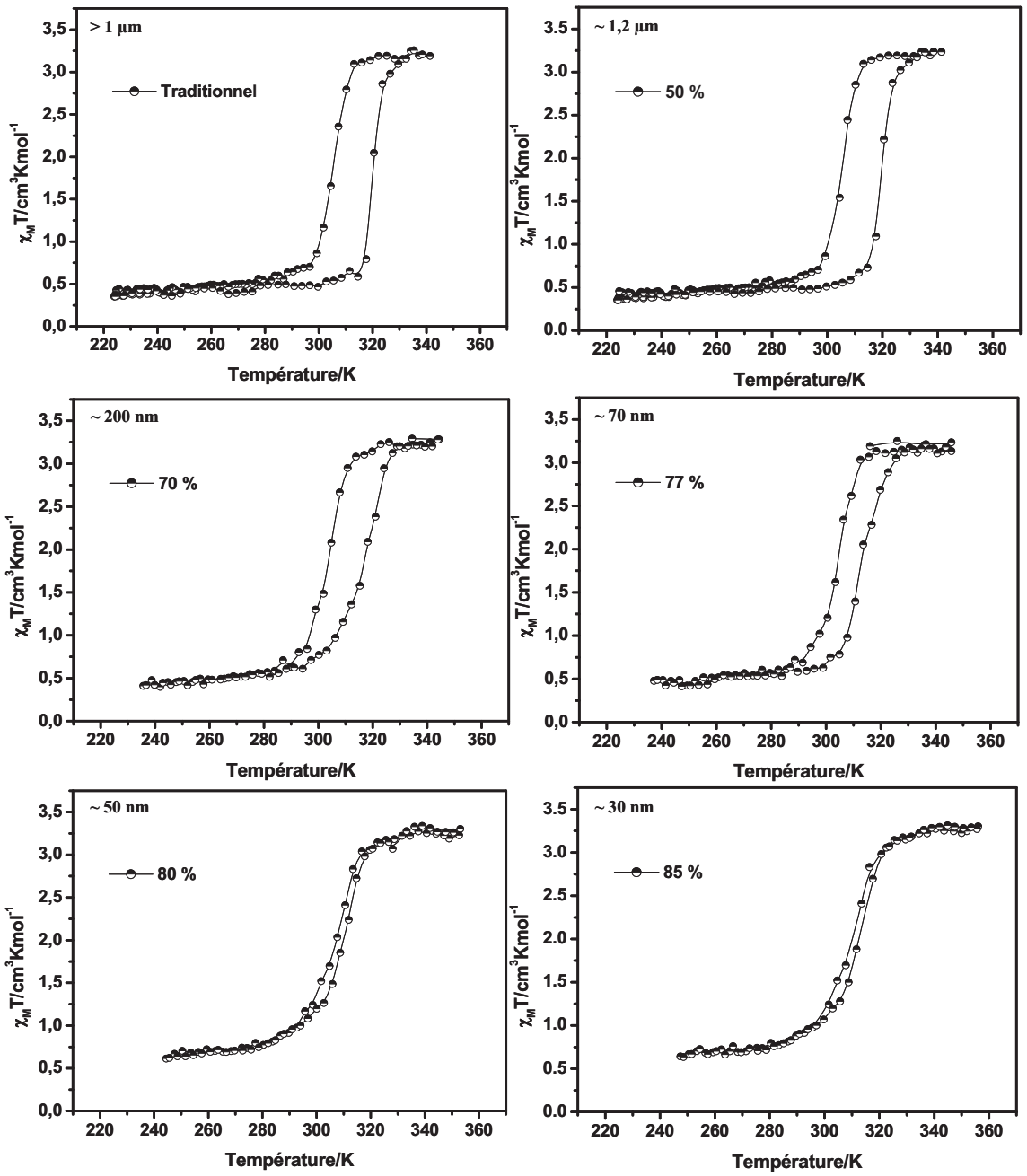


Figure IV.17: Analyse magnétique des échantillons obtenus avec différents taux de tensioactif. Afin de faciliter la clarté des figures, la première montée en température (290→350 K), correspondant au phénomène de déshydratation a été omise.

La valeur du produit $\chi_M T$ à haute température, autour de 3,2 $cm^3K.mol^{-1}$, est caractéristique de l'état HS. Par ailleurs, ces données sont en accord avec l'étude de la réflectivité, puisqu'elles montrent la perte progressive du caractère coopératif lorsque la taille

des particules diminue. Nous notons également une légère augmentation du résidu HS à basse température, de 0,4 $cm^3K.mol^{-1}$ pour les échantillons à 50, 70 et 77 % (γ_{HS}= 0,13) à 0,65 $cm^3K.mol^{-1}$ pour les matériaux à 80, 85 % (γ_{HS}= 0,20) (Figure IV.17). Comme nous l'avons préalablement signalé, ce résidu peut être attribué soit (i) à une oxydation de l'ion fer(II) en ion fer(III), (ii) soit aux extrémités du polymère de coordination complété par des molécules d'eau et non par des ligands, rendant ces terminaisons HS quelque soit la température. Le fait que le résidu HS soit plus important pour les échantillons dont les particules sont de plus petites tailles, est conforme à l'hypothèse (ii), en effet, dans le cas des enchaînements de petites tailles l'impact des bouts de chaîne sur la valeur magnétique globale est beaucoup plus important. En témoigne l'étude de Fujigaya et *al.* sur des dérivés dendritiques de générations 0 à 2 de polymères de coordination 1D de type triazole.[240]

Le Tableau IV.5 rapporte les valeurs de $T_{1/2}$ ainsi que le caractère coopératif *via* la largeur de l'hystérésis ΔT et le caractère plus ou moins abrupt de la transition ΔT_{80}. Ce caractère représente la différence de température comprise entre x_{HS} = 0,2 et x_{HS} = 0,8. Le tableau révèle de façon analytique la perte progressive de la coopérativité. En effet, la valeur de l'hystérésis décroît d'une valeur de 15 K pour le complexe macroscopique à 3 K pour l'échantillon avec des particules de 30 nm. Dans le même ordre d'idée, on note une augmentation du ΔT_{80} montrant une perte du caractère abrupt de la transition. En définitive, nous pouvons dire que pour des tailles de particules de 30 nm, l'échantillon préserve un faible potentiel coopératif.

Tableau IV.5: Données caractéristiques des transitions ($T_{1/2}^{\downarrow}$, $T_{1/2}^{\uparrow}$, ΔT_{80} et ΔT).

Composé	Taille des particules	$T_{1/2}^{\downarrow}$ / K / ΔT_{80} / K		$T_{1/2}^{\uparrow}$ / K / ΔT_{80} / K		ΔT / K
Traditionnel-50 %	~ µm	305	9	320	6	15
70 %	~ 210 nm	304	11	317	14	13
77 %	~ 70 nm	303	10	311	11	8
80 %	~ 50 nm	307	17	310	15	3
85 %	~ 30 nm	309	17	312	15	3

Afin de mieux visualiser la perte progressive de l'hystérésis avec la réduction de taille des particules, nous avons rapporté sur la Figure IV.18 l'évolution des températures de transition $T_{1/2}^{\downarrow}$ et $T_{1/2}^{\uparrow}$ en fonction des différentes tailles de particules obtenues. Ce graphe indique également que le $T_{1/2}$ moyen est très peu affecté en fonction de la taille des nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$. Dans le paragraphe suivant nous avons cherché à

indiquer s'il existe une relation entre la largeur de l'hystérésis thermique et / ou la taille des particules et la dimension du domaine structurale.

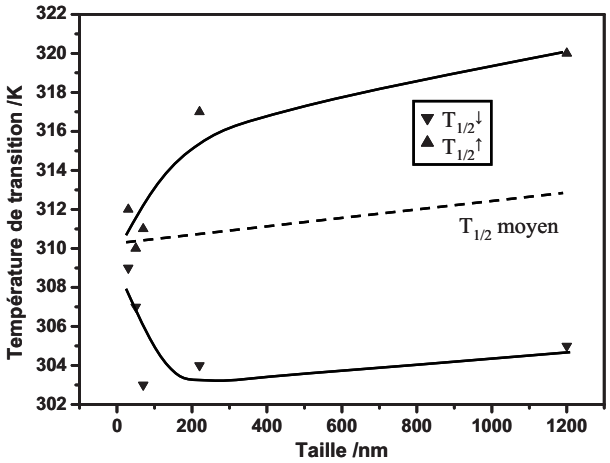


Figure IV.18: Evolution des températures de transition $T_{1/2}^{\downarrow}$ et $T_{1/2}^{\uparrow}$ en fonction de la taille des particules.

IV.2.4. Phénomène de TS et notion de domaine cohérent

Comme nous venons de l'indiquer, l'objet de ce paragraphe est de rechercher s'il existe un lien entre la taille des particules et la taille des domaines cristallographiques. Si la détermination des tailles de domaines cohérents par diffraction des rayons X est habituelle en métallurgie ou pour les matériaux inorganiques, elle reste un défi pour les matériaux moléculaires. En effet, les grands volumes de maille, les basses symétries, la non-connaissance des structures cristallines et la forte influence des contraintes extérieures sont autant de caractéristiques des matériaux moléculaires qui rendent difficile, même parfois inextricable, la déconvolution des données microstructurales. Ceci est particulièrement vrai pour les composés à TS pour lesquels aucune donnée sur la taille des domaines cohérents, ni sur l'influence des contraintes sur ces derniers n'est disponible à ce jour.

Dans ce cadre, nous avons réalisé une première étude par diffraction des rayons X sur poudre du complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O$. Nous avons extrait les tailles de domaines à partir de la loi de Scherrer (annexe 2),[241] qui s'avère donner, au final, une estimation pertinente sur nos composés, en première approche, au regard de nos tests récemment effectués.[242]

La Figure IV.19 représente les différents diffractogrammes sur poudre obtenus pour des nanoparticules de tailles différentes. Le Tableau IV.6 rapporte les résultats en fonction des différents pourcentages de tensioactif mis en œuvre lors de leurs synthèses. La comparaison des tailles des particules et des tailles de domaine cohérent montre que :

- Plus la particule est de taille importante, plus les domaines cohérents sont petits : la diminution de la coopérativité mesurée par analyses optique et magnétique ne semble donc pas liée pour cette génération de matériau à la taille des domaines cohérents, mais à une contribution des joints de grains (interactions aux interfaces des domaines cohérents).
- Le monodomaine (un domaine cohérent par particule) semble être atteint pour des tailles de particules de l'ordre de 30-50 nm.

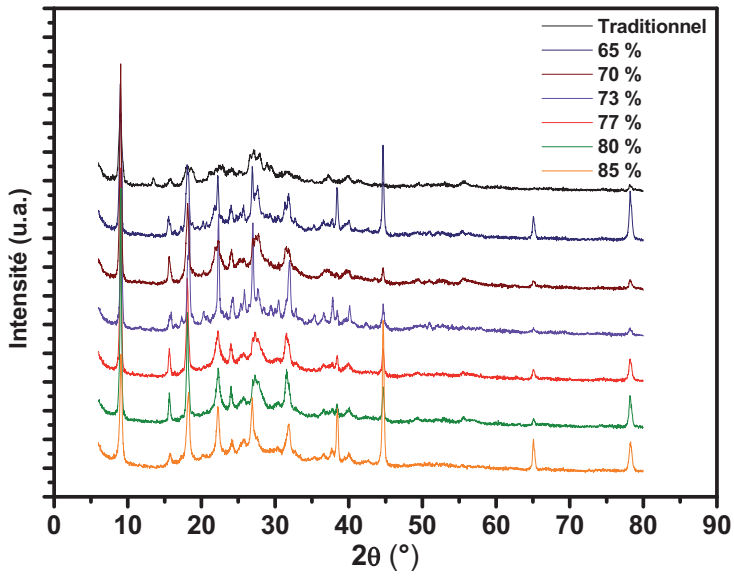


Figure IV.19: Diffractogrammes sur poudre des différents lots de nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$.

Tableau IV.6: Caractéristiques des domaines calculés à partir des diffractogrammes sur poudre pour les différents lots de particules. Analyse réalisée sur le pic à 9°.

Pourcentage de tensioactif	Taille des particules (MET) / nm	Taille apparente de domaine (L) / nm	Diamètre moyen du domaine cohérent (2R) / nm	Nombre moyen de domaines par particule	ΔT_{80} Descente / ΔT_{80} Montée / K
0	~ 1000	14	18	172000	9 / 6
65	200 – 600 (400)	24	32	2000	11 / 14
70	100 – 500 (200)	26	35	190	11 / 14
73	100 – 200 (150)	31	41	50	10 / 12
77	50 – 130 (70)	31	41	5	10 / 11
80	30 – 70 (50)	31	41	1,8	17 / 15
85	(30)	19	25	1,7	17 / 15

Ce premier résultat est fort encourageant, non seulement sur la possibilité d'obtenir effectivement des informations micro structurales sur des matériaux à TS, mais aussi, plus généralement, sur la corrélation de ces propriétés aux caractéristiques de TS. Cette corrélation fait l'objet d'une discussion générale en fin de ce manuscrit.

Par ailleurs, le défi majeur sous-jacent à cette approche concerne la limite des lois de diffraction, puisque celles-ci ne peuvent plus être appliquées en deçà d'une certaine taille de domaines cohérents, à définir encore, mais qui risque d'être atteinte prochainement.

IV.2.5. Amélioration de la monodispersité

Dans la série de résultats que nous venons de présenter, nous avons réussi à adapter un environnement micellaire pour contrôler la taille des particules à TS. Nous avons également montré qu'en faisant varier les concentrations en tensioactif lors de la synthèse nous avons pu moduler la forme et la taille des particules. Cependant, la répartition en taille est relativement peu monodisperse. Nous avons donc sélectionné un lot, obtenu par synthèse à 77 % de tensioactif, afin d'étudier s'il était possible d'affiner la dispersité et tendre vers une monodispersité.

Le choix de ce lot à 77 % se justifie car ce dernier présente une uniformité en forme (particules sphériques) et les particules ont peu tendance à s'agréger. Notre stratégie pour améliorer la dispersité repose sur une succession de traitements par centrifugation et de lavages. Ainsi, nous avons dans un premier temps dispersé les particules dans de l'éthanol, à une concentration de 10 mg/ml. Cette suspension a été ensuite centrifugée à une vitesse de 800 tr/min, permettant de séparer un premier lot de particules. Le surnageant, qui contient les particules de tailles inférieures, est alors soumis à une centrifugation à vitesse plus importante. Ainsi, trois séquences de centrifugation ont été réalisées avec un rotor de type SIGMA-12165-H: FCR (Force Centrifuge Relative) 70 (3 min), 247 (3 min) et 986 (3 min). Le cliché suivant correspond aux particules récupérées à une FCR de 247.

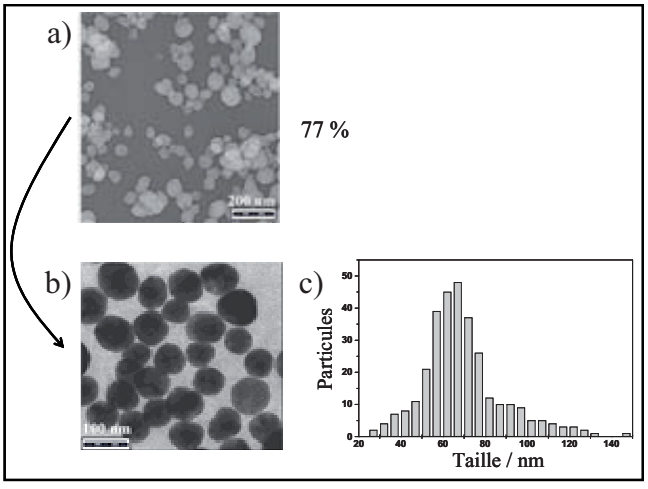


Figure IV.20: a) Image MET du lot de nanoparticules de $[Fe(NH_2\text{-}trz)_3](Br)_2 \cdot 3H_2O.[ifralan]_{0,03}$ préparé par voie micellaire inverse avant traitement et b) du lot après traitement (image en négatif). c) Distribution statistique évaluée sur environ 300 particules d'images MET, taille moyenne 69 nm, taille minimale et maximale, respectivement, de 26 et 147 nm, écart moyen de 15%.[243]

Par cette méthode de centrifugation sélective, nous avons pu améliorer la monodispersité. Nous obtenons des particules sphériques essentiellement centrées autour de 70 nm, avec un écart moyen de l'ordre de 15 % (Figure IV.20).

Une fois la dispersité de l'échantillon affinée, nous avons vérifié que le composé préservait ses propriétés de TS. Ainsi, le composé possède un $T_{1/2}^{\downarrow}$ = 304 K et un $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 310 K avec une largeur d'hystérésis de 6 K (Figure IV.21). Nous avons constaté que la coopérativité de ce lot "monodisperse" est relativement inchangée par rapport au composé d'origine (Figure IV.17, ΔT_{80} = 10).

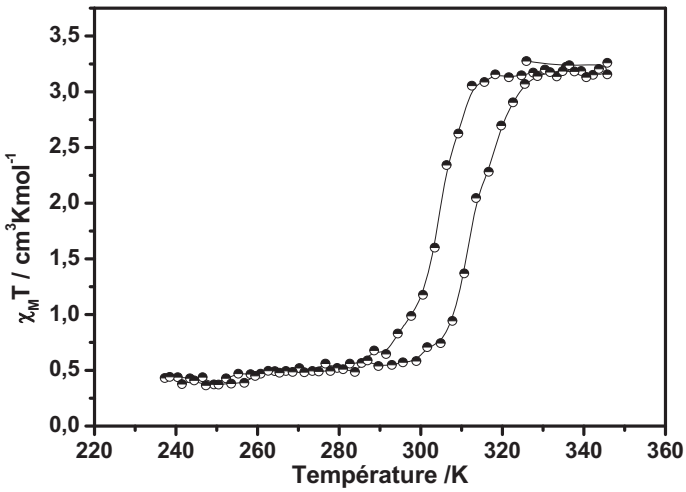


Figure IV.21: Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le lot synthétisé à 77 % de tensioactif, et traité par centrifugation à 1500 tr/min.

La présence de cette hystérésis a également été mesurée par spectroscopie Raman au cours d'un stage effectué dans l'équipe du Pr. K. Tanaka au Japon. Pour cette expérience l'échantillon a été porté à 80 °C pendant 5 min afin de favoriser un départ des molécules d'eau. La Figure IV.22 rapporte l'intensité absorbée à différentes températures de la transition de spin thermique en fonction de la fréquence. Cette étude a été réalisée en descente ainsi qu'en montée en température afin de décrire au mieux le régime bistable. Nous nous sommes focalisés sur la région spectrale inférieure à 500 cm^{-1}, caractéristique des modes de vibration de type métal-ligand.[244] Nous notons ainsi une augmentation d'un pic à 244 cm^{-1} lorsque la température décroît. Ce pic est en fait caractéristique du mode de vibration de la liaison Fe-N de l'état BS. A l'échelle macroscopique, Smit et *al.* ont déjà décrit l'existence d'une bande de vibration d'élongation de la liaison Fe-N pour l'état BS autour de 250 cm^{-1} pour un complexe polymérique analogue de la famille des triazoles, *i.e.* $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$.[245] Sur la base de cette observation, nous avons rapporté l'intensité du pic en fonction de la température, ou plus exactement la fraction HS en fonction de la température. La Figure IV.23 compare les données obtenues par spectroscopie Raman à celles issues d'une étude magnétique. Ces deux analyses sont en accord (Figure IV.23) et nous permet d'affirmer que ces nanoparticules de

70 nm présente une hystérésis de 8 K, contre 15 K pour le matériau à l'échelle macroscopique.

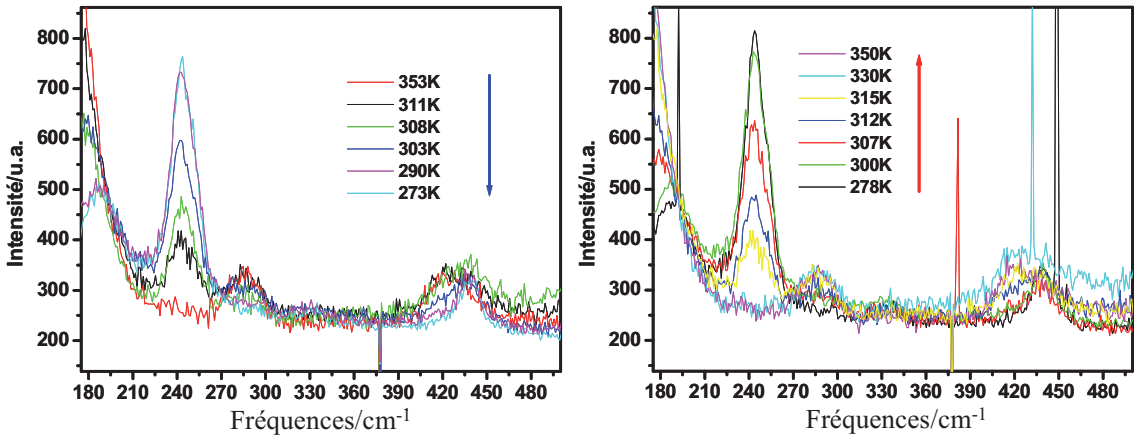


Figure IV.22: Etude Raman en température du lot issu d'une synthèse à 77 % de tensioactif (laser Ar^+ à 514,5 nm et à 8,1 mW/cm^2). Expériences réalisées dans l'équipe du Pr. K. Tanaka (Kyoto, Japon).

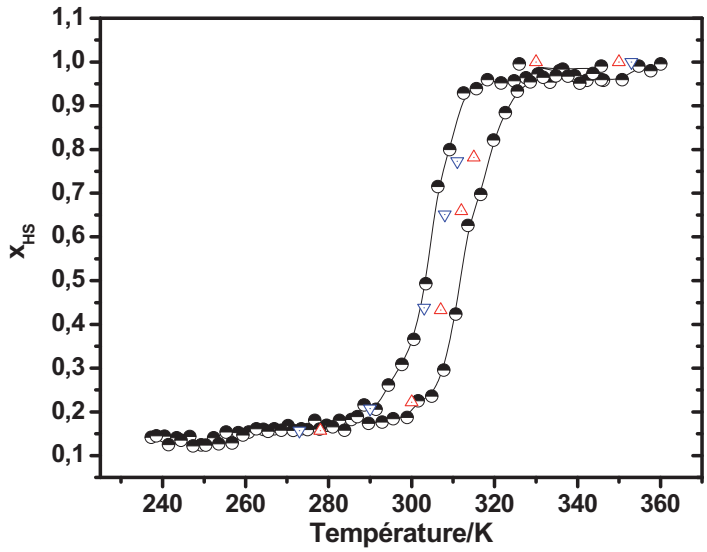


Figure IV.23: Comparaison des évolutions de la fraction HS en fonction de la température déduites de l'analyse magnétique (○) et de la spectroscopie Raman à basse fréquence (▲, ▼) pour les nanoparticules de $[Fe(NH_2\text{-}trz)_3](Br)_2 \cdot 3H_2O$.0,03(tensioactif). Pour le magnétisme la fraction molaire en ions fer(II) HS, γ_{HS}, est directement déduite du produit $\chi_M T$ grâce à l'expression $x_{HS} = \chi_M T / (\chi_M T)_{HT}$ où $(\chi_M T)_{HT}$ est la valeur à la température limite, typiquement de 360 K. Pour la spectroscopie Raman, la fraction HS est obtenue à partir de la différence d'intensité du pic à 244 cm^{-1}, caractéristique de la sphère de coordination Fe-N de l'état BS.

IV.2.6. Bilan

L'ensemble des travaux décrits dans cette partie IV démontre la possibilité d'utiliser une voie micellaire pour synthétiser des nanoparticules à TS. Nous avons adapté un système micellaire instable, *i.e.* l'émulsion, et utiliser les propriétés à la fois d'organisation structurale et de confinement en jouant sur le taux de tensioactif du milieu micellaire, pour obtenir différentes morphologies et des tailles de particules allant du micromètre à 30 nm. L'étude des propriétés optiques et magnétiques de cet ensemble de matériaux a révélé une étroite influence de la taille des particules sur le comportement coopératif du système. Pour des particules de 30 nm le matériau conserve un faible potentiel coopératif. Une étude microstructurale a révélé des tailles de domaine cohérent similaires. Nous avons émis l'hypothèse que la coopérativité du matériau était étroitement liée à la nature des interactions au niveau des joints de grains entre les domaines cohérents, une analyse par MET à haute résolution sera entreprise afin de visualiser la morphologie de ces domaines au sein des particules, et également en fonction de la taille de ces dernières.

Notre étude a permis de croiser deux mondes de la recherche à savoir d'une part le milieu nanométrique par le contrôle de taille par voie micellaire et d'autre part le domaine de la transition de spin jusqu'alors orienté vers l'étude du comportement magnétique, optique, calorimétrique et structural de complexes macroscopiques.

Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives que ce soit d'un point de vue chimie de synthèse avec l'élaboration de nanomatériaux, ou encore, une approche plus fondamentale avec la compréhension du phénomène de TS à l'échelle nanométrique. Le dernier chapitre de cette partie décrit les quelques avancées obtenues afin d'une part d'élargir la gamme de matériau élaboré en milieu micellaire et d'autre part d'examiner l'éventuelle réactivité des nanoparticules d'or sur des nanoparticules à TS.

IV.3. QUELQUES TRAVAUX PROSPECTIFS

IV.3.1. Autres nanoparticules de polymères de coordination 1D de la famille des triazoles

L'objet de cette étude est de montrer que la synthèse des nanoparticules de polymères de coordination à base de 4-amino-1,2,4-triazole peut être adaptée à d'autres contre-ions. Pour cela nous avons sélectionné les contre-ions tétrafluoroborate (BF_4^-) et chlorés (Cl^-).

Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau IV.7. Comme dans le cas du dérivé bromé, nous nous sommes placés à une fraction molaire W_0 inférieure à 10 afin d'optimiser la formation de micelle inverse. Nous avons ainsi travaillé avec des taux en tensioactif à 70 %.

Tableau IV.7: Comparaison avec les données obtenues pour le dérivé bromé et caractéristiques des particules synthétisées pour des complexes $[Fe(NH_2trz)_3]X_2$ avec X : BF_4^-, Cl^-.

Contre-ion Tensioactifs / % massique	Fraction molaire W_0	Tensioactif / g M = 396,6 $g.mol^{-1}$	H_2O / g M = 18 $g.mol^{-1}$	NH_2trz / g M = 84,1 $g.mol^{-1}$	FeX_2 / g M /$g.mol^{-1}$	CTS / mg Rendement/ %	Taille / nm Moyenne Ecart moyen
BF_4-70	6,8	2,6 * 2 = 5,2	0,8 * 2= 1,6	0,270	0,361 337,55	456 73	120 – 400 195 22
Cl-70	7,3	2,45 * 2 = 4,9	0,8 * 2= 1,6	0,270	0,213 198,81	428 85	150 – 450 205 28
Br-70	7,3	2,45 * 2 = 4,9	0,8 * 2= 1,6	0,270	0,231 215,70	450 79	100 – 500 217 41

L'extraction du produit avec destabilisation de l'émulsion se réalise toujours par ajout du solvant éther diéthylique. La poudre est ensuite lavée plusieurs fois et conditionnée. Une analyse par microscopie électronique en transmission MET, Figure IV.24, montre des particules sphériques, dans les deux cas de figure, avec une hétérogénéité en taille et une distribution centrée autour de 200 nm. Cet ordre de grandeur est équivalent aux résultats obtenus dans le cas du dérivé bromé, *i.e.* $\phi = 217 \pm 41$ nm. La taille des nanoparticules est

gouvernée par le confinement micellaire, en d'autres termes, par le rapport molaire eau / tensioactif du milieu micellaire.

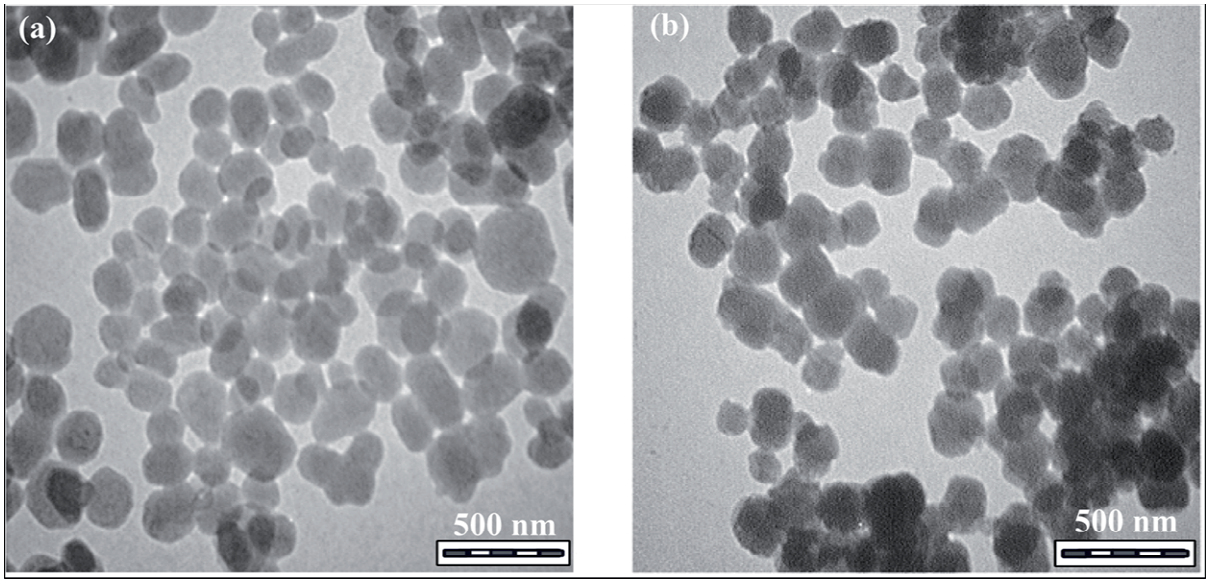


Figure IV.24: Images MET des particules obtenues à 70 % de tensioactif (a) du dérivé chloré et (b) tétrafluoroborate.

Les particules sont globalement sphériques avec toutefois pour le cas du dérivé tétrafluoroborate des formes « ondulées ». La taille du contre-ion tétrafluoroborate, supérieure au chlore ainsi qu'au brome, semble influer sur la stabilité du milieu micellaire et donc la capacité à contrôler l'édifice polymérique.

Les spectres IR des différents matériaux sont tracés sur la Figure IV.25. Le Tableau IV.8 recense les différentes bandes caractéristiques révélant la présence le cas échéant du contre ion respectif, d'un résidu de tensioactif, du ligand et du type de coordination. La signature de l'ion BF_4^- est marquée par une large bande autour 1130 – 1020 cm^{-1} et d'une raie fine à 522 cm^{-1}. L'analyse de la bande $\upsilon_{(N-N)}$ due à la liaison exocyclique permet d'établir le type de coordination du ligand.[200] La bande de vibration $\upsilon_{(N-N)}$ des différents complexes est observée autour de 1218 cm^{-1}, celle-ci est déplacée vers les hautes fréquences en comparaison avec la bande du spectre du ligand seul non coordiné (1191 cm^{-1}). Ce déplacement révèle le type de coordination 1,2 du ligand.

Par ailleurs, nous observons sur les spectres IR des deux matériaux deux bandes de vibration à 2924 et 2874 cm^{-1}, caractéristiques d'une vibration d'élongation υ_{CH}, due à un enchaînement linéaire aliphatique. Ce constat suggère la présence résiduelle de tensioactif dans les échantillons, malgré des efforts de lavage.

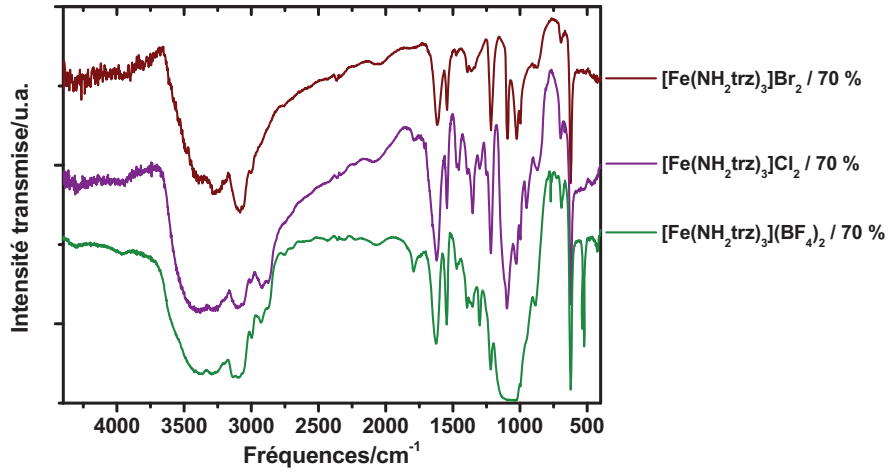


Figure IV.25: Spectres IR des dérivés bromés, chlorés et tétrafluoroborates obtenus avec 70 % de tensioactif.

Tableau IV.8: Bandes caractéristiques IR des différents nanomatériaux obtenus avec 70 % de tensioactif et attributions.

$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O$ $[ifralan]_{0,03}$ 70 %	$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O$ $[ifralan]_x$ 70 %	$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.3H_2O$ $[ifralan]_x$ 70 %	Attribution
3275 (l)	3286 (l)	3286 (l)	$\nu(NH_2)$
3085 (m)	3102 (m)	3102 (m)	$\nu(CH)$
	2924 (f)	2926 (f)	$\nu(CH)$-ifralan
	2874 (f)	2870 (f)	$\nu(CH)$-ifralan
	1784 (f)	1790 (f)	?
1614 (m)	1620 (m)	1622 (m)	$\delta(NH_2)$
1542 (f)	1544 (f)	1546 (f)	$\rho 1$
1469 (f)	1470 (f)	1470 (f)	$\rho 2$
1388 (f)	1388 (f)	1394 (f)	$\rho 3$
1215 (f)	1218 (f)	1218 (f)	$\nu(N\text{-}NH_2)$
1092 (f)	1096 (f)	1092 (f)	$\delta(CH)$
		1130-1020 (l)	$\nu(BF_4)$
1024 (f)	1026 (f)		$\rho 4$
993 (f)	996 (f)		$\rho 5$
871 (m)	878 (m)	884 (m)	$\gamma(NH_2)$
693 (f)	698 (f)	692 (f)	$\tau 1$
622 (f)	622 (f)	622 (f)	$\tau 2$
		522 (f)	$\delta(BF_4)$

Le Tableau IV.9 collecte les analyses centésimales des différents polymères de coordination synthétisés avec 70 % de tensioactif ainsi que leurs homologues traditionnels. Par comparaison avec l'étude centésimale réalisée sur le dérivé bromé, nous notons dans le

cas des deux échantillons à base de Cl^- et de BF_4^-, des différences plus importantes entre les matériaux traditionnels et nanométriques. Un tel écart peut être attribué à la présence résiduelle de tensioactif comme suggérée par l'analyse infrarouge. Sur la base de ce raisonnement, il est estimé que ces dérivés présentent une proportion massique de tensioactif de l'ordre de 9 % contre seulement 2 % dans le cas du dérivé bromé.

Tableau IV.9: Analyses centésimales des matériaux macroscopiques et à issus de la synthèse à 70 % de tensioactif pour les différents contre-ions Br^-, Cl^- et BF_4^-.

Composés		C %	H %	N %	Fe %	M g.mol^{-1}
Ifralan	Exp	60,79	10,64	/	/	
$C_{20}H_{42}O_6.H_2O$	Cal	60,57	11,18	/	/	396,6
Traditionnel	Exp	14,09	3,18	32,67	10,90	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.2,5H_2O$	Cal	14,05	3,34	32,77	10,89	512,9
Synthèse à 70 % d'Ifralan	Exp	14,88	3,22	31,68	10,31	
$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.3H_2O[ifralan]_{0,03}$	Cal	14,85	3,65	31,48	10,46	533,8
Traditionnel	Exp	17,12	3,98	39,25	13,38	
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.2,5H_2O$	Cal	17,00	4,04	39,64	13,17	424,0
Synthèse à 70 % d'Ifralan	Exp	19,45	4,94	35,20	12,01	
$[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2.3H_2O[ifralan]_{0,1}$	Cal	20,33	4,78	35,56	11,81	472,0
Traditionnel	Exp	13,53	3,15	31,86	10,28	
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.2,5H_2O$	Cal	13,68	3,25	31,91	10,60	526,7
Synthèse à 70 % d'Ifralan	Exp	17,78	3,87	29,09	9,34	
$[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2.3H_2O[ifralan]_{0,12}$	Cal	17,30	4,02	28,81	9,57	583,3

La Figure IV.26.a compare le comportement magnétique du composé chloré issu de la voie micellaire avec le complexe macroscopique. Ces courbes magnétiques sont celles des complexes déshydratés (la première montée en température a été omise). Le composé macroscopique présente un comportement coopératif avec $T_{1/2}^{\downarrow}$ = 343 K, $\Delta T_{80}^{\downarrow}$ = 4 K, $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 351 K, $\Delta T_{80}^{\uparrow}$ = 4 K, en parfait accord avec la littérature.[246] La courbe magnétique du dérivé chloré nanométrique présente une transition beaucoup plus graduelle et une diminution de la largeur de l'hystérèse ($T_{1/2}^{\downarrow}$ = 333 K, $\Delta T_{80}^{\downarrow}$ = 20 K, $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 337 K, $\Delta T_{80}^{\uparrow}$ = 19 K). A haute température, la valeur du $\chi_M T$ est de 3,4 $cm^3K.mol^{-1}$ et décroît avec la température jusqu'à atteindre 0,94 $cm^3K.mol^{-1}$.

La Figure IV.26.b compare le comportement magnétique du dérivé nanométrique BF_4^- et du composé macroscopique. Le composé macroscopique présente une transition de spin graduelle ($T_{1/2}^{\downarrow}$ = 255 K, $\Delta T_{80}^{\downarrow}$ = 38 K et $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 260 K et $\Delta T_{80}^{\uparrow}$ = 45 K) conforme à la littérature avec un produit $\chi_M T$ à haute température de 3,7 $cm^3K.mol^{-1}$ et à basse température

de 0,67 $cm^3K.mol^{-1}$.[26] En fonction de la température, le composé nanométrique décrit une TS avec une faible hystérèse de 5 K ($T_{1/2}^{\downarrow}$ = 230 K, $\Delta T_{80}^{\downarrow}$ = 39 K et $T_{1/2}^{\uparrow}$ = 235 K et $\Delta T_{80}^{\uparrow}$ = 46 K) avec un déplacement vers les basses températures de 25 K par rapport au composé macroscopique. La transition est graduelle avec une valeur du produit $\chi_M T$ à basse température de 0,8 $cm^3K.mol^{-1}$. L'observation d'une transition faiblement coopérative est représentative de ce type de polymère de coordination présentant un contre ion volumineux, *i.e.* BF_4^-.

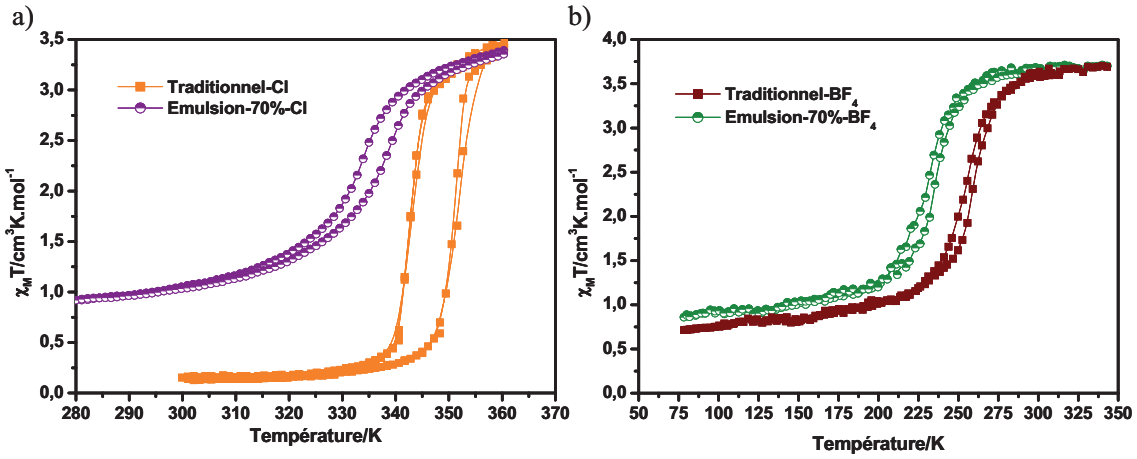


Figure IV.26: Comportement magnétique (a) du derivé chloré obtenu avec 70 % de tensioactif et (b) du dérivé tétrafluoroborate obtenu avec 70 % de tensioactif, respectivement comparé à celui du composé macroscopique.

Bilan

En conclusion, nous venons de montrer au travers de ces quelques exemples que la synthèse de nanoparticules à transition de spin peut être adaptée aux autres dérivés triazoles à base d'ions Cl^- et BF_4^-. A l'inverse du résultat obtenu dans le chapitre IV.1. de cette partie sur le dérivé $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$, dans le cas des complexes à base d'ions Cl^- et BF_4^- la réduction de taille semble entraîner une diminution du $T_{1/2}$. Quoiqu'il en soit, nous avons toujours observé une réduction de l'hystérésis (c'est-à-dire de la coopérativité) de l'échelle macroscopique à nanométrique.

IV.3.2. Réactivité en surface des nanoparticules à TS

L'objet de cette étude est de tenter d'utiliser les nanoparticules à TS de type $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ comme une "plateforme" pour une future construction d'édifice. Dans cet esprit, nous présenterons les premières tentatives de greffage de nanoparticules d'or sur des

nanoparticules à TS permettant d'envisager la synthèse d'un nanomatériau hybride de type cœur-écorce.

Ce défi adressé à la communauté scientifique est d'actualité, puisque récemment un contrat ANR blanc « Molecular for spin electronic » (2008-2011) a été accepté. Ce projet collaboratif et multidisciplinaire comprend B. Doudin de l'IPCMS, Nano et Micro-électronique ; J.-F. Létard de l'ICMCB, Chimie des matériaux bistables ; S. Chardon de l'Université de Grenoble, Electrochimie ; et P. Braunstein du laboratoire de Chimie de Coordination de Starsbourg, Chimie des commutateurs moléculaires organiques.

Ce projet ANR a pour objectif de développer des nanomatériaux contrôlables par un stimulus externe (tel que la température, la lumière, la pression) et déposables entre deux nanoélectrodes (Figure IV.27). A ce propos, Long et *al.* ont montré la possibilité de déposer une particule de silice entre deux nanoélectrodes (Figure IV.27.b).[247] Par ailleurs, tout récemment M. Ruben a présenté la synthèse d'un complexe à transition de spin avec deux groupements thiol en vue d'une future déposition entre deux nanoélectrodes.[248]

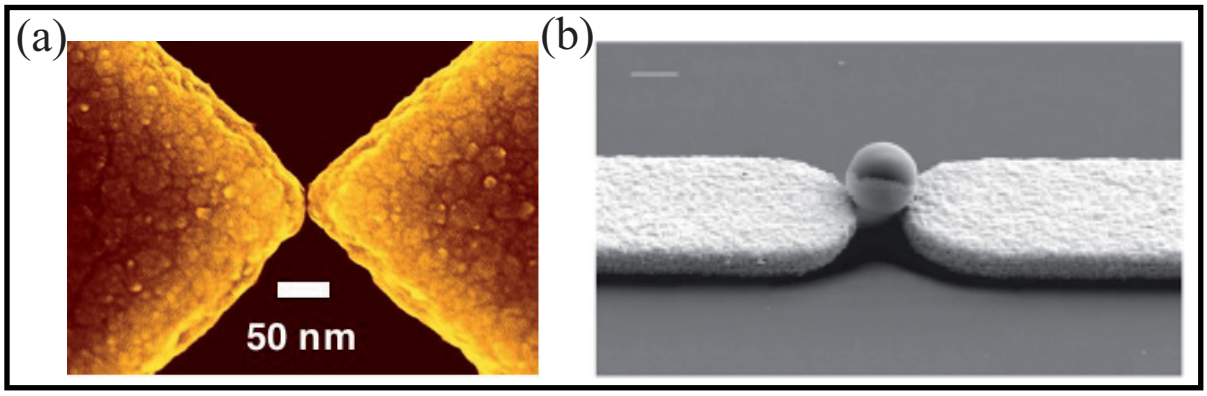


Figure IV.27: a) Image SEM d'électrodes de gap égal à 5 Å. b) Image SEM d'une microsphère (Ø = 1mm) placée entre deux électrodes magnétiques.

Notre première démarche en vue de fixer ultérieurement une nanoparticule entre deux nanoélectrodes d'or a été d'étudier tout d'abord l'existence d'interactions entre les nanoparticules à TS déjà synthétisées et des nanoparticules d'or. Les nanoparticules à TS que nous venons de décrire sont constituées à leur périphérie de groupements amino, du ligand 4-amino-1,2,4-triazole, susceptibles de réagir avec les particules d'or avides de paires d'électrons. Ce travail de greffage de particules d'or sur nos nanoparticules a été réalisé en collaboration avec S. Mornet au sein de l'ICMCB du groupe des Matériaux Hybrides

IV.3.2.1. Méthode expérimentale

Deux stratégies différentes ont été utilisées pour tester le greffage de nanoparticules d'or : i) la première voie consiste à utiliser la charge négative des carboxylates des clusters d'or[249] afin d'interagir électrostatiquement avec le proton du groupement amine des particules de TS dispersées en solution ; ii) la seconde approche est basée sur les propriétés d'échange des polymères faiblement adsorbés sur la surface des particules d'or par les groupements amino des particules à TS.

Les nanoparticules d'or, présentant des groupements acide carboxylique, synthétisées au sein du groupe Matériaux Hybrides par S. Mornet ont été préparées par une méthode de réduction en deux phases[249] en présence d'acide lipoïque.[250] La procédure utilisée peut être brièvement décrite comme suit : un volume de 3 ml d'une solution aqueuse de $KAuCl_4$ (30 mM) est ajouté à 8 ml de toluène en présence de 50 mM de bromure de tétra-n-octylammonium. Les sels d'or sont alors réduits avec l'addition de 2,5 ml d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium. Les nanoparticules d'or préparées par cette méthode présentent une fine distribution en taille avec un diamètre de particule centré autour de 3,1 nm (déterminé par MET). La fonctionnalisation des nanoparticules est assurée par une incubation toute la nuit dans une solution de toluène contenant 0,1 M d'acide lipoïque. Les nanoparticules carboxylatées n'étant pas stables dans le toluène, elles sont séparées par centrifugation et par plusieurs lavages au toluène et un au propan-1-ol pour enlever les sous-produits de la réaction. Après la dernière centrifugation, un volume de 5 ml d'eau milliQ est additionné et la peptisation des nanoparticules est accomplie par un ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH à 1 M. Le volume de la solution d'or est alors ajusté à 20 ml donnant une concentration de particule de $2{,}94.10^{18}$ part/l.

Deux types de greffage ont été tentés à partir de clusters d'or de 3 nm stabilisés par des carboxylates ($2{,}94.10^{18}$ part/l), et des clusters d'or de 10 nm stabilisés par du polyvinylpyrolidone ($1{,}078.10^{18}$ part/l) faiblement adsorbé sur la surface. Afin de déterminer la limite de floculation (sédimentation des particules due au greffage) et également le choix du solvant, toute une gamme de concentrations différentes en nanoparticules de TS et d'or a été préparée.

A titre d'exemple, nous avons rapporté sur la Figure IV.28 le protocole suivi dans le cas du greffage de nanoparticules d'or stabilisées par du polyvinylpyrolidone sur des nanoparticules à TS de 70 nm (issu d'une synthèse à 70 % de tensioactif). Une solution de 100 µl de nanoparticules de TS à 0,5 mg/ml (dispersée par ultrasons) est ajoutée à 100 µl d'une suspension d'or à 20 % volumique d'éthanol. 100 µl de cette solution est prélevée et

ajoutée à 100 µl d'éthanol, le facteur de dilution est ainsi répété cinq fois. Chaque solution est laissée incubée toute la nuit sans agitation. Les sédiments sont ensuite déposés sur une grille de cuivre recouverte de carbone pour une caractérisation MET. Le Tableau IV.10 réunit les données expérimentales en concentration en nanoparticules de TS ainsi que le pourcentage volumique de nanoparticules d'or.

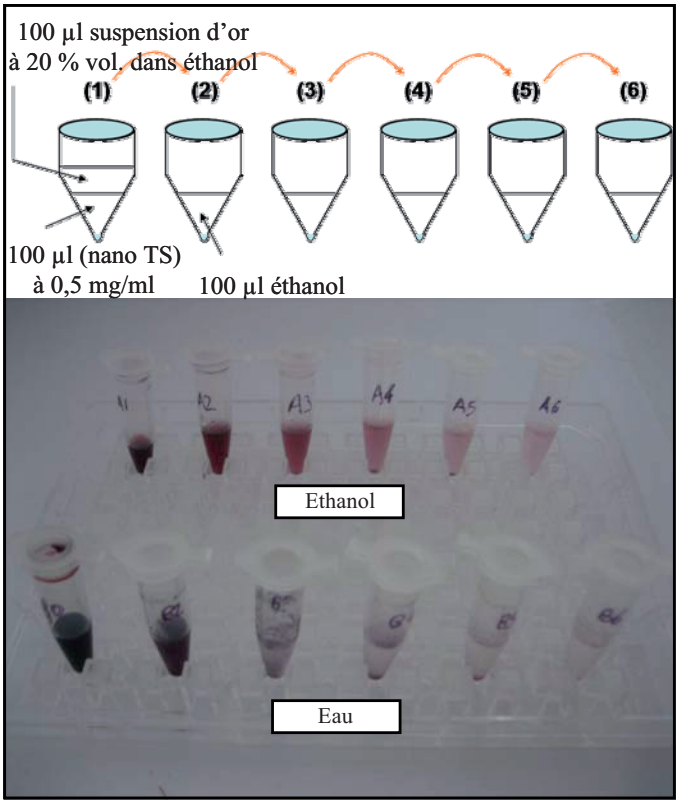


Figure IV.28: Gamme de préparation de nanoparticules de TS greffées par des nanoparticules d'or stabilisées en présence de polyvinylpyrolidone (PVP).

Tableau IV.10: Données expérimentales en concentration en nanoparticules de TS et en pourcentage volumique de nanoparticules d'or.

Concentration nano TS (mg/ml)	0,25	0,125	$6{,}25.10^{-2}$	$3{,}12.10^{-2}$	$15{,}62.10^{-2}$	$7{,}81.10^{-2}$
Pourcentage volumique nano Au	10	5	2,5	1,25	0,625	0,3125

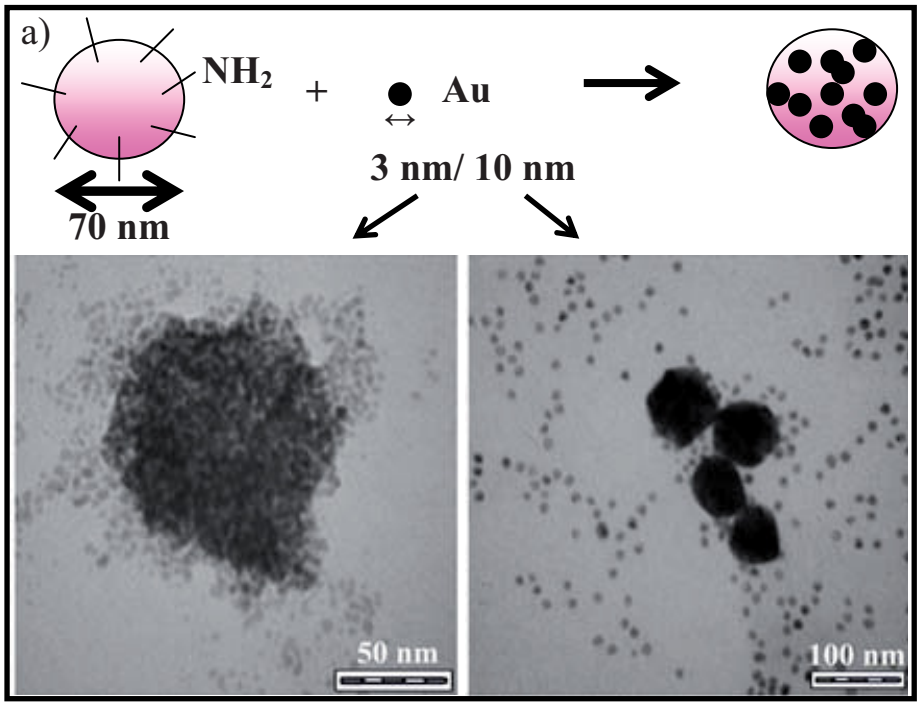
La Figure IV.28 rapporte la préparation de deux séries de gamme préparées l'une dans l'éthanol et l'autre dans l'eau. Après une nuit de repos, dans les solutions d'éthanol nous notons un dégradé du rouge vers le rose pâle caractéristique d'une diminution de la concentration en particules d'or. Nous remarquons également un dépôt typique d'une interaction des nanoparticules d'or avec celles de TS. La gamme préparée avec de l'eau montre, quant à elle, une déstabilisation rapide du milieu avec une perte de la coloration des

nanoparticules d'or. Le choix de l'eau comme solvant a donc été exclu car cette floculation rapide peut être assimilée à une déstabilisation des nanoparticules de TS plutôt qu'à un greffage des nanoparticules d'or.

IV.3.2.2. Visualisation par MET des nanoparticules greffées

Pour ces premières études concernant le greffage de nanoparticules d'or sur des nanoparticules de TS, nous avons travaillé sur le lot à 77 % de tensioactif, à savoir sur des particules centrées autour de 70 nm. La Figure IV.29.a. montre les clichés MET obtenus dans le cas d'une particule de 70 nm greffée par des nanoparticules d'or de 3 nm (gauche) et le greffage de nanoparticules d'or de 10 nm (droite). Il est intéressant de montrer que le greffage en surface de particules d'or sur une nanoparticule à TS peut être utilisé comme un révélateur puisque nous notons un gain important du contraste.

En complément à cette étude, nous avons utilisé la présence d'un détecteur de rayon X sur le microscope pour effectuer des analyses dispersives en énergie. Le spectre d'analyse des rayons X de la Figure IV.29.b. réalisé sur une seule nanoparticule greffée montre la présence des éléments attendus à savoir le fer, le brome, l'or. Les éléments cuivre et carbone proviennent de la grille support, le chrome quant à lui de la colonne du microscope. Ces premiers résultats montrent ainsi qu'il est possible de venir greffer des nanoparticules d'or sur des particules à TS.



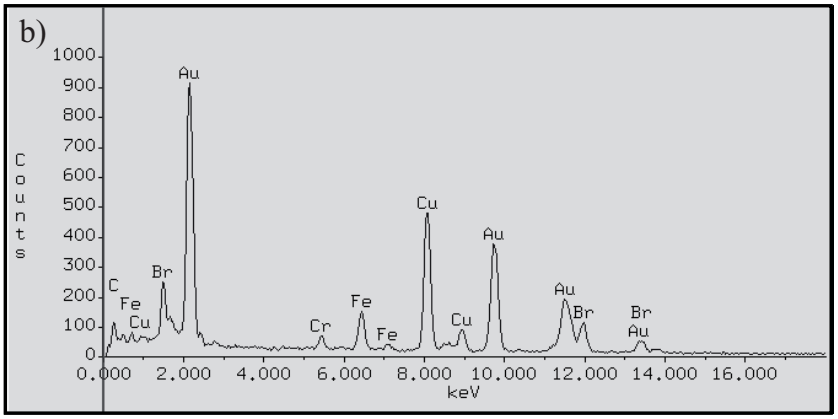


Figure IV.29: a) Images par MET de nanoparticules à 70 nm greffées par des nanoparticules d'or de 3 et 10 nm. b) Spectre d'analyse RX d'une nanoparticule.

IV.3.2.3. Bilan

Ce résultat conforte l'idée qu'une nanoparticule de TS est un point d'ancrage au greffage à des nanoparticules d'or avides d'électrons.

Nous pouvons assimiler ce système à un système dit cœur/écorce où les particules d'or de plus petites tailles viennent se greffer à la périphérie des nanoparticules à TS. Ce type de synthèse est largement développé dans le domaine des matériaux hybrides. Citons à titre d'exemple les particules de type Si/PS où une polymérisation suit une étape de greffage de nanoparticules de silice,[251] ou l'élaboration de particules d'or entourées par de la silice pour la réalisation de matériaux mésoporeux,[252] ou encore des nanoparticules inorganiques greffées par des lanthanides pour l'emploi en tant qu'agent de contraste.[253]

Ce résultat permet d'entrevoir de nombreuses opportunités en terme de synthèse de matériau hybride combinant différentes propriétés. Il permet également d'envisager à terme la réalisation de ponts inorganiques entre deux nanoélectrodes à propriété contrôlable par un stimulus extérieur.

IV.3.3. Bilan et discussion générale de la partie IV

Dans cette partie IV, nous venons de voir qu'il était possible de contrôler la taille de particules à TS par voie micellaire. Différentes tailles et morphologies ont été synthétisées en jouant sur le taux en tensioactif. Nous avons noté une étroite influence de la taille des particules sur le comportement de TS. Une première étude microstructurale par diffraction RX a été entreprise afin de corréler la taille des domaines cristallographiques avec le phénomène de TS. Ce travail ouvre de nombreuses interrogations quant à l'échelle nanométrique et le phénomène de TS. Nous avons également montré qu'il était possible d'étendre le contrôle de taille par la voie micellaire à d'autres contre-ions. Par ailleurs, nous avons également montré

que nous pouvions utiliser le groupement amino en périphérie des nanaoparticules à TS pour venir greffer des nanoparticules d'or. Cette chimie de réactivité ouvre de nombreuses opportunités pour la réalisation de matériaux hybrides à propriétés remarquables, en termes de dépôt agencé sur une surface, ou encore en vue d'une élaboration de nanoparticules hiérarchisées. Enfin, il serait également intéressant de sonder le comportement (magnétique, optique et/ou structural) d'une nanoparticule isolée et de le comparer au matériau macroscopique.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans une recherche de contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules à TS tout en préservant les propriétés physiques du matériau. Parallèlement à ces interrogations purement fondamentales, cette démarche a comme motivation ultime l'obtention de nanoparticules monodisperses à TS et à large hystérésis autour de la température ambiante, en vue d'application pour le stockage de données par voie holographique.

Dans la partie II, nous avons présenté les synthèses de briques élémentaires (oligomères de coordination) de tailles contrôlées par voie traditionnelle et étudié la possibilité d'élaborer des complexes de coordination par échange de ligand. Cette stratégie n'a malheureusement pas abouti. Nous nous sommes heurtés à des difficultés d'accessibilité des sites actifs.

Dans la partie III, nous avons exploité la stabilité d'un milieu micellaire de type microémulsion pour contrôler de façon raisonnée la synthèse d'un enchaînement oligomérique en milieu confiné au sein d'une nanogouttelette. Différentes considérations en termes de suivi de la densité optique (champ cristallin), de la viscosité, suppléée par une étude théorique de la taille des oligomères, et de la réactivité, nous ont permis de démontrer la synthèse des oligomères *in situ* au sein du nanoréacteur. Nous avons ensuite indiqué que le passage à l'état de poudre ne permettait pas d'isoler les oligomères élaborés : il semble se produire une repolymérisation partielle avec échange ionique.

Dans la partie IV, nous nous sommes orientés vers un milieu micellaire constitué d'un tensioactif neutre afin de pallier à un éventuel échange ionique, et d'atteindre des tailles de particule plus importantes. Cette démarche a permis d'augmenter la coopérativité au sein du matériau et de préserver la structure du polymère de coordination lors de la phase d'extraction. Nous avons ainsi montré qu'en utilisant un système instable (émulsion = Lauropal/eau), nous étions capables de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules de polymère de coordination (de type $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2.nH_2O$) tout en préservant les propriétés de TS. En changeant le rapport molaire eau/tensioactif nous avons été en mesure de réduire la taille des particules du micromètre à une trentaine de nanomètre. Nous avons ainsi constaté que la réduction de la taille entraînait une perte de la coopérativité. Nous avons ensuite montré que l'utilisation du milieu micellaire pouvait être adapté également à d'autres types de polymères de coordination. Enfin, nous avons décrit les premières expériences vers la réalisation de matériaux hybrides, en utilisant les nanoparticules à TS comme cœur de greffage de nanoparticules d'or.

Au regard des différents résultats obtenus dans la partie IV, nous avons envisagé des corrélations possibles entre la propriété physique de la transition de spin et la distribution en taille des particules d'une part, et la taille des domaines de spin d'autre part. Dans la partie IV, nous avons élaboré différentes tailles de particule de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$, et constaté des différences de propriétés. La Figure 1 présente selon nous les deux situations extrêmes attendues selon la distribution en taille des particules sur le comportement de la transition de spin. Si l'on considère un matériau à interactions coopératives avec une distribution monodisperse de la taille des particules (cas (a)), dans ce cas précis chaque particule de taille proche aura une réponse au stimulus extérieur identique.

En conséquence, il est anticipé une transition abrupte, et le cas échéant une boucle d'hystérésis parfaitement délimitée. Si l'on considère maintenant le cas d'une distribution en taille aléatoire (cas (b)), chaque particule a une réponse individuelle et l'hystérésis globale est la combinaison de cette distribution.

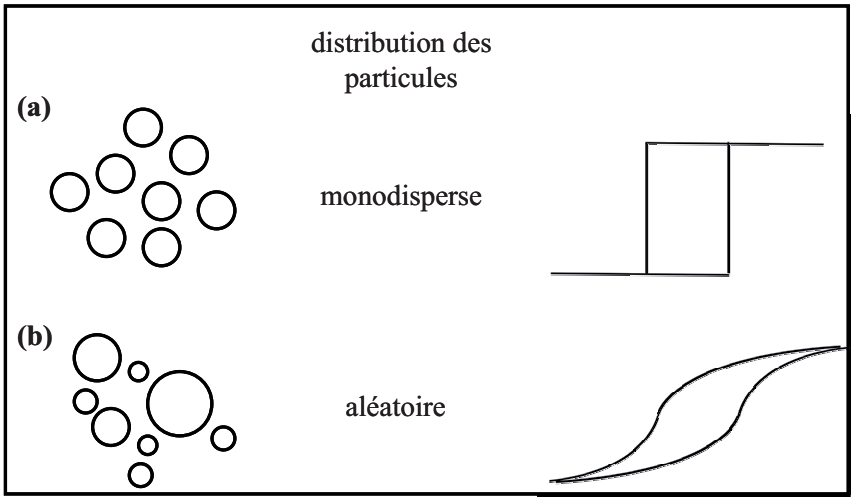


Figure 1 : Illustration du comportement de la TS en fonction de la distribution en taille des particules : (a) distribution monodisperse et (b) aléatoire.

Si nous faisons un parallèle avec les résultats obtenus en partie IV de ce manuscrit, nous avons obtenu différents lots de taille de particules présentant une certaine hétérogénéité. Les analyses optiques et magnétiques de la TS montrent des courbes avec une hystérésis relativement graduelle. La distribution en taille des particules peut effectivement affecter le comportement de TS. Cette influence de la distribution en taille sur les propriétés de bistabilité a également été introduite par Mallah et *al.* afin d'expliquer la présence d'une boucle d'hystérésis très étroite et relativement mal définie pour des particules de $[Fe(pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]$ de 14 nm.[254]

Parallèlement à ce raisonnement sur la distribution en taille de particules, il est important d'ajouter la notion de taille de domaine. Les domaines de spin sont caractérisés par une longueur de cohérence, seuil pour lequel la taille du domaine est suffisante pour générer de la coopérativité, un effet mémoire, et transmettre ainsi l'information. Si l'on considère le

matériau obtenu de façon traditionnelle, sans aucune tentative de contrôle de la taille, plusieurs domaines de spin sont présents au sein d'une même particule. A cette échelle macroscopique, la grande taille des particules, ainsi que leur monodispersité ne sont pas des conditions nécessaires et suffisantes pour expliquer la coopérativité d'un système. Ainsi, à l'échelle macroscopique, certains matériaux polymériques peuvent présenter des transitions graduelles ou abruptes avec ou sans hystérésis thermique. L'information clé réside en fait dans la taille des domaines cohérents au sein d'une particule.

Sur la base de ce raisonnement, la Figure 2 illustre le comportement de TS attendu en fonction de la taille des domaines, mais également de la monodispersité de ces derniers. Selon nous, trois cas de figures peuvent être anticipés :

a) L'ensemble des domaines présente des tailles inférieures à celui du seuil critique d'hystérésis. La transition est alors graduelle sans coopérativité.
b) La majorité des domaines présente une taille supérieure au seuil critique et la distribution est monodisperse. Il est attendu une transition abrupte avec hystérésis.
c) L'ensemble des domaines est supérieur au seuil critique avec une distribution aléatoire en taille. Chaque domaine peut être alors perçu comme une entité indépendante répondant au stimulus externe. De ce fait, l'hystérésis finale est la sommation d'une infinité de petites hystérésis conduisant à une forme allongée peu abrupte.

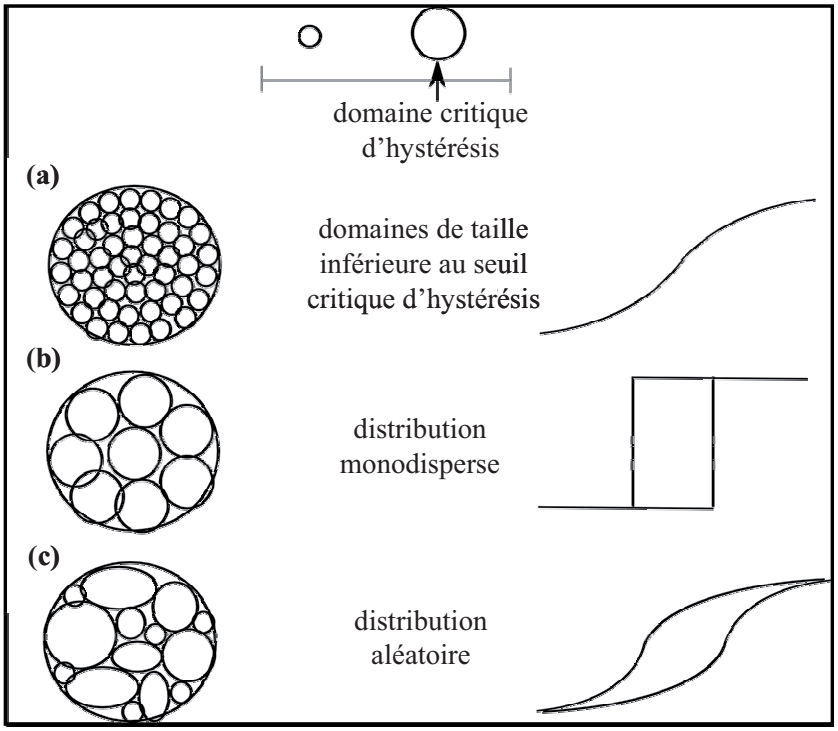


Figure 2: Illustration du comportement de TS en fonction de la taille des domaines : (a) domaines de taille inférieure au seuil critique d'hystérésis, (b) distribution monodisperse, (c) distribution aléatoire

Sur la base de la Figure 2, on peut donc s'attendre à ce que le comportement de TS soit étroitement lié à la distribution et à la taille des domaines de spin. Dans le chapitre IV.2.4, nous avons mesuré par diffraction RX la taille des domaines de spin, et tenté de les confronter aux propriétés de TS. Ces premiers travaux ont permis de déterminer une taille de domaine de l'ordre de 30 à 50 nm. Cependant, nous n'avons pas pu corréler la taille des domaines mesurée avec la propriété physique du matériau. Enfin, la distribution en taille des particules (déduite de la microscopie électronique MET), et, également la distribution en taille des domaines de spin (mesuré par diffraction RX) font qu'il est, à ce jour, difficile de contrôler et de prédire les propriétés physiques du matériau.

Si nous replaçons maintenant ce travail dans le contexte actuel du domaine de recherche de la transition de spin, il est important de signaler deux avancées scientifiques majeures : la « commutation à l'intérieur du cycle d'hystérésis par des impulsions dynamiques » et la « réduction de taille et synthèse de nano-objets ».

- Commutation à l'intérieur du cycle d'hystérésis par des impulsions dynamiques. A ce titre, rappelons les travaux de Freysz et *al.* réalisés sur le complexe $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ (PM-BiA = N-2'pyridylméthylène-4-aminobiphényle),[20] ainsi que ceux de Bousseksou et *al.*[78] sur des complexes de coordination de type $[Fe(pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]$. Bousseksou et *al.* expliquent ce comportement d'initiation de la nouvelle phase comme un processus de photo-dopage où la lumière introduirait des défauts facilitant la nucléation de phase. Un comportement analogue peut être relié à cette explication, à savoir une transition de phase du premier ordre avec hystérésis sur un composé organique : le p-dichlorobenzène.[78,269] Dans leurs travaux les auteurs expliquent la nucléation de la nouvelle phase par la formation de défauts. Ainsi, ils montrent qu'ils peuvent initier par une aiguille la recristallisation d'une nouvelle phase. Dans le cas des matériaux à TS, le pulse laser, à l'identique de l'introduction de l'aiguille, peut jouer le rôle d'initiateur de centre de nucléation.

- Réduction de taille et synthèse de nano-objets. En 2004, Létard et *al.* décrivent pour la première fois des nanoparticules à TS par voie micellaire.[14] En 2007, Coronado et *al.* synthétisent des nanoparticules de 11 nm de $[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$ conservant le caractère coopératif de l'échelle macroscopique.[186] Enfin, au cours de l'année 2008, différents auteurs

Mallah,[254] Real[255] et Larionova[78] ont décrit la synthèse de nanoparticules à TS issues du complexe $[Fe(pz)\{Ni(CN)_4\}].nH_2O$, connu pour conduire à un réseau 3D polymérique. Real a ainsi observé qu'à l'échelle de 60 nm, la coopérativité du système est partiellement conservée.[255] Mallah a indiqué qu'à l'échelle de 10 nm le caractère coopératif disparaît et la transition de spin devient graduelle.[254] Enfin, tout récemment, Larionova et *al.* viennent de démontrer qu'à 4 nm les nanoparticules à TS insérées dans un polymère poreux naturel (le chitosan) conservaient une certaine coopérativité.[78] Cette dernière étude semble contredire la perte de coopérativité, observée préalablement dans les études réalisées par Mallah et *al.*[254] ainsi que dans nos travaux sur les $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ (cf. Partie IV). Ainsi, l'environnement peut avoir un rôle non négligeable sur le phénomène de TS et sur la coopérativité. Les efforts de compréhension en ce sens sont à poursuivre. Le contrôle de taille de nanoparticules à TS présente un réel engouement, en vue d'applications potentielles.

Ce travail ouvre de nombreuses opportunités et interrogations. La richesse du milieu micellaire et des polymères de coordination fait qu'il n'est pas toujours aisé de contrôler la formation de nanoparticules. Des efforts sont à poursuivre dans le cadre de la notion de domaine de spin. Une discussion a été initiée afin de corréler la taille des particules et l'influence sur les propriétés physiques du matériau. Dans ce mémoire nous avons également utilisé la microémulsion, de par sa stabilité, comme nanoréacteur pour réaliser une véritable "ingénierie moléculaire". A terme, il devrait être possible d'élaborer une nouvelle génération de dérivés oligomériques, aisément modifiables par échange de ligand.

ANNEXES

ANNEXE 1 - TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

ATG – Analyse Thermogravimétrique

L'appareil de mesure (TAG 24) permet une mesure de la perte de masse. Après une purge vide-azote, l'échantillon est placé dans l'enceinte pendant 3h à pression atmosphérique. Une première montée en température est réalisée à raison de 2 $K.min^{-1}$ jusqu'à 105 °C. L'échantillon est laissé 2h à cette température avant retour à température ambiante.

Spectroscopie Infrarouge

Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil Perkin Elmer-Paragon 1000 à transformée de Fourier. La gamme de mesures est de 4400 à 400 cm^{-1}. Le matériau à analyser est dispersé à raison de 3 % massique dans du KBr. L'ensemble est broyé puis mis sous presse pour réaliser une pastille d'épaisseur ~ 1 mm.

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5E à double faisceau (un pour la référence, l'autre pour l'échantillon) sur une gamme de longueur d'onde de 400 à 1000 nm. Les spectres ont été obtenus par transmission à partir d'un échantillon transparent du matériau à analyser.

Analyses élémentaires

- ***Analyse centésimale CHNS***

Les analyses élémentaires C, H, N et S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA^{TM} 1112. L'échantillon (1 à 2 mg) est conditionné minutieusement dans des capsules d'étain, puis placé dans un four d'oxydation / réduction à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température élevée, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaires. Ces mêmes gaz subissent plusieurs réductions. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible.

- ***ICP Inductively Coupled Plasma - Torche à Plasma***

L' ICP est une méthode d'analyse chimique permettant de doser de nombreux éléments. Une préparation préalable de l'échantillon est réalisée.

Dissolution en milieu acide :

L'échantillon (prise d'essai de l'ordre de 2 à 10 mg) est pesé de façon précise. 2 à 3 ml d'acide nitrique sont ensuite ajoutés afin de dissoudre le produit. La solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 ml et complétée avec de l'eau déminéralisée. Un calibrage adapté de l'appareil est réalisé avec 3 étalons + 1 blanc en fonction de la concentration en élément à analyser. De nombreux métaux peuvent être analysés : Cs, Co, W, Fe, Ni, Cu, etc. ainsi que des éléments plus légers tels que le B ou le K. La gamme d'analyse de l'appareil va de ~30 ppb à 100 ppm.

Appareil – fonctionnement :

La solution est injectée dans l'appareil vers une chambre de nébulisation par un nébuliseur. Un aérosol (mélange de gaz et de gouttes) est formé sous une pression d'argon de 0,7 bar. Les gouttes se subdivisent en gouttelettes en entrant en collision avec la paroi de la chambre. Ce même aérosol, finement divisé, est envoyé vers une torche à plasma. Sous induction d'un champ magnétique, les éléments sont ionisés, excités. L'excès d'énergie est libéré sous forme de photons, qui seront caractéristiques d'un élément donné, à une longueur d'onde donnée. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un réseau polychromateur. L'intensité de l'élément recherché est alors comparée à la gamme d'étalon préalablement préparée pour l'élément considéré.

RMN – Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker (400 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, calibrés par rapport au solvant deutéré employé (δ_{CHCl3} = 7,27 ppm et δ_{H2O} = 4,63 ppm). Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s= singulet, d = doublet et t = triplet.

Point de fusion

Les points de fusion des produits ont été mesurés sur un banc de Köfler (60 °C < F < 350 °C) préalablement étalonné.

ANNEXE 2 - TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES

MET – Microscopie Electronique à Transmission

Le microscope électronique en transmission utilisé est un appareil JEOL, JEM-2000FX. Le principaux éléments sont les suivants : un canon à électrons (un filament de monocristal de LaB_6), des lentilles magnétiques (projettent l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent), et un système de détecteurs d'électron. Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10^{-7} mbar pour le détecteur CDD à 10^{-10} mbar pour la source d'électrons. La résolution de l'appareil est de 2 à 3 nanomètres. Le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X pour effectuer des analyses dispersives en énergie (EDX en anglais pour *energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Diffraction de Rayons-X sur poudre et sur monocristaux

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisées par E. Lebraud à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano (λ = 1,5406 Å). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en θ avec un pas de 0,02° et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes. Les pics de diffraction ont été dépouillés à l'aide des logiciels DICVOLGV et TREOR.

Deux lois principales permettent l'exploitation d'un diffractogramme ; la loi de Bragg et la loi de Scherrer. La première permet d'indexer les raies en 2θ (angle de diffraction), la seconde nous donne la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des raies.

- La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistant.

  $$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

  Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques, appelée distance réticulaire, θ l'angle de diffraction complémentaire à l'angle d'incidence, n l'ordre d'interférence (entier naturel) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

- La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille L, on obtient donc non pas un pic de Dirac à un θ précis, mais un pic de la largeur intégrale β centré en θ.

  $$\beta(\text{rad}) = \lambda / \langle L \rangle \, . \cos\theta$$

  Largeur intégrale : largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré.

Domaine cohérent : à ne pas confondre avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule doit contenir un ou plusieurs domaines. On note ‹L› la valeur moyenne de la taille apparent de la particule. Si on assimile la particule à une sphère, alors le rayon R de la sphère est :

$$R = 2\langle L\rangle/3$$

Les données de diffraction X sur monocristal ont été enregistrées par A. Kaiba et P. Guionneau à l'aide d'un diffractomètre Brüker-Nonius K-CCD (λ = 0,7170 Å). Les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des programmes SHELX-97 et SIR97 dans l'environnement γWINGX.

ANNEXE 3 - TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA TRANSITION DE SPIN

Réflectivité optique

L'étude de la TS de matériaux possédant un thermochromisme peut être suivie par une étude par réflectivité. Selon la gamme de température, deux appareils ont été adaptés pour analyser ce phénomène.

- ***Réflectivité Hélium***

Cet appareil enregistre le phénomène de TS entre 10 et 280 K. La régulation thermique est assurée selon le positionnement de l'échantillon dans l'enceinte d'hélium. En effet, il existe dans la partie haute de la bouteille un gradient de température variant de la température « proche ambiante » (290 K) jusqu'à la température de l'hélium liquide (4,2 K). En faisant varier la position d'un échantillon dans cette zone d'hélium gazeux, on peut donc balayer une très large gamme de température. Concernant l'analyse, une fibre optique de longueur d'onde prédéfinie est placée axialement au dessus de la surface de l'échantillon. Le faisceau recueilli est traité par ordinateur. Différentes informations sont obtenues à savoir le spectre de réflectivité totale, celui pour deux longueurs d'onde prédéfinies et enfin le spectre d'absorption en fonction des longueurs à différentes températures. Cet appareil est particulièrement bien adapté pour sélectionner la longueur d'onde qui permettra de photocommuter au mieux le matériau sous forme de poudre.

- ***Réflectivité Azote***

L'étude peut se réaliser entre 150 et 395 K. Elle est complémentaire de l'expérience de réflectivité hélium et permet d'analyser les propriétés thermochromes sur une gamme en température la plus large possible. Seule la réflectivité totale de l'échantillon est obtenue à partir d'un faisceau issu d'une lampe halogène de 100 W. Le signal reçu est sondé à un gradient de température de 2 $K.min^{-1}$. La température est ajustée par deux pôles de résistance *via* un système cryogénique à l'azote liquide.

Susceptomètre azote

Les propriétés magnétiques ont été étudiées grâce à un susceptomètre azote Brüker. Cet appareil permet de mesurer la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température. On place un échantillon (environ 15 mg pesés avec exactitude dans une nacelle en verre) entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide de $77 K < T < 360 K$) pour un champ magnétique appliqué fixé à

1 T. Cette mesure nous permet donc d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité moléculaire en fonction de la température.

Spectroscopie RAMAN

L'analyse a été réalisée sur un appreil Princeton, le gradient en température est de 1 $K.min^{-1}$. Un système cryogénique à l'azote liquide assure le refroidissement et la stabilisation de la température. Le faisceau laser utilisé émet à 514,5 nm (longueur d'onde proche de la bande dd_{BS} de l'ion fer(II) à 540 nm), la puissance mesurée au niveau du substrat est de 8,1 $mW.cm^{-2}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Drexler *Engines of Creation*; Fourth Estate: London, **1990**.p.296.

(2) M. C. T. Fyfe; J. F. Stoddart, *Accounts of Chemical Research*. **1997**, 30, 393.

(3) D. Bethell; D. J. Schiffrin, *Nature*. **1996**, 382, 581.

(4) D. N. Reinhoudt; M. Crego-Calama, *Science*. **2002**, 295, 2403.

(5) V. Balzani; A. Credi; F. M. Raymo; J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348.

(6) V. Balzani; A. Credi; M. Venturi, *Chem.-A Eur. Journ.* **2002**, 8, 5524.

(7) A. Credi; B. Ribera Ferrer; M. Venturi, *Electrochimica Acta*. **2004**, 49, 3865.

(8) C. A. Schalley, *Journal of Physical Oraganic Chemistry*. **2004**, 17, 967.

(9) G. E. Moore, *Electronics*. **1965**, 38, 114.

(10) C. Joachim; J. K. Gimzewski; A. Aviram, *Nature*. **2000**, 408, 541-548.

(11) O. Kahn; C. J. Martinez, *Science*. **1998**, 279, 44.

(12) J. M. Tour; M. Kozaki; J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8486.

(13) F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 401.

(14) J.-F. Létard; P. Guionneau; L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221-249.

(15) E. Dupart; B. Agricole; S. Ravaine; C. Mingotaud; O. Fichet; P. Delhaes; H. Ohnuki; G. Munger; R. M. Leblanc, *Thin Solid Films*. **1994**, 243, 575-580.

(16) H. Soyer; C. Mingotaud; M. L. Boillot; P. Delhaes, *Langmuir*. **1998**, 14, 5890-5894.

(17) H. Soyer; E. Dupart; C. J. Gomez-Garcia; C. Mingotaud; P. Delhaes, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 5.

(18) J. F. Létard; O. Nguyen; H. Soyer; C. Mingotaud; P. Delhaès; O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3020-3021.

(19) R. L. Caroll; C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 4378.

(20) E. Freysz; S. Montant; S. Létard; J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 394, 318-323.

(21) A. Bousseksou; N. Negre; M. Goiran; L. Salmon; J.-P. Tuchagues; M.-L. Boillot; K. Boukheddaden; F. Varret, *Eur. Phys. J. B*. **2000**, 13, 451.

(22) A. Bousseksou; G. Molnár; J.-P. Tuchagues; N. Menendez; E. Codjovi; F. Varret, *C. R. Chimie*. **2003**, 6, 329.

(23) H. Bolvin, Thèse Université Paris-Sud, **1993**.

(24) A. Michalowicz; J. Moscovici; B. Ducourant; D. Craco; O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.

(25) Y. Garcia; J. Moscovici; A. Michalowicz; V. Ksenofontov; G. Levchenko; G. Bravic; D. Chasseau; P. Gütlich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4992.

(26) O. Kahn; J. Krober; C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718-728.

(27) L. Cambi; L. Swegö, *Berichte d. D. Chem. Gesell*. **1931**, 10, 2591.

(28) L. Cambi; L. Swegö, *Berichte d. D. Chem. Gesell*. **1933**, 66, 656.

(29) A. H. Ewald; R. L. Martin; I. Ross; A. H. White, *Proc. Roy. Soc.* **1964**, A 280, 235.

(30) R. M. Golding; W. C. Tennant; C. R. Kanekar; R. L. Martin; A. H. White, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2688.

(31) P. Gütlich; A. Hauser; H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.

(32) P. Gütlich *in Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin, **1981**; Vol. 2.p.83.

(33) Y. Tanabe ; S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*. **1954**, 9, 766.

(34) A. B. P. Lever *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 2nd edition, Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, **1984**.

(35) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 295.

(36) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.

(37) A. H. Ewald; R. L. Martin; E. Sinn; A. H. White, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1837.

(38) M. S. Haddad; W. D. Federer; M. W. Lynch; D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131-139.

(39) P. Thuéry; J. Zarembowitch; A. Michalowicz; O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 851.

(40) O. S. Jung; C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1127.

(41) P. G. Sim; E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.

(42) D. M. Halepoto; D. G. L. Holt; L. F. Larkworthy; G. L. Leigh; D. C. Povey; G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322.

(43) R. H. Holm; G. W. Everett; A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.

(44) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741-2748.

(45) O. Kahn *Molecular Magnetism*; VCH publishers: New York, Chapter 4, **1993**

(46) L. F. Lindoy; S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.

(47) E. König *Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes, in Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, **1991**; Vol. 76.p.51

(48) M. Sorai; S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*. **1974**, 35, 555.

(49) C. P. Slichter; H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142-2160.

(50) T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4199.

(51) R. Zimmermann; E. König, *J. Phys. Chem. Solids*. **1977**, 38, 779.

(52) E. König; S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta.* **1971**, 20, 143.

(53) Wajnflasz, *Phys. Stat. Sol.* **1970**, 40, 537.

(54) H. Spiering; E. Meissner; H. Köppen; E. W. Müller; P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1982**, 68, 65.

(55) W. Irler; G. Ritter; E. König; H. A. Goodwin; S. M. Nelson, *Solid State Commun.* **1979**, 29, 39.

(56) N. Huby; L. Guérin; E. Collet; L. Toupet; J. C. Ameline; H. Cailleau; T. Roisnel; T. Tagayaki; K. Tanaka, *Phys. Rev. B*. **2004**, 69, 020101(R).

(57) K. Ichiyanagi; J. Herber; L. Toupet; H. Cailleau; P. Guionneau; J.-F. Létard; E. Collet, *Phys. Rev. B*. **2006**, 73, 060408(R).

(58) V. Legrand; C. Carbonera; S. Pillet; M. Souhassou; J.-F. Létard; P. Guionneau; C. Lecomte, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2005**, 21, 73.

(59) A. Goujon; B. Gillon; A. Debede; A. Cousson; A. Gukasov; J. Jeftic; G. J. McIntyre; F. Varret, *Phys. Rev. B*. **2006**, 73, 104413.

(60) D. Chernyshov; M. Hostettler; K. W. Tönroos; H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3825.

(61) J.-F. Létard; P. Guionneau; E. Codjovi; L. Olivier; G. Bravic; D. Chasseau; O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 199, 10861.

(62) P. Guionneau; F. LeGac; S. Lakhoufi; A. Kaiba; D. Chasseau; J.-F. Létard; P. Négrier; D. Mondieig; J. A. K. Howard; J.-M. Léger, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, 19, 326211.

(63) P. Guionneau; J.-F. Létard; D. S. Yuffit; D. Chasseau; J. A. K. Howard; A. E. Goeta; O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, 4, 985.

(64) C. Roux; J. Zarembowitch; J. P. Itié; A. Polain; M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 574.

(65) J. C. McCusker; M. Zvagulis; H. G. Drickamer; D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem*. **1989**, 28, 1380.

(66) Y. Garcia; V. Ksenofontov; G. Levchenko; G. Schmitt; P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B*. **2000**, 104, 5045.

(67) J. Jeftic, Thèse Université Bern, Switzerland, **1997**.

(68) E. König; G. Ritter; J. Waigel; H. A. Goodwin, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3055.

(69) E. Codjovi; N. Menendez; J. Jeftic; F. Varret, *C. R. Acad. Sci. - Paris, Series IIc: Chemistry*. **2001**, 4, 181-188.

(70) A. N. Das; B. Ghost, *J. Phys. C*. **1983**, 16, 1799.

(71) Y. Garcia; P. J. Van Koningsbruggen; R. Lapouyade; L. Fournès; L. Rabardel; Kahn; V. Ksenofontov; G. Levchenko; P. Gütlich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.

(72) P. Guionneau; M. Marchivie; G. Bravic; J.-F. Létard; D. Chasseau, *Top Curr Chem*. **2004**, 234, 97-128.

(73) J.-F. Létard; P. Guionneau; O. Nguyen; J. S. Costa; S. Marcén; G. Chastanet; M. Marchivie; L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4582 – 4589.

(74) M. Marchivie *Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hV)*, Thèse Université Bordeaux I, **2003**. 246p.

(75) F. Renz; H. Spiering; H. A. Goodwin; P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **2000**, 126, 486.

(76) N. Shimamoto; S.-S. Ohkoshi; O. Sato; K. Hashimoto, *Chem. Letter.* **2002**, 486

(77) H. W. Liu; K. Matsuda; Z. Z. Gu; K. Takahashi; A. L. Cui; R. Nakajima; A. Fujishima; O. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 167403.

(78) G. Molnár; L. Salmon **2008** *Développements récents dans les matériaux moléculaires à transition de spin*, Conférence à Bordeaux, 4 septembre.

(79) S. Bonhommeau; G. Molnar; A. Galet; A. Zwick; J. A. Real; John J. McGarvey; A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069-4073.

(80) R. Claude; J. A. Real; J. Zarembowitch; O. Kahn; L. Ouahab; F. Grandjean; K. Boukheddaden; F. Varret; A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4442.

(81) F. Grandjean; G. J. Long; B. B. Hutchinson; L. Hutchinson; L. Ohlhausen; P. Neill; J. D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4406.

(82) G. Lemercier; M. Verelst; A. Bousseksou; F. Varret; J.-P. Tuchagues *A Supramolecular Function*; O. Kahn ed.; Kluwer Academic publishers: Dordrecht, Les Pays-Bas, **1996**.335.

(83) J. R. Sams; T. B. Tsin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1976**, 488.

(84) W. L. Driessen; P. H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta*. **1982**, 59, 5.

(85) P. L. Franke; J. G. Haasnoot; A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta*. **1982**, 59, 5.

(86) J. G. Haasnoot; G. Vos; W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch, Teil B*. **1977**, 32, 1421.

(87) V. Petrouleas; J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.

(88) S. Hayami; Z. Gu; Y. Einaga; Y. Kobayashi; Y. Ishikawa; Y. Yamada; A. Fujishima; O. Sato, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3240.

(89) P. Gütlich; B. R. McGarvey; W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3704-3706.

(90) D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 405.

(91) P. Ganguli; P. Gütlich; E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3429.

(92) H. Spiering; N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matt.* **1989**, 1, 10089.

(93) Y. Garcia *Transitions de Spin dans les Matériaux Moléculaires Polynucléaires du Fer(II)*, Thèse Université Bordeaux I, **1999**.247p.

(94) H. Bolvin; O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 275.

(95) N. Moliner; M. C. Munoz; S. Létard; J. F. Létard; X. Solans; R. Burriel; M. Castro; O. Kahn; J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta*. **1999**, 291, 279.

(96) J. F. Létard; P. Guionneau; L. Rabardel; J. A. K. Howard; A. E. Goeta; D. Chasseau; O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.

(97) S. Hayami; Z. Z. Gu; M. Shiro; Y. Einaga; A. Fujishima; O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126.

(98) Z. J. Zhong; J. Q. Tao; Z. Yu; C. Y. Dun; Y. J. JLiu; X. Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 327.

(99) T. Buchen; P. Gütlich; K. H. Sugiyarto; H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1134.

(100) M. Sorai; J. Ensling; K. M. Hasselbach; P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.

(101) B. Hutchinson; L. Daniels; E. Henderson; P. Neill; G. J. Long; L. W. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 1003.

(102) F. Granjean; G. J. Long; B. Hutchinson; L. D. Ohlhausen; P. Neill; J. D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, 24, 4406.

(103) G. Ritter; E. König; W. Irler; H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 224.

(104) E. Konig; G. Ritter; S. K. Kulshreshthat, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219-234.

(105) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.

(106) L. Wiehl; G. Kiel; C. P. Köhler; H. Spiering; P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565.

(107) E. W. Müller; H. Spiering; P. Gütlich, *Chem. Phys. Letters*. **1982**, 93, 567.

(108) B. Gallois; J. A. Real; C. Hauw; J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152.

(109) E. W. Müller; J. Ensling; H. Spiering; P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2074.

(110) J. Jung; G. Schmitt; L. Wiehl; A. Hauser; K. Knorr; H. Spiering; P. Gütlich, *Z. Phys. B*. **1996**, 100, 523.

(111) S. R. Batten; R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.

(112) P. Gütlich; Y. Garcia; H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419-427.

(113) Y. Garcia; P. J. Van Koningsbruggen; G. Bravic; P. Guionneau; D. Chasseau; G. L. Cascarano; J. Moscovici; K. Lambert; A. Michalowicz; O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.

(114) M. Verelst; L. Sommier; P. Lecante; A. Mosset; O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.

(115) A. Michalowicz; J. Moscovici; O. Kahn, *J. Phys. IV*. **1997**, 1, 633.

(116) K. Drabent; Z. Ciunik, *Chem. Comm.* **2001**, 1254.

(117) E. Smit; B. Manoun; S. M. C. Verryn; D. de Waal, *Powder Diffr*. **2001**, 16, 37.

(118) K. H. Sugiyarto; H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 236.

(119) J. Kröber; J.-P. Audière; R. Claude; E. Codjovi; O. Kahn; J. G. Haasnoot; F. Grolière; C. Jay; A. Bousseksou; J. Linarès; F. Varret; A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1404-1412.

(120) L. G. Lavrenova; V. N. Ikorskii; V. A. Varnek; I. M. Oglezneva; S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207.

(121) Y. Garcia; P. J. Van Koningsbruggen; R. Lapouyade; L. Rabardel; O. Kahn; M. Wieczorek; R. Bronisz; Z. Ciunik; M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. - Paris, Series IIc: Chemistry*. **1998**, 1, 523-532.

(122) Y. Garcia; V. Niel; C. Munoz; J. A. Real, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 233, 229.

(123) J. Moscovici; A. Michalowicz *Fourth TMR-TOSS-Meeting. Bordeaux, France* **2001**.

(124) Y. Garcia; V. Ksenofontov; G. Levchenko; P. Gütlich, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2274.

(125) L. G. Lavrenova; V. N. Ikorskii; V. A. Varnek; I. M. Oglezneva; S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 654.

(126) O. Kahn; E. Codjovi, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*. **1996**, 354, 359.

(127) J. Kröber; E. Codjovi; O. Kahn; F. Grolière; C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9810-9811.

(128) Y. Garcia; P. J. Van Koningsbruggen; E. Codjovi; R. Lapouyade; O. Kahn; L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2069.

(129) P. J. Van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 233, 123.

(130) P. J. Van Koningsbruggen; Y. Garcia; O. Kahn; L. Fournès; H. Kooijman; A. L. Spek; J. G. Haasnoot; J. Moscovici; K. Provost; A. Michalowicz; F. Renz; P. Gütlich, *Inorg. Chem.* . **2000**, 39, 1891-1900.

(131) J. Schweifer; P. Weinberger; P. J. Van Koningsbruggen; H. Kooijman; C. M. Grunert; W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*. **2002**, 339, 297.

(132) N. Moliner; M. C. Munoz; S. Létard; L. Salmon; J.-P. Tuchagues; A. Bousseksou; J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6997-7005.

(133) G. S. Matouzenko; G. Molnar; N. Bréfuel; M. Perrin; A. Bousseksou; S. A. Borshch, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 550-556.

(134) S. Hayami; K. Hashiguchi; G. Juhasz; M. Ohba; H. Ohkawa; Y. Maeda; K. Kato; K. Osaka; M. Takata; K. Inoue, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4124.

(135) R. K. Bartlett; I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*. **1967**, 1664.

(136) W. Vreugdenhil; J. G. Haasnoot; O. Kahn; P. Thuéry; J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5272.

(137) A. Ozarowski; Y. Shunzhong; B. R. McGarvey; A. Mislankar; J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3167.

(138) S. Pillet; J. Hubsch; C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*. **2004**, 38, 541.

(139) J. P. Martin; J. Zarembowitch; A. Bousseksou; A. Dworkin; J. G. Haasnoot; F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6325.

(140) J. A. Real; E. Andres; M. C. Munoz; M. Julve; T. Granier; A. Bousseksou; F. Varret, *Science*. **1995**, 268, 265.

(141) G. J. Halder; C. J. Kepert; B. Moubaraki; K. S. Murray; J. D. Cashion, *Science*. **2002**, 298, 1762.

(142) N. Moliner; C. Munoz; S. Létard; X. Solans; N. Menendez; A. Goujon; F. Varret; J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5390.

(143) K. R. Dunbar; R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 47, 283.

(144) K. A. Hofmann; Höchtlen, *Chem. Ber.* **1903**, 36, 1149.

(145) T. Iwamoto *Inclusion Compounds*; ed. J. L. Atwood, J. E. D. Davies et D. D. MacNicol, Academic, London, **1984**; Vol. 1,.ch.2, p.29.

(146) T. Kitazawa; Y. Gomi; M. Takahashi; M. Takeda; M. Enomoto; A. Miyazaki; T. Enoki, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 119.

(147) V. Niel; J. M. Martinez-Agudo; C. Munoz; A. B. Gaspar; J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838-3839.

(148) J. A. Real *GDR Magnétisme et Commutation Moléculaire, Paris, Gif-sur-Yvette,* décembre **2007**.

(149) V. Niel; A. Galet; A. B. Gaspar; C. Munoz; J. A. Real, *Chem. Commun.* **2003**, 1248.

(150) A. Galet; C. Munoz; V. Martinez; J. A. Real, *Chem. Commun.* **2004**, 2268.

(151) Y. Garcia; O. Kahn; L. Rabardel; B. Chansou; L. Salmon; J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4663.

(152) C. M. Grunert; J. Schweifer; P. Weinberger; W. Linert; K. Mereiter; G. Hilscher; M. Müller; G. Wiesinger; P. J. Van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 155.

(153) V. Niel; A. L. Thompson; A. Galet; C. Munoz; A. E. Goeta; J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3759.

(154) W. Vreugdenhill; S. Gorter; J. G. Haasnoot; J. Reedijk, *Polyhedron*. **1985**, 4, 1769.

(155) L. G. Lavrenova; V. N. Ikorskii; V. A. Varnek; I. M. Oglezneva; S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 960.

(156) V. A. Varnek; L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 842.

(157) A. Bousseksou; C. Place; J. Linarès; F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater*. **1992**, 104, 225.

(158) L. G. Lavrenova; N. G. Yudina; V. N. Ikorskii; V. A. Varnek; I. M. Oglezneva; S. V. Larionov, *Polyhedron*. **1995**, 14, 1333-1337.

(159) A. Desaix; O. Roubeau; J. Jeftic; J. G. Haasnoot; K. Boukheddaden; E. Codjovi; M. Linarès; M. Noguès; F. Varret, *Eur. Phys. J. B*. **1998**, 6, 183.

(160) H. Constant-Machado, Thèse Université Paris VI, **1997**.

(161) A. Absmeier; M. Bartel; C. Carbonera; G. N. L. Jameson; F. Werner; M. Reissner; A. Caneschi; J. F. Letard; W. Linert, *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2007**, 3047-3054.

(162) G. S. Matouzenko; M. Perrin; B. L. Guennic; C. Genre; G. Molnar; A. Bousseksou; S. A. Borshch, *Dalton Trans.* **2007**, 934–942.

(163) C. Rajadurai; O. Fuhr; R. Kruk; M. Ghafari; H. Hahn; M. Ruben, *Chemical Communications*. **2007**, 2636-2638.

(164) B. Weber; R. Tandon; D. Himsl, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2007**, 633, 1159-1162.

(165) M. C. Munoz; A. B. Gaspar; A. Galet; J. A. Real, *Inorganic Chemistry*. **2007**, 46, 8182-8192.

(166) M. Quesada; F. Prins; O. Roubeau; P. Gamez; S. J. Teat; P. J. Van Koningsbruggen; J. G. Haasnoot; J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta*. **2007**, 360, 3787-3796.

(167) G. Agusti; A. B. Gaspar; M. C. Munoz; J. A. Real, *Inorganic Chemistry*. **2007**, 46, 9646-9654.

(168) A. Bialonska; R. Bronisz; M. Weselski, *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47, 4436-4438.

(169) G. Agusti; A. L. Thompson; A. B. Gaspar; M. C. Munoz; A. E. Goeta; J. A. Rodriguez-Velamazan; M. Castro; R. Burriel; J. A. Real, *Dalton Transactions*. **2008**, 642-649.

(170) G. Agusti; M. C. Munoz; A. B. Gaspar; J. A. Real, *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47, 2552-2561.

(171) E. Rentschler; C. v. Malotki, *Inorganica Chimica Acta*. **2008**, 361, 3646-3653.

(172) P. Gütlich; H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1–4.

(173) P. Gütlich; Y. Garcia; T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 839–879.

(174) S. Cobo; G. Molnar; J. A. Real; A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5786 -5789.

(175) G. Molnár; S. Cobo; J. A. Real; F. Carcenac; E. Daran; C. Vieu; A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2163–2167.

(176) Z. Zhuang; J. Cheng; X. Wang; Y. Yin; G. Chen; B. Zhao; H. Zhang; G. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2006**, 794, 77.

(177) S. Cobo *GDR Magnétisme et Commutation Moléculaire, Paris, Gif-sur-Yvettes,* décembre **2007**

(178) J. A. Real; A. B. Gaspar; M. C. Munoz; P. Gütlich; V. Ksenofontov; H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 167–193.

(179) J. J. A. Kolnaar; G. v. Dijk; H. Kooijman; A. L. Spek; V. G. Ksenofontov; P. Gütlich; J. G. Haasnoot; J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2433-2440.

(180) M. Ruben; E. Breuning; J.-M. Lehn; V. Ksenofontov; F. Renz; P. Gütlich; G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4422-4429.

(181) D. Fedaoui; Y. Bouhadja; A. Kaiba; P. Guionneau; J.-F. Létard; P. Rosa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1022-1026.

(182) M. Ruben; J. Rojo; F. J. Romero-Salguero; L. H. Uppadine; J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644 – 3662.

(183) E. Breuning; M. Ruben; J.-M. Lehn; F. Renz; Y. Garcia; V. Ksenofontov; P. Gütlich; E. Wegelius; K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504-2507.

(184) J.-F. Létard; N. Daro; O. Nguyen, *Patent FR 0512476* (2005-08-12).

(185) J.-F. Létard; N. Daro; O. Nguyen, *Patent WO 2007/065996* (2007-06-14).

(186) E. Coronado; J. R. Galán-Mascarós; M. Monrabal-Capilla; J. García-Martínez; P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1359–1361.

(187) S. Vaucher; M. Li; S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1793-1796.

(188) L. Catala; T. Gacoin; J.-P. Boilot; E. Rivière; C. Paulsen; E. Lhotel; T. Mallah, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 826-829.

(189) J. Larionova; M. Gross; M. Pilkington; H. Andres; S. Stoeckli-Evans; H. U. Güdel; S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1605.

(190) M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 3358.

(191) D. Brinzei; L. Catala; C. Mathonière; W. Wernsdorfer; A. Gloter; O. Stephan; T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3778-3779.

(192) L. Catala; C. Mathonière; A. Gloter; O. Stephan; T. Gacoin; J.-P. Boilot; T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 6, 746.

(193) G. Vos; R. A. le Fêbre; R. A. G. de Graaff; J. G. Haasnoot; J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682-1683.

(194) M. Thomann; O. Kahn; J. Guilhem; F. Varret, *Inorg. Chem*. **1994**, 33, 6029-6037.

(195) Y. Garcia; P. Guionneau; G. Bravic; D. Chasseau; J. A. K. Howard; O. Kahn; V. Ksenofontov; S. Reiman; P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* . **2000**, 1531-1538.

(196) D. F. Shriver; P. W. Atkins *Chimie Inorganique*; 3^{ième} ed.; DeBoeck Université, **2001**.227-236

(197) M. Thomann *At the borderline between spin transition and antiferromagnetic coupling: complexes of iron (II) with 4-aryl-1,2,4-triazoles.*; Rapport, **1994**.50p.

(198) J. Kröber *Matériaux moléculaires à transition de spin pour l'affichage: dérivés du Fe(II)-1,2,4-triazole*, Thèse Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, **1994**.445p.

(199) G. Chastanet *Photomagnétisme de matériaux à transition de spin*, Thèse Université Bordeaux I, **2002**.199p.

(200) L. G. Lavrenova; O. G. Shakirova; V. N. Ikorskii; V. A. Varnek; L. A. Sheludyakova; S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **2003**, 29, 24-30.

(201) P. Schmidt-Winkel; C. J. Glinka; D. D. Stucky, *Langmuir*. **2000**, 16, 356-361.

(202) R. P. Bagwe; K. C. Khilar, *Langmuir*. **2000**, 16, 905-910.

(203) M.-H. Lee; S.-G. Oh; S.-C. Yi, *J. Coll. Interface Sci*. **2000**, 226, 65-70.

(204) M.-L. Wu; D.-H. Dong; T.-C. Huang, *J. Coll. Interface Sci*. **2001**, 243, 102-108.

(205) C. C. Co; P. Cotts; S. Burauer; R. de Vries; E. W. Kaler, *Macromolecules*. **2001**, 34, 3245-3254.

(206) O. Lade; K. Beizai; T. Sottmann; R. Strey, *Langmuir*. **2000**, 16, 4122-4130.

(207) K. Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*; A. John Wiley & Sons, Inc. ed. Oxford, **2005**; Vol. 10.113-133

(208) P. Monnoyer, *Colloids ans Surfaces A*. **1995**, 100, 233-243.

(209) B. H. Robinson; J. Eastoe; A. J. W. G. Visser; D. C. Steytler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* . **1991**, 87, 1899-1903.

(210) A. Stéphane *Micelles inverses d'AOT et de $C_{12}E_4$: Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire*, Thèse Université de Paris VI « Pierre et Marie Curie », **2007**.194p.

(211) H. B. Gray *Electrons and Chemical bonding*; Benjamin, Menlo Park, **1965**.

(212) F. Candau; Y. S. Leong, *J. Chem. Phys.* **1982**, 86, 2269-2271.

(213) F. Candau, *Journ. Coll. Interf. Sc.* **1984**, 101, 167-183.

(214) E. Ioachim; G. S. Hanan, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1114–1119.

(215) R. M. Fitch *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; A. Wiley - Interscience Publication, **1985**; Vol. 3.727-746.

(216) E. Kostansek *Encyclopedia of Chemical Technology*; 5^{ième} ed.; A. Wiley - Interscience Publication, **2005**; Vol. 10.113-133.

(217) S. Asakura; F. Oosawa, *J. Polym. Sci.* **1958**, 33, 183.

(218) F. Caruso *Colloids and Colloid-Assemblies*; Ed. Wiley-VCH, **2003**.177-178.

(219) R. J. Hunter *Foundations of Colloid Science*; Ed. Oxford, 2nde Ed, **2000**.38-40.

(220) J. N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces* Academic Press, New York, **1992**.

(221) J. H. R. Clarke; J. D. Nicholson; K. N. Regan, *J. Chem. Soc. C., Faraday Trans.1* **1985**, 81, 1173.

(222) P. D. I. Fletcher; A. M. Howe; B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. **1987**, 83, 985.

(223) B. H. Robinson; C. Toprakcioglu; J. C. Dore; P. J. Chieux, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, 80, 13.

(224) M. Boutonnet; J. Kizling; P. Stenius; G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209.

(225) I. Lisiecki; M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3887.

(226) I. Lisiecki; M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5077.

(227) C. J. O'Connor; C. T. Seip; E. E. Carpenter; S. Li; V. T. John, *Nanostruct. Mater.* **1999**, 12, 65.

(228) G. Binnig; H. Rohrer; C. Gerber; G. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178.

(229) E. E. Carpenter, Ph.D. Thesis, University of New Orleans, New Orleans, LA, **1999**.

(230) J. Kröber; I. Bkouke-Waksman; C. Pascard; M. Thomann; O. Kahn, *Inorg. Chem. Acta*. **1995**, 230, 159-163.

(231) J. A. J. Jarvis, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 964.

(232) M. P. Pileni, *Langmuir*. **1997**, 13, 3266-3276.

(233) J. Tanori; T. Gulik; M. P. Pileni, *Langmuir*. **1997**, 13, 632.

(234) J. Tanori; M. P. Pileni, *Langmuir*. **1997**, 13, 639.

(235) D. Ingert; N. Feltin; L. Levy; P. Gouzerh; M.-P. Pileni, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 220.

(236) C. Petit; P. Lixon; M. P. Pileni, *Langmuir*. **1991**, 7, 2620-2625.

(237) D. Lahlali *Elaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans des polymères thermodurcissables époxy*, Thèse Université de Lyon, **2006**, 250p.

(238) O. Roubeau; J. G. Haasnoot; E. Codjovi; F. Varret; J. Reedijk, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2559-2566.

(239) M. P. Pileni, *Journal of Physical Chemistry*. **1993**, 97, 6961-6973.

(240) T. Fujigaya; D.-L. Jiang; T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5484-5489.

(241) D. Louër, *J. Phys. IV France*. **2003**, 103.

(242) P. Guionneau, **2008**, Communication privée.

(243) T. Forestier; S. Mornet; N. Daro; T. Nishihara; S. Mouri; K. Tanaka; O. Fouché; E. Freysz; J.-F. Létard, *Chem. Comm.* **2008**, 4327-4329.

(244) K. Nakamoto *Infrared Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; 4^{ième} édition, Ed. John Wiley, **1986**.

(245) E. Smit; B. Manoun; D. de Waal, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 32, 339–344.

(246) L. G. Lavrenova; S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1998**, 24, 403-420.

(247) D. P. Long, *Appl. Phys.* **2005**, 86, 153105.

(248) R. Chandrasekar; F. Schramm; O. Fuhr; M. Ruben, *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2008**, 2649-2653.

(249) M. Brust; J. Fink; D. Bethell; D. J. Schiffrin; C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656.

(250) J. M. Abad; S. F. L. Mertens; M. Pita; V. M. Fernandez; D. J. Schiffrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5689-5694.

(251) K. Zhang; H. Chen; X. Chen; Z. Chen; Z. Cui; B. Yang, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 380–385.

(252) P. Botella; A. Corma; M. T. Navarro, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1979-1983.

(253) P. Voisin; E. J. Ribot; S. Miraux; A.-K. Bouzier-Sore; J.-F. Lahitte; V. Bouchaud; S. Mornet; E. Thiaudière; J.-M. Franconi; L. Raison; C. Labrugère; M.-H. Delville, *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18, 1053-1063.

(254) F. Volatron; L. Catala; E. Rivière; A. Gloter; O. Stéphan; T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6584-6586

(255) I. Boldog; A. B. Gaspar; V. Martinez; P. Pardo-Ibáñez; V. Ksenofontov; P. Bhattacharjee; J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6433-6437

(256) J. J. McGarvey; I. Lawthers, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 16, 906-907.

(257) S. Decurtins; P. Gütlich; C. P. Köhler; H. Spiering; A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1-4.

(258) S. Decurtins; P. Gütlich; K. M. Hasselbach; A. Hauser; H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174-2178.

(259) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.

(260) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 507.

(261) T. Buchen; P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 262.

(262) A. Hauser; J. Adler; P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 468.

(263) A. Hauser; P. Gütlich; H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245.

(264) A. Hauser; A. Vef; J. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8710.

(265) C. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry*; 5ème ed.; Wiley & sons: New York, **1988**. p1335.

(266) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65.

(267) P. Gütlich; A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1-22.

(268) E. Bukhs; G. Navon; M. Bixon; J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918.

(269) P. A. Reynolds, *Acta Cryst.* 1976, A33, 185-191

Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné.

L'objet majeur de cette étude est de contrôler la taille de nanoparticules de matériaux à transition de spin (TS), et d'étudier l'influence d'une réduction de taille sur les propriétés de commutation thermique. Plusieurs voies ont été explorées :

La première stratégie basée sur la synthèse d'oligomères puis l'assemblage en unités supérieures s'est révélée difficile due à un manque de réactivité. La deuxième approche a consisté à utiliser le confinement moléculaire au sein d'une nanogouttelette pour synthétiser des oligomères de coordination de quelques nanomètres, et mettre en place une véritable "ingénierie moléculaire" en microémulsion. La dernière partie de ce travail est consacrée à la synthèse de particules à TS d'une centaine de nanomètre en milieu micellaire inverse permettant la discussion de l'influence de la taille des particules sur le comportement coopératif.

Mots clés : Transition de spin, Nanoparticules, Milieu micellaire, Polymère de coordination, Coopérativité.

Synthesis of spin crossover nanoparticles in confine medium

The main aim of this following study is to control the size of spin crossover nanoparticles, and investigate the influence of size reduction on thermal switch properties. The research has been undertaken along several approaches :

Firstly a strategy was developed to build higher dimensionality from synthesized oligomers which revealed difficulties relevant to reactivity. The second approach consisted of using the molecular containment in a nanodrop to synthesize nanometric coordination oligomers and establish a real "molecular engineering" in microemulsion. The last part of this work is devoted to the synthesis of particles with spin crossover property as big as 100 nm in reverse micellar medium allowing the discussion of the interplay of their size with respect to the cooperative behaviour.

Keywords: Spin crossover, Nanoparticles, Micellar Medium, Polymer of chemistry, cooperativity.