



# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Strasbourg**

en Chimie-Physique des Matériaux par

**Seraphin EYELE MEZUI**

Complexes de métaux de transition organisés dans des nanostructures lamellaires hybrides fonctionnelles

Soutenue le 30 novembre 2011

Membres du jury

Rapporteurs externes	Pr. C. TRAIN	Université de Grenoble
	Dr. M. BARBOIU	Université de Montpellier
Examineurs	Pr. M. W. HOSSEINI	Université de Strasbourg
	Dr. F. LEROUX	Université de Clermont-Ferrand
	Dr. G. ROGEZ	Université de Strasbourg
Directeur de thèse	Dr. M. DRILLON	Université de Strasbourg
Invité	Dr. P. RABU	Université de Strasbourg

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse M. Marc Drillon. Je remercie également mes encadrants, M. Guillaume Rogez, et M. Pierre Rabu, qui m'ont accueilli au laboratoire, et qui ont tracé le sillon dans lequel les travaux de cette thèse se sont déroulés. Je n'ai manqué de rien...

Je m'incline également devant votre « responsabilité-disponibilité », vos explications sans relâche sur le magnétisme moléculaire (une heureuse découverte) et enfin sur vos qualités humaines reconnues de tous au laboratoire.

À Emilie Delahaye, merci pour toutes les discussions chimie et « pas chimie », tes conseils et ton aide, tes encouragements et ton soutien moral à tous les instants. Tiens bon, tu finiras par y arriver.

Je voudrais remercier membres du jury qui ont aimablement accepté d'évaluer cette thèse. Leurs rapports et l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse l'ont mise en valeur.

Un travail de thèse est le fruit d'un collectif. Je témoigne donc ma vive gratitude au professeur Philippe Turek et à toute son équipe au laboratoire POMAM de l'Institut Le Bel à Strasbourg: M. Maxime Bernard, M. Bertrand Viléno, et Mme Sylvie Choua, pour l'aide et les explications apportées lors des mesures en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

J'exprime mes sincères remerciements à Mme Christine Mousty de m'avoir reçu dans son laboratoire à Clermont Ferrand dans le cadre de mesures électrochimiques et pour sa précieuse aide lors de l'interprétation des résultats.

Je remercie tout ceux qui ont consacré un peu de leur temps sur mes composés, je pense au Docteur Christophe Faulmann au LCC à Toulouse pour les mesures de conductivité, à Jean Marc Grenèche au Mans pour la spectroscopie Mössbauer, à Stéphane Bellemin-Laponnaz pour des mesures en catalyse énantiosélective à Dominique Bégin et à Loïc Charbonière à l'ECPM.

Merci également à l'équipe de Pierre Gilliot et en particulier à Mathieu Gallart, qui n'a jamais rechigné à la tâche, lors des tests de luminescences sur mes composés hybrides.

Je n'oublie pas les personnalités les plus remerciées du DCMI, je ne dérogerais pas non plus à la règle, je cite : Alain Derory, Didier Burger, Cedric Leuvrey et Sylvie Maingé.

J'adresse une petite pensée à Solène et à tous les thésards du DCMI Walid, Ibrahima, Alexandre, Matteo, Delphine, Duval, Marc, Zo et à Céline Kiefer, qui dans des situations difficiles m'a apporté son aide dans les synthèses chimiques. Merci !!! À Laurent un pur défenseur de l'Alsace ; une personne très ouverte et aussi rigoureuse que le portier du paradis, merci pour toutes les canettes que tu m'as rapportées pendant la rédaction sous prétexte que j'étais un troisième année et toi un deuxième année. Bonne chance pour toi.

## Remerciements

Je souhaite témoigner toute ma reconnaissance au DCMI de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg qui a mis à ma disposition cinq ans durant les moyens financiers nécessaires, afin que ma seule limite demeure l'imagination. J'ai calculé, ça coûte vraiment cher la recherche...Et au final, on n'utilise pas forcément tout ce qu'on achète.

Un grand merci à la famille Rarojason, qui m'a accompagné dans mes premiers pas en France, je peux maintenant vous annoncer sans risque de me tromper que l'objectif est atteint.

Merci à tous les membres du Cercle des Gabonais de Strasbourg, avec lesquels j'ai passé de bons et moins bons moments, notamment au sein de l'équipe de foot : CGS Olympique. Merci également d'avoir réussi à conforter mon engagement associatif. Je n'oublie pas Myriam et Katia, merci pour l'aide que vous m'avez apportée dans la rédaction de ce mémoire.

### *À ma famille... 11 ans loin de vous, c'est long !!!!*

À mes pères Mezui François, et Mbéga Jean Pierre et à mes mères, Zang Pauline et Meyiè Florence, à Rosalie Ntsame et à Clarisse Minkue, veuillez trouver ici le résultat de votre investissement inestimable et merci de m'avoir fait confiance. Je suis un homme heureux quand je vois la vie que vous m'avez offerte.

À mes frères et sœurs Gaston, Mathurin (merci pour tous les conseils qui m'ont apaisés à des moments critiques), Collette, Jacky, Hélène, Frédéric, Yolande, Jean Calvin, Alain, Félicité.

À Nathalie Menie, j'espère que l'avenir s'annonce glorieux, je le souhaite en tout cas. Merci pour tout ton soutien. Tu as toute ma confiance !!!!

Il y a comme le petit village d'irréductibles gaulois, un cercle d'irréductibles de la première heure, je pense à Chados, Minko, Mémiaghé, Dinah, Mintsia, Evouna, Asse, Matadi

Enfin, j'ai une forte pensée pour mes neveux et nièces regroupés sous la dénomination « Chine Populaire » : Brice, Jean Christian, Jean Dornique, Ghislaine, Landry, Gaston, Larissa (courage), Jockebed, Clotaire, Vanessa, Giovanni, Tempo, Jaëlle (la bordelaise), Ginéllia, Dorina, Carla, Harold, Ludwine, Alexia, Mimi, Abraham, Dave, Karim, Loïc, Ulrich, Kerene, Emmanuelle, Alicia, Maria, Ebo'o, Etene, Robby, Fille, Dan.

Introduction générale	1
A. Matériaux hybrides	1
A.1. Contexte général	1
A.2. Classification	2
A.3. Matériaux lamellaires	2
A.3.a. Hydroxydes Doubles Lamellaires	3
A.3.a.1. Description structurale et synthèse	3
A.3.a.2. Propriétés magnétiques	4
A.3.b. Thiophosphates de métaux de transition (MPS <sub>3</sub> )	5
A.3.b.1. Description structurale et synthèse	5
A.3.b.2. Mécanisme d'intercalation	6
A.3.b.3. Propriétés magnétiques	7
A.3.c. Oxalates de métaux de transition	8
A.3.c.1. Description structurale et synthèse	8
A.3.c.2. Mécanisme d'intercalation	9
A.3.c.3. Propriétés magnétiques	9
A.3.d. Hydroxydes Simples Lamellaires de métaux de transition	10
A.3.d.1. Description structurale	10
A.3.d.2. Synthèse, stabilité thermique et mécanisme d'insertion	11
A.3.d.2.a. Synthèse des précurseurs	11
A.3.d.2.b. Réactivité et insertion-greffage	12
A.3.d.3. Propriétés magnétiques	14
B. Matériaux hybrides multifonctionnels	16
B.1. Magnétisme et conductivité	16
B.2. Magnétisme et optique	17
B.2.a. Magnétisme et chiralité	17
B.2.b. Magnétisme et fluorescence	18
B.2.c. Magnétisme et optique non linéaire	19
B.2.d. Magnétisme et photochromisme	19
C. Insertion de complexes de coordination dans les matériaux lamellaires	20
C.1. Composés hybrides lamellaires et complexes de coordination	20
C.2. Objectifs de la thèse	21
Bibliographie	23
I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition	29
A. Phthalocyanines de métaux de transition et matériaux hybrides	29
A.1. Historique	29
A.2. Structure et agrégation en solution	29
A.3. Applications	31

A.4. Composés hybrides à base de phthalocyanines métallées	31
A.4.a. Hybrides zéolithes/phthalocyanines métallées	32
A.4.b. Hybrides polymères/phthalocyanines métallées	33
A.4.c. Hybrides Hydroxydes Doubles Lamellaires /phthalocyanines métallées	33
A.4.d. Hybrides Hydroxydes Simples Lamellaires /phthalocyanines métallées	36
B. Insertion-greffage des MPcTs <sup>4-</sup> dans les Hydroxydes Simples Lamellaires	37
B.1. Phthalocyanines fonctionnalisées: solubilité dans l'eau	37
B.2. Insertion et greffage total	40
B.2.a. A partir de Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (OAc)·H <sub>2</sub> O	40
B.2.a.1. Insertion-greffage de CuPcTsNa <sub>4</sub> (pureté à 50%) commerciale	41
B.2.a.2. Insertion-greffage de CuPcTsNa <sub>4</sub> (pureté à 83%) commerciale	44
B.2.a.3. Insertion-greffage d'autres MPcTs <sup>4-</sup> dans l'hydroxyde de cobalt lamellaire (M = Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> )	45
B.2.b. A partir d'hydroxyde de cuivre lamellaire	46
B.2.b.1. Insertion-greffage de CuPcTsNa <sub>4</sub> (pureté à 83%) commerciale	47
B.2.b.2. Insertion-greffage de CuPcTsNa <sub>4</sub> (pureté 83%) dans Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS): voie indirecte	49
B.2.b.3. Insertion-greffage d'autres MPcTs <sup>4-</sup> dans l'hydroxyde de cuivre lamellaire (M = Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> )	51
B.2.c. Analyse thermique	52
B.2.d. Études spectroscopiques	53
B.2.d.1. Spectroscopie Infra-Rouge	53
B.2.d.2. Spectroscopie UV-Visible	56
B.2.e. Bilan récapitulatif des hybrides synthésés	59
B.2.f. Propriétés magnétiques	59
B.2.f.1. Propriétés magnétiques des hybrides CuMPc	59
B.2.f.2. Propriétés magnétiques des hybrides CoMPc	61
B.2.f.3. Résonance Paramagnétique Électronique	64
B.3. Insertion et greffage partiel	69
B.3.a. Insertion et greffage partiel des MPcTs <sup>4-</sup> dans Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS)	69
B.3.b. Insertion et greffage partiel des MPcTs <sup>4-</sup> dans Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS <sub>0</sub> )	72
B.3.c. Étude en spectroscopie UV-visible des hybrides CuMPc/DS et CoMPc/DS <sub>0</sub> .	75
B.3.d. Propriétés magnétiques	75
B.3.d.1. Propriétés magnétiques des composés CuMPc/DS	75

B.3.d.2. Propriétés magnétiques des composés CoMPc/DS <sub>0</sub>	77
B.3.e. Résonance Paramagnétique Électronique	78
B.3.e.1. Étude de CuCuPc/DS	79
B.3.e.2. Étude de CoCuPc/DS <sub>0</sub>	79
C. Étude préliminaire des propriétés électrochimiques	80
C.1. Protocole expérimental	81
C.2. Étude des matrices non-fonctionnalisées	82
C.2.a. Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS <sub>0</sub> )	83
C.2.b. Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS)	84
C.2.c. CoMPc et CuMPc	85
D. Conclusion	86
Bibliographie	88
II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff	99
A. Introduction	99
A.1. Ligands bases de Schiff	99
A.2. Bases de Schiff de métaux de transition	100
A.3. Applications des bases de Schiff métallées	101
A.3.a. Matériaux à propriétés optiques	101
A.3.b. Capteurs électrochimiques	102
A.3.c. Activité catalytique	103
A.3.d. Activité biologique	104
A.4. Matériaux hybrides et bases de Schiff	104
A.4.a. Matériaux hybrides O/I à base de polyoxométallates et de base de Schiff	104
A.4.b Bases de Schiff métallées immobilisées dans des polymères	105
A.4.c. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des matrices de silice	107
A.4.d. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des matrices zéolithes	108
A.4.e. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des structures lamellaires	109
A.4.e.1. Bases de Schiff métallées intercalées dans des argiles	109
A.4.e.2. Bases de Schiff métallées intercalées dans les Hydroxydes Doubles Lamellaires	110
A.4.e.3. Bases de Schiff métallées intercalées dans les oxalates lamellaires	112
A.4.e.4. Bases de Schiff métallées intercalées dans les MPS <sub>3</sub>	114
A.4.e.5. Bases de Schiff métallées intercalées dans hydroxydes simples lamellaires	114

B. Insertion-greffage des complexes de base de Schiff carboxylates dans les hydroxydes lamellaires de métaux de transition	118
B.1. Bases de Schiff fonctionnalisées par des carboxylates: synthèse et complexation	118
B.1.a. Synthèse de l'acide-4-hydroxy-3-formyl benzoïque	119
B.1.b. Synthèse et complexation du ligand SPC-Na	120
B.1.c. Synthèse et complexation du ligand SED-H <sub>2</sub>	120
B.1.d. Synthèse et complexation du ligand SCD-K <sub>2</sub>	121
B.1.e. Synthèse et complexation du ligand SBD-H <sub>2</sub>	123
B.2. Synthèse des composés hybrides	124
B.2.a. Hybrides à base des complexes monocarboxylates SPC-H-M (M = Cu, Ni)	124
B.2.a.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt	124
B.2.a.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre	125
B.2.a.3. Analyse thermique	128
B.2.a.4. Caractérisations spectroscopiques	129
B.2.a.4.a. Spectroscopie infrarouge	129
B.2.a.4.b. Spectroscopie UV-Visible	133
B.2.b. Hybrides à base de complexes salen ethylene diamine dicarboxylate SED-H <sub>2</sub> -M (M = Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Fe)	134
B.2.b.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt	134
B.2.b.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre	136
B.2.b.3. Analyse thermique	138
B.2.b.4. Études spectroscopiques	139
B.2.b.4.a. Spectroscopie infrarouge	139
B.2.b.4.b. Spectroscopie UV-Visible	140
B.2.b.5. Bilan récapitulatif	141
B.2.c. Hybrides à base de complexes salen cyclohexanediamine dicarboxylate chiraux SCD-K <sub>2</sub> -M (M = Co, Mn, Al)	143
B.2.c.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt	143
B.2.c.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre	144
B.2.c.3. Analyse thermique	146
B.2.c.4. Études spectroscopiques	147
B.2.c.4.a. Spectroscopie infrarouge	147
B.2.c.4.b. Spectroscopie UV-Visible	148
B.2.c.4.c. Dichroïsme circulaire	149
B.2.c.5. Bilan récapitulatif	150

B.2.d. Hybrides à base de complexes acide salen benzenediamine dicarboxylique SBD-H <sub>2</sub> -M (M = Co, Mn, Al)	152
B.2.d.1 Greffage par voie indirecte dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt	152
B.2.d.2 Analyse thermique	153
B.2.d.3. Études spectroscopiques	155
B.2.d.3.a. Spectroscopie infrarouge	155
B.2.d.3.b. Spectroscopie UV-Visible	156
B.2.d.4. Bilan récapitulatif	157
C. Mesures magnétiques	158
C.1. Propriétés magnétiques des matériaux hybrides à base de SPC-M	158
C.1.a. Propriétés magnétiques de Cu-SPC-Ni	158
C.1.b. Propriétés magnétiques de Co-SPC-Ni et Co-SPC-Cu	160
C.2. Propriétés magnétiques des matériaux hybrides à base de SED-M, SCD-M et SBD-M	161
C.2.a. Propriétés magnétiques des hybrides Cu-SED-M, (M = Cu, Ni, Co, Mn), Cu-SCD-M (M = Co, Mn), Cu-SBD-M (M = Co, Mn)	161
C.2.b. Propriétés magnétiques des hybrides Co-SED-M, (M = Cu, Ni, Co, Mn) Co-SCD-M (Mn, Co), Co-SBD-M (M = Co, Mn, Al)	162
C.2.c. Mesures RPE de Cu-SED-Cu et de Co-SED-Cu	163
D. Conclusion	165
Bibliographie	167
<b>III. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes ruthénium-polypyridine</b>	<b>175</b>
A. Complexes ruthénium-polypyridine: présentation et matériaux hybrides	175
A.1. Propriétés et applications	175
A.1.a. Études des transferts électroniques dans les protéines	177
A.1.b. Cellules électroluminescentes	178
A.1.c. Cellules photovoltaïques	179
A.2. Complexes ruthénium polypyridine dans des matrices lamellaires	180
A.2.a. Intercalation de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> entre des feuillets de α-ZrP	180
A.2.b. Intercalation d'un complexe de ruthénium polypyridine fonctionnalisé par des groupes phosphonates entre des feuillets de γ-ZrP	181
A.2.c. Immobilisation de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> dans les argiles	182

A.2.d. Complexes ruthénium polypyridine intercalés dans les HDL	183
B. Insertion-greffage de complexes polypyridines de ruthénium dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt	185
B.1. Synthèse des complexes	186
B.1.a. Synthèse de l'acide 2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylique (H <sub>2</sub> dcbpy)	186
B.1.b. Synthèse du complexe [Ru(H <sub>2</sub> dcbpy)(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (X <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (X <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> ou PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	186
B.1.c. Synthèse des complexes Ru(H <sub>2</sub> dcbpy) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> <i>cis</i> et <i>trans</i>	187
B.1.d. Synthèse du complexe Ru(H <sub>2</sub> dcbpy)(Hdcbpy) <sub>2</sub>	188
B.1.e. Synthèse des complexes [Ru(bpy) <sub>2</sub> (44'H <sub>4</sub> dmpbpy)]Cl <sub>2</sub> et [Ru(bpy) <sub>2</sub> (55'H <sub>4</sub> dmpbpy)]Cl <sub>2</sub>	189
B.2. Insertion-greffage des composés synthétisés	191
B.2.a. Tentative de greffage du ligand acide-2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylique	191
B.2.b. Greffage du ligand acide-2,2'-bipyridine 5,5'-dicarboxylique	192
B.2.c. Tentative de greffage du complexe [Ru(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> dcbpy)] <sup>2+</sup> (X <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (X <sup>-</sup> = PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> et Cl <sup>-</sup> )	193
B.2.d. Tentative de greffage du complexe <i>cis</i> -Ru(H <sub>2</sub> dcbpy) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	194
B.2.e. Greffage du complexe Ru(H <sub>2</sub> dcbpy)(Hdcbpy) <sub>2</sub>	195
B.2.f. Greffage des complexes [Ru(bpy) <sub>2</sub> (44'H <sub>4</sub> dmpbpy)]Cl <sub>2</sub> et [Ru(bpy) <sub>2</sub> (55'H <sub>4</sub> dmpbpy)]Cl <sub>2</sub>	196
B.2.f.1. Réaction d'échange par voie directe	197
B.2.f.2. Réaction d'échange par voie indirecte dans Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS)	197
B.2.f.3. Réaction d'échange par voie indirecte dans Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (DS <sub>0</sub> )	199
B.2.f.4. Spectroscopie infrarouge	199
B.2.f.5. Bilan	201
B.2.f.6. Analyse thermique	202
B.2.f.7. Spectroscopie UV-visible	203
B.3. Étude des propriétés physiques des hybrides obtenus	205
B.3.a. Propriétés magnétiques	205
B.3.a.1 Propriétés magnétiques de Cu-Ru5a et de Cu-Ru4a/DS	205
B.3.a.2 Propriétés magnétiques de Co-Ru5a et de Co-Ru4a/DS <sub>0</sub>	207
B.3.b. Étude de la photoluminescence en fonction de la température	208
C. Conclusion	211
Bibliographie	213

Conclusion générale	219
Bibliographie	222
<b>Annexe</b>	<b>223</b>
A. Techniques de caractérisation	223
A.1. Analyses élémentaires	223
A.2. Analyses thermo gravimétrique (ATG) et thermo différentielle (ATD)	223
A.3. Diffraction des rayons X sur poudre	223
A.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	223
A.5. Spectroscopie UV-visible	223
A.6. Spectroscopie de fluorescence à température variable	224
A.7. Dichroïsme circulaire	224
A.8. RMN en solution	224
A.9. Microscopie électronique à balayage	224
A.10. Magnétomètre à Squid	224
A.11. Résonance Paramagnétique électronique	225
A.12. Chromatographie chirale en phase gazeuse	225
A.13. Mesures électrochimiques	225
B. Synthèses	226
B.1. Synthèse des hydroxydes lamellaires de départ	226
B.2. Synthèse des composés du chapitre I	227
B.3. Synthèse des composés du chapitre II.	231
B.3.a. Synthèse des ligands	231
B.3.b. Synthèse des complexes SPC-H-M (M = Cu, Ni, Zn)	234
B.3.c. Synthèse des complexes SED-H <sub>2</sub> -M (M = Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Zn)	234
B.3.d. Synthèse des complexes SCD-K <sub>2</sub> -M (M = Co, Mn, Al)	236
B.3.e. Synthèse des complexes SBD-H <sub>2</sub> -M (M = Co, Mn, Al)	236
B.3.f. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SPC-M (M = Cu, Ni)	237
B.3.g. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SED-M (M = Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Zn)	239
B.3.h. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SCD-M (M = Mn, Co)	241
B.3.i. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SBD-M (M = Mn, Co, Al)	243
B.4. Synthèse des composés du chapitre III.	244
B.4.a. Synthèse des ligands et des complexes de ruthénium	244
B.4.b. Synthèse des matériaux hybrides	248
Bibliographie	250



# Introduction générale

## A. Matériaux hybrides

### A.1. Contexte général

La rupture technologique observée au niveau des matériaux utilisés dans l'industrie actuelle, a été dictée par la difficulté des « anciens matériaux » connus tels les céramiques, les métaux et les plastiques à s'adapter aux besoins de miniaturisation actuels. La demande en matériaux aux nouvelles et multiples fonctions s'est accrue incitant les laboratoires à s'orienter vers la recherche d'un nouveau type de matériaux : les matériaux hybrides. Les matériaux hybrides inorganique - organique présentent l'avantage d'allier en leur sein les propriétés physique et chimique apportées par les parties organique et inorganique qui le constituent.<sup>[1]</sup> A partir de cette idée, un grand nombre de matériaux I/O ont été synthétisés et publiés, avec des approches originales,<sup>[2,3,4]</sup> et de multiples fonctionnalités.<sup>[5,6]</sup>

Cependant, les avantages des matériaux hybrides ont été exploités bien avant les recherches en laboratoires puisque l'adobe qui était un matériau de construction aussi bien dans la confection des briques que des toits, n'est autre que la coexistence au sein d'un même matériau (brique par exemple) d'argile mélangé à l'eau et d'un matériel organique tel que la paille, le fumier ou même des poils d'animaux.<sup>[6]</sup>



Fig.0.1. Tableau de guerriers Maya.<sup>[7]</sup>

Un autre exemple de matériau hybride autrefois utilisé est le bleu maya (fig.0.1), un pigment de peinture bleu brillant beaucoup utilisé en Amérique du sud, qui avait la particularité d'être résistant aux acides forts, bases fortes, solvants alcalins, oxydants, réducteurs, et températures élevées. Les recherches effectuées pour comprendre la particularité de ce matériau ont montré que les propriétés de résistance de ce matériau résultaient de la combinaison d'une argile (paligorskite) avec de l'indigo, un pigment végétal (qui, seul, n'est pas résistant dans les conditions listées plus haut). La technique consistait donc à mélanger l'argile à l'indigo, puis de réaliser un traitement à 150°C pendant 20h. Le traitement thermique entraîne une cristallisation de l'argile sous forme de

matrice lamellaire avec deux sites de greffage différents (intérieur et à la surface de la matrice), l'incorporation/greffage des molécules d'indigo dans ces sites est à l'origine des propriétés de résistance du matériau final.<sup>[8]</sup> Cet exemple (utilisé entre 800 et 1500 après J.C. par les Mayas) est considéré comme le précurseur des matériaux hybrides actuels, constitués de matières organiques et inorganiques et possédant des propriétés intéressantes pour l'utilisation dans les hautes technologies.

## A.2. Classification

L'avènement de ces nouveaux matériaux a donné lieu à plusieurs classifications. La première basée sur la structuration chimique, tient compte du type de liaisons qui s'établissent entre les deux parties. Ainsi la classe I va regrouper les matériaux hybrides dans lesquels l'interaction est faible (ionique, Van der Waals, liaisons hydrogène...) entre les deux parties tandis que la classe II regroupe les matériaux hybrides pour lesquels l'interaction est forte entre les deux parties (liaison covalente, ionocovalente, liaison de coordination).<sup>[9]</sup>

Une autre classification a été élaborée en fonction de la matrice d'accueil et de la molécule insérée/greffée. On parlera de matériau hybride organique/inorganique lorsqu'il y a incorporation/dispersion de composés inorganiques au sein d'une matrice organique et inversement pour les matériaux hybrides IO auxquels nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse, et pour lesquels il y a incorporation/dispersion de composés organiques au sein d'une matrice inorganique.<sup>[1,6]</sup> L'intérêt des hybrides OI comme IO repose sur la possibilité d'exercer un contrôle structural des propriétés physiques et chimiques jusqu'à l'échelle nanométrique, le développement d'outils de mesures capable de les caractériser à des tailles encore inférieures au nanomètre, et enfin les multiples applications possibles.<sup>[10]</sup>

## A.3. Matériaux lamellaires

Les composés lamellaires (oxalates, phosphonates ou oxydes de métaux de transition lamellaires, composés de types  $MPS_3$ , hydroxydes doubles ou simples lamellaires...), par leur flexibilité, sont des candidats de choix pour l'obtention de matériaux hybrides multifonctionnels, par association (greffage ou insertion) de sous-réseaux organiques et inorganiques, combinant leurs propriétés propres (propriétés magnétique ou optique par exemple).

Les matériaux lamellaires sont des solides de basse dimensionnalité qui doivent leur structure à une grande anisotropie des liaisons chimiques, fortes dans deux directions de l'espace et plus faibles, du même ordre de grandeur que les forces de Van der Waals, dans la troisième direction. La structure des feuillettes peut varier d'un simple réseau plan d'atomes comme dans le graphite, à une alternance de couches tétraédriques et octaédriques comme dans les argiles. La grande variété des couches inorganiques est à l'origine d'une réactivité chimique variée, faisant intervenir la surface des feuillettes ou l'espace interfoliaire. En effet, l'espace interfoliaire peut accueillir des ions ou des molécules variées afin d'assurer l'électroneutralité du système ou de stabiliser un degré d'oxydation du métal de transition présent au sein du feuillet.

Parmi les matériaux hybrides lamellaires recensés dans la littérature, nous avons choisi de décrire ceux qui se rapprochent le plus de notre thématique de recherche d'un point de vue structural c'est le cas des hydroxydes doubles lamellaires ou d'un point de vue propriétés physiques c'est le cas des thiophosphates de métaux ( $MPS_3$ ) ou des oxalates bimétalliques. Nous présenterons enfin les matériaux sur lesquels nous avons travaillé, les hydroxydes simples lamellaires.

### A.3.a. Hydroxydes Doubles Lamellaires

#### A.3.a.1. Description structurale et synthèse

Ces matériaux ont une structure proche de l'hydrotalcite, un hydroxycarbonate d'aluminium magnésium naturel pour lequel la formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$  a été publiée en 1915 par Manasse.<sup>[11]</sup> Il y a donc par rapport à la brucite  $Mg(OH)_2$  une substitution partielle d'une partie des cations  $Mg^{2+}$  par des cations  $Al^{3+}$  ce qui implique des couches chargées positivement dont la charge est équilibrée par les anions carbonates.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont pour formule générale  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^{x-}$ , avec  $M' = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}$ , et  $M = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$  et  $X = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$ . X est l'anion intercalé entre les feuillets chargés.<sup>[12]</sup> Le feuillet inorganique est constitué de cations en géométrie octaédrique reliés entre eux par les arêtes. Les sommets de ces octaèdres sont occupés par les groupes hydroxydes. L'édifice global est un empilement de feuillets inorganiques chargés positivement dont la charge est compensée par l'intercalation d'espèces anioniques (fig.0.2).

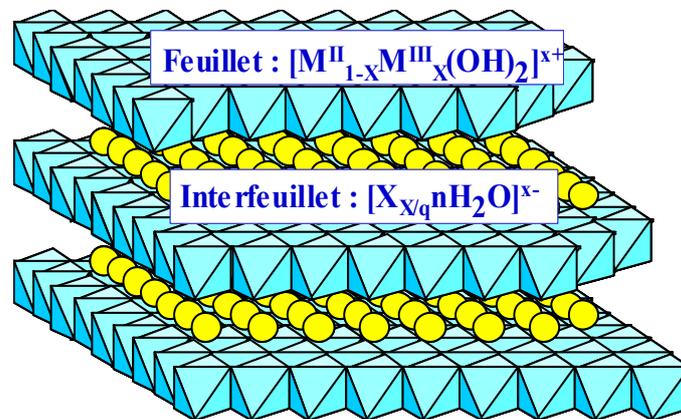


Fig.0.2. Schéma d'un édifice d'hydroxyde double lamellaire.

Ces matériaux sont obtenus à partir de quatre principales voies de synthèse :

**La synthèse par co-précipitation** repose sur l'addition lente d'une solution de sels métaux divalents et trivalents dans une solution aqueuse contenant initialement l'anion à intercaler. La réaction a lieu à pH constant. Le pH de co-précipitation influe sur la cristallinité du matériau, il est donc nécessaire de définir une valeur optimale afin de garantir la stœchiométrie des cations métalliques. La co-précipitation est suivie d'un processus de cristallisation pendant plusieurs heures entre 65°C et 75°C.

**L'échange anionique** est probablement la méthode la plus utilisée pour la synthèse des HDL.<sup>[13,14,15]</sup> L'affinité entre la matrice inorganique et quelques espèces anioniques décroît dans l'ordre  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . Ainsi, les hydroxydes doubles lamellaires intercalés par les anions nitrate ou chlorure, sont de bons précurseurs pour des réactions d'échange anioniques, puisqu'ayant moins d'affinités avec le feuillet inorganique leur échange par d'autres espèces anioniques se fera aisément. Ensuite le matériau hybride est obtenu par dispersion du précurseur HDL dans une solution contenant l'anion à intercaler.

**Réhydratation de composés calcinés** : repose sur l'effet de « mémoire » des HDL.<sup>[16,17]</sup> L'avantage de cette voie de synthèse est qu'il n'existe pas de compétition entre la molécule à intercaler et d'autres anions éventuels présents dans le milieu réactionnel. Il a été montré qu'après calcination de composés de type hydrotalcite à une température n'excédant pas les 450°C, une phase HDL peut être reformée par simple remise en solution (dans une solution contenant l'espèce à intercaler) de la phase calcinée. L'espèce anionique présente dans l'espace interlamellaire avant calcination doit dans ce cas être suffisamment volatile ou se décomposer totalement de manière à éviter la formation de composés mixtes avec les métaux présents. La phase carbonatée semble alors être le meilleur précurseur.

**Le traitement acide**, les carbonates ayant une bonne affinité avec les feuillets inorganiques, la réaction d'échange anionique ne se fait pas toujours facilement. L'ajout d'un acide approprié dans le milieu conduit à la libération de  $\text{CO}_2$  et facilite donc l'intercalation de la base conjugué de l'acide utilisé. Cependant il est nécessaire de contrôler le pH du milieu réactionnel car un pH trop élevé ne favorise pas le départ des carbonates tandis qu'un pH trop acide risque de dégrader la structuration des feuillets inorganiques. Cette voie a été appliquée par Carlino et Hudson<sup>[18]</sup> lors de l'intercalation de l'acide sébacique dans  $\text{MgAl-CO}_3$ .

Les diffractogrammes RX présentent des harmoniques de type  $003n$  intenses aux bas angles. L'espace occupé par l'espèce intercalée est déduit à partir de la distance interlamellaire révélée par le diffractogramme et l'épaisseur d'une couche inorganique (plan d'octaèdres  $\text{M}(\text{OH})_6$  évaluée à 4,8Å).<sup>[19]</sup>

### A.3.a.2. Propriétés magnétiques

Les HDL possédant des propriétés magnétiques sont relativement peu nombreux (les HDL sont généralement formés d'espèces diamagnétiques).<sup>[20,21,22,23]</sup> Nous présentons ici un exemple d'étude des propriétés magnétiques d'un hydroxyde double lamellaire de formule  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[24]</sup> Ce composé est obtenu par co-précipitation, et il est possible de faire ainsi varier la proportion Ni/Cr. Les ions métalliques sont répartis de manière aléatoire dans le réseau 2D, mais on peut considérer qu'ils sont globalement distribués de manière statistique, selon la composition chimique. Trois interactions magnétiques sont alors rencontrées :  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Ni}^{2+}$  (ferromagnétique),  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  (antiferromagnétique) et  $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  (antiferromagnétique). Le comportement magnétique de ces composés confirme la présence d'interactions antiferromagnétiques dominantes, d'autant plus importantes que le taux de Cr(III) est élevé, ce qui est en accord avec le couplage antiferromagnétique

attendu dans les paires  $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Cr}^{3+}$ . Ces composés présentent un ordre ferrimagnétique (les températures d'ordre sont comprises entre  $T = 19,4\text{K}$  et  $T = 21\text{K}$ ). La température de Néel est négative et augmente de façon linéaire en valeur absolue à mesure que le taux de  $\text{Cr}^{3+}$  augmente dans les matériaux. Les mesures d'aimantation montrent que ces composés peuvent être considérés comme des aimants durs (champs coercitifs entre 2,8 et 11,3 kG). Enfin, des mesures de susceptibilité en champ alternatif montrent que ces composés présentent en fait une transition dite « réentrante », avec passage, à basse température d'un état ferrimagnétique ordonné à un état magnétique désordonné (verre de spin). L'origine de ce comportement verre de spin est due à la présence d'interactions magnétiques en compétition et au désordre statistique des porteurs de spin, ce qui peut même amener des situations de frustration de spin (fig.0.3).

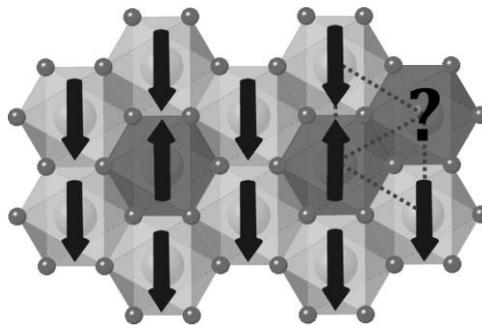


Fig.0.3. Représentation schématique d'une situation de frustration de spin dans les systèmes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (en gris clair les polyèdres de coordination des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , en gris foncé les polyèdres de coordination des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ).<sup>[24]</sup>

### A.3.b. Thiophosphates de métaux de transition ( $\text{MPS}_3$ )

#### A.3.b.1. Description structurale et synthèse

Les composés de type  $\text{MPS}_3$  dans lesquels les centres métalliques sont des métaux de transition au degré d'oxydation II cristallisent dans une maille monoclinique ( $\text{C}_{2/m}$ ,  $Z=2$ ). La structure obtenue soit à partir des cristaux, soit à partir d'une poudre peut être décrite dans un modèle ionique comme un empilement compact CFC.<sup>[25,26,27,28]</sup> Les interstices octaédriques sont soit occupées par des ions  $\text{M}^{2+}$  et des paires P-P dans les proportions (2/3 - 1/3), soit vides, avec une alternance de couches occupées et de couches vides. Il en résulte des feuillets séparés par un espace nommé lacune ou « gap » de Van der Waals, en raison des interactions faibles s'exerçant entre deux feuillets successifs (fig.0.4).

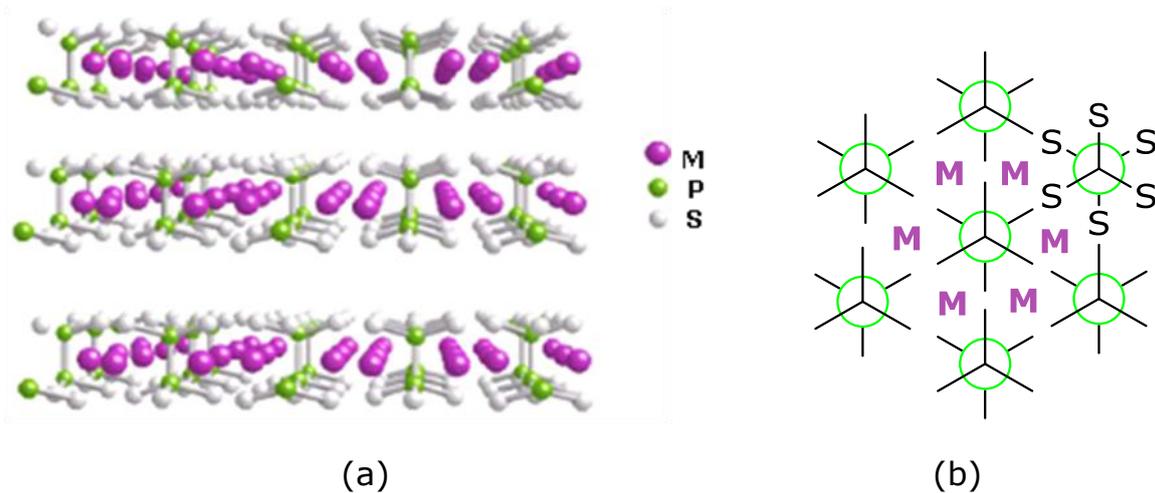


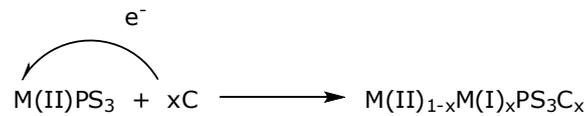
Fig.0.4. a) Vue transversale d'un système lamellaire  $MPS_3$ . b) Vue d'un feuillet indiquant l'organisation en phase  $M_2P_2S_6$ .

Ces matériaux peuvent-êtré obtenus par une synthèse en phase solide ou par une synthèse en solution.<sup>[29]</sup> La synthèse en phase solide consiste à chauffer sous vide dans un tube scellé en proportions stœchiométriques un mélange de phosphore, de métal (manganèse par exemple) et de soufre à 700°C pendant plusieurs semaines pour recueillir des cristaux. La synthèse en solution se déroule dans des conditions plus douces. Le précurseur hexathiohypodiphosphate de sodium  $Na_4P_2S_6$  réagit avec un sel de manganèse (II) ( $MnCl_2$ ) à température ambiante dans l'eau. Le mélange réactionnel est une suspension et le matériau est recueilli soit par dépôt de cette suspension sur un substrat pour former des films transparents, soit sous forme de poudre. Le verre est le plus souvent utilisé en tant que substrat puisqu'il favorise l'étude des propriétés optiques du film déposé. Il est à noter que la voie solide génère tout de même des systèmes lamellaires mieux organisés que la voie en solution.<sup>[30]</sup> L'étude de la réactivité de plusieurs composés de la famille ( $M = Fe, Mn, Cd, Zn$ ) a montré que bien qu'obtenus à température élevée, ces systèmes pouvaient être considérés comme des composés de coordination. De ce fait, chaque feuillet peut être formulé  $[M_2P_2S_6]_n$  et décrit comme un ensemble d'ions métalliques  $M^{2+}$  assemblés entre eux par des ligands pontants  $P_2S_6^{4-}$  (fig.0.4). Il est à noter qu'outre les systèmes homométalliques, il est possible d'obtenir des systèmes hétérométalliques, tels  $Fe_{1-x}Ni_xPS_3$ , qui peuvent être vus comme des solutions solides.<sup>[31]</sup>

### A.3.b.2. Mécanisme d'intercalation

Les composés  $MPS_3$  possèdent une chimie d'intercalation assez particulière, impliquant soit une réaction rédox, soit un échange cationique.<sup>[32]</sup>

**Intercalation par transfert d'électrons au réseau** : l'espèce à insérer C cède un électron à la phase d'accueil ce qui favorise l'intercalation sous forme de cation sous un processus redox selon le schéma réactionnel ci-dessous.



Ce mécanisme d'intercalation est principalement rencontré dans le cas de l'insertion de lithium pour des applications de type batterie.<sup>[31]</sup>

**Intercalation par échange cationique** : la mise en suspension de  $\text{MnPS}_3$  dans une solution aqueuse ionique telle  $\text{KCl}$  ou  $\text{Me}_4\text{NCl}$  entraîne l'insertion des cations solvatés entre les feuillets conduisant à des composés d'intercalation de formule  $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$  (où  $\text{C}^+$  est  $\text{K}^+$  ou  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ).<sup>[33,34]</sup> L'insertion de cations via ce processus d'échange provoque le départ de cations  $\text{M}^{2+}$  initialement présents dans les couches inorganiques (fig.0.5).

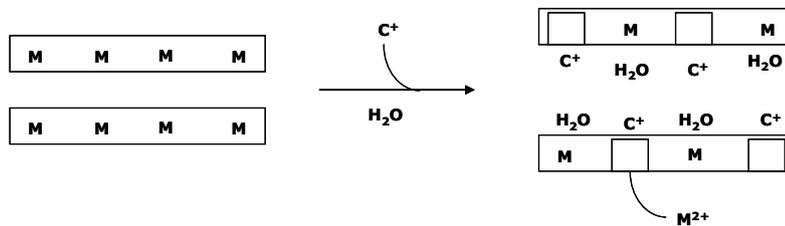
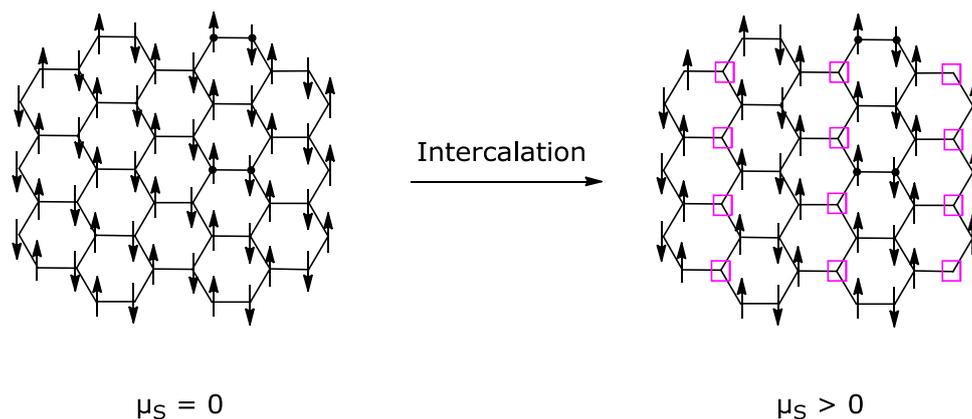


Fig.0.5. Illustration du processus d'intercalation d'un cation  $\text{C}^+$  dans  $\text{MPS}_3$  par échange cationique.

### A.3.b.3. Propriétés magnétiques

Dans les phases pures, on distingue les composés diamagnétiques, c'est le cas de  $\text{CdPS}_3$  ou  $\text{ZnPS}_3$  et celles susceptibles de présenter un ordre magnétique c'est le cas des  $\text{MPS}_3$  où  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ . Ces derniers composés présentent un comportement antiferromagnétique à faible température avec des températures de mise en ordre allant de 82K pour  $\text{MnPS}_3$  à 155K pour  $\text{NiPS}_3$ .<sup>[31,35,36,]</sup>

Pour  $\text{MnPS}_3$  intercalé par des cations alkyl ammonium ou cobaltocène, la mise en ordre est de nature ferrimagnétique. Le départ des cations  $\text{M}^{2+}$  pour préserver l'électroneutralité lors de la réaction d'échange cationique génère, comme nous l'avons présenté ci-dessus, des lacunes au sein des feuillets inorganiques. La présence de ces lacunes entraîne une non compensation des moments de spin (fig.0.6) et donc un moment magnétique total non nul.



*Fig.0.6. Schéma de génération d'un comportement ferromagnétique faible à partir de  $MnPS_3$  (antiferromagnétique) par intercalation de cation et création de lacunes.*

En revanche pour  $FePS_3$  et  $NiPS_3$ , aucun ordre des lacunes n'a été mis en évidence (il y a apparition statistiquement d'autant de lacunes sur le sous réseau de spin up que sur le sous réseau de spin down). L'ordre magnétique est dans ce cas de type ferromagnétique, le ferromagnétisme résultant d'une modification de la nature des interactions d'échange dominantes dans le plan sous l'effet de l'intercalation et de la création de lacunes.

Les travaux de R. Clément et son équipe ont par exemple montré qu'il était possible d'induire par intercalation de cation cobaltocène,<sup>[37]</sup> ou pyridinium<sup>[38]</sup> un comportement ferrimagnétique dans  $MnPS_3$  et ferromagnétique dans  $FePS_3$  avec des températures de mise en ordre autour de 40 K. Nous présenterons un peu plus loin quelques résultats marquants quant à la combinaison de ces propriétés magnétiques avec d'autres propriétés physiques intéressantes à des fins d'obtention de matériaux hybrides.

### A.3.c. Oxalates de métaux de transition

#### A.3.c.1. Description structurale et synthèse

Les ions oxalates  $C_2O_4^{2-}$  sont des ligands attractifs du fait de leurs propriétés coordinantes qui facilitent la construction de chaînes ou de feuilletts métalliques. Trois ligands oxalates peuvent ainsi coordiner un ion métallique. On génère ainsi un centre métallique chiral puisque l'hélice formée peut tourner dans un sens ou dans l'autre ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ). Les complexes trioxalate  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$  ( $M = Fe, Cr, Ru, Rh, Mn, V$ ) peuvent alors être utilisés comme l'unité monomérique dans la construction de réseau 2D ou 3D. Ainsi la combinaison par alternance de centres métalliques chiraux de plusieurs unités monomériques en présence d'un métal (II) conduit à un réseau 2D du type « nid d'abeilles » à l'inverse du réseau 3D qui est obtenu par combinaison de centre chiraux identiques (fig.0.7).

Un paramètre important qui influence la dimensionnalité de l'édifice est le cation utilisé qui, hormis le rôle de compensation de charge, agit aussi en tant que template. Les cations de type  $[XR_4]^+$  ( $X = N, S, P$  et  $R =$  chaîne alkyle) favorisent la structure 2D et le matériau s'organise de telle sorte que l'ammonium ou le phosphonium se place entre les plans inorganiques et les chaînes alkyles

pénètrent dans les cavités formées. La structure 3D est elle favorisée par des cations de symétrie  $D_3$  avec des tailles proches de celle de la cavité anionique.<sup>[39, 40]</sup>

Les matériaux sont obtenus par la méthode « one-pot ». Ainsi par exemple en mélangeant des solutions aqueuses de  $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ , de  $NBu_4Br$ , et de sel métallique pour ratio final 1:1.5:1 à température ambiante on obtient les oxalates bimétalliques lamellaires sous forme de cristaux verdâtres. Cette méthode de synthèse a par exemple été appliquée pour la synthèse de  $\{NBu_4[MCr(ox)_3]\}_x$  avec  $M = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$ .<sup>[41]</sup>

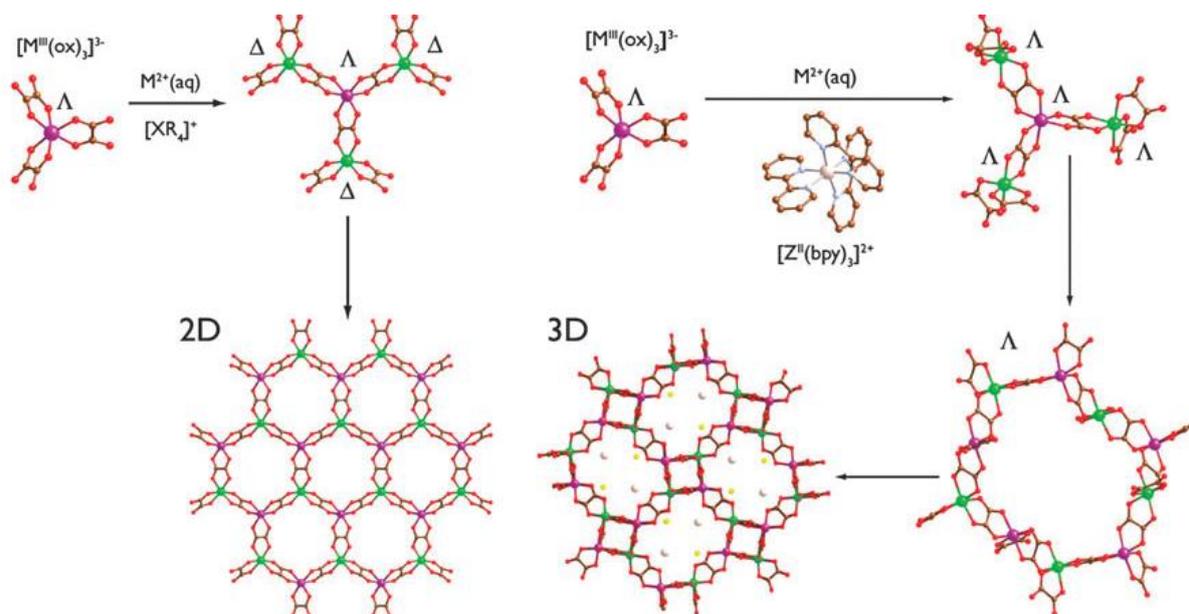


Fig.0.7. Schéma de construction des réseaux 2D et 3D à partir d'une unité monomérique chirale  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$ .<sup>[42]</sup>

### A.3.c.2. Mécanisme d'intercalation

A la différence des autres composés lamellaires présentés dans cette introduction, les oxalates bimétalliques bidimensionnels sont toujours synthétisés par coprécipitation du réseau 2D avec le cation désiré.

### A.3.c.3. Propriétés magnétiques

Suivant la nature des métaux pontés par le ligand oxalate, il est possible d'obtenir des composés de formule générale  $C[M_1M_2^{III}(ox)_3]$  para-, antiferro-, ferri- ou ferro-magnétiques avec des températures d'ordre magnétique pouvant atteindre 45 K.<sup>[40,43]</sup>

D'une manière générale, l'ordre magnétique dans ces composés provient essentiellement de l'interaction entre les ions  $M_1$  et  $M_2$  dans un plan. L'ordre à longue distance est plus certainement dû à une faible anisotropie magnétique des ions qu'à une interaction dipolaire entre les plans.

### A.3.d. Hydroxydes Simples Lamellaires de métaux de transition

Ces composés ont fait l'objet de plusieurs thèses [44,45,46] et revues récentes, [47,48,49,50] aussi nous rappellerons ici seulement leurs caractéristiques principales, qui seront utiles tout au long de ce manuscrit.

#### A.3.d.1. Description structurale

Ce sont des sels basiques dont la structure découle de la brucite  $Mg(OH)_2$  et qui ont pour formule générale  $M_2(OH)_3X$  (avec  $M = Co, Cu, Ni, Zn...$  et  $X = NO_3^-, CH_3COO^-, Cl^-$ ). Le feuillet inorganique est constitué d'entités  $M(OH)_2$ , et l'anion  $X$  est présent dans l'espace interfoliaire. A la différence des composés d'intercalation présentés plus haut, les anions viennent ici coordiner les ions métalliques des feuillets inorganiques, participant ainsi à cohésion de la structure lamellaire. Parmi les matériaux considérés comme précurseurs de matériaux hybrides nous présentons deux composés principalement utilisés au laboratoire.

•  **$Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot mH_2O$**  : sa structure a été décrite dans la littérature à partir d'un affinement de Rietveld du diagramme de poudre. [51] La structure est similaire à celle de la botallackite ( $Cu_2(OH)_3(Cl)$ ). Ce composé cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/m$ ) avec des feuillets inorganiques formés d'octaèdres de Cu et des acétates organisés en double couche inclinée qui occupent l'espace interfoliaire (Fig.0.8). Cet arrangement permet aux molécules d'eau de s'insérer dans l'espace interlamellaire, entre les deux extrémités des acétates. L'épaisseur de la couche inorganique composée d'atomes de cuivre en géométrie octaédrique est  $e = 3,5 \text{ \AA}$ . [46]

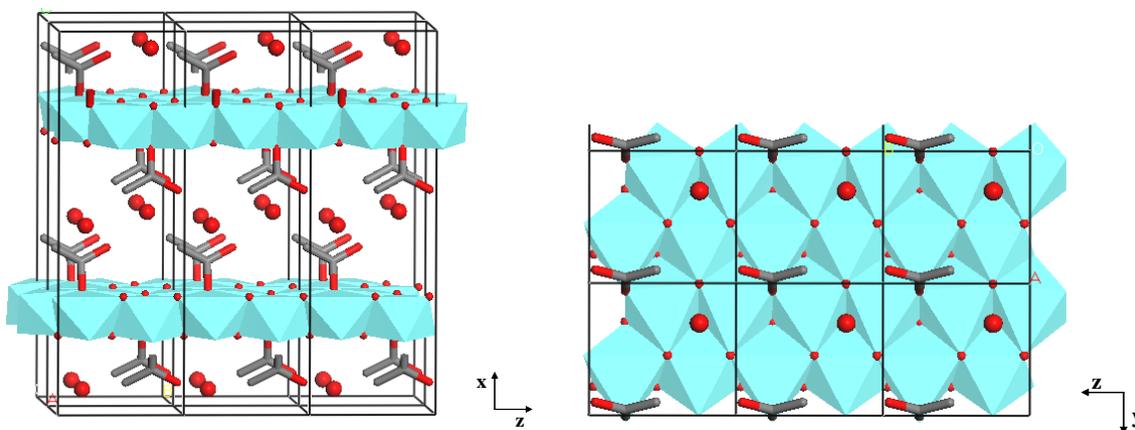
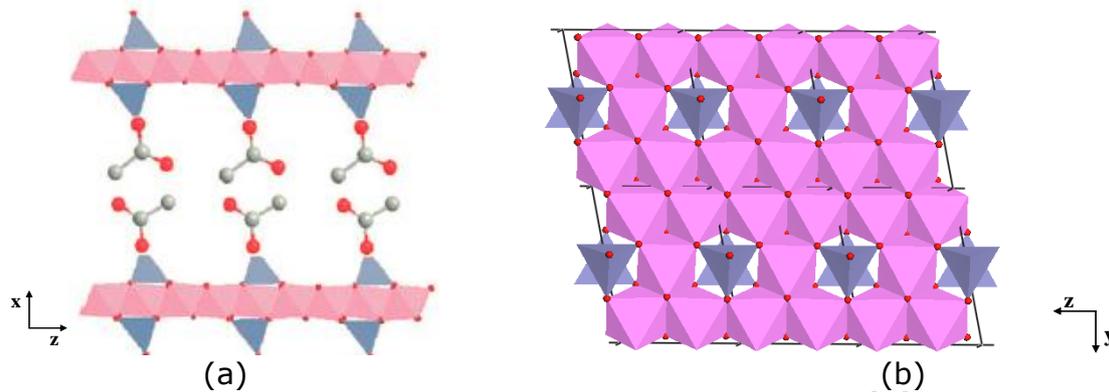


Fig.0.8. Structure de  $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$ . [51]

•  **$Co_2(OH)_3(OAc) \cdot mH_2O$**  : est décrit comme un composé lamellaire formé de triples couches inorganiques séparées par des doubles couches d'acétates (fig.0.9). La structure des triples couches inorganiques a été établie par analogie avec la structure résolue de  $Co_7(OH)_{12}(C_2H_4S_2O_6) \cdot 2H_2O$ . [52] Cette structure fait apparaître un feuillet formé d'ions cobalt en symétrie octaédrique, au sein duquel apparaissent des lacunes octaédriques. Ces lacunes octaédriques sont occupées de part et d'autre du plan du feuillet par des atomes de cobalt en géométrie tétraédrique (responsable de la couleur bleue du composé). L'épaisseur de la

triple couche inorganique composée d'atomes de cobalt en géométrie octaédrique et tétraédrique est  $e = 7,5 \text{ \AA}$ .<sup>[46]</sup>



(a) (b)  
Fig.0.9. Structure de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[45]</sup>

### A.3.d.2. Synthèse, stabilité thermique et mécanisme d'insertion

#### A.3.d.2.a. Synthèse des précurseurs

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des précurseurs  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$  qui dépendent généralement du métal de transition utilisé.

**Synthèse par hydrolyse d'oxyde et de sel de métal** : la réaction consiste à hydrolyser un sel de métal en présence d'un oxyde de métal, pour obtenir un composé de formule  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[53]</sup> Cette méthode est généralement utilisée pour l'obtention des hydroxydes lamellaires de zinc.<sup>[54,55]</sup>

**Synthèse par hydrolyse en milieu polyol** : Une méthode de chimie douce développée pour la synthèse des hydroxydes lamellaires de nickel, de cobalt et de zinc.<sup>[56]</sup> Elle consiste à solubiliser un sel d'acétate de métal dans l'éthylène glycol, le propanediol ou l'éthanol. Ensuite l'ajout d'un volume d'eau entraîne la précipitation de l'hydroxyde lamellaire à température ambiante ou à  $T = 60^\circ\text{C}$ . Le taux d'hydrolyse  $n\text{H}_2\text{O}/n\text{M}$  et la concentration en métal sont les facteurs qui contrôlent la formation du composé souhaité. L'inconvénient de cette méthode est la faible cristallinité des composés obtenus et le risque d'avoir une intercalation du polyol.<sup>[57]</sup>

**Synthèse par hydrolyse en présence d'urée** : cette voie de synthèse a été mise au point par Stählin en vue d'obtenir des mono cristaux de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ .<sup>[58]</sup> L'hydrolyse de l'urée dans le milieu réactionnel génère des ions hydroxydes susceptible de participer à la formation du matériau lamellaire et du  $\text{CO}_2$  qui réagit avec l'eau pour former des carbonates. Les cristaux obtenus par cette méthode peuvent être contaminés par les carbonates présents en solution.<sup>[59]</sup>

**Synthèse en phase solide** : c'est une méthode qui requiert aussi une hydrolyse d'urée pour générer des ions hydroxydes sauf que dans ce cas, un minimum d'eau est utilisé dans le but de mélanger les réactifs jusqu'à obtenir une pâte. Cette pâte est chauffée à différentes températures. Ainsi, lors de la synthèse de l'hydroxy-nitrate de cobalt, la structure et la composition du matériau final

dépendent de la température. Pour une température  $T = 80^{\circ}\text{C}$  la structure hydroxalcite rencontrée dans les hydroxydes doubles lamellaires est obtenue. Pour une température  $T = 100^{\circ}\text{C}$ , le composé  $\text{Co}(\text{OH})_{1,75}(\text{NO}_3)_{0,25} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  est obtenu, tandis qu'à  $T = 160^{\circ}\text{C}$  un mélange d'hydroxydes simples lamellaires de type  $\text{Co}_7(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  est obtenu.<sup>[60]</sup>

**Synthèse par précipitation en milieu alcalin :** cette méthode permet de précipiter le matériau lamellaire à mesure qu'une solution alcaline est ajoutée à une solution de sel métallique. Le facteur important est le ratio  $\text{OH}^-/\text{M}^{2+}$ . Un excès d'hydroxyde conduit à la dégradation du matériau lamellaire et donc à la formation d'oxydes de métaux ou à la solubilisation du précipité sous forme de complexe. Il est par ailleurs nécessaire de travailler sous atmosphère d'argon.

Les précurseurs dans le cadre de cette thèse sont obtenus par titration par une solution de soude d'une solution de sel métallique en 15 minutes pour former  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>[51]</sup> et une heure pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>[46]</sup> (voir partie expérimentale en annexe) suivi d'un temps de maturation de trente minutes. Ces composés vont servir de point de départ pour les réactions d'insertion greffage de composés organiques.

L'étude de la stabilité thermique de ces composés précurseurs indique une décomposition thermique en deux étapes. Une première étape endothermique est relative à la perte des molécules d'eau coordonnées aux feuilletts inorganiques jusqu'à  $100^{\circ}\text{C}$ . Une deuxième étape de décomposition liée à la déshydroxylation des feuilletts inorganiques et à la perte des molécules présentes entre les feuilletts inorganiques est visible entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ .<sup>[61,56,62]</sup>

### A.3.d.2.b. Réactivité et insertion-greffage

Ces composés sont bien adaptés à des réactions d'échange anionique. L'anion acétate ou nitrate présent dans l'espace interlamellaire peut s'échanger relativement facilement avec un autre anion organique (carboxylate, sulfonate ou phosphonate) ou inorganique (chlorure par exemple) (fig.0.10).

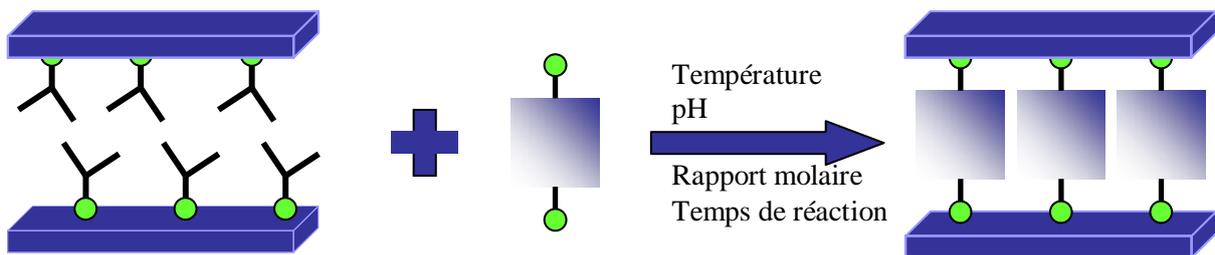
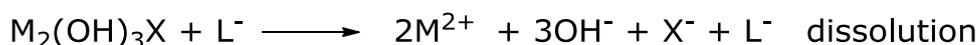


Fig.0.10. Schéma d'une réaction d'échange anionique dans les hydroxydes simples lamellaires en vue de l'obtention de matériaux hybrides, cas de l'insertion-greffage d'une molécule possédant deux groupes d'accroche.

Le mécanisme de la réaction peut être topotactique (rencontré majoritairement avec les hydroxydes lamellaires de cuivre) ou un mécanisme de dissolution-recristallisation <sup>[45]</sup> (rencontré majoritairement dans les hydroxydes lamellaires de cobalt) selon les réactions suivantes :



Cet échange anionique se fait le plus souvent par dispersion d'une poudre d'hydroxyde de métal de transition dans une solution de ligand. Dans ce type de réaction, certains paramètres sont à contrôler pour éviter la formation de phases parasites. La durée de réaction, la température et le pH sont ainsi des paramètres cruciaux. Il faudra en général que le pH de la solution de ligand soit assez proche de celui d'une solution dans laquelle l'hydroxyde lamellaire a été dispersé (c'est à dire un pH autour de 8).

Le dernier paramètre important est le rapport molaire ( $r$ ), défini comme le produit du nombre de moles de molécules à greffer et le nombre de fonction de greffage rapporté au nombre de moles du composé précurseur. Ainsi si on fait réagir une mole d'une molécule bifonctionnalisée (possédant deux fonctions carboxylate par exemple) avec une mole de  $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  ou de  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$ , on aura  $r = 2$ . De même, on aura  $r = 1$  lorsque 0,5 mole de composé bifonctionnalisé réagit avec 1 mole de précurseur. Lors de l'insertion de composés de type alkyle carboxylate, il a été montré que ce rapport molaire devait être proche de 5 et qu'il fallait travailler à faible concentrations de ligand à insérer (environ 0,2 mol/L). Ces conditions favorisent une substitution rapide et totale tout en limitant la dégradation du composé. <sup>[46]</sup>

Au cours de cette thèse, nous verrons que la synthèse des matériaux hybrides a été effectuée selon deux voies différentes selon les difficultés rencontrées :

**La voie directe** : communément utilisée lors du greffage des espèces organiques. Cette voie consiste à faire réagir le composé de départ  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  ou  $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  avec une solution aqueuse du complexe à insérer.

**La voie indirecte** : cette voie sera utilisée lorsque la voie directe ne donne pas des résultats satisfaisants. L'idée consiste à augmenter l'espace interlamellaire de l'hydroxyde lamellaire de départ et donc de le rendre plus accessible aux molécules à insérer. Il s'agit, en partant de  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  ou  $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$ , de remplacer via un processus d'échange anionique l'anion acétate par des chaînes dodécylsulfonates ( $DS_0^-$ ) ou dodécylsulfate ( $DS^-$ ). L'espace interlamellaire passe ainsi de  $d = 12,7 \text{ \AA}$  dans  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  à  $d = 25,1 \text{ \AA}$  dans  $Co_2(OH)_3(DS_0)$  et de  $d = 9,4 \text{ \AA}$  dans  $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$  à  $d = 26,7 \text{ \AA}$  dans  $Cu_2(OH)_3(DS)$ .

L'efficacité de cette voie de synthèse a d'abord été mise en évidence par insertion-greffage d'un ligand organique (acide naphthoïque) dans  $Co_2(OH)_3(DS_0)$ , <sup>[63]</sup> nous avons ainsi pu observer, par différentes analyses, que le caractère lamellaire était conservé, que la distance interlamellaire baissait considérablement (de  $d = 25,1 \text{ \AA}$  à  $d = 16 \text{ \AA}$ ) et que la présence de l'acide

naphtoiqque était couplée à l'absence totale de chaînes dodécylsulfonates au sein du matériau. Fort de ces constatations, cette méthode a été appliquée durant ma thèse avec succès sur l'insertion des ligands de type azoïque <sup>[64]</sup> et sur des complexes de ligands à base de Schiff <sup>[65]</sup> développés au laboratoire par E. Delahaye.

Les composés hybrides obtenus par insertion-greffage (que ce soit par voie directe ou par voie indirecte) peuvent présenter plusieurs types d'arrangements au sein de l'espace interlamellaire, on peut avoir un arrangement en monocouche ou en bicouche selon le modèle ci-dessous (fig.0.11).

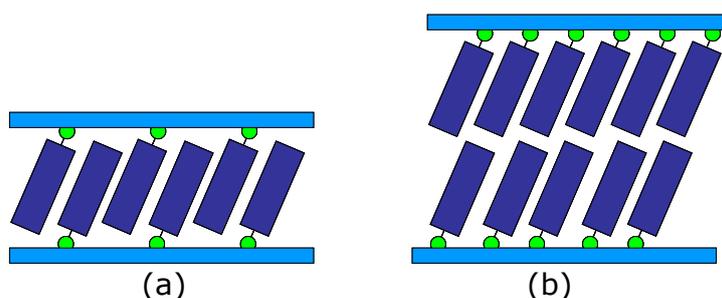


Fig.0.11. Représentation de l'arrangement des molécules présentes dans l'espace interlamellaire des hydroxydes simples lamellaires a) en monocouche. b) en bicouche.

### A.3.d.3. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des hydroxydes simples lamellaires dépend de la nature des interactions entre les métaux présents au sein des feuillets inorganiques et de la distance interlamellaire séparant les deux plans inorganiques.

Dans un feuillet inorganique, les métaux interagissent entre eux à travers des ponts oxo ce qui implique une interaction de superéchange. <sup>[66]</sup> Ainsi, dans les matériaux à base de cuivre, les couplages intra plan sont particulièrement sensibles à toute modification de la structure (angle Cu-O-Cu ou longueur Cu-O) car jusqu'à sept constantes de couplages régulent la nature de l'interaction. <sup>[67,68]</sup> Dans les composés au cobalt, l'interaction antiferromagnétique entre les ions cobalt en géométrie octaédrique et les ions cobalt en géométrie tétraédrique entraîne une non-compensation des moments de spin, ce qui conduit à un comportement ferrimagnétique dans le plan. <sup>[69]</sup> L'interaction 3D entre plans inorganiques est de nature essentiellement dipolaire entre moments de spin des métaux lorsque les plans inorganiques sont séparés d'une distance  $d \geq 10\text{\AA}$  environ. Dans ce cas, il a été montré que la température d'ordre dépendait peu de la distance interfeuille, mais qu'en revanche, une modification du couplage intraplanaire, induisant une variation importante de la longueur de corrélation spin-spin dans le plan, l'affectait significativement. <sup>[70]</sup>

Pour des distances interlamellaires plus faibles, typiquement inférieures à  $10\text{\AA}$  l'interaction entre les plans inorganiques est essentiellement une interaction d'échange (c'est à dire due au recouvrement orbitalaire). Enfin, il a été montré dans le cas de l'insertion-greffage de dicarboxylates aliphatiques de taille identique et à nombre de doubles liaisons différents que la nature de la molécule

greffée influait sur les propriétés magnétiques des hybrides formés (à distances interlamellaires égales) (fig.0.12).<sup>[71]</sup>

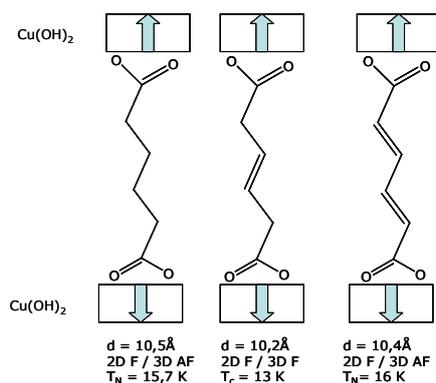


Fig.0.12. Insertion de dicarboxylate à chaînes saturées et insaturées entre des plans  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .<sup>[71]</sup>

Le mécanisme responsable de la variation du couplage n'est pas complètement élucidé, mais est vraisemblablement lié à l'effet de polarisation de spin le long de la chaîne carbonée.

L'étude du comportement magnétique des composés précurseurs, indique dans le cas de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  un comportement métamagnétique (ferromagnétique intra plan et antiferromagnétique inter plan) avec un champ seuil de  $\mu_0 H_s = 1,3\text{T}$  à  $1,8\text{K}$ . Pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , l'interaction est de nature ferrimagnétique avec une température de mise en ordre  $T_N = 12,6\text{K}$ .

Le tableau ci-dessous (Tab.0.1) dresse une liste non exhaustive de composés précurseurs et de leurs propriétés magnétiques.

Composé	d (Å)	Structure des feuillets	Comportement magnétique	$T_N$ (K)
Hydroxydes lamellaires de cuivre				
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	6,9	Simple couche (Oh)	2D AF	
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$	9,4	Simple couche (Oh)	2D F / 3D AF (métamagnétique)	$T_N = 11\text{K}$ , $\mu_0 H_s (1,8\text{K}) = 1,3\text{T}$
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$	26,7	Simple couche (Oh)	2D AF	
Hydroxydes lamellaires de cobalt				
$\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	6,9	Simple couche (Oh)	2D F / 3D AF (métamagnétique)	$T_N = 9,5\text{K}$ , $\mu_0 H_s (4,5\text{K}) = 0,17\text{T}$
$\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$	12,7	Triple couche (Oh-Td)	3D Ferri	$T_N = 12,6\text{K}$ , $\mu_0 H_c (4,5\text{K}) = 0,06\text{T}$
$\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$	25,1	Triple couche (Oh-Td)	3D Ferri	$T_N = 20\text{K}$ , $\mu_0 H_c (1,8\text{K}) = 0,23\text{T}$

Tab.0.1. Hydroxydes lamellaires de métaux de transitions usuels.

## B. Matériaux hybrides multifonctionnels

Comme nous l'avons souligné plus haut, l'intérêt suscité par les matériaux hybrides réside dans la possibilité de construire des édifices où chaque sous-réseau apporte une propriété physique ou chimique intéressante ce qui permet de moduler les propriétés de l'édifice final. Nous présentons quelques résultats marquants mettant en évidence la multifonctionnalité de matériaux hybrides obtenus par intercalation d'une espèce dans des structures lamellaires magnétiques.

### B.1. Magnétisme et conductivité

Le but de cette approche est d'obtenir des aimants conducteurs en tirant avantage de la conduction des électrons pour coupler les moments magnétiques. L'interaction à longue distance à travers la polarisation des électrons conducteurs peut entraîner un couplage antiferromagnétique ou ferromagnétique selon la distance entre les moments. De nombreux travaux portent sur la combinaison de métaux de transitions porteurs de spins à des dérivés TTF (tétrathiofulvalène), qui sont des molécules organiques à électrons  $\pi$  présentant des propriétés de conductivité.<sup>[72]</sup> Parmi les résultats les plus importants, il y a la coexistence de la supraconductivité avec le paramagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferromagnétisme induit. L'exemple du composé lamellaire  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, montre qu'il est possible à basse température (0,1K) et en appliquant un champ magnétique intense (17T) d'induire la supraconductivité de la composante organique.<sup>[73]</sup>

Parmi les systèmes lamellaires que nous avons présentés plus haut, la coexistence du magnétisme et de la conductivité électrique a été mise en évidence par E. Coronado et son équipe par intercalation de BEDT-TTF entre les feuillets inorganiques d'oxalate bimétallique [Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (fig.0.13).<sup>[74]</sup> L'interaction magnétique est de nature ferromagnétique, avec une température de mise en ordre 2D  $T_c = 5,5K$  et un champ coercitif très faible, de 5 à 10 Oe à 1,8K ce qui en fait un aimant doux. Le comportement électrique indique une conductivité de type métallique (autour de 250 S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante) sur toute la gamme de température étudiée (300-2K). S'il n'y a apparemment pas d'influence de la conductivité sur les propriétés magnétiques, en revanche l'étude des propriétés de conduction montre que la conductivité en dessous de 10K dépend du champ magnétique extérieur lorsque celui-ci est appliqué perpendiculairement au plan des couches inorganiques, alors qu'elle est indépendante du champ magnétique extérieur lorsque celui-ci est appliqué parallèlement au plan des couches. Ce phénomène est probablement lié à l'influence du champ magnétique interne qui apparaît dans la phase magnétiquement ordonnée.

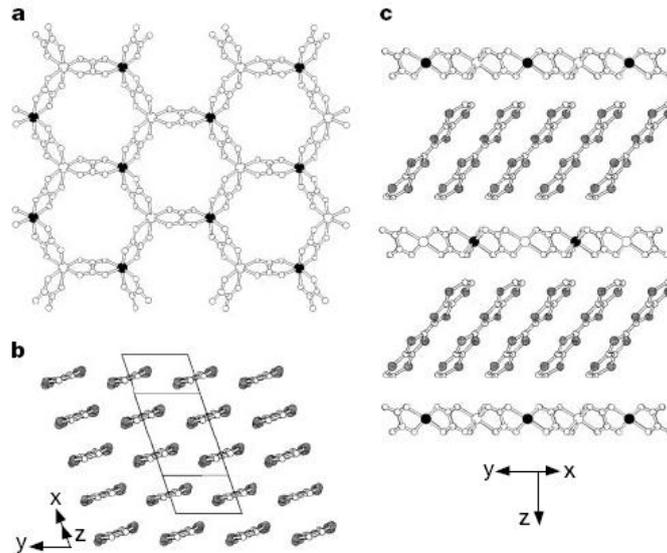


Fig.0.13. Structure du composé hybride  $[BEDT-TTF]_3[Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]$ . a) vue d'une couche inorganique. b) vue de l'arrangement des cations BEDT-TTF. c) vue du système hybride.<sup>[74]</sup>

Enfin un exemple très récent de coexistence du ferromagnétisme avec la supraconduction a été mis en évidence dans les hydroxydes doubles lamellaires cette fois, toujours par E. Coronado et son équipe.<sup>[75]</sup> L'approche consiste à alterner des couches  $[Ni_{0,66}Al_{0,33}(OH)_2]^{+0,33}$  présentant un comportement ferrimagnétique à  $T = 5,2K$  et des couches de  $[TaS_2]^{-0,33}$  ayant des propriétés supraconductrices à  $T = 4K$  (fig.0.14). Les mesures magnétiques sur le matériau final indiquent une température de mise en ordre magnétique vers  $4K$ , avec un comportement conducteur similaire à celui de  $[TaS_2]^{-0,33}$ . Le composé isostructural  $[Ni_{0,66}Fe_{0,33}(OH)_2][TaS_2]$  présente lui un ordre magnétique à  $16K$ , et un comportement supraconducteur en dessous de  $4K$ , ce qui démontre que cette approche est très générale.

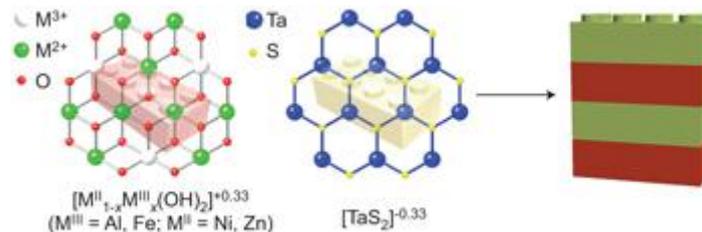


Fig.0.14. Schéma de la synthèse des matériaux hybrides  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][TaS_2]$  (avec  $M^{III} = Al, Fe$ , et  $M^{II} = Ni, Zn$ ).<sup>[75]</sup>

## B.2. Magnétisme et optique

### B.2.a. Magnétisme et chiralité

L'effet croisé entre magnétisme et chiralité ou dichroïsme magnéto-chiral a été prévu théoriquement au début des années 1980.<sup>[76,77]</sup> Cependant il n'a été observé qu'en 1997, par Rikken et Raupach, sur un complexe paramagnétique d'euporium.<sup>[78]</sup>

Différentes équipes cherchent alors à obtenir des aimants chiraux énantiomériquement purs, afin d'une part d'exacerber cet effet de dichroïsme magnéto chiral (qui est proportionnel à l'aimantation), et d'autre part de pouvoir proposer de tels matériaux comme nouveau moyen de stockage de l'information.

Des stratégies variées sont explorées, telles que la résolution énantiomérique spontanée à partir de mélanges racémiques,<sup>[79]</sup> l'utilisation de ligands terminaux<sup>[80]</sup> ou pontants<sup>[81,82,83]</sup> chiraux, ou encore l'utilisation de complexes chiraux optiquement purs.<sup>[40]</sup>

Le principal succès rencontré dans ce domaine a été rendu possible par la synthèse énantiosélective d'un oxalate lamellaire chiral, en tirant profit d'un cation/template chiral le méthyl-(1-méthylpropyl)di(*n*-propyl)ammonium  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2(s-C_4H_9)]^+$ . Deux hybrides énantiomères l'un de l'autre sont alors obtenus selon l'énantiomère de l'ammonium utilisé :  $[NCH_3(C_3H_7)_2((S)-s-C_4H_9)][(\Lambda)-Mn(\Delta)-Cr(ox)_3]$  et  $[NCH_3(C_3H_7)_2((R)-s-C_4H_9)][(\Delta)-Mn(\Lambda)-Cr(ox)_3]$ . Ces composés sont des aimants doux, avec une température d'ordre magnétique de 7K. La mesure du dichroïsme magnéto-chiral indique une augmentation brusque signal à la température de mise en ordre magnétique.<sup>[84]</sup>

Une autre approche développée au laboratoire a permis d'élaborer des aimants chiraux par insertion-greffage de complexes chiraux de nickel base de Schiff dans les hydroxydes lamellaires de métaux de transition.<sup>[65]</sup> L'obtention de ces composés sous forme de poudre n'a pas permis pour l'instant de mesure d'un éventuel effet magnéto chiral. Nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre II.

### B.2.b. Magnétisme et fluorescence

La combinaison du magnétisme à la fluorescence est un des résultats marquants obtenus par A. Demessence dans le cadre de sa thèse au laboratoire.<sup>[45,85]</sup> L'idée consistait à élaborer par la méthode de co-précipitation l'intercalation d'un oligo phénylène vinylène entre des plans d'hydroxyde de nickel. Le composé obtenu  $Ni(OH)_2(OPV)_{0,45}$  est lamellaire avec une distance interlamellaire de 29 Å. Il présente un ordre ferrimagnétique à  $T_N = 9,5$  K. Les mesures de photoluminescence indiquent un maximum d'émission à  $\lambda = 525$  nm correspondant à une émission de l'état singulet vers l'état fondamental déjà observé sur les mesures effectuées sur le ligand OPV libre, cela confirme bien l'origine de la luminescence du matériau. Enfin, des mesures de photoluminescence en fonction de la température en présence et en absence d'un champ de 0,1T montrent que la longueur d'onde d'émission au maximum de luminescence est constante entre 200K et 10K. En revanche, à  $T < 10K$  soit à la mise en ordre magnétique, un déplacement du maximum d'émission vers des hautes énergies est observé, preuve de l'influence de la mise en ordre sur la photoluminescence. Cet exemple est le premier mettant en évidence une synergie entre le magnétisme et la luminescence dans ce type de matériau. Ici l'origine de cette synergie est probablement un effet de magnétostriction.

### B.2.c. Magnétisme et optique non linéaire

Cette approche a été développée aussi bien dans les feuillets de type  $\text{MPS}_3$  que dans les oxalates bimétalliques. Une première idée a été d'intercaler des chromophores hyperpolarisables du type DAMS (diaméthylamino-N-méthyl stilbazolium) entre les feuillets  $\text{MPS}_3$ . Le matériau hybride obtenu  $\text{Mn}_{0,86}\text{PS}_3(\text{DAMS})_{0,28}$  présente une aimantation permanente en dessous de 40K et une activité ONL deux fois supérieure à celle de l'urée.<sup>[86,87]</sup>

La même idée a été suivie par la même équipe par insertion de cations de type méthoxyheptyl stilbazolium (MHS) dans  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ .<sup>[88]</sup> le matériau obtenu présente une génération de seconde harmonique (GSH) 100 fois supérieure aux valeurs de l'urée (à  $1.907\mu\text{m}$ ) et une mise en ordre magnétique à  $T = 5.7\text{K}$ . D'autres composés ont été synthétisés en remplaçant Mn par Fe, Co, Ni, Cu ou en remplaçant le chromophore DAMS par le DAZOP. Tous ces composés s'ordonnent entre 6K et 13K et sont actifs en GSH avec une absence de synergie entre les deux propriétés.<sup>[89]</sup> Un exemple récent a permis d'élaborer des réseaux 2D d'oxalates bimétalliques par insertion d'un cation ammonium chiral. Le matériau hybride élaboré, présente un effet de dichroïsme magnéto chiral avec un effet du magnétisme sur la génération de seconde harmonique.<sup>[90]</sup>

### B.2.d. Magnétisme et photochromisme

Plusieurs composés lamellaires hybrides de type  $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_3]$ <sup>[91,92]</sup> ou  $(\text{SP})[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ <sup>[93]</sup> avec SP un cation photochrome de type spiropyrane ont été synthétisés. Les premiers composés, à base d'atomes de fer à valence mixte, présentent un transfert de charge à 140K. Lorsque le cycle organique du SP du matériau hybride est fermé, les composés présentent deux transitions ferromagnétiques à 22K et 5K. Lorsque le composé est irradié, le cycle spiropyrane s'ouvre et une seule transition est alors observée à 17K. L'influence de l'isomérisation est aussi examinée sur les cycles d'aimantation où le champ coercitif est doublé après irradiation. Dans ce cas, la synergie entre les propriétés rend possible la modulation de la température d'ordre ferromagnétique par irradiation de la molécule organique. Dans le composé formé à partir de l'oxalate lamellaire de manganèse et de chrome, il a été montré que l'irradiation du spiropyrane changeait la forme du cycle d'hystérésis.

Dans le domaine des HSL, des composés photomagnétiques ont été obtenus par Kojima dans l'hydroxyde de cobalt lamellaire, en utilisant des diaryléthènes (DAE) comme connecteurs entre les couches inorganiques.<sup>[94,95,96,97]</sup> Les DAEs peuvent exister sous forme ouverte, dans laquelle la conjugaison du système  $\pi$  est rompue, ou sous forme fermée, dans laquelle la conjugaison est complète (Fig.0.15).

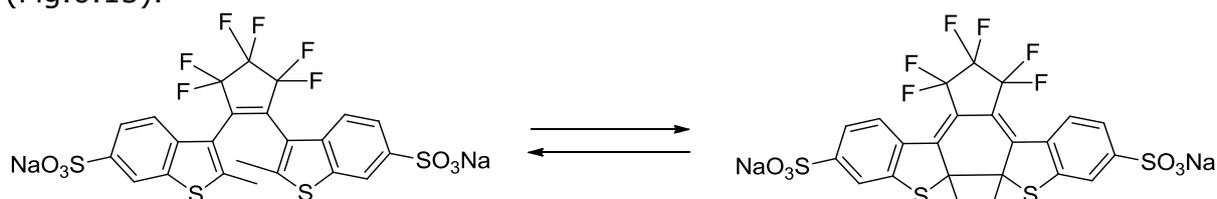


Fig.0.15. Photoisomérisation du diaryléthène utilisé par Kojima.<sup>[97]</sup>

Les auteurs ont utilisé cette propriété pour obtenir une propriété de photomagnétisme dans l'hydroxyde de cobalt. Les systèmes hybrides ont été synthétisés par une réaction d'échange anionique à partir de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  conduisant aux systèmes hybrides  $\text{Co}_4(\text{OH})_5(1a)_{0,5}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}_4(\text{OH})_5(1b)_{0,5}\cdot\text{H}_2\text{O}$  qui présentent une distance interlamellaire de 27,8 Å (au lieu de 12,7 Å pour l'hydroxyde de départ). Les mesures magnétiques montrent que le composé avec le DAE sous la forme ouverte présente un ordre ferrimagnétique à  $T_N = 9\text{K}$ , relativement similaire à la température d'ordre du composé de départ (12,4 K). En revanche, celui avec la forme DEA fermée s'ordonne à  $T_N = 20\text{K}$ . Les études spectroscopiques montrent qu'il est possible d'irradier de manière réversible l'hybride avec la forme ouverte à 313 nm avec apparition des caractéristiques spectroscopiques de la forme fermée (la réaction inverse a lieu sous irradiation à 550 nm). Cependant les mesures magnétiques (susceptibilité ac) avant et après irradiation, montrent que cette isomérisation n'est que partielle, et qu'elle n'a que très peu d'influence sur les propriétés magnétiques.

De la même façon, Awaga avait constaté que la photoisomérisation *cis-trans* de composés de type azobenzène insérés dans l'hydroxyde de cuivre lamellaire ne conduisait à aucun changement notable des propriétés magnétiques.<sup>[98]</sup>

## C. Insertion de complexes de coordination dans les matériaux lamellaires

La plupart des composés présentés jusqu'ici sont des composés hybrides inorganique/inorganique (cas de  $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{TaS}_2]$  par exemple), ou inorganique/organique dans lesquels la partie organique était formée par des anions ou des cations « purement » organiques. Il apparaît cependant que l'utilisation de complexes de coordination en tant que partie organique offre de nombreux avantages, en termes de propriétés (on peut ainsi avoir accès à des molécules paramagnétiques, isotropes ou non, ou avec une transition de spin, à des molécules luminescentes à longue durée de vie de l'état excité, ou encore actives en catalyse) et de versatilité (on conçoit que le changement de métal complexé peut changer les propriétés, sans pour autant bouleverser la structure du composé).

Cependant les difficultés de synthèses liées à l'insertion de complexes de coordination dans des structures lamellaires (de type oxalates,  $\text{MPS}_3$ , Hydroxydes Doubles Lamellaires ou Hydroxydes Simples Lamellaires) font que les exemples demeurent assez rares.

### C.1. Composés hybrides lamellaires et complexes de coordination

Les premiers exemples d'insertion de complexes dans les HDL ont été l'insertion de complexes d'oxalates.<sup>[99,100]</sup> L'intérêt de tels composés réside dans la possibilité offerte de moduler les propriétés des hybrides obtenus (en terme de catalyse notamment) ou d'obtenir, éventuellement après calcination de nouveaux oxydes mixtes, de compositions et de morphologies originales.

Les exemples les plus courants concernent l'intercalation des porphyrines métallées dans les hydroxydes doubles lamellaires <sup>[101,102,103,104]</sup> et dans les hydroxydes simples lamellaires.<sup>[105]</sup> La méthode la plus utilisée pour obtenir ces matériaux est la coprécipitation. Cette méthode facilite dans les hydroxydes doubles lamellaires l'obtention de matériaux hybrides bien cristallisés. Le procédé d'intercalation peut être assimilé à l'auto-assemblage, puisqu'il permet d'ajuster au final le ratio  $M^{2+}/M^{3+}$  de sorte à contrôler la densité de charge de la matrice inorganique et la faire coïncider avec celle du complexe à insérer. Dans les hydroxydes simples lamellaires, la réaction par voie d'échange anionique et la coprécipitation, sont les méthodes utilisées pour l'insertion greffage du complexe de porphyrine de zinc.<sup>[105]</sup> Enfin, il est à noter qu'il n'y a à notre connaissance que deux exemples publiés d'insertion de complexes de coordination dans des hydroxydes lamellaires (simples ou doubles) magnétiques.<sup>[65,106]</sup>

Dans les HDL, de nombreux complexes dérivés de salen ont été insérés, à des fins de catalyse. L'intérêt est ici d'utiliser ces complexes, très connus en catalyse homogène, insérés dans une matrice lamellaire, ce qui rend leur séparation du milieu réactionnel beaucoup plus facile.<sup>[107,108,109,110]</sup>

Les exemples d'insertion de complexes de coordination dans les autres structures lamellaires présentées plus haut (oxalates lamellaires et MPS<sub>3</sub>) concernent surtout les propriétés magnétiques. Le premier exemple d'insertion d'un cation à transition de spin a été décrit par l'équipe de S. Descurtins. Le composé hybride [Co(bpy)<sub>3</sub>][LiCr(ox)<sub>3</sub>] montre la transition de spin du complexe de Co(II) inséré. Cependant, il s'agit ici d'un réseau d'oxalate 3D, et non 2D. Par ailleurs n'y a pas coexistence de la transition de spin et d'un ordre magnétique puisque le réseau oxalate est ici paramagnétique.<sup>[111]</sup> Cette coexistence a en revanche été obtenue par intercalation de complexes à ligands à base de Schiff présentant une transition de spin thermo ou photo induite dans les structures en feuillets de type oxalate bimétalliques <sup>[112,113,114,115]</sup> ou dans ceux de type MPS<sub>3</sub>.<sup>[116]</sup> Dans ces composés hybrides, ordre magnétique et transition de spin du complexe inséré coexistent, mais sans qu'il y ait influence d'une propriété sur l'autre. Signalons également l'insertion de complexes décaméthylferrocénium dans des oxalates bidimensionnels, conduisant à des aimants hybrides avec des températures d'ordre magnétiques comprises entre 5,3 et 43,3K.<sup>[117]</sup> Ces exemples seront présentés plus en détail dans le chapitre II.

## C.2. Objectifs de la thèse

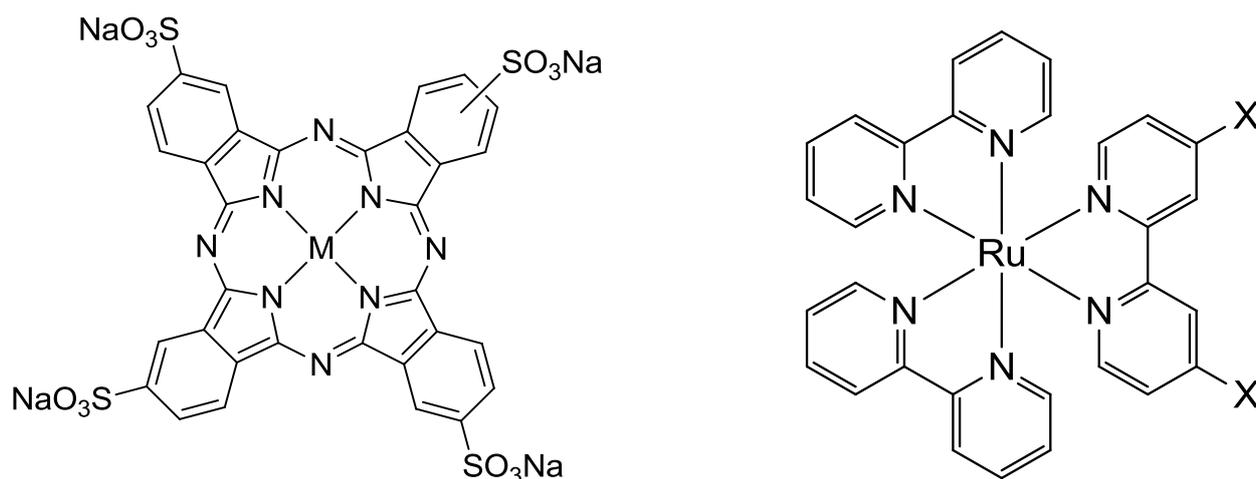
Dans le cadre de cette thèse l'objectif premier est lié à l'aspect chimique et structural par l'insertion-greffage de complexes de métaux de transition dans les hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre. Pour atteindre cet objectif les complexes susceptibles de nous intéresser doivent apporter d'une nouvelle propriété physique ou chimique, être stables et inertes en solution dans les conditions de réaction, être solubles dans les conditions généralement utilisées pour réaliser un échange anionique dans les HSL, et enfin posséder une fonction d'accrochage à la couche inorganique (carboxylate, sulfonate ou phosphonate). Puis par la suite, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés physiques et chimiques des nouveaux matériaux hybrides élaborés. Pour cela, nous nous sommes intéressés à trois familles de composés :

**Les phthalocyanines tétrasulfonates métallées :** abondamment étudiées pour leurs propriétés catalytiques, leur activité en optique linéaire ou leurs propriétés semi-conductrices. Par ailleurs, elles peuvent être métallées par un ion paramagnétique. Elles sont également stables en solution et à haute température ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ).

**Les bases de Schiff métallées :** selon la nature du « pont » diamine et de l'ion utilisés, ces complexes pourront apporter du paramagnétisme, de la luminescence ou une activité en catalyse énantiosélective.

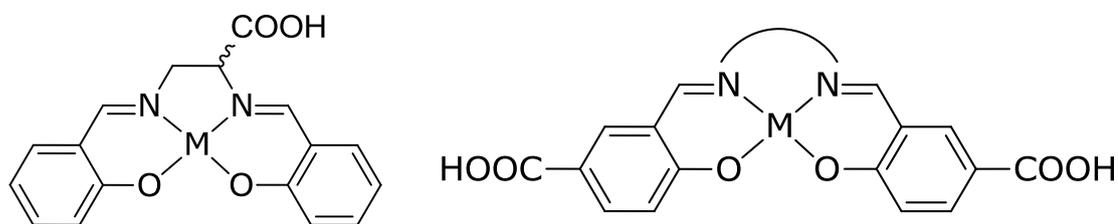
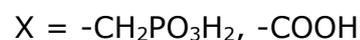
**Les complexes de ruthénium polypyridine :** le choix de ces complexes rentre dans le cadre de la possibilité d'une synergie entre le magnétisme et la luminescence. Avec ces complexes dont les propriétés photophysiques ont été considérablement étudiées, nous disposons de composés présentant une intensité de luminescence importante avec une durée de vie de l'état excité de l'ordre de la nanoseconde.

Le choix de ces trois familles de composés nous permettra également d'étudier la réactivité de trois types de fonction d'accroches (sulfonates, carboxylates et phosphonates) vis-à-vis des hydroxydes lamellaires de métaux de transition.



Phthalocyanines tétrasulfonates de métal

Complexe polypyridine de ruthénium



Bases de Schiff métallées

*Fig.0.16. Complexes de métaux de transition synthétisés en vue du greffage dans les hydroxydes simples lamellaires.*

- 
- <sup>1</sup> P. Gomez-Romero, C. Sanchez, *Functionals Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- <sup>2</sup> B. Boury, R. J. P. Corriu, *Chem. Commun.*, (2002) 795.
- <sup>3</sup> C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, C. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3061.
- <sup>4</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- <sup>5</sup> G. Kickelbick, *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007.
- <sup>6</sup> P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 163.
- <sup>7</sup> <http://enki.blog4ever.com/blog/lire-article-455638-2052496-origines-du-bleu-des-fresques-mayas.html>
- <sup>8</sup> M. J. Yacamàn, L. Rendon, J. Arenas, M. C. Serra Puche, *Science*, 273 (1996) 223.
- <sup>9</sup> P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 511.
- <sup>10</sup> Y. Chujo, *Kona*, 25 (2007).
- <sup>11</sup> E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana Sc., Nat. Proc. Verb.*, 24 (1915) 92.
- <sup>12</sup> V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavia, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 883.
- <sup>13</sup> M. Keyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 5201.
- <sup>14</sup> M. Wei, S. X. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid. State Chem.*, 177 (2004) 5201.
- <sup>15</sup> H. Hao, K. Nagy, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 274 (2004) 613.
- <sup>16</sup> S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 50.
- <sup>17</sup> T. Stanimirova, G. Kirov, *Appl. Clay Sci.*, 22 (2003) 295.
- <sup>18</sup> S. Carlino, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1433.
- <sup>19</sup> S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23 (1975) 369.
- <sup>20</sup> M. Bujoli-Doeuff, L. Force, V. Gadet, M. Verdaguer, K. El Malki, A. de Roy, J. P. Besse, J. P. Renard, *Mater. Res. Bull.*, 26 (1991) 577.
- <sup>21</sup> E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Marti-Gastaldo, A. Ribera, E. A. Palacios, M. Castro, R. N. Burriel, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 9103.

- <sup>22</sup> M. Intissar, R. Segni, C. Payen, J.-P. Besse, F. Leroux, *J. Solid State Chem.*, 167 (2002) 508.
- <sup>23</sup> S. Morlat-Thérias, C. Mousty, P. Palvadeau, P. Molinié, P. Léone, J. Rouxel, C. Taviot-Guého, A. Ennaoui, A. de Roy, J.-P. Besse, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 143.
- <sup>24</sup> J. J. Almansa, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Ribera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2008) 5642.
- <sup>25</sup> R. Brec, G. Ouvrard, A. Louisy, J. Rouxel, *Ann. Chim. Fr.*, 5 (1980) 499.
- <sup>26</sup> V. Mizrahi, G. I. Stegeman, W. Knoll, *Phys. Rev. A*, 39 (1989) 3555.
- <sup>27</sup> K. Kurosawa, S. Saito, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52 (1983) 3919.
- <sup>28</sup> E. Prouzet, G. Ouvrard, R. Brec, *Mater. Res. Bull.*, 21 (1986) 195.
- <sup>29</sup> I. Lagadic, P. G. Lacroix, R. Clément, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 200.
- <sup>30</sup> B. Cormary, *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2009.
- <sup>31</sup> R. Brec, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 3.
- <sup>32</sup> R. Clément, A. Léaustic, *Magnetism : Molecules to Materials II*, J. S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley VCH, Weinheim, 2001
- <sup>33</sup> R. Clément, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 647.
- <sup>34</sup> R. Clément, O. Garnier, J. Jegoudez, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1404.
- <sup>35</sup> G. Le Flem, R. Brec, G. Ouvrard, A. Louisy, P. Segransen, *J. Phys. Chem. Solids*, 43 (1982) 455.
- <sup>36</sup> P. A. Joy, S. Vasudevan, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 5425.
- <sup>37</sup> R. Clément, J. J. Girerd, I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2852.
- <sup>38</sup> A. Léaustic, J. P. Audiere, D. Cointereau, R. Clément, L. Lomas, F. Varret, H. Constant-Machado, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1954.
- <sup>39</sup> M. Pilkington, S. Descurtins, *Magnetism : Molecules to Materials II*, J. S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley VCH, Weinheim, 2001.
- <sup>40</sup> M. Gruselle, C. Train, K. Boubekour, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2491.
- <sup>41</sup> H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6974.

- 
- <sup>42</sup> M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F. Romero, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 473.
- <sup>43</sup> S. Bénard, *Thèse de doctorat*, Université de Paris XI, 2000.
- <sup>44</sup> S. Rouba, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1996.
- <sup>45</sup> A. Demessence, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 2006.
- <sup>46</sup> V. Laget, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1998.
- <sup>47</sup> G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 1031.
- <sup>48</sup> P. Rabu, M. Drillon, K. Awaga, W. Fujita, T. Sekine, Magnetism: Molecules to Materials II. Molecules-Based Materials, J. S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- <sup>49</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180 (1998) 1533.
- <sup>50</sup> P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003) 189.
- <sup>51</sup> N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli, P. Porta, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 252.
- <sup>52</sup> P. M. Forster, M. M. Tafoya, A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. Sol.*, 65 (2004) 11.
- <sup>53</sup> S. Rouba, P. Rabu, M. Drillon, *J. Solid State Chem.*, 118 (1995) 28.
- <sup>54</sup> M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, *J. Solid. State Chem.*, 177 (2004) 1624.
- <sup>55</sup> H. Tagaya, N. Sasaki, H. Morioka, H. Kadokawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 341 (2000) 413.
- <sup>56</sup> L. Poul, N. Jouini, F. Fievet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3123.
- <sup>57</sup> M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, *J. Phys. Chem. Sol.*, 67 (2006) 932.
- <sup>58</sup> W. Stählin, H. R. Oswald, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 860.
- <sup>59</sup> F. Wypych, G. G. Carbajal Arizaga, *Quim. Nova*, 28 (2005) 24.
- <sup>60</sup> M. Rajamathi, P. V. Kamath, *Int. J. Inorg. Mat.*, 3 (2001) 901.
- <sup>61</sup> R. Marangoni, G. A. Bubniak, M. P. Cantao, M. Abbate, W. H. Schreiner, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.*, 240 (2001) 245.

- <sup>62</sup> G. G. Carbajal-Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1143.
- <sup>63</sup> S. Eyele-Mezui, Stage de Master 1, Université Louis Pasteur (Strasbourg) (2007).
- <sup>64</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 6106.
- <sup>65</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, P. Rabu, G. Rogez, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 10577
- <sup>66</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- <sup>67</sup> E. Ruiz, M. Llunell, J. Cano, P. Rabu, M. Drillon, C. Massobrio, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 115.
- <sup>68</sup> K. Suzuki, J. Haines, P. Rabu, K. Inoue, M. Drillon, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 19147.
- <sup>69</sup> M. Kurmoo, *Metal-Organic and Organic Molecular Magnets*; P. Day, E. A. Underhill (Eds); The royal Society: London, (1999) 185.
- <sup>70</sup> M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mat.*, 188 (1998) 93.
- <sup>71</sup> C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *Polyhedron*, 19 (2000) 259.
- <sup>72</sup> L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 933.
- <sup>73</sup> H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 325.
- <sup>74</sup> E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, 408 (2000) 447.
- <sup>75</sup> E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, E. Navarro-Moratalla, A. Ribera, S. J. Blundell, P. J. Baker, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 1031.
- <sup>76</sup> G. Wagnière, A. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, 93 (1982) 78.
- <sup>77</sup> G. Wagnière, *Chem. Phys. Lett.*, 110 (1984) 546.
- <sup>78</sup> G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 390 (1997) 493.
- <sup>79</sup> E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 4984.
- <sup>80</sup> K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Ōkawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 4242.
- <sup>81</sup> M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 586.

- 
- <sup>82</sup> E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. M.-Martínez, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 3484.
- <sup>83</sup> A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 7626.
- <sup>84</sup> C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nature Mat.*, 7 (2008) 729.
- <sup>85</sup> J. M. Rueff, J.-F. Nierengarten, P. Gilliot, A. Demessence, O. Cregut, M. Drillon, P. Rabu, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2933.
- <sup>86</sup> R. Clément, P. G. Lacroix, D. O'Hare J. Evans, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 794.
- <sup>87</sup> P. G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science*, 263 (1994) 658.
- <sup>88</sup> S. Benard, P. Yu, T. Coradin, E. Rivière, K. Nakatani, R. Clément, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 981.
- <sup>89</sup> S. Benard, P. Yu, J. P. Audière, E. Rivière, R. Clément, J. Guilhem, L. Tchertanov, K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 9444.
- <sup>90</sup> C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Verdaguer, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2009) 16838.
- <sup>91</sup> I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synthetic Metals*, 153 (2005) 473.
- <sup>92</sup> N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida, K. Kagesawa, *Materials*, 3 (2010) 3141
- <sup>93</sup> S. Benard, P. Yu, E. Rivière, K. Nakatani, J. F. Delouis, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 159.
- <sup>94</sup> M. Okubo, M. Enomoto, N. Kojima, *Solid State Commun.*, 134 (2005) 777.
- <sup>95</sup> M. Okubo, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.*, 152 (2005) 461.
- <sup>96</sup> H. Shimizu, M. Okubo, A. Nakamoto, M. Enomoto, N. Kojima, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 10240.
- <sup>97</sup> N. Kojima, M. Okubo, H. Shimizu, M. Enomoto, *Coord. Chem. Rev.*, 251 (2007) 2665.
- <sup>98</sup> W. Fujita, K. Awaga, T. Yokoyama, *Appl. Clay Sci.*, 15 (1999) 281.
- <sup>99</sup> V. Prévot, C. Forano, J.-P. Besse, *J. Solid State Chem.*, 153 (2000) 301.
- <sup>100</sup> G. Guadalupe Carbajal Arizaga, J. E. Ferreira da Costa Gardolinski, W. H. Schreiner, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.*, 330 (2009) 352.

- <sup>101</sup> E. Kafunkova, C. Taviot-Gueho, P. Bezdika, M. Klementov, P. Kovar, P. Kubat, J. Mosinger, M. Pospil, K. Lang, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2481.
- <sup>102</sup> L. Gaillon, F. Bedoui, J. Devynck, P. Battioni, *J. Electroanal. Chem.*, 347 (1993) 435.
- <sup>103</sup> M. Shao, J. Han, W. Shi, M. Wei, X. Duan, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1077.
- <sup>104</sup> S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, C. Guadalupe, A. Gregoria, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.*, 281 (2005) 417.
- <sup>105</sup> J. Demel, P. Kubat, I. Jirka, P. Kovar, M. Popisil, K. Lang, *J. Phys. Chem.C*, 114 (2010) 16321.
- <sup>106</sup> H. Hayashi, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 781.
- <sup>107</sup> S. Bhattacharjee, T. J. Dines, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 14124.
- <sup>108</sup> S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *Chem. Commun.*, (2004) 554.
- <sup>109</sup> S. Bhattacharjee, T. J. Dines, J. A. Anderson, *J. Catal.*, 225 (2004) 398.
- <sup>110</sup> S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 249 (2006) 103.
- <sup>111</sup> R. Sieber, S. Descurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 361.
- <sup>112</sup> M. Clemente-Leon, E. Coronado, M. López-Jordà, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 4903.
- <sup>113</sup> M. Clemente-Leon, E. Coronado, M. C. Gimenez-Lopez, A. Sorlano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 9111.
- <sup>114</sup> M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, G. Mínguez Esparllargas, A. Soriano-Portillo, J. C. Waerenborgh, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 2207.
- <sup>115</sup> M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, C. Desplanches, S. Asthana, H. Wang, J.-F. Létard, *Chem. Sci.*, 2 (2011) 1121.
- <sup>116</sup> S. Floquet, S. Salunke, M.-L. Boillot, R. Clément, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Rivière, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4164
- <sup>117</sup> M. Clemente-León, E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Chem. Commun.*, (1997) 1727.

# I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

## A. Phthalocyanines de métaux de transition et matériaux hybrides

### A.1. Historique

Les phthalocyanines sont des composés possédant une multitude d'applications dans la vie de tous les jours, dans le domaine biomédical et industriel. Elles ont été découvertes accidentellement en 1907 comme impuretés ou sous-produits durant la synthèse d'ortho-cyanobenzamide à partir de phtalamide.<sup>[1,2]</sup> En 1927 le complexe de cuivre CuPc est mis en évidence par Diesbach,<sup>[3]</sup> pour autant la structure du composé n'est pas résolue. La première résolution structurale arrive avec Linstead en 1928 en même temps que la découverte de FePc au Scottish Dyes Ltd.<sup>[4,5,6]</sup> Grâce à la résolution structurale, la formule est identifiée comme  $C_{32}H_{18}N_8$  (pour le ligand seul) et pour la première fois le nom de phthalocyanine est évoqué à cause du nom du précurseur organique (acide phthalique) et du grec cyanos qui signifie bleu.

### A.2. Structure et agrégation en solution

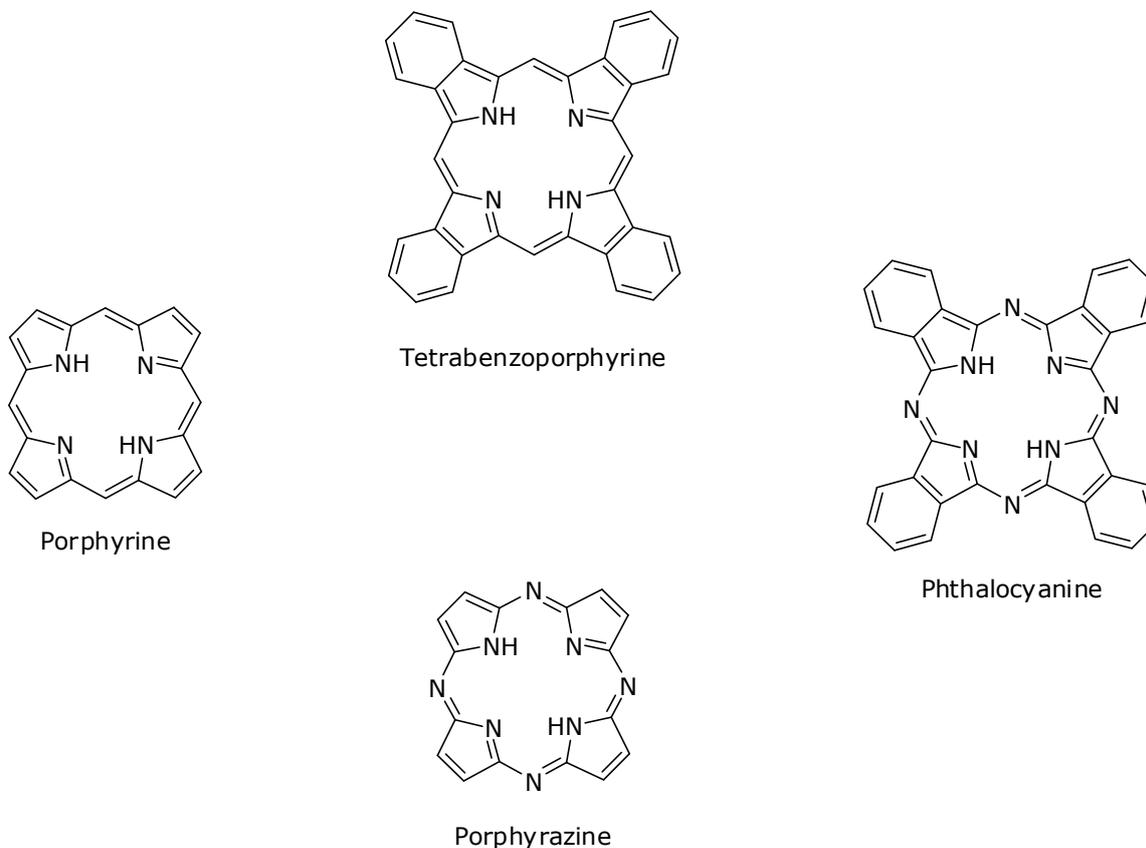


Fig.I.1. Quelques macrocycles aromatiques azotés.

Les phthalocyanines sont des macrocycles aromatiques à 18 électrons qui sont stables chimiquement et à haute température ( $T \approx 400^\circ\text{C}$ ). Elles sont fortement symétriques et constituées de quatre groupes isoindole reliés entre eux par quatre atomes d'azote. L'organisation macrocyclique est responsable de la stabilité thermique.<sup>[7]</sup> Cette structure se rapproche de celle des porphyrines (fig.I.1) à la différence que les phthalocyanines sont des composés de synthèse qui ne participent pas à des mécanismes biochimiques comme les porphyrines. Le site de coordination généré par les atomes d'azote est susceptible d'accueillir un métal (plus de 70 phthalocyanines métallées substituées ou non substituées recensées actuellement), ce qui conduit à des complexes macrocycliques stables. Le système d'électrons  $\pi$  conjugués et la complexation en font des composés pour lesquels la stabilité thermique peut aller jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ ,<sup>[8]</sup> tandis qu'en solution seuls les acides extrêmement forts vont pouvoir protoner les phthalocyanines.<sup>[9,10,11]</sup>

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons la notation simplifiée suivante pour désigner les complexes de phthalocyanines: MXPcR, où M est le métal complexé (on précisera son degré d'oxydation en cas d'ambiguïté), R indique le ou les substituants et X éventuellement un autre ligand complétant la sphère de coordination du métal.

En solution, les phthalocyanines peuvent former des agrégats de différentes manières: du fait des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ -stacking qui s'établissent entre les différents macrocycles, par des ponts ou des liaisons directes entre macrocycles,<sup>[12,13,14,15]</sup> ou encore par établissement de liaisons iono-covalentes impliquant les métaux, généralement ce sont des ponts  $\mu$ -oxo qui s'établissent entre les ions complexés (c'est ainsi parfois le cas de FePc ou de SiPc<sup>[16]</sup>). Enfin une autre forme d'agrégation a lieu par la complexation d'un seul ion par deux macrocycles, formant ainsi une sorte de sandwich, ou "double decker", c'est le cas pour  $\text{Sn}(\text{Pc})_2$ ,<sup>[17]</sup> ou  $\text{Lu}(\text{Pc})_2$  ou plus généralement pour la plupart des phthalocyanines d'éléments de terres rares.<sup>[18]</sup>

Pour autant cette tendance à l'agrégation est limitée par certains facteurs, parmi lesquels le métal central. La géométrie préférentielle et la capacité d'un métal à accepter d'autres molécules ou atomes dans sa sphère de coordination limitent l'agrégation des MPc. Le site de coordination généré par le macrocycle, est constitué de quatre atomes d'azote, cela implique que les MPc pour lesquels le métal central a pour géométrie préférentielle un carré-plan formeront des agrégats plus facilement que les MPc pour lesquels le métal central préfère une géométrie octaédrique. Enfin, Darwent et son équipe ont établi la tendance à l'agrégation suivante en fonction de l'ion central,  $\text{Al}^{3+} \ll \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < (\text{V}=\text{O})^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{H}^+ < \text{Cu}^{2+}$ .<sup>[19]</sup>

Le solvant utilisé joue également un rôle dans la formation des agrégats. En solution, les MPc seront sous forme de monomère, de dimère, voire d'oligomère.<sup>[20]</sup> Ainsi dans l'eau, les MPc solubles existeront majoritairement sous forme de dimère,<sup>[21]</sup> la forme monomère ne sera présente en majorité qu'à des concentrations très faibles ( $C \approx 10^{-7}\text{M}$ ),<sup>[22]</sup> tandis que dans le DMSO<sup>[23,24,25]</sup> comme dans la DMF<sup>[26]</sup> la forme monomère est présente en exclusivité. Dans les solvants polaires, l'hydrophobicité des MPc favorise la formation d'agrégats. Une tendance à l'agrégation en fonction du nombre de substituants sulfonates sur le macrocycle a été également établie par Fowler et Devonshire  $\text{MPcS}_4 < \text{MPcS}_3 < \text{MPcS}_2$ .<sup>[27]</sup>

Enfin d'autres paramètres comme l'augmentation de la force ionique par la présence d'un sel en solution aqueuse couplée à une augmentation de la température du milieu réactionnel contribuent à réduire la formation d'agrégats.<sup>[28]</sup>

### **A.3. Applications**

Comme indiqué dans l'introduction générale par rapport au choix des complexes ligands, les phthalocyanines métallées présentent un intérêt pour de nombreuses applications notamment le stockage optique de données.<sup>[29,30,31,32,33]</sup> En effet, les films d'oxyde de vanadium phthalocyanine, de phthalocyanine non métallée ou encore de certaines phthalocyanine de zinc substituées sont utilisés dans le stockage optique du fait de leurs propriétés chimiques et physiques: stabilité chimique et thermique et forte extinction optique.

Les phthalocyanines se retrouvent également dans les imprimantes et les photocopieurs en tant que matériau photoconducteur.<sup>[34,35]</sup> Elles présentent aussi des applications technologiques potentielles dans les écrans à cristaux liquides,<sup>[36,37,38,39]</sup> dans les capteurs de gaz<sup>[29,40]</sup> et dans l'électrocatalyse des cellules énergétiques.<sup>[41]</sup>

Les MPc sont également réputées pour leur activité dans les réactions de catalyse homogène comme hétérogène.<sup>[42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52]</sup> Elles vont catalyser les réactions d'oxydation d'un bon nombre de polluants environnementaux comme les chlorophénols en étant immobilisées ou supportées sur une matrice polymère ou sur une résine.<sup>[53]</sup> Les MPc trouvent également une utilisation dans l'industrie pétrolière avec par exemple CoPc qui est synthétisé à grande échelle pour la catalyse d'oxydation des mercaptans.<sup>[54]</sup> Dans le domaine biomédical, ZnPc ou encore AlClPc vont être intéressantes dans le traitement des cellules cancéreuses par thérapie photodynamique.<sup>[55,56,57]</sup> Cette technique repose sur la combinaison d'un principe actif (MPc) avec la lumière en présence d'oxygène moléculaire. Cette combinaison va générer la formation de l'oxygène singulet qui est utilisé pour détruire les cellules cancéreuses. Dans ce domaine, les MPc solubles dans l'eau vont être de bons candidats; c'est le cas d'AlClPcTs<sup>4-</sup> (Ts = tétrasulfonate) qui a servi à diagnostiquer de nombreux cancers de poumons en Russie<sup>[58]</sup> et montré une activité dans le traitement par thérapie photodynamique des tumeurs du cerveau.<sup>[59]</sup>

Certaines de ces applications concernent l'élaboration de matériaux hybrides présentant de nouvelles propriétés.

### **A.4. Composés hybrides à base de phthalocyanines métallées**

Dans la littérature de multiples exemples de matériaux hybrides obtenus à partir des phthalocyanines sont répertoriés, avec toujours comme objectif de tirer profit des propriétés physiques et chimiques des MPc. Pour illustrer la versatilité des phthalocyanines métallées dans les matériaux hybrides, nous nous sommes intéressés à trois exemples dans des domaines différents.

### A.4.a. Hybrides zéolithes/phthalocyanines métallées

L'encapsulation de complexes de coordination de métaux de transition dans les pores de zéolithes microporeuses suscite un intérêt dans le domaine de la catalyse. Cette stratégie permet de coupler la réactivité du complexe à la robustesse et à la stéréochimie de la zéolithe d'accueil.<sup>[60,61,62]</sup> Les systèmes hybrides résultant présentent des applications en catalyse hétérogène et dans la purification des gaz.<sup>[63,64]</sup> L'encapsulation de phthalocyanines métallées substituées améliore la stabilité du complexe au sein des pores et l'activité catalytique de l'ensemble si les groupes substituants sont électro attracteurs. Ainsi des phthalocyanines de ruthénium fonctionnalisées par des atomes de fluor et des phthalocyanines de rhodium ont été encapsulées dans des zéolithes avec comme objectif la catalyse de la réaction d'oxydation des alcanes.<sup>[65,66,67]</sup>

L'approche développée pour élaborer ces systèmes zéolithe-MPc (ou approche "ship-in-bottle") est particulièrement intéressante dans sa réalisation. L'idée consiste premièrement à effectuer le dopage d'une zéolithe NaX ( $1 < \text{Si}/\text{Al} < 1.5$ ) ou NaY ( $1.5 < \text{Si}/\text{Al} < 3$ ) avec le métal autour duquel se formera le complexe par effet template pour obtenir MNaX ou MNaY. Par la suite, la synthèse in situ a lieu avec quatre équivalents de dicyanobenzène dans MNaX ou MNaY avec  $M = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (fig.I.2).

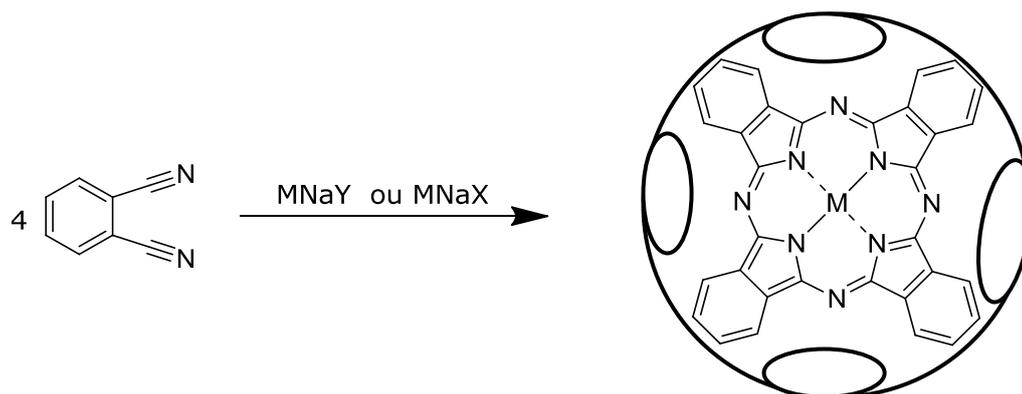


Fig.I.2. Schéma de la synthèse in-situ de MPc dans une zéolithe NaX ou NaY à des fins de catalyse.<sup>[66]</sup>

Les zéolithes utilisées doivent avoir une taille de pores précise de telle sorte que les molécules de départ puissent diffuser et que le complexe formé ne puisse pas en ressortir. Dans le cas de la phthalocyanine de Ru(II), une fois le système hybride RuPc-NaX formé, la phthalocyanine encapsulée dans la zéolithe va se dimériser en présence de peroxyde d'hydrogène. La dimérisation n'altère pas l'activité catalytique car le métal reste accessible et participe à l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone avec une sélectivité de 98% par rapport à l'alcool correspondant. De plus le système catalytique formé est assez stable et participe jusqu'à 3000 cycles sans altération. Cet exemple met en évidence l'avantage des matériaux hybrides, puisque dans ce cas, la sélectivité de la réaction est améliorée par rapport à la sélectivité obtenue avec la phthalocyanine seule.<sup>[68]</sup>

#### **A.4.b. Hybrides polymères/phthalocyanines métallées**

Le choix de monomères pouvant mener vers des polymères conducteurs se porte le plus souvent sur l'aniline, le pyrrole, le thiophène ou encore l'acétylène. L'électropolymérisation de ce type de monomères conduit à des polymères dont la conductivité intrinsèque dépend de la longueur de conjugaison, comme suggéré par Roncali et al.<sup>[69]</sup> L'intérêt des polymères conducteurs qui en résultent repose donc en partie sur le réseau d'électrons  $\pi$  conjugués présent au sein du polymère. Cependant, la nature du substrat sur lequel les films de polymères conducteurs sont élaborés va affecter la distribution de potentiel à la surface du polymère.<sup>[70]</sup> Dans ce cas l'élaboration de matériaux hybrides par incorporation de complexes inorganiques au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer le taux de transfert électronique à la surface des films élaborés.

Ainsi, des MPc ont été incorporées dans des matrices de polymères conducteurs de type polyaniline (PPAni) ou polypyrrole (PPy) dans le but d'obtenir des électrodes d'or modifiées (Au/PPAni et Au/PPy).<sup>[71,72]</sup> Il s'agissait de modifier en deux étapes une électrode d'or par électropolymérisation en présence des monomères pyrrole/aniline et de CoPc ou de FePc. La première étape consiste à élaborer un film de polymère à la surface de l'électrode d'or, puis lors de la deuxième étape un complexe de phthalocyanine est incorporé dans le film polymère. Les mesures électrochimiques effectuées sur les électrodes d'or modifiées obtenues permettent de constater que, quel que soit le polymère, la présence de CoPc catalyse la réduction d'oxygène ce qui met bien en évidence le rôle et la présence de CoPc. D'autre part la densité de courant dans Au/PPy-CoPcTs est inférieure à celle observée dans Au/PPAni-CoPcTs, cela pourrait s'expliquer par la faible conductivité avérée de PPy par rapport PPAni; ou encore par la diffusion moins importante d'oxygène dans PPy.

Enfin, hormis l'électrode d'or, il est également possible de modifier d'autres électrodes comme celle au platine ou encore celle au carbone vitreux avec le même type de polymères conducteurs.<sup>[73]</sup> L'incorporation de CoPc ou CuPc dans les films de polymères montre une densité de courant supérieure à celle observée dans les films de polymères seuls, et les hybrides obtenus présentent une activité catalytique dans la réduction du peroxyde d'hydrogène.

#### **A.4.c. Hybrides Hydroxydes Doubles Lamellaires /phthalocyanines métallées**

Dans l'introduction générale, nous avons présenté les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) comme des structures d'accueil intéressantes. L'intercalation des complexes macrocycliques au sein de ces structures vise essentiellement une amélioration des propriétés catalytiques du complexe intercalé.

Carrado <sup>[74]</sup> a montré qu'il était possible d'incorporer des phthalocyanines métallées anioniques ou cationiques par voie d'échange ou par cristallisation in-situ au sein des hydroxydes doubles lamellaires. Les composés  $\text{CuPcTs}^{4-}$  et  $\text{CuPc}(\text{CH}_2\text{-R})_4^+$  (R = pyridine) ont été intercalés dans des argiles présentant un feuillet inorganique chargé négativement  $[\text{Li}_{0,66}\text{Mg}_{5,34}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0,66-}$  ou dans les HDL présentant des feuillets chargés positivement  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^+$ . Si les caractérisations spectroscopiques et l'analyse élémentaire rendent bien compte

de la présence des complexes macrocycliques entre les feuillets inorganiques, l'influence de la charge du complexe sur l'orientation entre les feuillets inorganiques est un point important de ces travaux qui ont également permis de modéliser les complexes de phthalocyanines. En effet, l'incorporation de l'espèce cationique (d'épaisseur 6,1Å) se fait de manière parallèle aux feuillets inorganiques chargés négativement avec une distance lamellaire observée  $d = 15,6\text{Å}$ , alors que l'espèce anionique (de hauteur 17,3Å) s'intercale perpendiculairement aux feuillets inorganiques chargés positivement avec une distance interlamellaire  $d = 23,0\text{Å}$ . Cette différence de comportement réside essentiellement dans la densité de charge du feuillet inorganique, qui est plus grande pour les feuillets chargés négativement, ce qui entraîne une insertion parallèle, que pour les feuillets chargés positivement, ce qui entraîne une intercalation perpendiculaire.

La phthalocyanine de cobalt tétrasulfonate de sodium ( $\text{CoPcTsNa}_4$ ) est utilisée comme catalyseur dans l'oxydation des thiols par le dioxygène,<sup>[75]</sup> cependant cette catalyse a lieu en phase homogène ce qui rend difficile la récupération du catalyseur au terme de la réaction. De ce fait, l'élaboration d'un système catalytique HDL-CoPcTs permettrait d'améliorer l'activité du complexe. Le matériau est obtenu par traitement thermique préalable de  $[\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}][\text{CO}_3]$  à 500°C pour obtenir le système d'oxyde lacunaire  $\text{Mg}_{0,63}\text{Al}_{0,25}\square_{0,12}\text{O}$ , suivi d'une réaction en milieu aqueux à 60°C de l'oxyde avec  $\text{CoPcTsNa}_4$ .<sup>[76,77,78]</sup> L'analyse élémentaire du matériau hybride final  $[\text{Mg}_5\text{Al}_{2,5}(\text{OH})_{14,9}][\text{CoPcTs}]_{0,6}$  montre que les sites vacants de l'oxyde sont occupés à 92%. D'autre part la diffraction des rayons X réalisée sur la poudre obtenue permet d'observer une distance interlamellaire  $d = 23,0\text{Å}$ , ce qui est en accord avec une intercalation du complexe perpendiculairement aux plans des feuillets de brucite (fig.I.3), et également en accord avec les travaux de Carrado décrits plus haut.<sup>[74]</sup>

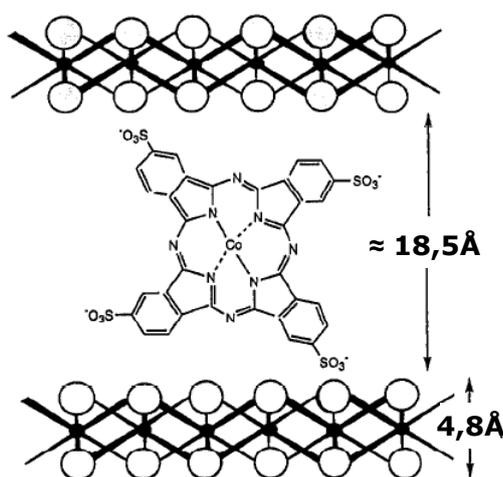


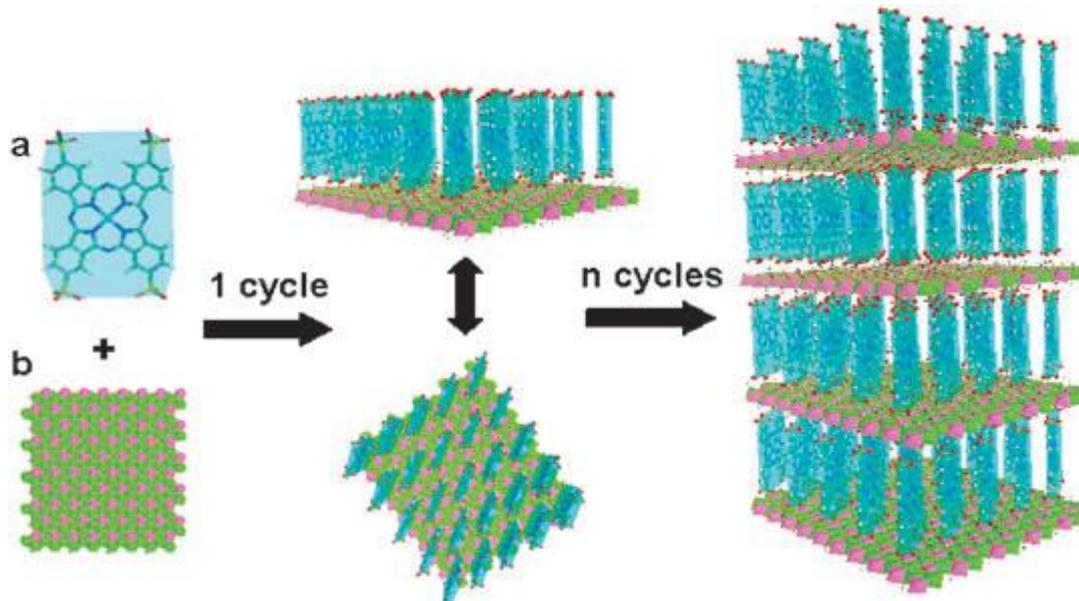
Fig.I.3. Schéma de l'orientation de  $\text{CoPcTs}^{4-}$  intercalé au sein des hydroxydes doubles lamellaires.<sup>[78]</sup>

En outre la caractérisation des matériaux hybrides par différentes méthodes (IR, UV, DRX,...) confirme la présence de  $\text{CoPcTs}^{4-}$  entre les feuillets et non à la surface. Des mesures ont été effectuées en catalyse. Les systèmes HDL-CoPcTs catalysent les réactions d'oxydation du décanethiol, comme le système Latex-CoPcTs<sup>[79]</sup> (obtenu par incorporation de CoPcTs dans un polymère) à la différence par exemple qu'au bout de 150 cycles les systèmes Latex-CoPcTs ne

sont plus actifs qu'à 33% alors que les matériaux hybrides HDL-CoPcTs demeurent stables jusqu'à 770 cycles, ces systèmes catalysent aussi la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

En revanche les mesures effectuées sur le système HDL-CuPcTs <sup>[77]</sup> concernant les réactions de dismutation du peroxyde d'hydrogène montrent, à pH = 9,6, une activité catalytique faible par rapport à celle observée avec le complexe seul. A pH = 7 le matériau hybride ne présente pas d'activité, tout comme le complexe seul. Cette faible réactivité pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs, parmi eux un changement de l'environnement de coordination du métal central qui pourrait altérer son accessibilité. En effet, des ions hydroxydes présents dans le milieu pourraient se coordonner au cuivre (complexe intercalé) en position axiale rendant ainsi difficile la coordination de OOH<sup>-</sup> sur la dernière position de l'octaèdre. D'autre part les interactions entre complexes pourraient limiter l'accès au cuivre dans l'espace interlamellaire, tout comme celles avec le feuillet inorganique pourrait modifier le potentiel redox du couple Cu(I)/Cu(II). En effet, la réduction du cuivre en phase hétérogène nécessite un potentiel plus élevé qu'en phase homogène.<sup>[77]</sup>

Enfin, une approche récente a permis d'obtenir des HDL luminescents par fonctionnalisation de l'espace interlamellaire avec ZnPcTs<sup>4-</sup>.<sup>[80]</sup> L'élaboration du matériau hybride a lieu en deux étapes. La première étape consiste à exfolier les HDL de départ, de façon à séparer les feuillets inorganiques en monocouche inorganiques chargées. La deuxième étape consiste à fonctionnaliser ces monocouches selon la technique d'assemblage couche par couche (LBL) avec ZnPcTs<sup>4-</sup> (fig.I.4).



*Fig.I.4. Schéma d'élaboration de matériaux hybrides de type HDL-ZnPcTs par le procédé d'assemblage de monocouche (LBL). a) ZnPcTs<sup>4-</sup>. b) Monocouche de HDL obtenue après délamination.<sup>[80]</sup>*

Les matériaux hybrides élaborés sont présentés comme une nouvelle classe de boîte quantique qui présente de fortes interactions entre les couches. Ces matériaux présentent également une structure ordonnée à longue distance avec des propriétés de photoémission.

#### **A.4.d. Hybrides Hydroxydes Simples Lamellaires /phthalocyanines métallées**

Dans la littérature, un seul exemple fait état de l'insertion de  $\text{MPcTs}^{4-}$  dans les hydroxydes simples lamellaires. Hudson et Hayashi ont réalisé en 1995 le greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  dans les hydroxydes lamellaires de cuivre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[81]</sup>

La réaction d'insertion se déroule selon un processus classique d'échange anionique des anions acétates ou nitrate par les molécules de complexe.

Hudson et Hayashi ont montré que les réactions d'échange effectuées à partir de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  n'était pas effectives, et menaient au composé de départ.

A l'inverse, la réaction de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{CuPcTsNa}_4$  permet d'isoler une poudre bleue. La caractérisation de cette poudre par diffraction de rayon X montre que le matériau conserve son caractère lamellaire par la présence à bas angles d'harmoniques de type  $00l$ . D'autre part un changement de distance interlamellaire est observé (de  $d = 9,3\text{Å}$  dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  à  $d = 21,2\text{Å}$  dans le matériau synthétisé) signe que l'échange anionique a bien eu lieu. La distance interlamellaire  $d = 21,2\text{Å}$  a permis de déduire l'espace occupé par  $\text{CuPcTs}^{4-}$  ( $d' = 17,7\text{Å}$ ) par soustraction de l'épaisseur des couches inorganiques évaluées à  $3,5\text{Å}$ .<sup>[82]</sup> Cette valeur de l'espace occupé par  $\text{CuPcTs}^{4-}$  est en accord avec l'orientation perpendiculaire à la couche inorganique de type brucite mise en évidence par Carrado dans les HDL évoqués précédemment.<sup>[74]</sup>

Le spectre infrarouge indique que l'échange anionique est bien total par l'absence des bandes de vibration des molécules d'acétate au profit de l'apparition des bandes d'absorption propres au complexe. La spectroscopie UV-visible confirme la présence de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  par l'apparition des bandes B et Q du complexe.

Cet exemple montre que  $\text{CuPcTs}^{4-}$  s'insère au sein de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  selon un processus d'échange anionique. Cependant si le diffractogramme montre que l'intercalation a lieu, le composé obtenu par Hudson et Hayashi n'est pas monophasique puisque deux raies parasites sont visibles à  $2\theta = 35^\circ$  et  $2\theta = 38^\circ$ , ces raies sont attribuables à l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ .

Nous pensons que la présence des ces oxydes est due aux conditions de synthèse utilisées, à savoir le pH et la température du milieu réactionnel. En effet un milieu fortement basique est propice à la formation d'oxyde. De plus, compte tenu des études sur la stabilité de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , une température  $T \geq 60^\circ\text{C}$  sur un temps de 15 heures tel qu'utilisé par Hudson et Hayashi favorise très souvent la dégradation de la couche inorganique.<sup>[83]</sup>

Enfin, le mode d'insertion dans cette publication décrit une insertion perpendiculaire de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  par rapport aux feuillets inorganiques en deux étapes, soit une première étape dans laquelle  $\text{CuPcTs}^{4-}$  s'insère parallèlement aux feuillets inorganiques. La deuxième étape consiste en un redressement à  $90^\circ$  du complexe de telle sorte à observer une insertion finale perpendiculaire.

Les quelques exemples que nous avons présentés ne se veulent pas être une revue exhaustive de tous les composés hybrides élaborés avec des phthalocyanines mais illustrent l'intérêt d'élaborer de tels matériaux. Les propriétés de départ de chaque composante se retrouvent dans l'hybride final, avec dans la plupart des cas une amélioration de ces propriétés en vue de l'application recherchée.

Dans la suite de ce chapitre nous montrerons comment nous avons pu élaborer de nouveaux matériaux hybrides par fonctionnalisation de l'espace interlamellaire d'Hydroxydes Simples Lamellaires de métaux de transition avec des phthalocyanines métallées. Nous décrirons ainsi l'insertion-greffage d'une famille de phthalocyanines tétrasulfonates métallées MPcTs<sup>4-</sup> (avec M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, et Al<sup>3+</sup>) au sein d'hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre. L'objectif ici est donc de réussir dans un premier temps le greffage dans les hydroxydes lamellaires de cuivre puis d'adapter le mode opératoire aux hydroxydes lamellaires de cobalt et enfin d'étudier les propriétés magnétiques des hybrides obtenus. Nous montrerons que les techniques de caractérisation classiques (DRX, IR, UV et micro-analyse) permettent de préciser la structure des composés obtenus. Nous montrerons également comment le choix des conditions de réaction permet de contrôler, dans une certaine limite du moins, le taux d'insertion des phthalocyanines. Nous étudierons de manière plus approfondie les propriétés magnétiques des hybrides formés, où coexistent une espèce paramagnétique et une matrice magnétiquement ordonnée. Enfin nous montrerons quelques résultats préliminaires obtenus sur les propriétés électrochimiques des hybrides obtenus.

### **B. Insertion-greffage des MPcTs<sup>4-</sup> dans les Hydroxydes Simples Lamellaires**

Les résultats d'insertion des MPC fonctionnalisées au sein des Hydroxydes Simples Lamellaires de métaux de transition vont être présentés en deux parties. La première partie traitera des hybrides obtenus par greffage total des MPC fonctionnalisées au sein des hydroxydes lamellaires de métaux de transition. Cette partie décrira la stratégie mise en œuvre pour relever dans un premier temps le défi chimique (conditions d'obtention des hybrides) et leurs caractérisations complètes, puis leurs propriétés magnétiques. La seconde partie sera consacrée aux hybrides obtenus par greffage partiel des phthalocyanines, c'est à dire au contrôle du taux de greffage des MPC fonctionnalisées au sein des hydroxydes lamellaires de métaux de transition.

Cependant, avant de présenter les résultats des réactions d'insertion-greffage, nous allons tout d'abord décrire la synthèse des phthalocyanines fonctionnalisées par des groupes sulfonates, solubles dans l'eau, que nous avons utilisées.

#### **B.1. Phthalocyanines fonctionnalisées: solubilité dans l'eau**

Les premières phthalocyanines métallées solubles dans l'eau ont été obtenues par sulfonation du macrocycle.<sup>[84,85,86]</sup> D'autres groupements comme les

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

phosphonates,<sup>[87]</sup> et les carboxylates,<sup>[88,89]</sup> ont également été utilisés pour rendre les phthalocyanines solubles dans l'eau. Dans le cadre de cette thèse, et pour des raisons d'accessibilité commerciale ou synthétique, nous nous sommes intéressés aux phthalocyanines métallées fonctionnalisées par des groupements sulfonates (MPcTsNa<sub>4</sub>).

Trois approches majeures permettent d'obtenir des MPcTsNa<sub>4</sub>. Une première approche décrite par Weber et Busch<sup>[85]</sup> (fig.I.5) consiste à faire réagir dans le nitrobenzène un mélange contenant, du phthalate sulfonate de sodium, de l'urée, un sel de métal approprié et du molybdate d'ammonium en tant que catalyseur. La réaction a lieu à température relativement élevée (180-200°C).

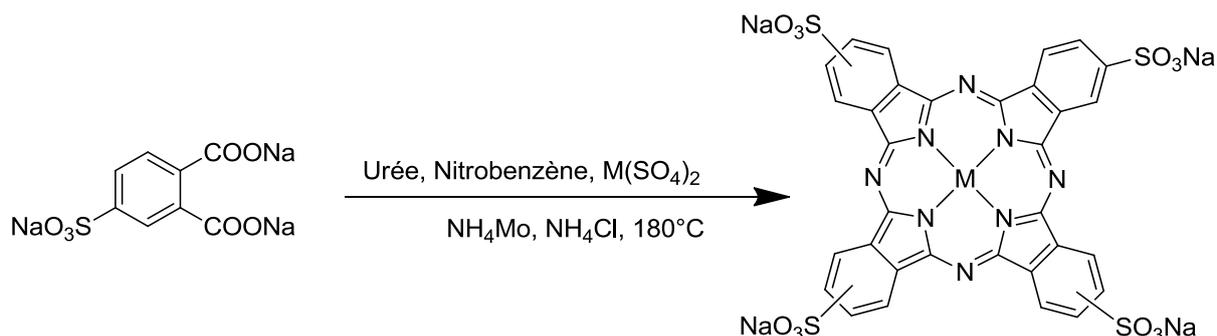


Fig.I.5. Synthèse de phthalocyanine métallée tétrasulfonate de sodium: méthode adaptée de Weber et Bush.<sup>[85]</sup>

L'avantage de ce mode de synthèse repose sur les rendements intéressants ( $\approx 90\%$ ) obtenus pour les MPcTsNa<sub>4</sub> pour lesquelles M = Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Ces rendements chutent considérablement ( $\approx 20\%$ ) pour les MPcTsNa<sub>4</sub> pour lesquelles M = Al<sup>3+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>. Cependant il faut signaler que cette voie de synthèse comporte une étape de purification qui vise à éliminer entre autre les sels de métaux n'ayant pas réagi. Elle est basée sur le principe de dissolution (solubilisation avec NaOH), reprécipitation (par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique saturée en NaCl). Les ions chlorures sont très réactifs vis-à-vis des hydroxydes lamellaires de métaux de transition, il est donc important après les étapes de purification, de vérifier par DRX l'absence de NaCl dans le composé purifié.

Une autre voie de synthèse se déroule en deux étapes:<sup>[90,91]</sup> une première étape de formation d'une phthalocyanine métallée avec comme précurseur l'anhydride phthalique par effet template autour d'un métal, avec là aussi des rendements proches de 95% et une deuxième étape qui consiste à sulfonater le macrocycle en milieu acide sulfurique (fig.I.6). La sulfonation a lieu majoritairement sur les positions  $\beta$  (position 4 ou 5 selon le sens de la nomenclature). Cependant, il a été montré que le composé final contient également des isomères substitués en positions  $\alpha$  (position 3 ou 6 selon le sens).<sup>[90]</sup>

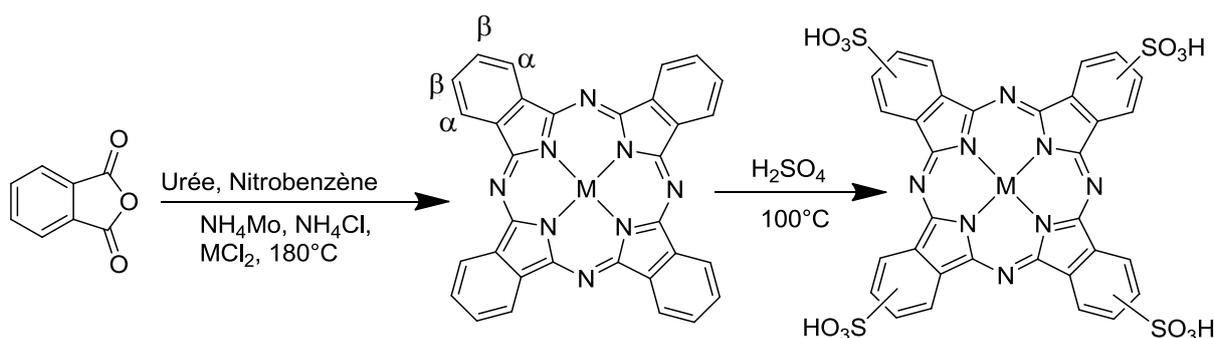


Fig.I.6. Synthèse en deux étapes de phthalocyanines métallées tétrasulfonate de sodium: méthode de Haddock.<sup>[90]</sup>

Enfin une autre voie de synthèse a été répertoriée en phase solide par activation micro-onde.<sup>[92,93,94,95]</sup> Le précurseur est dans ce cas le dicyanobenzène ou l'acide phthalique sulfonique. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être rapide (10 minutes au micro-onde contre 4h à 180°C en solution). Une étape de purification est également nécessaire, elle consiste à solubiliser le composé brut avec de la soude, et à le faire précipiter par ajout d'un volume d'isopropanol. La difficulté réside dans la mise au point de cette réaction à grande échelle.

Au vu des inconvénients et des difficultés rencontrés dans les deux dernières voies, les phthalocyanines métallées tétrasulfonates non commerciales ont été synthétisées par la méthode de Weber et Bush dans laquelle l'isomère majoritaire est tétrasubstitué en position  $\beta$  (4,4',4'',4''').<sup>[85]</sup>

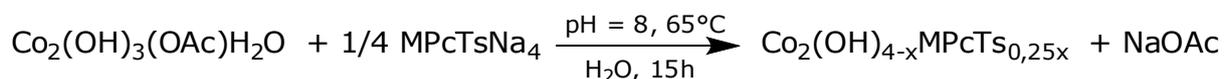
Nous avons également utilisé la phthalocyanine de cuivre  $\text{CuPcTsNa}_4$  commerciale (Aldrich), pour laquelle l'isomère majoritaire est substitué en position 3,4',4'',4'''. Aucune différence notable de réactivité ou de structure des produits formés n'a été observée.

L'obtention des hybrides à base de  $\text{MPcTs}^{4-}$  va se faire par réaction d'échange anionique à partir d'hydroxydes lamellaires simples préformés. Deux voies de synthèse ont été utilisées: la voie dite directe et la voie dite indirecte. Dans la voie directe les précurseurs inorganiques sont  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  pour lesquels la distance interlamellaire est petite (9,38 et 12,7 Å respectivement), l'espace interlamellaire étant occupé par les ions acétates. La mise en application de cette voie conduit, quand elle fonctionne, à un échange total des molécules d'acétates par l'anion à insérer. Quand la voie directe ne donne pas de résultat satisfaisant, du fait par exemple de la taille ou de l'hydrophobie de la molécule à insérer, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser une autre voie de synthèse, dite indirecte, où les précurseurs inorganiques sont  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  (où  $\text{DS}^-$  est l'ion dodécyle sulfate, et  $\text{DS}_0^-$  est l'ion dodécyle sulfonate) avec des distances interlamellaires plus grandes (26,7 et 25,1 Å respectivement).<sup>[96]</sup> Nous montrerons que l'utilisation de cette voie indirecte permet aussi de contrôler le taux d'insertion des phthalocyanines.

## B.2. Insertion et greffage total

### B.2.a. A partir de $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$

La synthèse des hybrides a été réalisée par dispersion d'une poudre de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans une solution de phthalocyanine tétrasulfonate avec un pH ajusté à 8, selon le schéma suivant (les éventuelles molécules d'eau de solvatation présentes dans le composé final ne sont pas indiquées):



Parmi les paramètres susceptibles d'influer sur cette réaction, il y a le volume du milieu réactionnel et donc la concentration en  $\text{MPcTsNa}_4$ , le rapport entre les réactifs, la température du milieu réactionnel et enfin la durée de réaction.

Dans sa thèse de doctorat, sur l'insertion de longues chaînes alkyles carboxylates ou sulfates, V. Laget <sup>[82]</sup> fixait les conditions optimales d'échange pour la synthèse des hybrides à  $C = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la concentration de la molécule à greffer, avec un rapport molaire  $r = 5$  en faveur du ligand à greffer, soit un volume de 25 mL contenant 5 mmol de molécule à greffer pour 1 mmol de HSL.

Avec les  $\text{MPcTsNa}_4$ , il faut trouver un équilibre entre l'agrégation (susceptible de gêner la réaction d'échange) et la cristallinité du produit final. Un volume faible ( $V < 50\text{mL}$ ) induit une forte concentration en  $\text{MPcTsNa}_4$  et donc une forte possibilité d'agrégation, tandis qu'un volume élevé ( $V > 200\text{mL}$ ) limite l'agrégation des  $\text{MPcTsNa}_4$  en solution mais influera nettement sur l'efficacité de la recristallisation du feuillet inorganique (essentiellement dans les hydroxydes lamellaires préformés de cobalt), d'où une faible cristallinité envisageable pour l'hybride final.

Contrairement aux réactions d'échanges anioniques réalisées avec des ligands purement organiques, <sup>[82,96]</sup> il ressort pour les  $\text{MPcTs}^{4-}$  comme pour les autres «complexes ligands» que nous aborderons plus tard qu'il n'est pas nécessaire d'être en excès de molécule à greffer. Le rapport  $r$  est ainsi défini comme étant le rapport entre le nombre de moles de groupe d'accroche et le nombre de moles de précurseur inorganique. Pour les complexes  $\text{MPcTs}^{4-}$  du fait de la présence de quatre fonctions de greffages un rapport  $r = 1$  correspond à 0,25 mole de  $\text{MPcTs}^{4-}$  pour 1 mole d'hydroxyde lamellaire. Nous verrons par la suite que pour ces complexes polysubstitués un rapport  $r = 1$  suffit à avoir une insertion totale. Ceci est probablement lié à un mélange de facteurs cinétiques (une fois l'un des groupements fixé, les autres se greffent plus vite) et thermodynamique (le fait de remplacer plusieurs acétates par plusieurs groupements d'une même molécule est a priori favorable d'un point de vue entropique).

Pour fixer ces conditions de réaction, et mieux appréhender la réactivité des  $\text{MPcTs}^{4-}$  vis-à-vis des hydroxydes simples lamellaires de cobalt, un travail préliminaire exploratoire a été réalisé avec une phthalocyanine tétrasulfonate de cuivre ( $\text{CuPcTs}^{4-}$ ) commerciale dont la pureté était estimée à environ 50% en colorant. Un choix principalement dirigé par l'aspect financier vu les multiples paramètres à étudier et le coût élevé des phthalocyanines à plus haut degré de pureté.

### B.2.a.1. Insertion-greffage de $\text{CuPcTsNa}_4$ (pureté à 50%) commerciale

La réaction d'échange se fait par dispersion d'une poudre de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans une solution aqueuse dans laquelle  $\text{CuPcTsNa}_4$  a été préalablement dissout. Les multiples essais effectués permettent de cibler certains paramètres réactionnels susceptibles d'optimiser la réaction d'échange.

**Le rapport molaire:** Fixé à  $r = 3$  il faut garder à l'idée que le rapport molaire dans le cadre de cette thèse est lié au nombre de fonctions sulfonates disponibles pour un seul anion acétate. De ce fait, pour  $r = 3$ , un équivalent de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (un seul anion à échanger) réagit avec 0,75 équivalent de complexe (trois fonctions sulfonates disponibles par ion acétate). Avec 50% d'impuretés dans le composé à greffer, et la méconnaissance des impuretés présentes en solution, il paraît cohérent de se placer en excès de  $\text{CuPcTsNa}_4$  pour espérer disposer en solution de la quantité nécessaire pour un échange anionique complet. Ce rapport  $r=3$  est donc ici assez "fictif" puisqu'il est déterminé en considérant que le ligand est pur à 100%.

**Le volume du milieu réactionnel:** lié à la concentration du complexe macrocyclique en solution, l'influence du volume réactionnel a été étudiée sur trois volumes différents  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ , et  $V = 300 \text{ mL}$  avec une même quantité de  $\text{CuPcTsNa}_4$  (0,75 mmol pour 1mmol de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Les poudres bleues obtenues sont analysées par diffraction de rayons X sur poudre (fig.I.7).

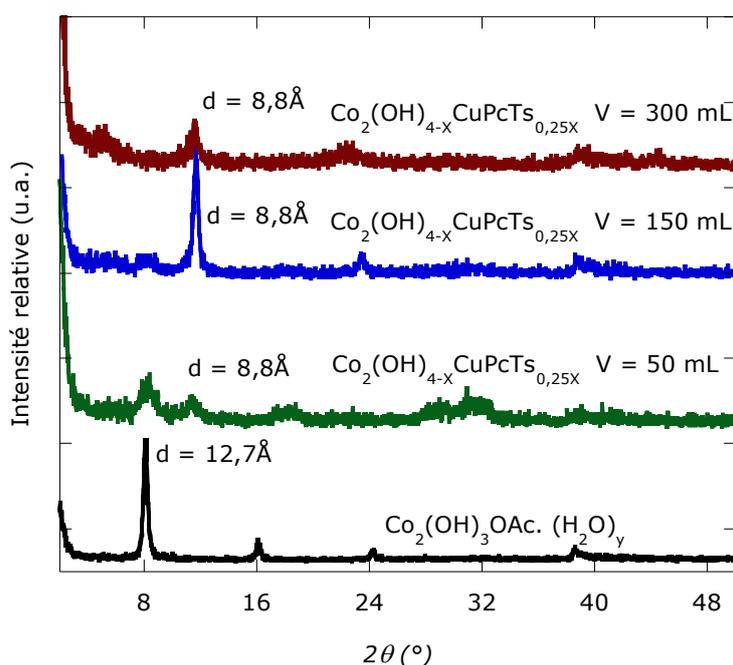


Fig.I.7. Diagrammes RX ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ) des hybrides  $\text{Co}_2(\text{OH})_{4-x}\text{CuPcTs}_{0,25x}$  obtenus en faisant varier le volume du milieu réactionnel. ( $\text{Co}K_{\alpha 1} = 1.78897 \text{ \AA}$ )

La cristallinité de l'hybride obtenu avec  $V = 150 \text{ mL}$  est nettement meilleure que celle des hybrides obtenus à  $50 \text{ mL}$  et à  $300 \text{ mL}$ . Pour la réaction avec  $V = 50 \text{ mL}$ , on note même la présence de la phase de départ  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que d'une phase parasite pour  $2\theta \approx 18^\circ$ . Cette phase est attribuée à des molécules de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  non liées au feuillet inorganique mais certainement agrégées entre elles

d'où la difficulté de s'en débarrasser lors des lavages. Pour  $V = 300\text{mL}$  le composé est monophasique mais avec une cristallinité moins bonne liée visiblement au volume élevé qui ne facilite pas la reconstitution du feuillet inorganique avec le mécanisme d'échange par dissolution-recristallisation.<sup>[82]</sup>

Après analyse des diagrammes RX, on constate que la réaction qui conduit à un composé bien cristallisé se déroule avec  $V = 150\text{ mL}$  de solvant (soit une concentration en  $\text{CuPcTsNa}_4$  de  $5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Dans la suite, ce composé sera désigné par **CoCuPc1**. De plus la bonne définition des raies  $00l$  sur ce composé, et la présence des raies  $hkl$  respectivement à  $2\theta = 38^\circ$  et à  $2\theta = 70^\circ$  montrent que le composé obtenu conserve son caractère lamellaire et que la couche inorganique ne semble pas s'être détériorée et conserve donc une organisation en triple couche semblable à celle du composé de départ. Enfin les photographies MEB (fig.I.8) montrent la conservation de la morphologie des cristallites et les analyses par cartographie EDX indiquent l'homogénéité du composé.

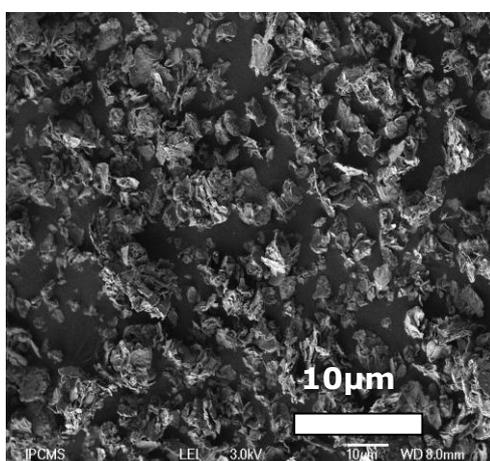


Fig.I.8. Image en microscopie électronique à balayage de **CoCuPc1**.

Un échange semble donc bien avoir eu lieu. Cependant la distance interlamellaire mesurée pour **CoCuPc1** ( $8,8\text{ \AA}$ ) ne correspond pas à la distance interlamellaire attendue pour l'insertion greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$ . L'épaisseur de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  est évaluée à  $e \approx 5,5\text{ \AA}$  avec une hauteur minimum estimée à  $h \approx 18,2\text{ \AA}$ .<sup>[74]</sup> L'épaisseur du feuillet inorganique, organisé en triple couche, est elle estimée à  $d \approx 7,5\text{ \AA}$ .<sup>[82]</sup> De ce fait la distance interlamellaire de **CoCuPc1** ( $d = 8,8\text{ \AA}$ ) n'est en accord ni avec une insertion de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  parallèle aux feuillets inorganiques ( $d_{\text{attendu}} \approx 13\text{ \AA}$ ) ni avec une insertion perpendiculaire aux feuillets inorganiques ( $d_{\text{attendu}} \approx 25,7\text{ \AA}$ ). Deux hypothèses peuvent être émises (fig.I.9).

La première hypothèse consiste à considérer une insertion-greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  parallèlement aux feuillets. Cette hypothèse est envisageable seulement s'il y a une modification/altération du feuillet inorganique qui se serait réorganisé tel  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  en monocouche d'octaèdres de cobalt, dans ce cas l'épaisseur du feuillet est  $d' = 3,5\text{ \AA}$ .<sup>[97]</sup> Les facteurs pouvant entraîner ce changement demeurent inconnus et cette hypothèse est en fait réfutée car le diagramme RX indique bien que la structure en triple couche n'est pas bouleversée.

I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

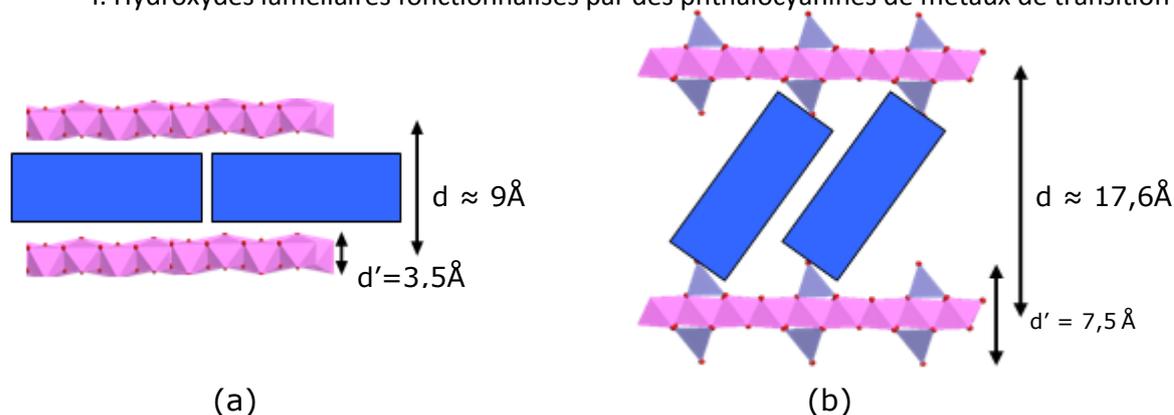


Fig.I.9. a) Feuillet inorganique organisé en monocouche d'octaèdres avec insertion à plat de  $\text{CuPcTs}^{4-}$ . b) Feuillet inorganique organisé en triple couche (octaèdres et tétraèdres) avec insertion de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  en biais.

Une deuxième hypothèse consiste alors à imaginer une insertion en biais mais avec une extinction systématique des raies  $00l$  avec  $l$  impair. Ainsi sur le diagramme RX les raies  $001$  à  $17,6 \text{ \AA}$  et  $003$  à  $5,9 \text{ \AA}$  seraient éteintes. L'espace interlamellaire est alors de  $17,6 \text{ \AA}$  et les phthalocyanines seraient inclinées de  $54^\circ$  par rapport à la normale aux couches (axe  $c$ ). Une telle extinction systématique est envisageable dans le cas de la présence d'un axe hélicoïdal  $2_1$  ou  $4_2$  dans la direction  $c$ . Malheureusement, en l'absence de structure cristalline, il est impossible de vérifier cette hypothèse.

En fait, l'hypothèse la plus probable est celle du greffage d'une impureté. Vu la faible distance interlamellaire pour **CoCuPc1** ( $8,8 \text{ \AA}$ ), cela pourrait correspondre au greffage d'un petit anion. Cependant, en l'absence de données sur les impuretés présentes dans la phthalocyanine commerciale utilisée nous ne pouvons conclure sur la nature de cet ion inséré.

La spectroscopie infrarouge réalisée sur **CoCuPc1**, (fig.I.10) en comparaison avec les spectres infrarouges des composés de départ montre clairement la disparition des bandes de vibration correspondant aux acétates ( $1550 \text{ cm}^{-1}$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Par ailleurs, on retrouve un spectre IR très proche de celui de la phthalocyanine de départ. On note notamment la présence de quatre bandes fines à  $1165 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1092 \text{ cm}^{-1}$  et  $1067 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuables aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements sulfonates présents sur  $\text{CuPcTs}^{4-}$ . Ceci, associé à la couleur bleu sombre du composé est en accord avec le fait que **CoCuPc1** contient effectivement des molécules de phthalocyanine.

Des études de spectroscopie UV-visible en phase solide (non présentées ici) ont été effectuées sur des pastilles de **CoCuPc1** dans du KBr dilué, elles ont permis de mettre en évidence la présence d'une transition correspondant aux bandes Q et de Soret de la phthalocyanine de cuivre (respectivement autour de  $600 \text{ nm}$  et autour de  $300 \text{ nm}$ ). Malheureusement la bande Q, très intense, masque les transitions liées aux ions  $\text{Co(II)}$ , qui semblent néanmoins donner lieu à un élargissement de la bande.

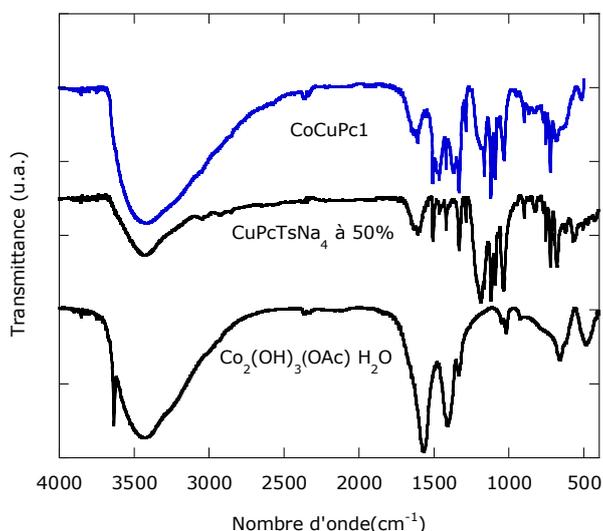


Fig.I.10. Spectre infrarouge de **CoCuPc1** comparé aux spectres IR des composés précurseurs.

La conclusion est donc que l'espace interlamellaire est occupé par une impureté non définie, tandis que la surface du matériau est fonctionnalisée par des phthalocyanines ce qui expliquerait la couleur bleue des poudres obtenues. De plus l'utilisation d'une phthalocyanine de nature commerciale de faible pureté montre également la nécessité de bien contrôler les espèces présentes dans le milieu réactionnel, qui peuvent interférer grandement dans le processus d'échange anionique.

### B.2.a.2. Insertion-greffage de CuPcTsNa<sub>4</sub> (pureté à 83%) commerciale

Le travail exploratoire effectué avec CuPcTs<sup>4-</sup> à 50% de pureté a permis de définir les conditions optimales pour la réaction d'échange anionique. Cependant, avec CuPcTs<sup>4-</sup> à 83% de pureté, il n'apparaît plus nécessaire de se placer en excès de ligand. La réaction d'échange a donc été menée avec un rapport molaire  $r = 1$ , par dispersion de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans une solution de CuPcTsNa<sub>4</sub> (avec une concentration telle que définie précédemment,  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) pour laquelle le pH a été ajusté à  $\text{pH} = 8$  avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,2M pour compenser la basicité de CuPcTsNa<sub>4</sub>. La réaction a lieu à 65°C, pendant 15 heures.

Une poudre bleue est recueillie. Le diffractogramme de rayons X sur poudre est présenté figure.I.11.

L'hybride obtenu présente une bonne cristallinité (jusqu'à six harmoniques *00l* visibles), les raies *00l* sont bien définies, tout comme les *hkl* ( $2\theta$  autour de 33° et 60°). Ce nouveau composé (qu'on nommera par la suite **CoCuPc**) conserve le caractère lamellaire et l'organisation en triple couche du feuillet inorganique de départ. D'autre part, nous notons un changement de distance interlamellaire de 12,7 Å à 22,2 Å, ce qui est en accord avec une insertion de CuPcTs<sup>4-</sup>, contrairement au greffage étudié précédemment avec la phthalocyanine de cuivre à 50% de pureté: la taille de la phthalocyanine est estimée à 18,2 Å [74],

compte-tenu de l'épaisseur du feuillet inorganique la distance interlamellaire de 22,2 Å implique une insertion en biais avec un angle d'inclinaison d'environ 35° par rapport à la normale.

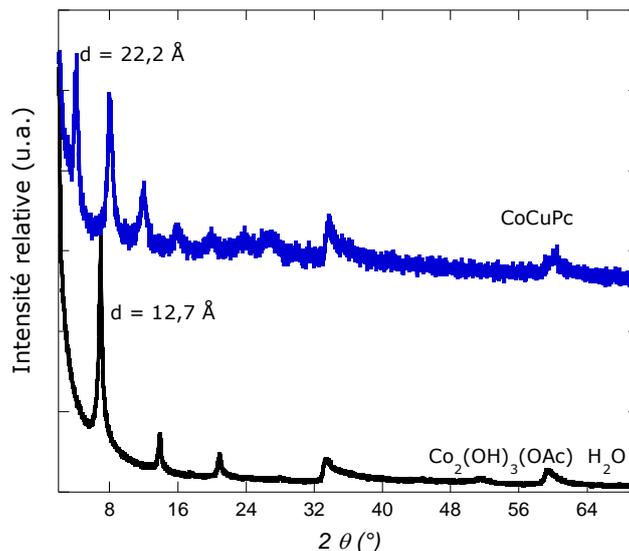


Fig.I.11. Diagramme RX de **CoCuPc**, comparé à celui de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

La micro-analyse effectuée sur ce composé **CoCuPc** correspond à la formule suivante:  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,24}(\text{CuPcTs})_{0,19}\cdot 3,8 \text{ H}_2\text{O}$ . Les autres caractérisations de ce composé (ATG-ATD, spectroscopies IR et UV-visible seront présentées plus loin, avec les caractérisations de l'ensemble des composés de cette famille.

### B.2.a.3. Insertion-greffage d'autres $\text{MPcTs}^{4-}$ dans l'hydroxyde de cobalt lamellaire ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ )

Le greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  étant mis au point, nous avons pu mener la même réaction d'échange anionique avec des  $\text{MPcTs}^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al}$ ) synthétisées au laboratoire. Nous avons ainsi pu obtenir la série d'hybrides dont les diagrammes RX sont donnés ci-dessous (fig.I.12).

Nous constatons que les diagrammes sont semblables. Les distances interlamellaires sont identiques entre elles, ce qui est assez logique, car seul le métal central complexé par le ligand phthalocyanine change. La distance interlamellaire est clairement régie par la taille du macrocycle qui demeure inchangée quel que soit le métal. Aucune différence notable n'a été observée du fait de la différence d'isomère majoritaire présent (3,4',4'',4''' pour  $\text{CuPcTs}^{4-}$ , commercial, 4,4',4'',4''' pour les autres, synthétisées au laboratoire).

Toutefois nous pouvons noter la moins bonne cristallinité des hybrides obtenus avec  $\text{ZnPcTs}^{4-}$  et  $\text{AlClPcTs}^{4-}$ . Lors de la synthèse des  $\text{MPcTs}^{4-}$ , seuls ces deux complexes présentent des rendements assez faibles. Cela peut-être dû à une plus grande labilité des ions. Pour autant, les micro-analyses effectuées sur les hybrides ne montrent pas d'échange entre le zinc ou l'aluminium et les métaux présents au sein des feuillets inorganiques, contrairement à ce que nous observerons par exemple dans le chapitre suivant avec les complexes de ligand

base de Schiff.<sup>[98]</sup> Seule la micro-analyse du composé **CoZnPc** montre un léger défaut en Zn, alors que l'analyse des autres éléments est tout à fait correcte. Cette "mauvaise" analyse de l'élément Zn a été constatée sur la plupart des composés hybrides synthétisés au laboratoire.

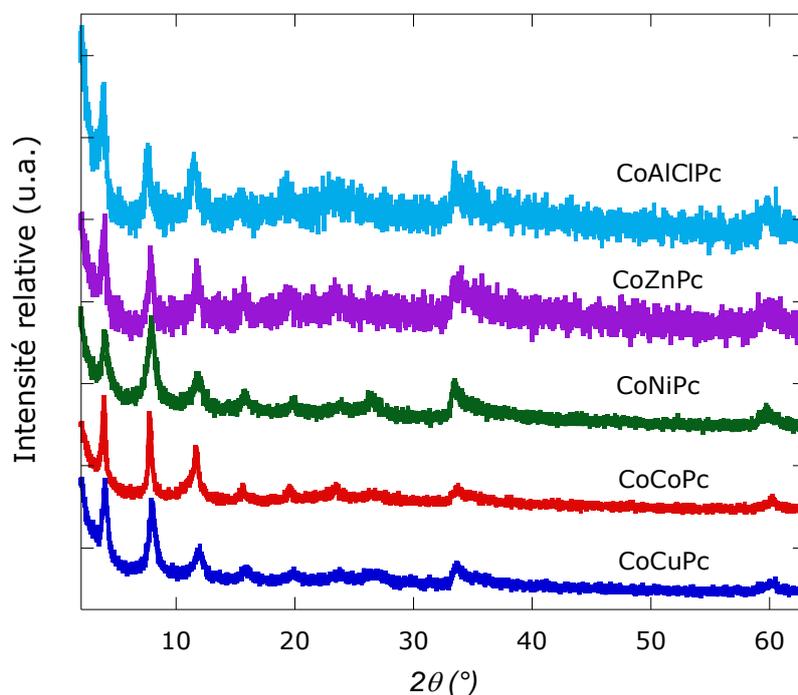
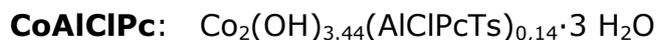
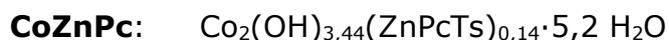
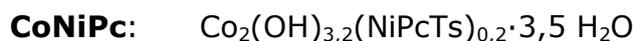
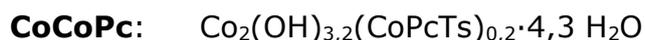
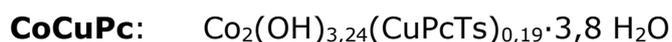


Fig.I.12. Diagrammes RX des hybrides **CoCuPc**, **CoCoPc**, **CoNiPc**, **CoZnPc**, **CoAlClPc**.

Les micro-analyses effectuées sur ces composés correspondent aux formules brutes suivantes:



L'isostructuralité des composés synthétisés déduite de la diffraction des RX et les formules chimiques montrent la généralité et la reproductibilité du mode opératoire que nous avons mis au point. Ce mode opératoire pourrait donc a priori servir pour le greffage d'autres MPcTs<sup>4-</sup> (M = Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>).

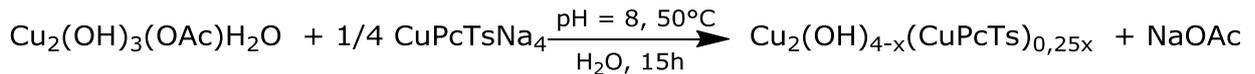
### B.2.b. A partir d'hydroxyde de cuivre lamellaire

La réaction d'échange anionique des MPcTs<sup>4-</sup>, dans les hydroxydes lamellaires de cuivre a été effectuée selon un processus identique à celui exposé dans cas des hydroxydes lamellaires de cobalt. Après une étude préliminaire (que nous ne détaillerons pas ici) analogue à celle menée pour l'insertion dans l'hydroxyde de

cobalt, nous avons cherché à insérer la phthalocyanine CuPcTsNa<sub>4</sub> à 83 % de pureté par la voie directe dans Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O

### B.2.b.1. Insertion–greffage de CuPcTsNa<sub>4</sub> (pureté à 83%) commerciale

L'hybride est obtenu pour un rapport molaire r = 1 et un temps de réaction de 15 heures à 50°C selon le schéma ci-dessous:



L'ajustement du pH de la solution est ici un problème crucial. Nous avons utilisé soit une solution d'acide chlorhydrique ou une solution d'acide sulfurique à 0,2 mol·L<sup>-1</sup> pour compenser la basicité de CuPcTsNa<sub>4</sub>. Les diagrammes RX des hybrides obtenus sont présentés fig.I.13.

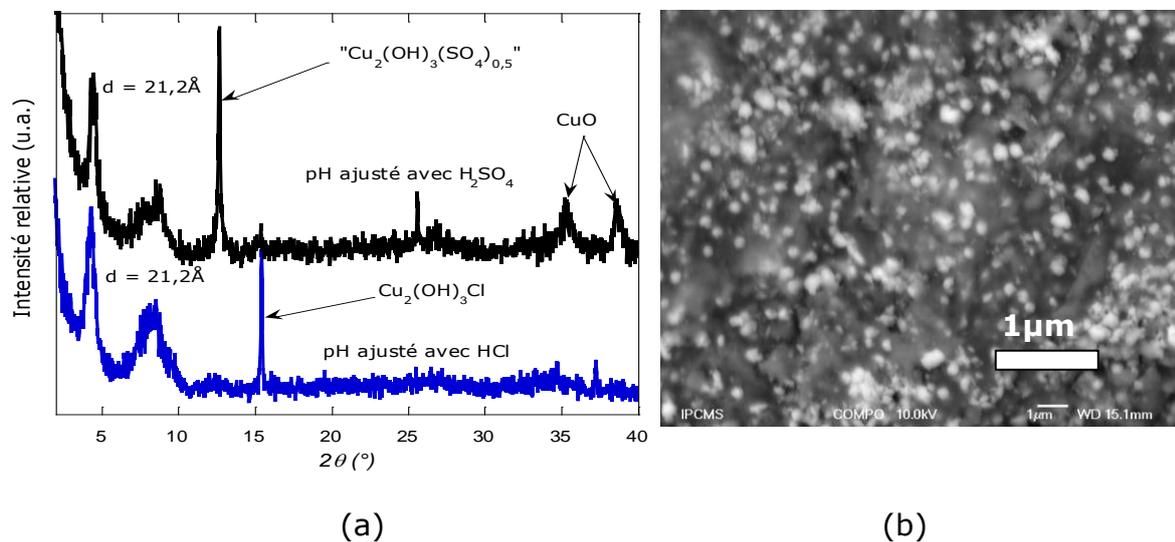


Fig.I.13. a) Diagramme RX des composés multiphasiques obtenus par greffage de CuPcTs<sup>4-</sup> à 83% dans Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O. b) Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur l'hybride obtenu par ajustement du pH avec une solution d'acide sulfurique.

Les composés obtenus à partir de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O sont multiphasiques que le pH soit ajusté avec HCl dilué ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué. Une première phase, mal cristallisée, avec des raies larges, visibles aux bas angles est attribuée à l'hybride résultant du greffage de CuPcTs<sup>4-</sup> à 83% (d = 21,2 Å). Cette phase semble identique à celle obtenue par Hayashi et Hudson.<sup>[81]</sup> Une autre phase, mieux cristallisée, est identifiée pour la synthèse effectuée après ajustement avec HCl comme étant Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(Cl) (la botallackite), dont la distance interlamellaire est d = 5,7 Å.<sup>[99]</sup> Dans le cas où le pH est ajusté avec l'acide sulfurique, la phase parasite qui se forme, correspond à la réaction des ions sulfates avec l'hydroxyde cuivre soit le composé Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub> pour lequel la distance interlamellaire est évaluée à d = 7,13 Å.<sup>[100]</sup>

Cela signifie qu'il y a une compétition entre les ions chlorures ou sulfates et CuPcTs<sup>4-</sup>. En effet si l'aspect entropique est en faveur du greffage de CuPcTs<sup>4-</sup>

(échange de quatre anions acétates par une seule  $\text{CuPcTs}^{4-}$  ou par quatre anions chlorures ou deux ions sulfates), la gêne stérique liée à  $\text{CuPcTs}^{4-}$ , a fortiori dans un espace interlamellaire du composé de départ petit pourrait favoriser le greffage de petits anions. Cela conduit comme constaté à des composés multiphasiques.

Le diagramme RX enregistré pour l'hybride obtenu par ajustement du pH de la solution avec une solution diluée d'acide sulfurique montre qu'il y a formation d'oxyde. La microscopie électronique à balayage réalisée sur ce composé renseigne également sur l'inhomogénéité. Une image MEB du produit est présentée fig.I.13b, l'analyse EDX sur des parties claires permet de constater qu'elles sont constituées majoritairement d'atomes d'oxygène et de cuivre.

Enfin d'autres résultats obtenus avec l'acide phosphorique pour ajuster le pH de la solution de  $\text{CuPcTsNa}_4$  montrent que l'anion ne se greffe plus mais des oxydes se forment tout de même et la cristallinité reste faible (fig.I.14a).

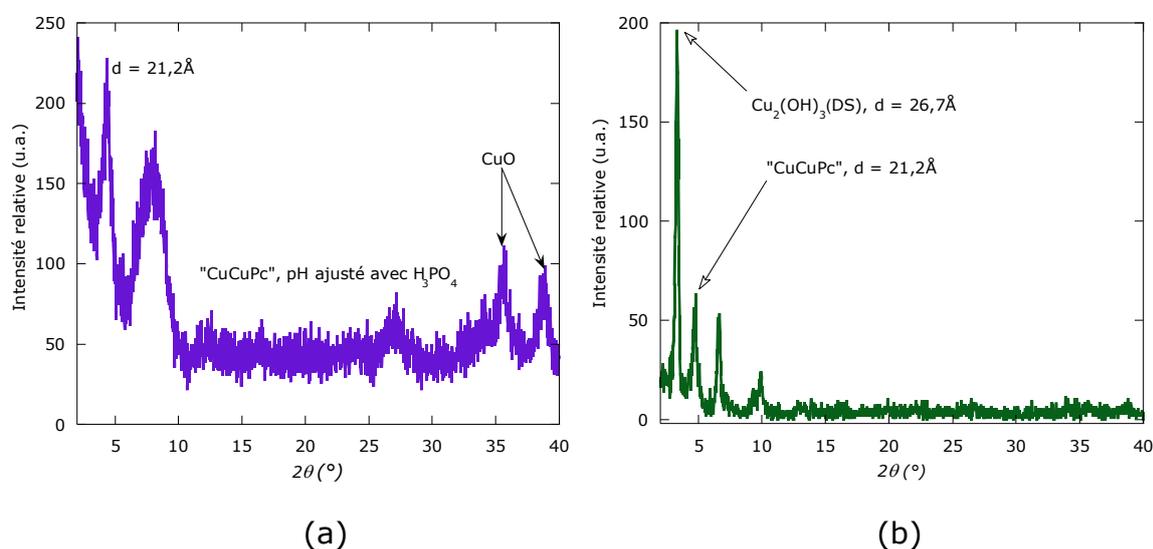


Fig.I.14. a) Diagramme RX du composé obtenu par réaction entre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuPcTsNa}_4$ , après ajustement du pH avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . b) Diagramme RX du composé obtenu par réaction entre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuPcTsNa}_4$  avec ajout d'un surfactant dans le milieu réactionnel.

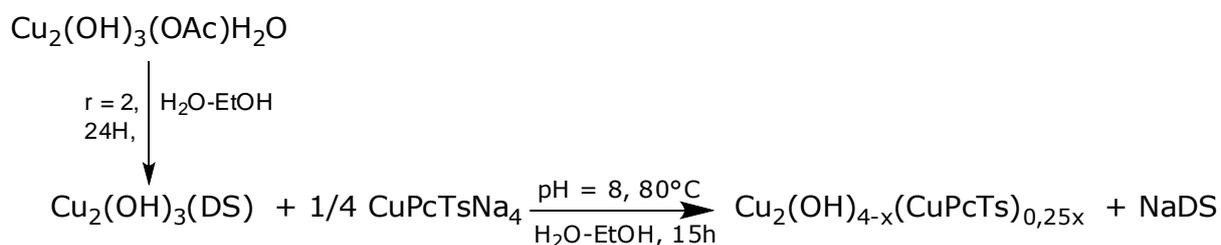
Au terme de cette étude par voie directe, le problème reste entier,  $\text{CuPcTs}^{4-}$  s'insère bien dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , mais les hybrides résultants sont multiphasiques, ou mal cristallisés.

Dans le souci d'obtenir un hybride monophasique, avec une bonne cristallinité, une autre idée consistait à utiliser lors de la réaction de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  une petite quantité d'un surfactant comme le dodécylsulfate de sodium (DSNa) dans un rapport molaire  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{CuPcTsNa}_4$ : DSNa (1:0,25:0,1) suffisant pour que le sel de  $\text{DS}^-$  en solution contribue à la désagrégation des  $\text{CuPcTs}^{4-}$ . En solution les surfactants tel le DSNa vont interagir avec les macrocycles, avec pour effet de limiter l'agrégation des complexes macrocycliques et peuvent également limiter la formation d'oxyde de cuivre.<sup>[101,102]</sup> Dans ce cas les problèmes de cristallinité et de formation d'oxyde ont été résolus, mais le composé obtenu reste multiphasique dans la mesure ou dans ces conditions, le  $\text{DS}^-$  en solution réagit avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  pour

donner  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  qui se forme parallèlement à  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{4-x}(\text{CuPcTs})_{0,25x}$  (fig.I.14b) Cette stratégie a finalement été abandonnée au profit d'une stratégie en deux étapes, dite « voie indirecte ».

### B.2.b.2. Insertion-greffage de $\text{CuPcTsNa}_4$ (pureté 83%) dans $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ : voie indirecte

Le processus expérimental consiste tout d'abord à synthétiser  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  par échange des ions acétate de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  par des chaînes dodécylsulfate.<sup>[82,103]</sup> Dans une deuxième étape (d'où le nom de "voie indirecte" donnée à cette méthode), on mène l'insertion-greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  à 83% dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Le schéma réactionnel global est donné ci-dessous:



Cette voie de synthèse présente l'avantage d'augmenter l'espace interlamellaire (de  $9,38\text{\AA}$  à  $26,7\text{\AA}$ ) et donc de le rendre plus accessible aux molécules volumineuses. La réaction doit se faire en excès de ligand soit un rapport molaire  $r = 3$ , le milieu réactionnel est un mélange eau/éthanol car le dodécylsulfate de sodium (NaDS) présente une bonne solubilité dans un tel mélange. L'autre paramètre important est la température du milieu réactionnel, elle est ici maintenue à reflux (environ  $80^\circ\text{C}$ ), sachant que les  $\text{MPcTs}^{4-}$  sont stables à haute température. Nous verrons plus loin les conséquences importantes de l'utilisation de températures plus basses sur la nature des composés obtenus.

Ainsi l'hybride de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  est obtenu par dispersion d'une poudre de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  dans une solution de  $\text{CuPcTsNa}_4$  dont le pH a été ajusté à 8 avec HCl dilué. Une poudre bleue est recueillie après lavage à l'eau et l'éthanol. Le diffractogramme RX enregistré pour cette poudre est présenté fig.I.15a.

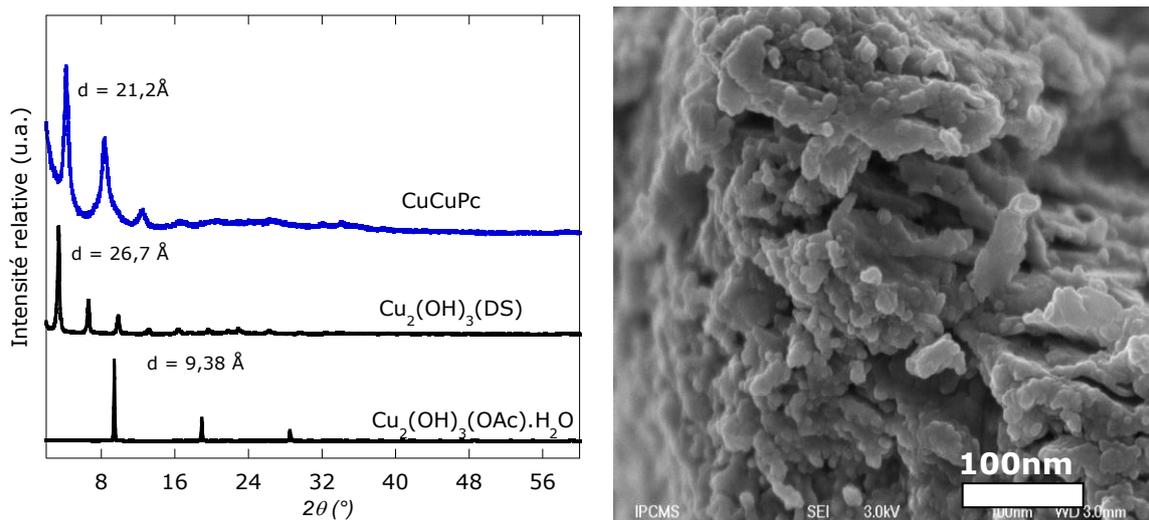


Fig.I.15. a) Diagramme RX de **CuCuPc**, comparé à ceux de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . b) Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur **CuCuPc**.

Le composé obtenu est monophasique et homogène, ainsi que le montre l'image MEB présentée fig.I.15b. Ce composé est nommé **CuCuPc**. Notons que malgré l'ajustement du pH avec une solution d'acide chlorhydrique diluée, il n'y a pas de phase correspondant à un éventuel greffage des anions chlorure. D'autre part, l'excès de ligand en solution ne pose pas de problème, l'agrégation des complexes est limitée par la présence de dodécylsulfate, l'hybride final est aisément débarrassé de molécules de complexes n'ayant pas réagi par lavage à l'eau. Autre point important, malgré la température relativement élevée appliquée au milieu réactionnel (80°C au lieu de 60°C appliquée par voie directe), il n'y a pas formation d'oxyde de cuivre. La cristallinité de CuCuPc est également meilleure que celle des composés obtenus lors du travail exploratoire avec  $\text{CuPcTs}^{4-}$  à 50%. Nombre de problèmes auxquels nous étions confrontés lors des essais précédents s'avèrent ainsi résolus.

Enfin l'hybride obtenu est lamellaire (harmoniques  $00l$  bien définies), la distance interlamellaire passe de 26,7 Å à 21,2 Å. Cette distance est en accord avec le greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  perpendiculairement au feuillet inorganique et correspond au résultat décrit par Hayashi et Hudson,<sup>[81]</sup> mais selon un protocole très différent, sans formation de CuO et parfaitement reproductible.

La micro-analyse effectuée sur ce composé **CuCuPc** correspond à la formule suivante:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,12}(\text{CuPcTS})_{0,22}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les autres caractérisations de ce composé (ATG-ATD, spectroscopies IR et UV-visible seront présentées plus loin, avec les caractérisations de l'ensemble des composés de cette famille.

Il est à noter que la pré-intercalation a déjà largement été utilisée pour la synthèse d'autres hybrides lamellaires. Nous pouvons entre autre citer la pré-intercalation des feuillets de type  $\text{MPS}_3$  par des cations ammoniums<sup>[104,105]</sup>, des feuillets de phosphate de zirconium par des molécules de sulfophenylphosphonate<sup>[106,107,108]</sup> ou des HDL par des molécules de formamide.<sup>[109]</sup> Pour les hydroxydes simples lamellaires, cette méthode a été développée très récemment au laboratoire pour l'insertion de composés organiques<sup>[96]</sup> ou inorganiques<sup>[110]</sup>. Dans notre cas, nous n'observons pas de phénomène de "staging" comme décrit par Du et O'Hare lors de l'intercalation

des ions carbonates dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,5}(\text{DS})_{0,5}$  (mais les temps de réactions examinés par Du et O'Hare sont nettement plus courts que ceux caractéristiques des réactions décrites ici).<sup>[111]</sup>

### B.2.b.3. Insertion-greffage d'autres MPcTs<sup>4-</sup> dans l'hydroxyde de cuivre lamellaire (M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>)

Grâce au succès enregistré avec cette voie de synthèse indirecte nous avons entrepris l'insertion-greffage d'autres MPcTs<sup>4-</sup> (M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; Al<sup>3+</sup>) dans l'hydroxyde de cuivre. Nous avons ainsi pu obtenir la série d'hybrides dont les diagrammes RX sont donnés ci-dessous (fig.I.16).

Les composés hybrides obtenus présentent tous la même distance interlamellaire comme observé lors des réactions de greffage dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Là encore, la distance interlamellaire est seulement régie par la taille du macrocycle qui demeure inchangée quel que soit le métal. Aucune différence n'a à non plus été observée du fait de la différence d'isomère majoritaire présent. Cependant il est à noter que, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas réussi à obtenir un composé monophasique avec  $\text{AlClPcTsNa}_4$ , probablement du fait du greffage des chlorures présents au départ sur  $\text{AlClPcTsNa}_4$ .

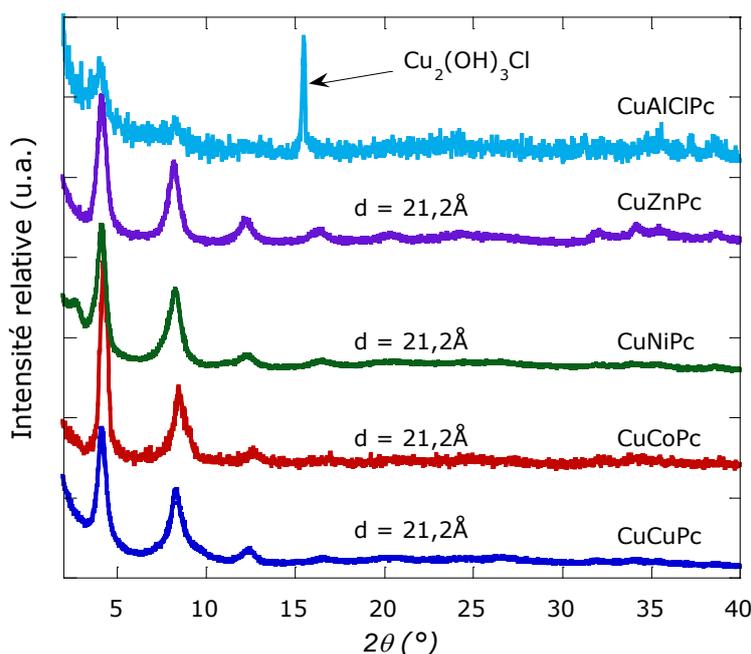
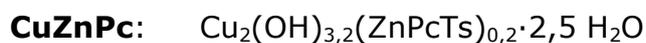
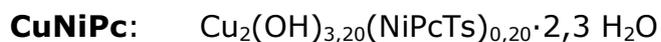
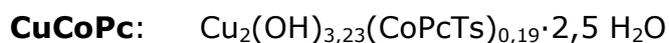
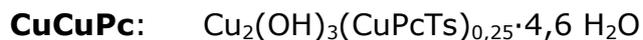


Fig.I.16. Diagrammes RX des hybrides **CuCuPc**, **CuCoPc**, **CuNiPc**, **CuZnPc**, et du composé multiphasique obtenu lors des tentatives de greffage de  $\text{AlClPcTsNa}_4$  dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$

Le mode opératoire que nous avons mis au point est bien reproductible et peut être généralisé à d'autres MPcTs<sup>4-</sup>.

Les micro-analyses effectuées sur ces composés correspondent aux formules brutes suivantes:



### B.2.c. Analyse thermique

Une analyse ATG-ATD des hybrides que nous avons synthétisés a été effectuée à 5°C/min jusqu'à 900°C sous air. Nous présentons ici l'analyse des hybrides **CoCuPc** et **CuCuPc** qui sont représentatifs du comportement de l'ensemble des hybrides **CoMPc** et **CuMPc** respectivement.

Les courbes des figures I.17 et I.18 nous montrent que la décomposition thermique de **CoCuPc** et **CuCuPc** est un processus qui se déroule en trois étapes.

Lors de la première étape (entre la température ambiante et 130°C), la perte de masse observée (15% dans **CoCuPc** et 12% dans **CuCuPc**) est associée à un processus endothermique. Cette étape est attribuée à la perte des molécules d'eau de solvatation et/ou adsorbées en surface du matériau. Ces pourcentages massiques en eau sont assez proches des formules brutes établies à l'aide de l'analyse élémentaire (16,6%, et 13%).

La deuxième étape du processus thermique montre une série d'évènements plus ou moins résolus et correspondants à une perte de masse d'environ 31% entre 200°C et 400°C que l'on attribue à la décomposition du macrocycle <sup>[8]</sup> et à la déhydroxylation des feuilletts inorganiques. Cette perte de masse s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur.

La dernière perte de masse évaluée à 10% a lieu autour de 730°C sous un processus endothermique elle attribuable à la décomposition des groupements sulfonates.<sup>[81]</sup> Au terme de la décomposition, une poudre noirâtre est recueillie, les diagrammes RX enregistrés sur ces poudres nous indiquent qu'il s'agit d'oxydes de métaux. Pour les composés homométalliques CoCoPc ou CuCuPc, nous obtenons respectivement les oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$ . Pour les composés hétérométalliques, nous obtenons soit un mélange d'oxydes de type,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit des oxydes mixtes de type  $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ . Des études plus précises seraient nécessaires pour déterminer précisément la composition de ces résidus.

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

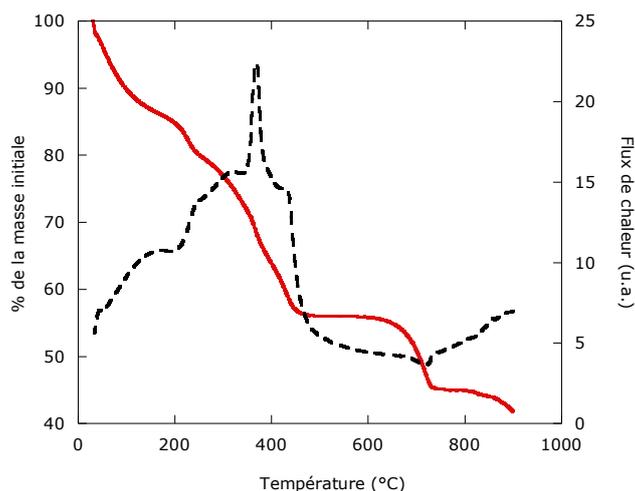


Fig.I.17. Courbes ATG (trait plein rouge) et ATD (trait pointillé noir) de **CoCuPc**.

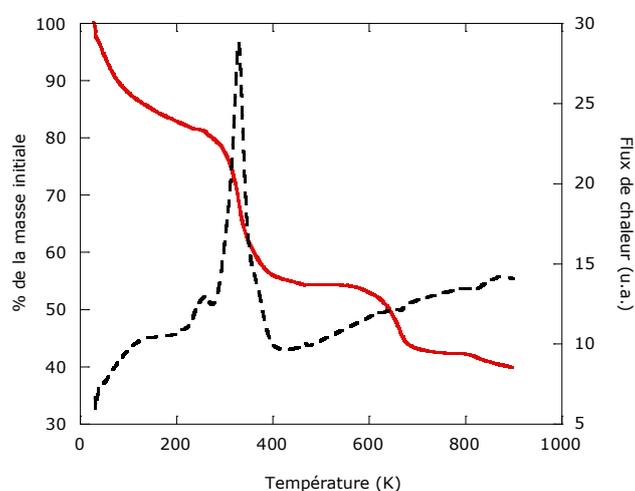


Fig.I.18. Courbes ATG (trait plein rouge) et ATD (trait pointillé noir) de **CuCuPc**.

### B.2.d. Études spectroscopiques

#### B.2.d.1. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres infra-rouge des phthalocyanines tétrasulfonates métallées, et donc des hybrides correspondants, ne dépendent que très peu du métal central.<sup>[112]</sup> Nous présenterons donc, à titre d'exemples représentatifs de la totalité des hybrides obtenus, les spectres IR des composés **CoCuPc** et **CuCuPc** (fig.I.19).

L'ensemble des spectres IR montrent tout d'abord une bande intense et large à  $\nu = 3440 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H des molécules d'eau et des fonctions hydroxydes impliquées dans des liaisons hydrogène. Autour de  $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$  une bande moins intense est visible et elle est attribuée à la déformation des molécules d'eau.<sup>[113,130]</sup>

Le spectre IR de **CoCuPc** montre l'absence des bandes d'absorption des groupes acétate (autour de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode asymétrique et autour de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode symétrique) au profit de l'apparition des bandes relatives aux

groupes sulfonates présents sur  $\text{CuPcTs}^{4-}$  que nous détaillerons dans la dernière partie de cette étude infrarouge. De la même façon, le spectre de **CuCuPc** montre la présence des bandes de vibration liées à la phthalocyanine, mais montre aussi l'absence des bandes d'absorption à  $2924$  and  $2853 \text{ cm}^{-1}$  des groupes  $-\text{CH}_2$  présent dans le squelette carboné du dodécylsulfate présent initialement dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Ces observations permettent de confirmer l'idée selon laquelle le changement de distance interlamellaire visible par DRX repose bien sur la présence de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  au sein du matériau.

La deuxième partie du spectre révèle les vibrations liées au macrocycle. Entre  $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$  trois bandes d'absorption principales sont présentes. Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des C-N, fragment isoindole et des C-C pyrroliques.<sup>[77,114]</sup> Enfin la délocalisation électronique entraîne une vibration d'élongation du macrocycle tout entier. Cette élongation est matérialisée par les deux bandes fines visibles à  $\nu = 830 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 748 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[114,115]</sup>

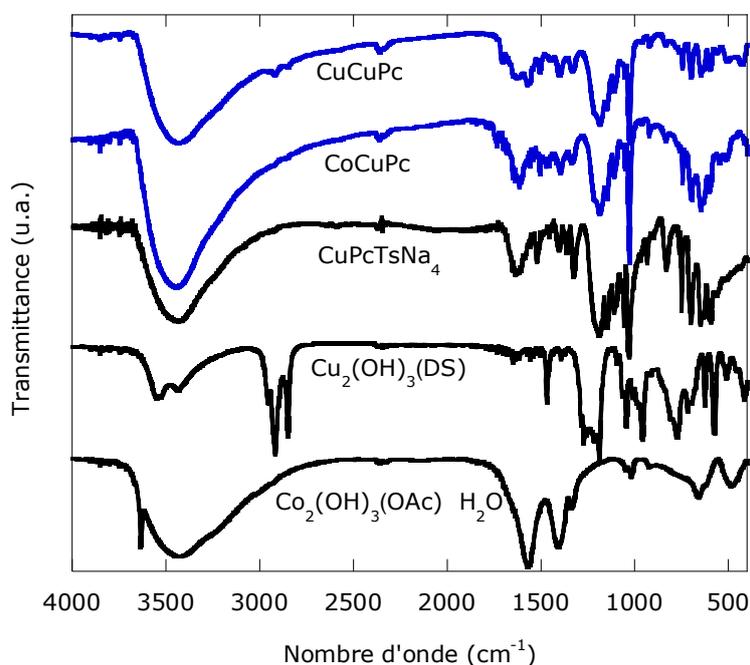


Fig.I.19. Spectre IR des précurseurs  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ ,  $\text{CuPcTsNa}_4$  et de **CoCuPc** et **CuCuPc**.

Enfin, il convient d'accorder une attention plus particulière à la caractérisation des groupes sulfonates présents sur les complexes macrocycliques. Les fonctions sulfonates tout comme les phosphonates peuvent établir des interactions faibles avec la majorité des métaux de transition.<sup>[116,117,118,119,120,121]</sup>

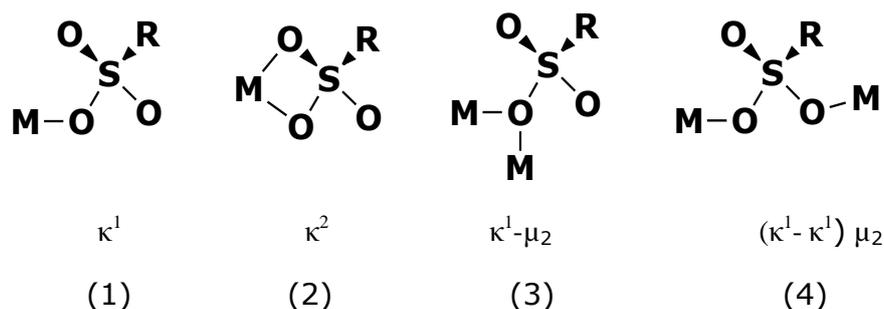


Fig.I.20. Modes de coordination des sulfonates

La faiblesse des interactions groupe sulfonate–métal de transition a été étudiée de manière approfondie par Lawrence et son équipe sur des précurseurs comme le trifluorométhylsulfonate.<sup>[122]</sup> Cette étude met en évidence le comportement des sulfonates en milieu aqueux, avec une affinité importante vis-à-vis des molécules d'eau qui se traduit lors des coordinations avec des métaux par une incapacité à évacuer totalement les molécules d'eau de la sphère de coordination. Les modes de coordination préférentiels vis-à-vis des métaux de transition ont été mis en évidence par Cai et al. (fig.I.20).<sup>[123,124,125,126,127]</sup> Dans notre cas, si on considère que les feuillettes ne sont pas dénaturés, les sulfonates peuvent adopter les modes de coordinations 1 et 3, par analogie avec les ligands acétates (qui pontent les ions Cu(II) dans l'hydroxyacétate de cuivre, ou qui sont liés de manière monodentate aux ions Co(II) tétraédriques dans l'hydroxyacétate de cobalt).

Les vibrations des groupes sulfonates apparaissent entre 1200 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup>. La vibration du fragment isoindole observée plus haut aux alentours de 1400 cm<sup>-1</sup> est liée à une éventuelle substitution sur le cycle benzénique et notamment à une autre bande d'absorption apparaissant à  $\nu = 1150$  cm<sup>-1</sup>. Cette dernière bande d'absorption apporte un premier élément de réponse par rapport au mode de coordination des sulfonates. En effet sa présence renseigne sur les modes de coordination à exclure puisqu'elle est visible lorsque le groupe sulfonate garde sa structuration de départ, soit deux doubles liaisons S=O et une liaison simple S-O.<sup>[128,129]</sup> Enfin, les signaux d'absorption observés dans l'intervalle de 1190 cm<sup>-1</sup> à 1030 cm<sup>-1</sup> sont corrélés aux S=O des groupements sulfonates avec respectivement les bandes antisymétrique (doublet 1188 cm<sup>-1</sup> et 1109 cm<sup>-1</sup>) et symétrique à 1030 cm<sup>-1</sup>.<sup>[77,114]</sup> La coordination des CuPcTs<sup>4-</sup> aux feuillettes inorganiques se fait à travers les groupements sulfonates, la différence  $\Delta\nu$  entre les bandes d'absorption antisymétriques et symétriques ( $\Delta\nu < 190$  cm<sup>-1</sup>) implique une liaison sulfonate-métal.<sup>[130]</sup> D'autre part l'apparition dans ces hybrides d'une bande à  $\nu = 430$  cm<sup>-1</sup> pas très intense certes mais absente dans CuPcTsNa<sub>4</sub> va dans le sens d'une liaison métal-oxygène du type M-O-S.<sup>[130]</sup>

En somme, la liaison établie est probablement à fort caractère électrostatique, en effet une liaison plus fortement covalente entrainerait un déplacement plus net de la bande symétrique du groupe sulfonate.<sup>[122]</sup>

Cette interprétation effectuée pour **CoCuPc** et pour **CuCuPc** est tout aussi valable pour les autres hybrides à base de MPcTs<sup>4-</sup> car même en changeant de métal, la structuration du signal infrarouge demeure identique. Les principales bandes d'absorption relatives aux autres hybrides sont regroupées dans le tableau I.1.

	$\nu_{OH}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C-N}$	$\nu_{Isoindole}$	$\nu_{S-C-C}$	$\nu_{asS=O}$	$\nu_{sS=O}$
<b>MPcTsNa<sub>4</sub></b>	3429	1632	1485	1395	1336	1190	1031
<b>CuPcTsNa<sub>4</sub></b>	3447	1610	1505	1418	1333	1188	1036
<b>CoCuPc</b>	3447	1614	1502	1398	1334	1187	1029
<b>CoNiPc</b>	3433	1609	1474	1400	1331	1184	1029
<b>CoCoPc</b>	3434	1622	1522	1400	1330	1186	1029
<b>CoAlPc</b>	3443	1628	1498	1398	1346	1188	1029
<b>CoZnPc</b>	3437	1608	1484	1384	1334	1186	1029
<b>CuCuPc</b>	3436	1625	1507	1402	1335	1188	1029
<b>CuNiPc</b>	3443	1623		1404	1331	1189	1030
<b>CuCoPc</b>	3426	1629	1522	1405	1329	1189	1030
<b>CuZnPc</b>	3432	1627	1485	1397	1335	1187	1030

Tab.I.1. Principales bandes de vibration des hybrides à base de MPcTs<sup>4-</sup>.

### B.2.d.2. Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible effectuées sur les MPcTsNa<sub>4</sub> mettent en évidence deux principales transitions électroniques. Une transition dans le visible appelée bande Q et une autre dans l'ultra-violet appelée bande de Soret ou bande B qui résulte de la superposition des bandes B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.<sup>[131,132]</sup> Dans certains solvants comme le dichlorométhane, les phthalocyanines diamagnétiques présentent des bandes supplémentaires (N, L, C) à haute énergie (en dessous de 300nm).<sup>[133,134]</sup>

La bande Q est une transition du type  $n \rightarrow \pi^*$  liée au macrocycle et son origine peut être expliquée par la théorie des orbitales moléculaires (fig.I.21) dans laquelle nous allons considérer deux orbitales hautes occupées HOMO et deux orbitales les plus basses vides LUMO. La bande d'absorption Q est la résultante d'une transition de la HOMO (symétrie  $a_{1u}, n$ ) vers la LUMO (symétrie  $e_g, \pi^*$ ) tandis que la bande d'absorption B résulte de la transition  $a_{2u}$  et  $b_{2u}$  vers  $e_g$ .

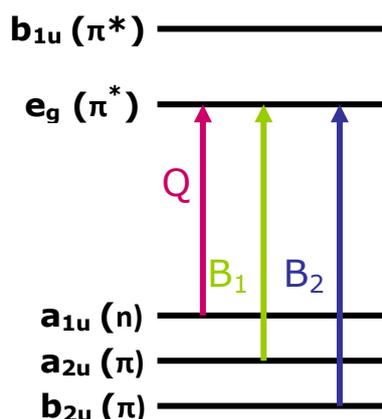


Fig.I.21. Transitions électroniques dans les  $MPcTsNa_4$  à l'origine des bandes Q et B.<sup>[135]</sup>

Il est également possible d'observer des transitions de transfert de charge du ligand vers le métal ou du métal vers le ligand qui apparaîtront moins intenses entre 400 nm et 500 nm.

Dans le cadre de cette thèse, une première mesure de  $CuPcTsNa_4$  seule en solution a été effectuée, puis des mesures en phase solide ont été réalisées pour les  $MPcTsNa_4$  et les hybrides synthétisés.

Sur le spectre UV-visible de  $CuPcTsNa_4$  en solution (fig.I.22) les bandes B et Q sont clairement définies. La transition électronique en rapport avec la bande B apparaît à  $\lambda = 336\text{nm}$ . Pour  $\lambda = 630\text{nm}$  et pour  $\lambda = 665\text{nm}$ , on observe les bandes Q en rapport aux formes oligomère et monomère des  $MPcTsNa_4$ .<sup>[94,101]</sup>

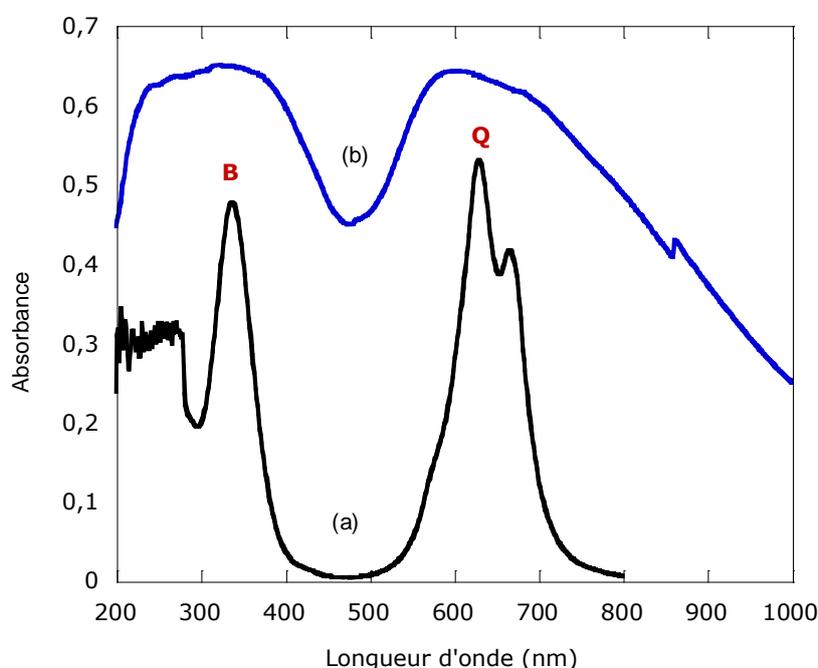


Fig.I.22. Spectre UV-visible de  $CuPcTsNa_4$  a). en solution dans l'eau à  $0,2\mu\text{M}$ . b) en phase solide, diluée dans du KBr.

En phase solide le signal de  $\text{CuPcTsNa}_4$  est large et moins bien résolu. Cependant les bandes B et Q sont tout de même encore visibles.

Les spectres UV-visibles enregistrés sur les hybrides **CoMPc** et **CuMPc** sont représentés ci-dessous (fig.I.23).

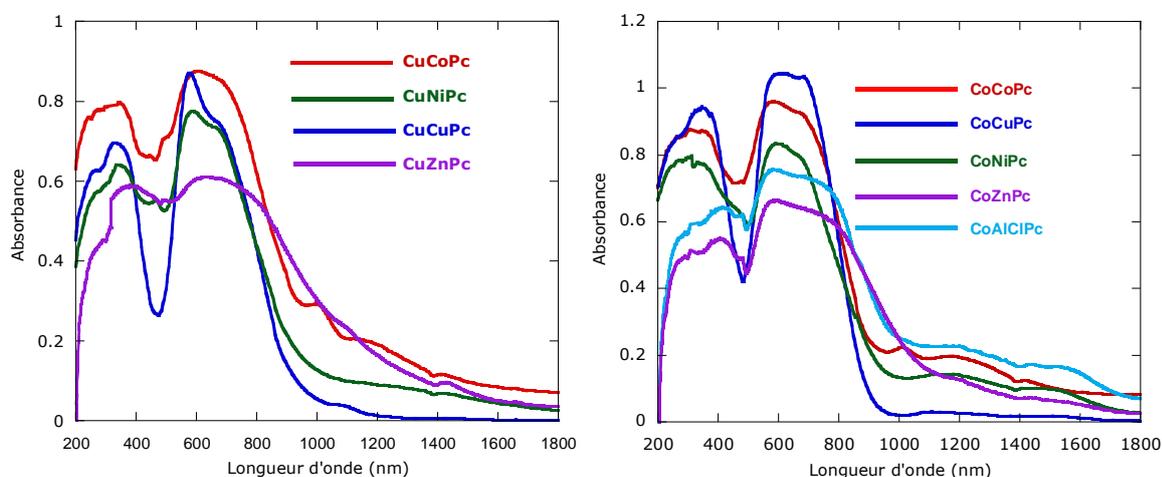


Fig.I.23. Spectres UV-visible des hybrides **CuMPc** (gauche) et **CoMPc** (droite) en phase solide.

On observe clairement des similitudes entre les spectres des hybrides à base de  $\text{MPcTs}^{4-}$  et celui de  $\text{CuPcTsNa}_4$  en phase solide. Cela confirme bien la présence des  $\text{MPcTs}^{4-}$  au sein des feuillettes inorganiques. La bande Q subit un déplacement considérable vers les hautes énergies ( $\lambda = 602$  nm dans les complexes seuls à  $\lambda = 580$  nm dans les hybrides). La bande Q est sensible à la substitution sur le macrocycle et à l'environnement électronique <sup>[136]</sup> le déplacement vers le bleu de cette bande pourrait résulter de la liaison des sulfonates avec les métaux de la couche inorganique, des interactions entre macrocycles proches <sup>[137]</sup> ou encore de la formation d'un pont oxo dans une espèce dimérique ou un polymère. <sup>[138,139]</sup> L'immobilisation au sein d'une matrice entraîne généralement une distorsion des liaisons au sein du macrocycle et donc une modification dans les niveaux d'énergie des orbitales qui participent aux transitions électroniques. <sup>[140,141,142,143,144]</sup> Le déplacement observé ici pour la position de la bande Q confirme donc l'insertion des complexes de phthalocyanine. Il reste tout de même difficile de conclure quant à l'agrégation des composés insérés, car l'effet de l'agrégation sur la bande Q va dans le même sens que l'effet de confinement.

Les hybrides **CoMPc** présentent deux signaux d'absorption à 1230 et 1575 nm que l'on attribue aux transitions électroniques du cobalt (Oh) haut spin ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ) et du cobalt (Td) ( ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ ). <sup>[96,110]</sup> Deux autres transitions à plus haute énergie sont attendues à  $\lambda = 575$  et  $\lambda = 633$  nm correspondant respectivement aux transitions électroniques du cobalt (Oh) haut spin ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ) et au cobalt (Td) haut spin ( ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ). <sup>[96,110]</sup> Ces deux dernières transitions électroniques ne sont pas observées car masquées par la bande Q propre aux  $\text{MPcTs}^{4-}$ .

Pour les hybrides **CuMPc** la seule transition attendue dans un atome de cuivre (II) en géométrie octaédrique  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  est masquée par la bande Q.

### B.2.e. Bilan récapitulatif des hybrides synthétisés

Le tableau I.2 regroupe les caractéristiques chimique et structurale des matériaux hybrides obtenus par échange anionique total dans l'espace interlamellaire. Les formules chimiques brutes ont été déduites des résultats découlant des analyses élémentaires.

Hybride	Synthèse	Formule chimique	d (Å)	Couche
<b>CoCuPc</b>	V.D. r = 1, 15h, 60°C	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,24</sub> (CuPcTs) <sub>0,19</sub> ·3,8H <sub>2</sub> O	22,1	triple
<b>CoNiPc</b>	V.D. r = 1, 15h, 60°C	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (NiPcTs) <sub>0,2</sub> ·3,5H <sub>2</sub> O	22,1	triple
<b>CoZnPc</b>	V.D. r = 1, 15h, 60°C	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,44</sub> (ZnPcTs) <sub>0,14</sub> ·5H <sub>2</sub> O	22,5	triple
<b>CoAlPc</b>	V.D. r = 1, 15h, 60°C	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,44</sub> (AlClPcTs) <sub>0,14</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	22,5	triple
<b>CoCoPc</b>	V.D. r = 1, 15h, 60°C	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (CoPcTs) <sub>0,2</sub> ·4,3 H <sub>2</sub> O	22,6	triple
<b>CuCuPc</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,12</sub> (CuPcTs) <sub>0,22</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	21,0	simple
<b>CuNiPc</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,20</sub> (NiPcTs) <sub>0,20</sub> ·2,3 H <sub>2</sub> O	21,2	simple
<b>CuZnPc</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,28</sub> (ZnPcTs) <sub>0,18</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	21,2	simple
<b>CuCoPc</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,23</sub> (CoPcTs) <sub>0,19</sub> ·2,5 H <sub>2</sub> O	20,6	simple

Tab.I.2. Récapitulatif des composés hybrides **CoMPc** et **CuMPc** (M = Co, Cu, Ni, Zn, Al) obtenus par échange anionique total dans Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O ou dans Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS). (V.D.: voie directe, V.I.: voie indirecte)

### B.2.f. Propriétés magnétiques

Deux aspects des propriétés magnétiques des hybrides synthétisés nous intéressaient particulièrement. Tout d'abord il s'agissait de savoir comment le greffage de complexes, paramagnétiques ou non, influait sur les propriétés magnétiques des hybrides. Et il était aussi intéressant d'étudier comment l'éventuelle mise en ordre magnétique de ces matériaux influait sur les propriétés des complexes insérés, quand ceux-ci sont paramagnétiques.

#### B.2.f.1. Propriétés magnétiques des hybrides CuMPc

La figure I.24 représente l'évolution du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour les différents hybrides. Le comportement des quatre composés, **CuMPc** (M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) est identique. Les courbes présentent une diminution régulière du produit  $\chi T$  entre T = 300 K et T = 1,8 K, ce qui est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominantes.

Les constantes de Curie sont obtenues en traçant pour chacun de ces composés la courbe  $1/\chi = f(T)$ . L'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss pour T > 150 K soit:  $1/\chi = (T - \theta) / C$  (où C est la constante de Curie, et  $\theta$  la température de Weiss). Les valeurs de constantes de Curie sont

regroupées dans le tableau I.3. Ces valeurs, sont en bon accord avec les valeurs attendues pour deux atomes de Cu(II) de spin  $S = 1/2$  pour la couche d'hydroxyde ( $C = 0,375 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$  pour un ion  $\text{Cu}^{2+}$  en considérant  $g = 2$ ), et 0,22 ion  $\text{Cu}^{2+}$  pour **CuCuPc**, 0,19 ion  $\text{Co}^{2+}$  pour **CuCoPc** ( $C = 0,375 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$  pour un ion  $\text{Co}^{2+}$  bas spin) (les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  carré-plan sont diamagnétiques et ne participent donc pas à la constante de Curie de **CuZnPc** et **CuNiPc**). Les températures de Weiss sont négatives, cela traduit là encore la présence d'interactions antiferromagnétiques.

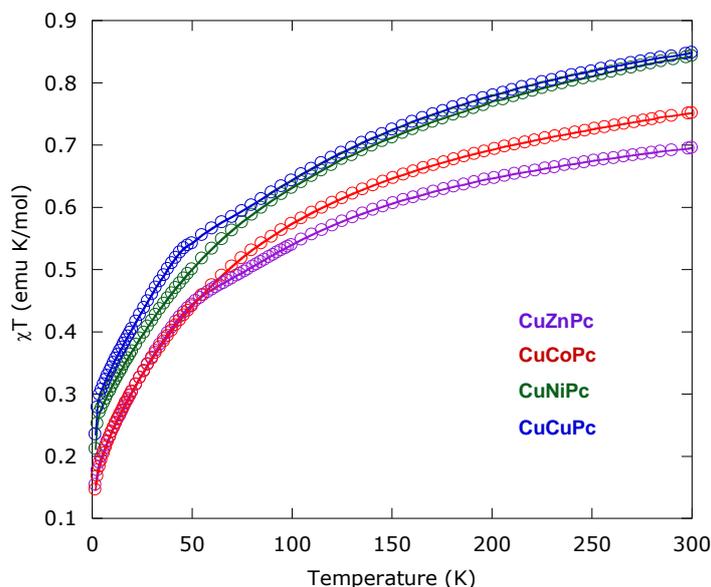


Fig.I.24. Produit  $\chi T$  en fonction de  $T$  pour les hybrides **CuMPc** ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ).

	C (emu.K/mol)	$\theta$ (K)	$M_{5T}$ ( $\mu_B$ )
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$	0,79	-0,5	0,49
<b>CuCuPc</b>	1,02	-62,8	0,55
<b>CuCoPc</b>	0,90	-58,6	0,37
<b>CuNiPc</b>	1,03	-68,9	0,35
<b>CuZnPc</b>	0,81	-51,5	0,35

Tab.I.3. Données magnétiques des hybrides **CuMPc** et de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ .

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif (champ de 0,35 mT oscillant à une fréquence de 100 Hz) sont identiques pour tous les composés **CuMPc** (fig.I.25.a, exemple de **CuCuPc**). La susceptibilité en phase  $\chi'$  augmente régulièrement à mesure que la température diminue. Parallèlement, le signal en quadrature de phase  $\chi''$ , montre un début de croissance à  $T = 1,8 \text{ K}$ . Nous avons vérifié sur certains de ces composés que ce comportement ne dépendait pas de la fréquence du champ oscillant. Ce comportement suggère une mise en ordre de type ferromagnétique à une très basse température ( $< 1,8 \text{ K}$ ).

Les courbes d'aimantation en fonction du champ réalisées entre -5 T et +5T à 1,8 K (fig.I.25.b), montrent qu'il n'y a pas d'ouverture de cycle d'hystérèse. Pour les composés **CuMPc** les courbes  $M = f(H)$  présentent une forme sigmoïde, et sont proches de la saturation à haut champ. Cependant les valeurs de l'aimantation à haut champ sont beaucoup plus faibles que les valeurs attendues pour l'alignement complet des moments magnétiques en présence (pour deux ions Cu(II), on attend une valeur à saturation d'environ  $2\mu_B$ ). L'allure de ces courbes, la faible valeur à saturation et l'existence d'un signal en  $\chi''$  indiquent que l'ordre à basse température serait ferrimagnétique ou antiferromagnétique canté (avec  $T_N < 1,8$  K) pour les composés **CuMPc**. A titre de comparaison, le composé de départ  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  présente un ordre antiferromagnétique.<sup>[145]</sup>

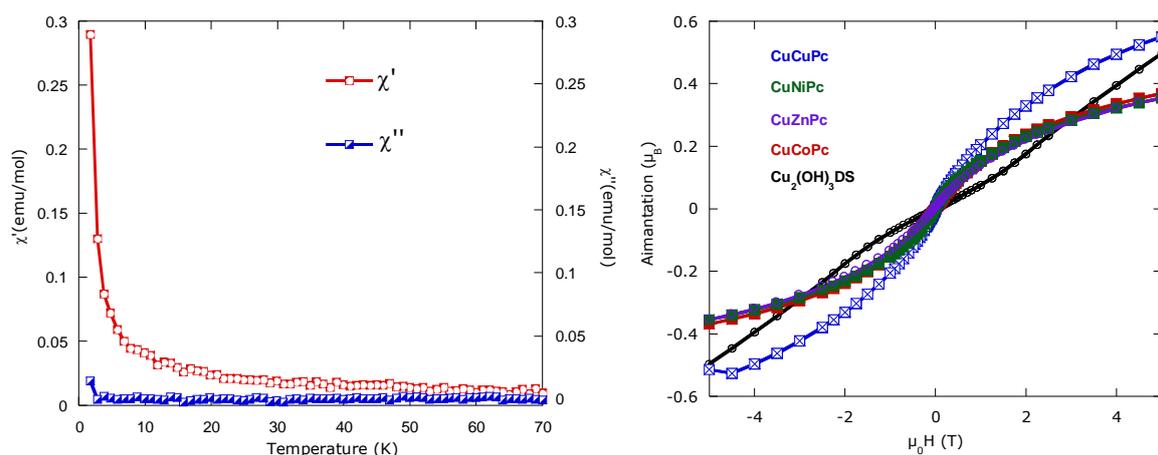


Fig.I.25. a). Susceptibilité en champ alternatif de **CuCuPc** (0,35mT, 100Hz)  
 b). Courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K des hybrides **CuMPc** ainsi que de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ .

L'origine de ce comportement de type ferromagnétique dans ces composés est difficile à rationaliser en l'absence de structure précise des feuillets inorganiques. Cependant l'examen des interactions présentes dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ , de structure sensiblement analogue à celle des hybrides présentés ici, montre que jusqu'à sept constantes d'échange doivent être considérées pour rendre compte du couplage magnétique au sein des couches.<sup>[146,147]</sup> Il est donc facilement envisageable qu'une petite modification de la couche inorganique liée au greffage modifie l'une ou l'autre des interactions, ce qui peut donner lieu à la stabilisation d'un moment résiduel à basse température. Notons qu'un ordre ferrimagnétique pour des hybrides à base d'hydroxyde de cuivre a déjà été observé plusieurs fois.<sup>[96,110]</sup>

### B.2.f.2. Propriétés magnétiques des hybrides **CoMPc**

Tous les hybrides **CoMPc** ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ ) ont le même comportement magnétique, qui est sensiblement différent de celui des hybrides **CuMPc**. Les constantes de Curie sont en accord avec ce qui est attendu pour des composés présentant un mélange de cobalt(II) en site octaédrique et en site tétraédrique (et des ions éventuellement paramagnétiques dans l'espace interlamellaire). Sachant que  $2,2 \leq C_{\text{tétra}} \leq 2,8$  et  $2,8 \leq C_{\text{octa}} \leq 3,4$ ,<sup>[148]</sup> les constantes de Curie finales sont cohérentes avec un nombre de Co(II) Td

correspondant au nombre de  $\text{SO}_3^-$  greffés. Ce qui confirme le greffage des  $\text{MPcTs}^{4-}$ .

La courbe  $\chi T = f(T)$  pour le composé **CoCuPc** montre que le produit  $\chi T$  diminue très légèrement de la température ambiante (5,2 emu K/mol) jusqu'à un minimum à environ 90 K (5,0 emu K/mol) (fig.I.26). Ceci traduit l'action du couplage spin-orbite (relativement fort dans le cas d'ions Co(II) en site octaédrique) et/ou la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques. En dessous de ce minimum,  $\chi T$  augmente rapidement, signe d'une mise en ordre magnétique, ici ferrimagnétique, correspondant à l'alignement anti-parallèle des moments de spin des ions cobalt(II) en site octaédrique et ceux des ions cobalt(II) en site tétraédrique (les moments magnétiques portés par les ions Co(II) étant différents dans les deux types de sites, il y a un moment résiduel).

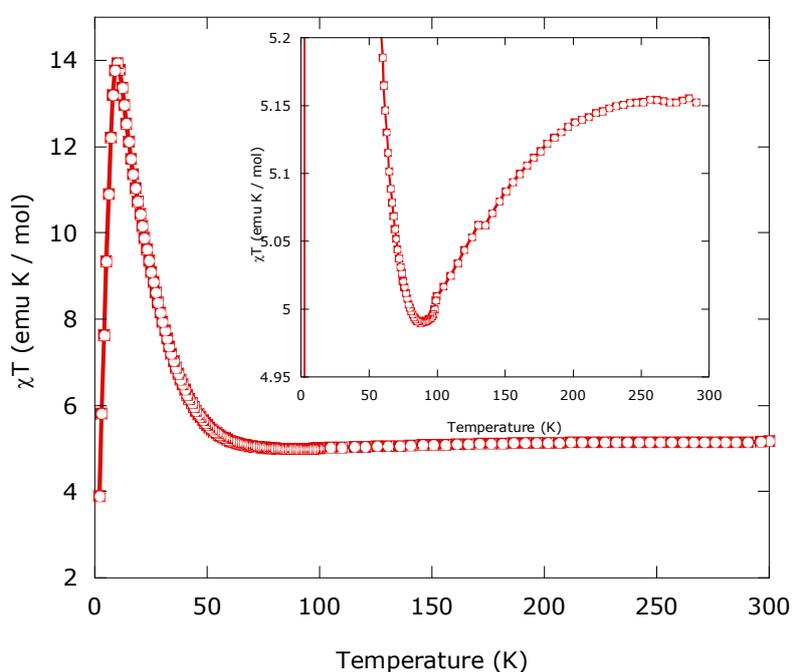


Fig.I.26. Produit  $\chi T$  en fonction de  $T$  pour **CoCuPc** (en insert, un agrandissement de la zone autour du minimum).

Les températures de mise en ordre magnétique sont déterminées à partir des mesures de susceptibilité sous champ magnétique alternatif (fig.I.27a). Ces mesures montrent la présence d'un maximum en  $\chi'$  (susceptibilité en phase), lié à la mise en ordre du composé, à une température de 5,7K. La courbe  $\chi''$  (susceptibilité en quadrature de phase) correspondante croît également jusqu'à un maximum. Ce comportement indique une mise en ordre de type ferromagnétique (aucune dépendance en fréquence n'a été mesurée).

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

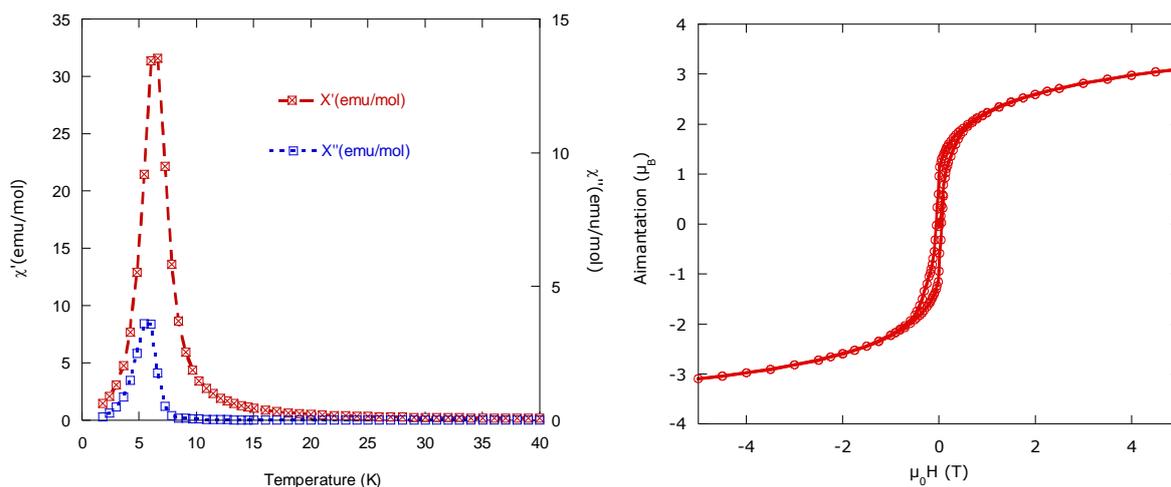


Fig.I.27. a). Susceptibilité en champ alternatif de **CoCuPc** (0.35mT, 100Hz)  
 b). Courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K de **CoCuPc**.

Enfin la mesure de l'aimantation en fonction du champ entre -5 T et 5 T à 1.8 K (fig.I.27.b) montre l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. L'aimantation rémanente du matériau est  $M_r = 0,95 \mu_B$ ; le champ coercitif  $\mu_0 H_C = 0,1$  T. Enfin, la valeur de l'aimantation à haut champ ( $M(5T) = 3,1 \mu_B$ ) est en accord avec l'alignement antiparallèle des moments portés par les ions cobalt(II) en sites octaédriques et tétraédriques.

La même interprétation appliquée sur les autres hybrides **CoMPc** a permis d'établir les données magnétiques regroupées dans le tableau I.4.

	Ordre magnétique	C (K.emu/mol)	$T_N$ (K)	M(5T) ( $\mu_B$ )
$Co_2(OH)_3(OAc) \cdot (H_2O)$	Ferri	5,29	12,6	2,6
<b>CoCuPc</b>	Ferri	5,23	5,7	3,1
<b>CoCoPc</b>	Ferri	5,17	5,7	2,5
<b>CoNiPc</b>	Ferri	5,02	5,7	2,5
<b>CoAlPc</b>	Ferri	5,36	5,7	3,1
<b>CoZnPc</b>	Ferri	6,11	5,7	3,4

Tab.I.4. Données magnétiques des hybrides **CoMPc** et de  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot (H_2O)$ .

Le mécanisme d'interaction magnétique proposé pour expliquer ces propriétés est celui d'un couplage de nature antiferromagnétique au sein des couches inorganiques entre les ions cobalt en sites tétraédriques et ceux en sites octaédriques, et un couplage ferromagnétique, de nature principalement dipolaire, entre les couches. L'insertion d'une phthalocyanine provoque une diminution de la température d'ordre par rapport au composé non substitué ( $T_C = 12,6$  K pour  $Co_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$ ). Ceci est probablement dû à une diminution de la longueur de corrélation magnétique au sein des plans qui diverge à basse température.<sup>[159,160]</sup> L'absence de dépendance de la température d'ordre selon le métal inséré va dans le sens d'un couplage purement dipolaire entre les couches.

En complément des mesures effectuées par magnéto-métrie à SQUID, nous avons pu suivre par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique, l'évolution de la position du signal de RPE de la phthalocyanine de cuivre insérée dans l'hydroxyde de cobalt, et ceci afin d'essayer de préciser qualitativement et quantitativement la nature du couplage magnétique entre les couches.

### B.2.f.3. Résonance Paramagnétique Électronique

Des mesures en résonance paramagnétique électronique ont été effectués à l'aide d'un spectromètre opérant en bande X, en phase solide sur les composés  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  dont la distance interlamellaire est proche de celles des matériaux hybrides synthétisés, sur la phthalocyanine commerciale utilisée  $\text{CuPcTsNa}_4$  à 83% et sur les matériaux hybrides **CuCuPc** et **CoCuPc**.

Le composé  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  est silencieux en RPE à toutes les températures, malgré la présence d'espèce paramagnétiques comme Cu(II). La structuration visible à  $T = 4\text{K}$  provient des impuretés liées à la cavité ou au tube utilisé. En revanche, nous observons pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  un signal à basse température, pour lequel l'intensité décroît à mesure que la température augmente. Au dessus de  $T=50\text{K}$ , ce composé est également silencieux en RPE (fig.I.28).

Le signal en RPE est inversement proportionnel aux temps de relaxation  $T_1$  (interaction spin-réseau) et  $T_2$  (interaction spin-spin), de ce fait l'absence de signal traduit des interactions fortes entre les métaux présents dans les couches inorganiques soit des temps de relaxation plus faibles qui entraînent une raie extrêmement large. Les signaux visibles à basse température pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  ont déjà été observés par V. Laget sur  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et reliés à une résonance ferromagnétique à la mise en ordre magnétique<sup>[82]</sup> ou à la présence au sein des couches inorganiques de cobalt en géométrie tétraédrique distordu.<sup>[149,150,151]</sup>

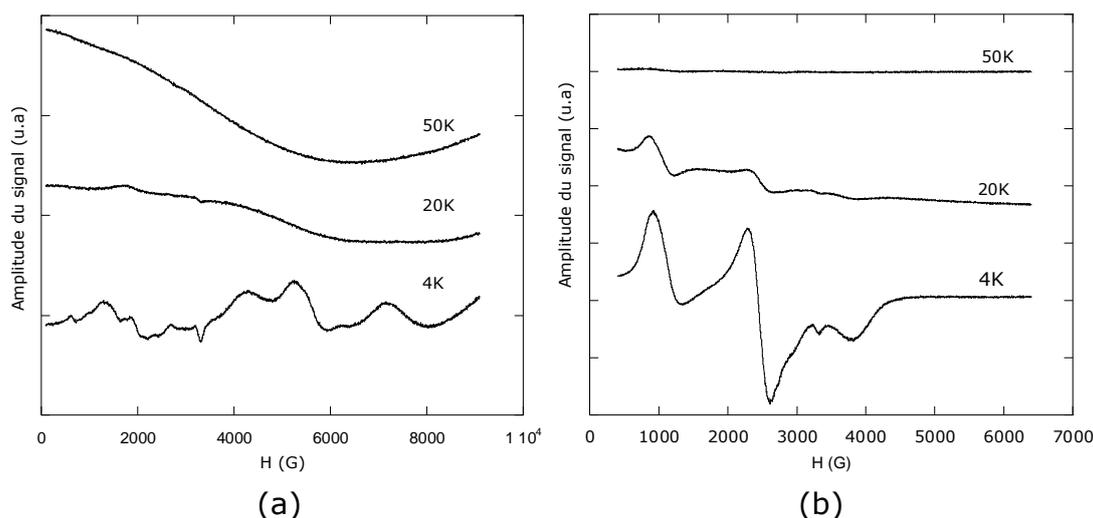


Fig.I.28. Spectres RPE de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (a) et de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  (b) en fonction de la température.

Le signal RPE de  $\text{CuPcTsNa}_4$  (fig.I.29) se rapproche de celui observé dans le cas de radicaux libres car l'électron célibataire du cuivre est en fait fortement délocalisé sur le macrocycle.<sup>[152,153]</sup> Ce signal, tout comme la valeur du facteur g

isotrope ( $g = 2,05$ ) enregistré pour  $\text{CuPcTsNa}_4$  est en accord avec ce qui a été publié pour ce type de complexes.<sup>[154,155,156]</sup> L'absence de structure fine résolue est le signe de fortes interactions dipolaires.<sup>[156]</sup> Il est à noter que la structure fine n'a pu être résolue en solution qu'à des concentrations faibles (moins d'interactions entre les centres métalliques).<sup>[157]</sup> Enfin l'amplitude du signal, tout comme la largeur pic à pic ( $L_{pp}$ ) du signal diminuent à mesure que la température augmente. Ces courbes suivent des lois de Curie-Weiss en accord avec les données magnétiques enregistrées par magnétométrie SQUID.

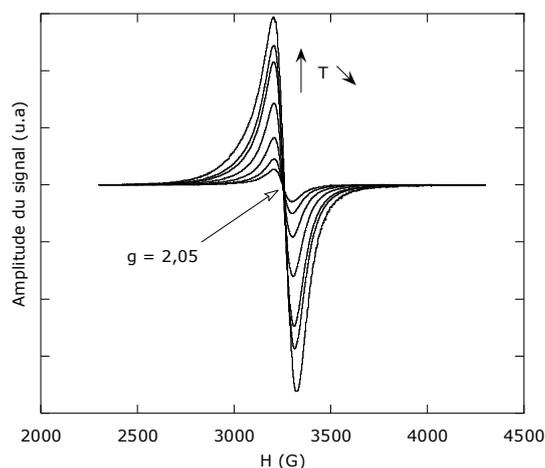


Fig.I.29. Spectre RPE de  $\text{CuPcTsNa}_4$  en phase solide entre 4K et 150K.

Dans le composé **CuCuPc** (fig.I.30) nous observons un signal RPE similaire à celui observé pour  $\text{CuPcTsNa}_4$  seul. Cela confirme tout d'abord la présence de la phthalocyanine de cuivre entre les couches inorganiques. D'autre part, le signal est élargi du côté des champs faibles, ce qui correspond probablement à la résolution de la structure fine du complexe, avec ( $g_{//} \approx 2,4$  et  $g_{\perp} \approx 2,06$ ). La valeur du facteur  $g_{//}$  est un peu élevée par rapport à celle attendue pour un atome de cuivre ( $g_{//} = 2,19$ ).<sup>[158]</sup> Cela est probablement dû à la mauvaise résolution du spectre. Par ailleurs nous observons à basse température une faible structuration du signal parallèle (trois petits épaulements à 2602 G, 2717 G et 2853 G) ce qui pourrait correspondre à la structure hyperfine. Enfin, la valeur du facteur  $g$  du signal principal ( $g_{\perp}$  que nous confondrons dans la suite avec  $g_{iso}$ ) est proche ( $g_{iso} = 2,06$ ) de celle observé dans  $\text{CuPcTsNa}_4$ .

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

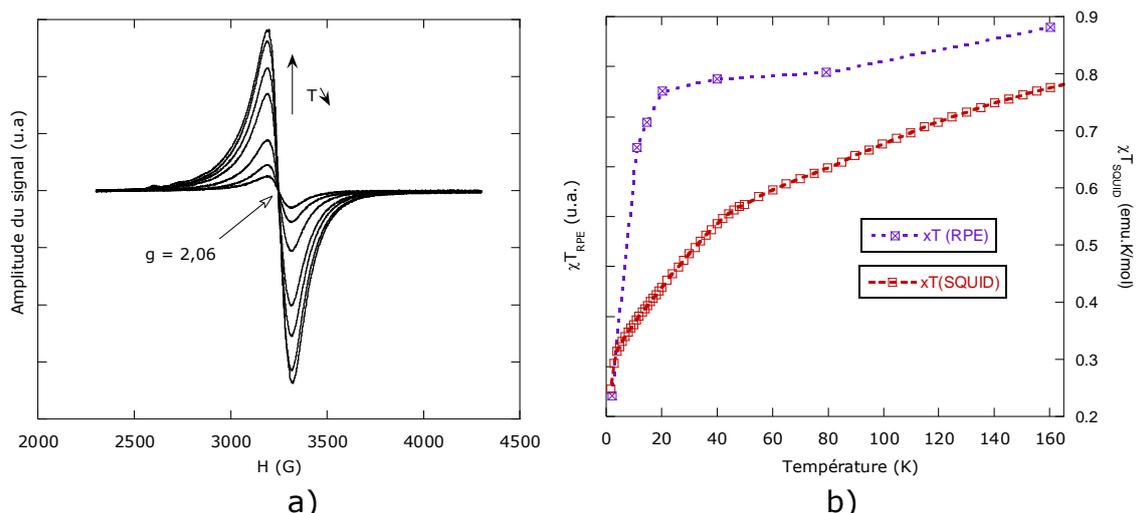


Fig.I.30. a) Mesure RPE de **CuCuPc** entre 4K et 160K en phase solide. b) Courbes de susceptibilité magnétique comparées de **CuCuPc** mesurée par RPE et par SQUID en fonction de la température.

La largeur pic à pic du signal est plus grande que celle observée dans  $\text{CuPcTsNa}_4$  et demeure invariable avec la température à la différence de l'amplitude pic à pic qui décroît toujours avec la température. Le produit  $\chi T$  tracé à partir des données RPE décroît lorsque la température diminue, comme pour le produit  $\chi T$  obtenu à partir des données du SQUID, mais l'allure des deux courbes n'est pas identique. Le produit  $\chi T$  (RPE) chute en effet brutalement à partir d'environ 20K alors que la courbe du produit  $\chi T$  obtenu au SQUID chute régulièrement. Nous pouvons penser au vu de la valeur du facteur  $g$  identique à  $\text{CuPcTsNa}_4$ , de la structuration du signal RPE dans **CuCuPc** et de la différence d'allure des courbes que la mesure RPE a permis d'isoler la contribution magnétique des  $\text{CuPcTs}$  dans **CuCuPc** ce qui n'est pas possible par SQUID.

Enfin, nous notons que le centre du signal RPE ne se décale pas en champ quand la température diminue.

Les mesures RPE effectuées sur **CoCuPc** en fonction de la température indiquent la présence de deux signaux (fig.I.31). Un signal sous la forme d'une bosse apparaît à  $g = 5,3$  ( $H = 1215$  G). Son amplitude décroît graduellement à mesure que la température augmente entre 4K et 50K. Ce signal disparaît complètement au dessus de  $T = 50$ K. Nous attribuons ce signal à la présence de cobalt Td distordu <sup>[149,150,151]</sup> visibles à faible température ou encore à la résonance ferromagnétique visible lors de la mise en ordre magnétique.<sup>[82]</sup> Les complexes se greffant à la couche au travers des quatre fonctions sulfonates, la distance entre deux fonctions sulfonates n'est pas rigoureusement identique à celle qui sépare deux positions de greffage ce qui favorise d'éventuelles distorsions des atomes de cobalt.

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

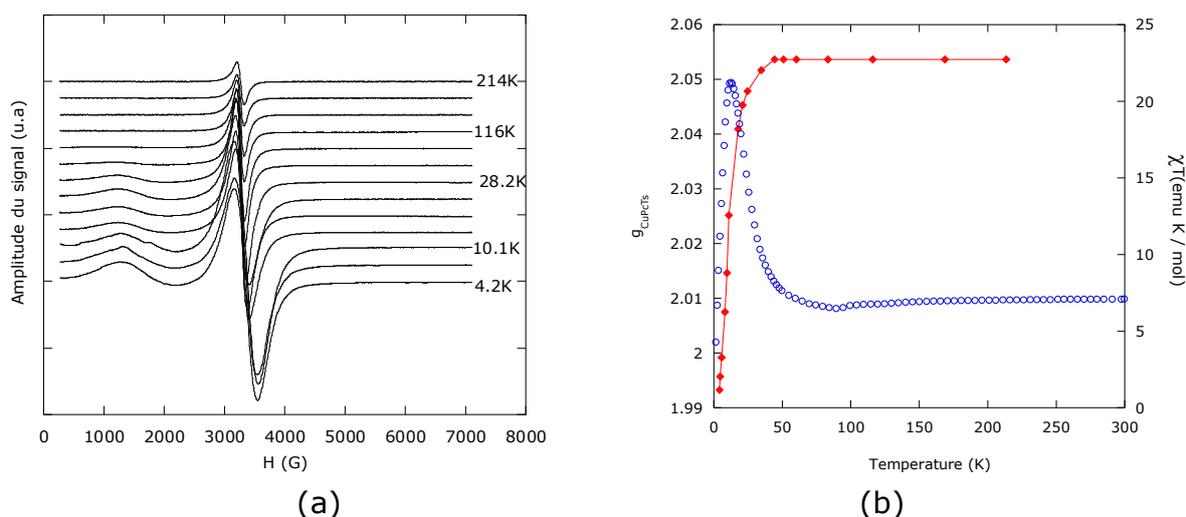


Fig.I.31. a) Spectres RPE de **CoCuPc** en fonction de la température. b) Evolution du facteur  $g$  (signal RPE de la phthalocyanine insérée) et du produit  $\chi T$  de **CoCuPc** en fonction de la température.

Le deuxième signal observé à  $g = 2,053$  ( $H = 3132$  G) à température ambiante correspond à la phthalocyanine de cuivre insérée entre les couches inorganiques de cobalt.

Grâce à une étude quantitative nous avons pu évaluer le nombre de spins correspondant à ce signal, soit 0,083 spin par composé. Ce résultat, du même ordre de grandeur que la valeur déduite de la formule chimique (0,2 spin/composé) est en accord avec l'hypothèse que ce signal provient bien de la phthalocyanine de cuivre insérée, et non d'une impureté, ou d'un défaut du matériau.

L'amplitude du signal tout comme la largeur pic à pic diminuent avec la température, dans le cas de la largeur de raie, cela indique l'apparition d'un chemin de relaxation à basse température. Le point très important ici est que, à la différence de  $\text{CuPcTsNa}_4$  ou de **CuCuPc**, le centre de ce signal se déplace de 100 gauss environ lorsque la température diminue entre 50 K et 4 K. La courbe du facteur  $g$  en fonction de la température corrélée au produit  $\chi T$  (fig.I.31b) permet de constater que ce déplacement débute au moment où la longueur de corrélation des domaines magnétiques 2D commence à augmenter, soit vers  $T = 50$  K.<sup>[159]</sup> Ce constat permet d'affirmer que le mouvement du centre du signal est lié à la mise en ordre du matériau. Le champ résonant résulte alors de combinaison du champ externe (champ imposé par la bobine du spectromètre RPE) et d'un champ interne généré par la mise en ordre du matériau.

Le déplacement de la raie du signal central vers les champs élevés, tout comme l'apparition du signal dès la mise en ordre magnétique du matériau sont des phénomènes qui ont été également observés par V. Laget<sup>[160]</sup> et par E. Coronado.<sup>[161]</sup>

Les résultats de V. Laget reposent sur l'étude RPE des hybrides obtenus par insertion de radicaux imino nitroxydes (en position méta et para) dans les hydroxydes lamellaires de cobalt (Fig.I.32). Ces matériaux Co-rad1 (position para) et Co-rad2 (position méta) présentent des distances interlamellaires respectives de  $d = 20,2$  Å et  $d = 22,8$  Å et présentent un ordre ferrimagnétique à  $T_N = 6$  K et  $T_N = 7,2$  K respectivement. L'étude RPE de Co-rad1 et de Co-rad2

montre un signal identique à celui attendu pour un radical libre. En dessous de  $T_N$  un déplacement conséquent du centre du signal vers les champs plus fort de l'ordre de 50 G pour Co-rad1 et 200 G pour Co-rad2 est observé. A basse température le signal attribué à la résonance ferromagnétique est visible. Dans cet exemple aussi, le déplacement du centre du signal s'explique par la combinaison du champ Zeeman avec le champ interne (champ dipolaire et champ d'échange) généré par la mise en ordre magnétique.

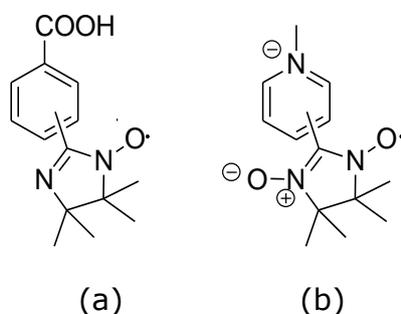


Fig.I.32. a) Radicaux greffés dans les hydroxydes lamellaires de cobalt par V. Laget. b) Radicaux intercalés dans les oxalates bimétalliques par E. Coronado

Dans l'exemple décrit par E. Coronado, il s'agit d'intercaler deux cations méthyl pyridinium nitronyle nitroxyde (position para et méta) (Fig.I.32) dans des réseaux 3D d'oxalate bimétalliques. Les matériaux obtenus s'ordonnent à  $T_N$  compris entre 5 et 16 K. L'étude RPE du composé [m-rad][MnCr(ox)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] indique la présence d'un signal axial du radical à  $g = 2,021$  à température ambiante. A partir de  $T = 20K$ , ce signal se scinde en deux composantes qui se déplacent dans des sens opposés à mesure que la température diminue, ce comportement est lié à l'anisotropie des composantes du facteur  $g$  du radical et à la mise en ordre magnétique du matériau. Dans cet exemple l'interaction d'échange entre les deux sous réseaux (organique-inorganique) explique ce comportement en RPE du signal du radical. Le déplacement des signaux est de l'ordre de 4000 G avec le radical en position méta et de 1500 G avec le radical en position para.

Enfin, un dernier exemple décrit l'insertion d'un cation paramagnétique décacéméthyle ferrocénium dans des feuillettes d'oxalate bimétallique qui conduit à des systèmes hybrides lamellaires (avec des feuillettes adoptant une structure en nids d'abeilles).<sup>[162]</sup> Selon les métaux constituant les feuillettes d'oxalate, ces matériaux hybrides possèdent un ordre ferro ou ferrimagnétique à des températures d'ordre comprises entre 5,3 et 43,3 K. Il a là encore été possible de suivre le déplacement d'une des composantes ( $g_{\perp}$ ) du signal RPE du cation inséré, qui se déplace d'environ 4000 G vers les bas champs lorsqu'on passe de la phase paramagnétique à la phase ordonnée.

Ces différents exemples montrent l'importance du type d'interaction entre les deux sous réseaux. Les travaux de V. Laget, sont ceux qui se rapprochent le plus de notre exemple quant à la structure, la distance interlamellaire ( $d = 22,8 \text{ \AA}$ ) et la température de mise en ordre ( $T_N$  autour de 6 K). Le déplacement du signal RPE observé que nous observons sur **CoCuPc** est tout à fait comparable à celui observé par V. Laget. Cependant, à la différence de ce qu'avait observé V. Laget, le comportement magnétique des matériaux hybrides décrits dans ce chapitre est gouverné par l'interaction dipolaire inter-plan. Le couplage d'échange semble

négligeable dans ces composés. En effet l'étude de la série de composés isostructuraux avec les différents complexes  $MPcTs^{4-}$  a montré que le comportement magnétique (et notamment la température d'ordre) ne dépendait pas du type de métal inséré. Par ailleurs, les sulfonates sont connus pour ne pas favoriser une forte interaction d'échange.<sup>[163]</sup> L'étude RPE réalisée ici fournit donc une valeur du champ interne qui existe au sein du système **CoMPc** à la mise en ordre magnétique (environ 100 G)

### B.3. Insertion et greffage partiel

Au cours du travail ayant permis d'obtenir les composés **CoMPc** et **CuMPc** que nous venons de décrire, pour lesquels l'échange anionique est dit « total » en ce sens qu'il ne reste plus de molécule (ion acétate ou dodécylsulfate) à échanger, nous sommes parvenu à synthétiser une autre famille d'hybrides. En adaptant les conditions de réaction (en particulier la température du milieu réactionnel) nous avons pu obtenir un contrôle du taux de greffage (soit échange anionique total soit échange anionique partiel) des  $MPcTs^{4-}$  dans les hydroxydes lamellaire de cobalt et de cuivre. L'échange partiel a lieu systématiquement en utilisant la voie indirecte.

#### B.3.a. Insertion et greffage partiel des $MPcTs^{4-}$ dans $Cu_2(OH)_3(DS)$

Le paramètre essentiel de cette réaction d'échange anionique est ici la température du milieu réactionnel. Les autres paramètres n'influent que très peu. Comme nous l'avons montré précédemment, l'échange anionique est total pour  $T = 80^\circ C$ . Nous avons pu montrer que lorsqu'une température plus basse est utilisée (typiquement  $T = 60^\circ C$ ) l'échange est partiel, et ce même pour des durées de réaction assez longues, supérieures aux 15 heures utilisées pour l'échange total. Cela suggère l'idée d'une barrière énergétique qui, selon la température utilisée, fait basculer la réaction dans deux puits de potentiel aux stabilités énergétiques différentes.

Les matériaux hybrides **CuCuPc/DS**, **CuNiPc/DS** et **CuCoPc/DS** ont été obtenus par dispersion d'une poudre de  $Cu_2(OH)_3(DS)$  dans une solution de  $MPcTsNa_4$  à  $pH = 8$ . Les solides sont recueillis après 24h de réaction à  $T = 60^\circ C$  sous argon. Les poudres obtenues sont de couleur bleu-vert par opposition aux couleurs bleu-nuit des poudres obtenues par échange total. La notation choisie pour ces hybrides **CuMPc/DS** traduit le fait que l'espace interlamellaire est occupé de manière homogène à la fois par des  $MPcTs^{4-}$  et par des ions  $DS^-$ . Les diagrammes enregistrés par diffraction de rayons X sur poudre sont présentés à la figure.I.33.

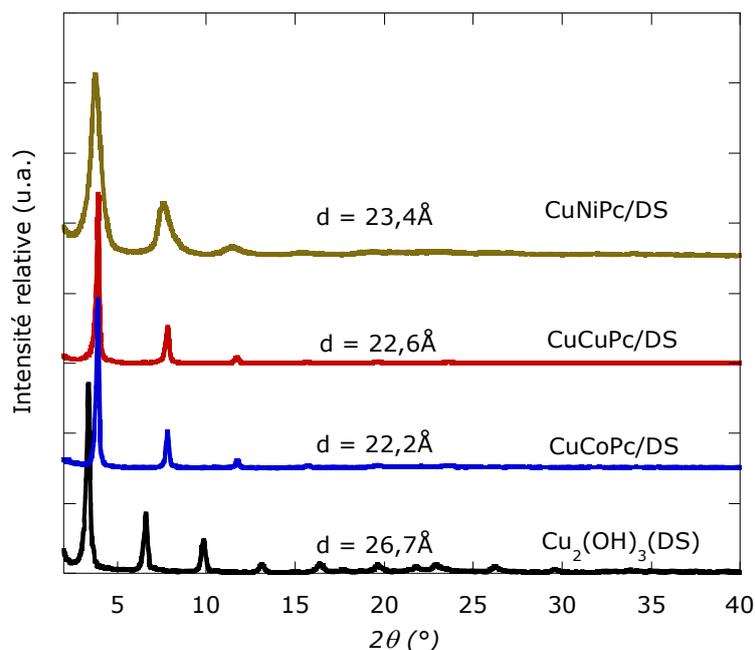


Fig.I.33. Diagramme RX des hybrides **CuMPc/DS** ( $M = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) obtenus par échange anionique partiel dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ .

L'examen des diagrammes RX obtenus permet de constater, la bonne cristallinité, l'absence de phase parasite et l'isostructuralité de ces nouveaux composés. La définition des raies  $00l$  montre que le caractère lamellaire est conservé. De plus la distance interlamellaire passe de  $d = 26,7 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  à environ  $22,5 \text{ \AA}$  dans les **CuMPc/DS**. Ce changement de distance interlamellaire ne provient pas d'une simple déshydratation des matériaux de départ. Des essais de déshydratation de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (mise à l'étuve 24 heures à  $80^\circ\text{C}$ ) ou d'hydratation (mise sous agitation dans un volume d'eau 24 heures) ont été réalisés sans pouvoir obtenir un composé avec de telles distances interlamellaires. Une hypothèse consiste à considérer la présence de phthalocyanine en surface comme cela a déjà été observé dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires.<sup>[77]</sup> Cependant, une telle fonctionnalisation de surface ne permettrait pas d'expliquer la variation de la distance interlamellaire, ni les propriétés magnétiques comme nous le verrons plus loin.

Les spectres IR enregistrés montrent la présence au sein de ces matériaux des bandes d'absorption caractéristiques des molécules de dodécylsulfates et des bandes d'absorption caractéristiques des phthalocyanines. Cela indique clairement dans ce cas que l'échange n'est pas total contrairement aux composés **CuMPc** synthétisés à  $T = 80^\circ\text{C}$  (fig.I.34).

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

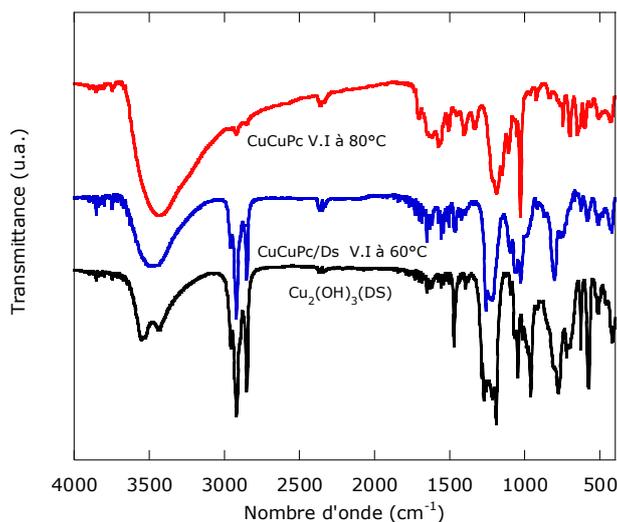
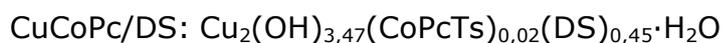
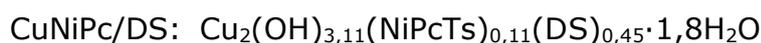


Fig.I.34. Spectres IR de **CuCuPc/DS**, **CuCuPc**, et **Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS)**.

L'analyse élémentaire a permis d'établir les formules brutes correspondantes. Il ressort de ces analyses élémentaires une présence de phthalocyanines en quantité faible par rapport aux chaînes dodécylsulfates.



L'étude de la stabilité thermique (fig.I.35) permet d'observer la dégradation de ces composés en quatre étapes au lieu de trois comme dans les composés totalement insérés.

Ainsi, nous observons une étape intermédiaire entre la perte de masse liée au départ des molécules d'eau et celle liée au macrocycle. Cette étape intermédiaire visible à  $T = 258^\circ\text{C}$  correspond à la dégradation des chaînes dodécylsulfates. L'analyse thermodynamique permet ainsi d'observer deux processus exothermiques qui correspondent successivement à la dégradation des molécules de dodécylsulfate et à celle des phthalocyanines.

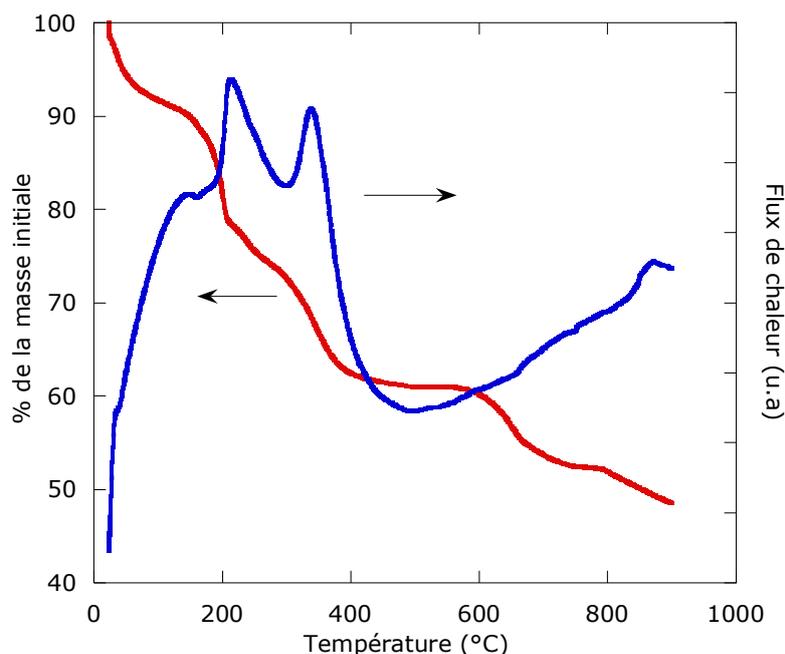


Fig.I.35. Analyse ATG/ATD de **CuNiPc/DS**.

Nous pensons donc qu'il s'agit bien d'un composé co-inséré, soit un espace interlamellaire qui contient à la fois des chaînes dodécylsulfates de départ et quelques molécules de MPcTs<sup>4-</sup> greffées en faible quantité.

En tenant compte de cette hypothèse relative à une co-insertion, l'idée a été de voir dans quelle mesure nous pourrions, à partir du composé partiellement échangé, tendre vers un échange complet. En ce sens nous avons essayé de diverses manières de faire réagir le composé **CuCuPc/DS** synthétisé avec une solution de MPcTs<sup>4-</sup> en excès. Les réactions n'ont pas révélé la poursuite de l'échange anionique. Nous avons observé une absence de réaction, ou une perte du caractère lamellaire.

Ce résultat est original dans la mesure où les composés que nous obtenons sont monophasiques et bien cristallisés. Il est à noter que pour ce type de réaction chimique, nous aurions également pu obtenir des composés multiphasiques avec une phase correspondante au matériau de départ  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et une autre phase correspondant au matériau totalement inséré. Ce type de système avait été observé dans la première partie lors de l'utilisation de surfactant dans le milieu réactionnel. Il s'agit ici à notre connaissance du premier exemple de coinsertion de deux molécules différentes dans les hydroxydes simples lamellaires. Des réactions analogues ont été effectuées à partir de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ .

### **B.3.b. Insertion et greffage partiel des MPcTs<sup>4-</sup> dans $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$**

Les matériaux hybrides **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoNiPc/DS<sub>0</sub>** et **CoCoPc/DS<sub>0</sub>** ont été obtenus dans les conditions de synthèse analogues à celles appliquées avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Les diffractogrammes RX correspondants aux poudres obtenues sont représentés sur la figure.I.36.

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

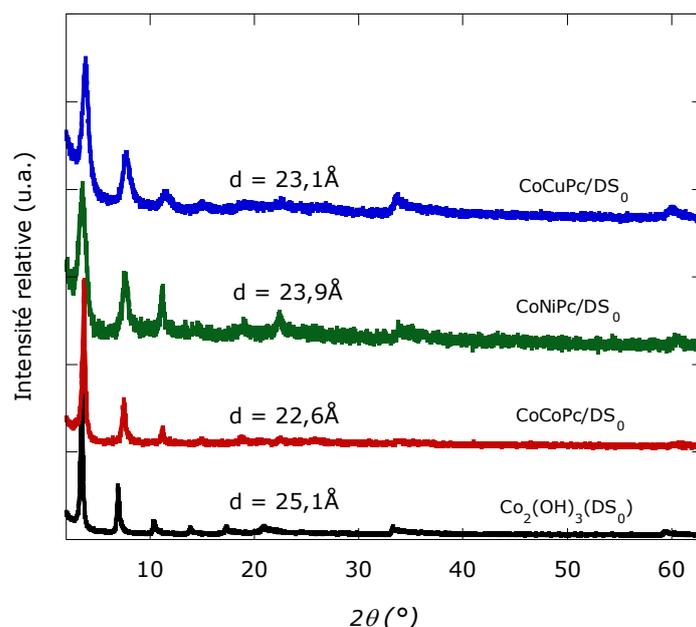


Fig.I.36. Diffractogrammes RX des hybrides **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoNiPc/DS<sub>0</sub>** et **CoCoPc/DS<sub>0</sub>** obtenus par échange partiel dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ .

Les composés sont monophasiques et lamellaires. Nous observons comme dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , une diminution de la distance interlamellaire de  $d = 25,1\text{Å}$  à environ  $23\text{Å}$ .

La spectroscopie IR effectuée sur ces composés indique la présence de bandes d'absorption caractéristiques des molécules de dodécylsulfonates et des MPCtS<sup>4-</sup> (fig.I.37a).

L'étude de la stabilité thermique (fig.I.37b) montre également deux pertes de masses résolues à  $T = 258^\circ\text{C}$  et à  $T = 372^\circ\text{C}$  attribuables respectivement à la dégradation des molécules de dodécylsulfonates et des macrocycles de phthalocyanines.

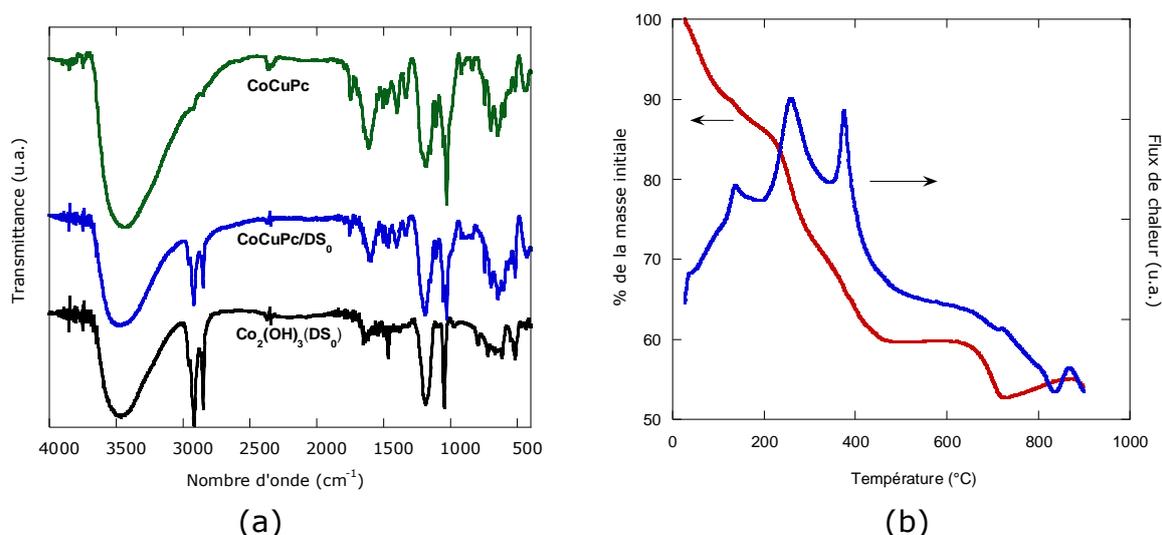
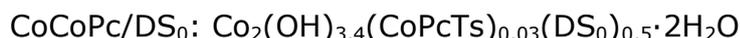
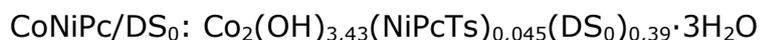


Fig.I.37. a) Spectres IR de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoCuPc**, et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ . b) Analyse ATG/ATD de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**.

Au terme des analyses effectuées sur ces matériaux hybrides, nous pensons comme dans le cas de l'échange partiel dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  qu'il s'agit d'une co-insertion au sein de l'espace interlamellaire entre les chaînes dodécylsulfonates et les molécules de phthalocyanines. Ceci est confirmé par l'analyse élémentaire, qui permet d'établir les formules suivantes :



Nous avons ensuite, comme dans le cas précédent, tenté de passer du matériau partiellement échangé vers un matériau totalement échangé. Nous avons fait réagir un hybride **CoMPc/DS<sub>0</sub>** avec la phthalocyanine en milieu aqueux pendant 8h à 80°C. Cette fois, une réaction a lieu, le composé obtenu est nommé **CoCuPc2**.

La caractérisation de la poudre obtenue par diffraction des RX (fig.I.38) indique la conservation du caractère lamellaire et la diminution de la distance interlamellaire (de  $d = 23,1 \text{ \AA}$  à  $22,2 \text{ \AA}$ ). Le spectre IR indique que l'échange anionique est cette fois total, il n'y a plus de bandes caractéristiques de l'absorption en IR des molécules  $\text{DS}_0^-$ . La distance interlamellaire obtenue finalement est similaire à celle du composé **CoCuPc** obtenu par voie directe. La poursuite vers un matériau totalement échangé ici est favorisée par le fait que les réactions d'échange anionique à partir des hydroxydes lamellaires de cobalt ont lieu selon un mécanisme de dissolution recristallisation et non topotactique comme c'est le cas avec les hydroxydes lamellaires de cuivre. Ici, la réaction d'un composé coinséré **CoMPc/DS<sub>0</sub>** avec une solution aqueuse de contenant un excès de  $\text{MPcTsNa}_4$  conduit à un échange anionique total, probablement favorisé par le facteur entropique.

Enfin, la cristallinité de ce matériau **CoCuPc2**, obtenu à partir d'un composé coinséré, est certes moins bonne que celle du composé obtenu par voie directe, mais ce résultat est intéressant puisqu'il montre finalement qu'il est possible de suivre la réaction d'échange au sein de l'espace interlamellaire en ajustant les conditions opératoires.

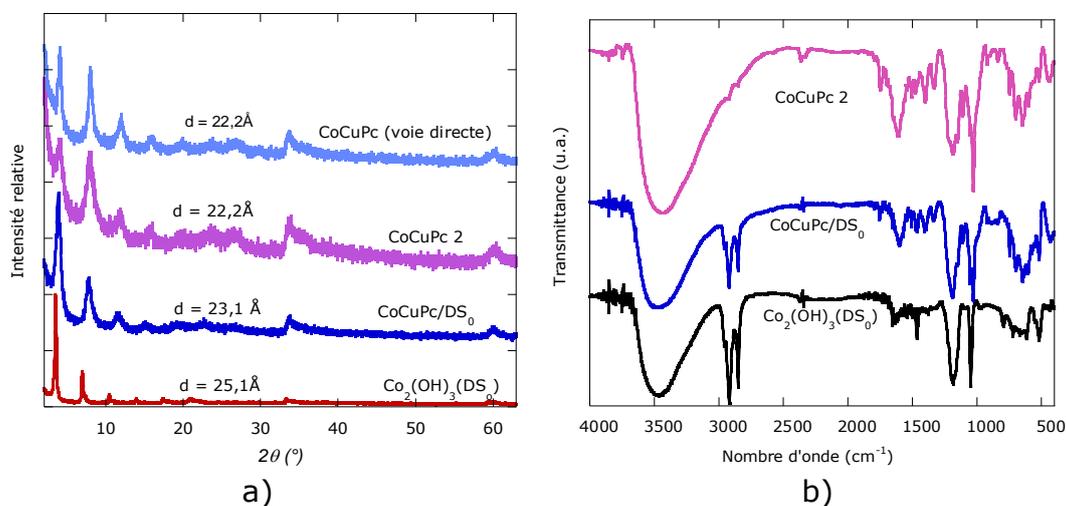


Fig.I.38. a) Diagramme RX de **CoCuPc 2** comparé à celui de **CoCuPc**. b) Spectre IR de **CoCuPc 2** comparé à celui de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**.

### B.3.c. Etude en spectroscopie UV-visible des hybrides **CuMPc/DS** et **CoMPc/DS<sub>0</sub>**.

La spectroscopie UV-visible a permis de mettre en évidence la présence des MPcTs<sup>4-</sup> au sein des matériaux **CuMPc/DS** et **CoMPc/DS<sub>0</sub>** (bandes B et Q). La structuration des bandes d'absorption, identique pour les hybrides **CuMPc/DS** et **CoMPcDS<sub>0</sub>** (fig.I.39), présente des similitudes avec celle observée pour les MPcTsNa<sub>4</sub> en phase solide et les composés pour lesquels l'échange anionique est total ce qui confirme la co-insertion au sein de l'espace interlamellaire.

Si nous arrivons à mettre en évidence par différentes caractérisations la présence de MPcTs<sup>4-</sup> et de dodécylsulfate ou dodécylsulfonate au sein de l'espace interlamellaire, l'effet du confinement des MPcTs<sup>4-</sup> sur l'agrégation demeure en revanche toujours difficile à préciser. Ainsi, malgré la synthèse de ces composés coinsérés, où la phthalocyanine peut être vue comme diluée, les spectres UV-visibles indiquent encore des interactions entre les macrocycles par la présence des transitions électroniques en rapport à la forme monomère et à la forme dimère ( $\lambda = 680\text{nm}$  et  $\lambda = 618\text{nm}$ ).<sup>[94,101]</sup>

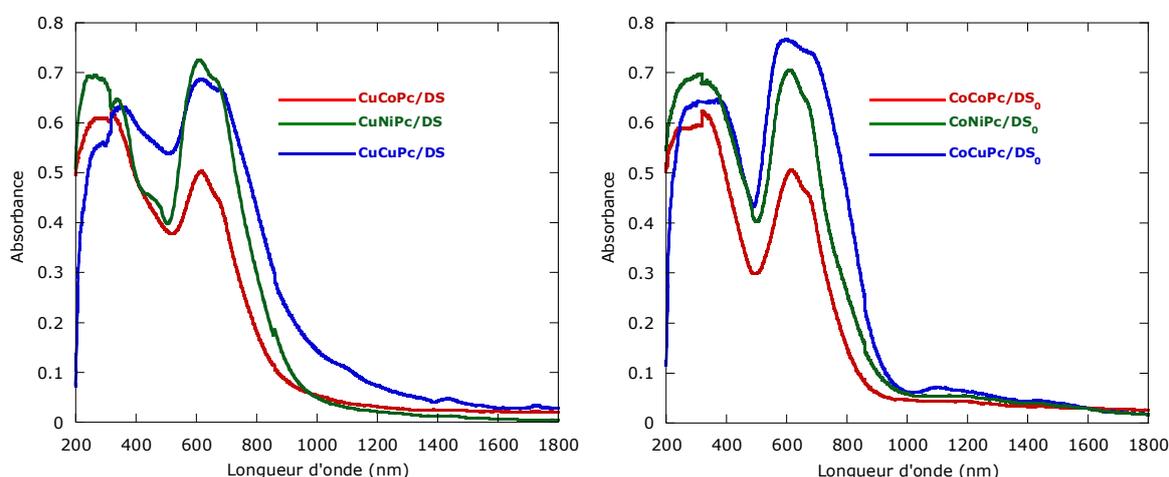


Fig.I.39. Spectres UV-visible des composés **CuMPc/DS** (gauche) et **CoMPc/DS<sub>0</sub>** (droite) ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ).

### B.3.d. Propriétés magnétiques

#### B.3.d.1. Propriétés magnétiques des composés **CuMPc/DS**

Pour **CuCuPc/DS** et **CuNiPc/DS**, le produit  $\chi T$  présente, comme dans le cas des composés totalement échangés, une décroissance régulière à mesure que la température diminue, ce comportement indique la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein des feuillets inorganiques (fig.I.40a).

Le composé **CuCoPc/DS** présente lui aussi une décroissance régulière du produit  $\chi T$  dès  $T = 300\text{K}$  jusqu'à atteindre un minimum à  $T = 11\text{K}$ , suivi d'une légère remontée avant une décroissance vers  $5\text{K}$ . Ce comportement indique la présence d'interactions antiferromagnétiques avec peut-être la présence d'impuretés pour expliquer le comportement à basse température.

Les constantes de Curie sont déterminées à l'aide de la courbe  $1/\chi = f(T)$ . Ainsi, nous obtenons pour **CuCuPc/DS**,  $C = 0,89$  K.emu/mol, cette valeur est en accord avec la valeur attendue pour deux ions Cu(II) (un peu plus de deux en fait du fait de la présence de la phthalocyanine) de spin  $S = 1/2$  en géométrie octaédrique. En revanche pour les composés **CuNiPc/DS** et **CuCoPc/DS** nous obtenons des valeurs de constantes de Curie plus élevées ( $C = 1,32$  K.emu/mol et  $C = 1,20$  K.emu/mol respectivement). Nous ne sommes pas parvenus à expliquer ces valeurs un peu trop élevées. La seule hypothèse à ce stade est une déshydratation du composé entre la détermination de la formule élémentaire et la mesure magnétique.

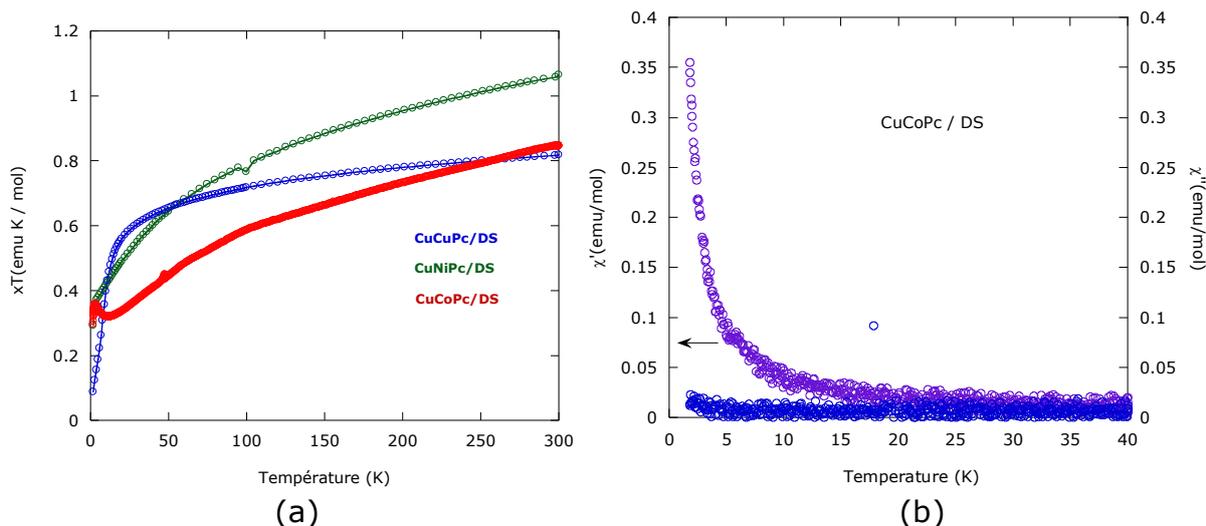


Fig.I.40. a) Courbes du produit  $\chi T$  des **CuMPc/DS** ( $M = Cu, Ni, Co$ ) en fonction de la température. b) Mesure de susceptibilité en champ alternatif de **CuCoPc/DS**.

Les mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif sont identiques pour **CuNiPc/DS** et **CuCuPc/DS**. La susceptibilité en phase  $\chi'$  augmente régulièrement quand la température diminue. Parallèlement, le signal en quadrature de phase  $\chi''$  est nul ce qui indique que le matériau ne s'ordonne pas magnétiquement dans la gamme de température explorée.

Pour **CuCoPc/DS** en revanche, le signal en quadrature de phase  $\chi''$  est nul jusqu'à autour de  $T = 2$  K avant d'amorcer un début de croissance (fig.I.40b), ce qui suggère une mise en ordre du matériau à très faible température ( $T$  autour de 1,8K).

Les courbes d'aimantation en fonction du champ réalisées entre -5 T et +5T à 1,8 K (fig.I.41), montrent qu'il n'y a pas d'ouverture de cycle d'hystérèse. Pour les composés **CuMPc/DS** les courbes  $M = f(H)$  présentent une forme sigmoïde, et sont proches de la saturation à haut champ. Cependant les valeurs de l'aimantation à haut champ sont beaucoup plus faibles que les valeurs attendues pour l'alignement complet des moments magnétiques en présence (pour deux ions Cu(II), on attend une valeur à saturation d'environ  $2\mu_B$ ). L'allure de ces courbes, ainsi que cette faible valeur à saturation confirment donc que les composés **CuMPc/DS** présentent un ordre ferrimagnétique ou non colinéaire à très basse température ( $T_N < 1,8$  K).

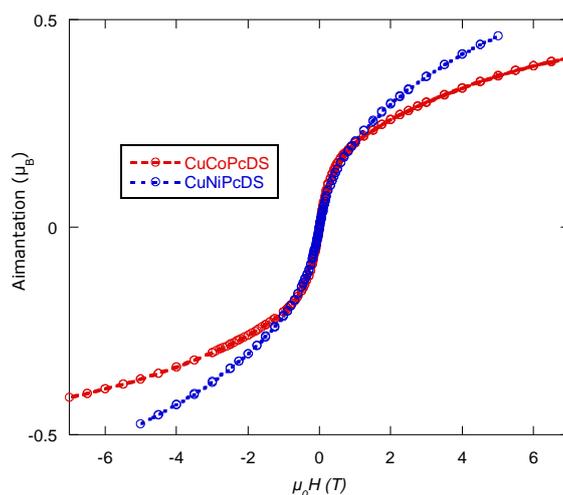


Fig.I.41. Courbes d'aimantation à 1.8 K de **CuCoPc/DS** et **CuNiPc/DS**.

### B.3.d.2. Propriétés magnétiques des composés **CoMPc/DS<sub>0</sub>**

Les propriétés magnétiques des composés **CoMPc/DS<sub>0</sub>** sont très similaires à celles des composés totalement insérés **CoMPc**. Les constantes de Curie ( $C = 6,2 \text{ K.emu/mol}$ ,  $5,22 \text{ K.emu/mol}$ , et  $5,0 \text{ K.emu/mol}$  respectivement pour **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoCoPc/DS<sub>0</sub>**, **CoNiPc/DS<sub>0</sub>**) déterminées à partir des courbes du produit  $\chi T$  en fonction de la température sont en accord avec la présence de deux ions Co(II) de spin  $S = 3/2$  en géométrie tétraédrique et octaédrique.

La courbe de  $\chi T$  en fonction de la température (fig.I.42) décroît légèrement à partir de  $T = 300 \text{ K}$  jusqu'à atteindre un minimum autour de  $T = 90 \text{ K}$  ; ceci est caractéristique de faibles interactions antiferromagnétiques et/ou du couplage spin orbite. Ensuite à  $T < 90 \text{ K}$  le produit  $\chi T$  augmente considérablement jusqu'à atteindre un maximum à  $T = 9 \text{ K}$  ce comportement traduit la mise en ordre magnétique de ces matériaux.

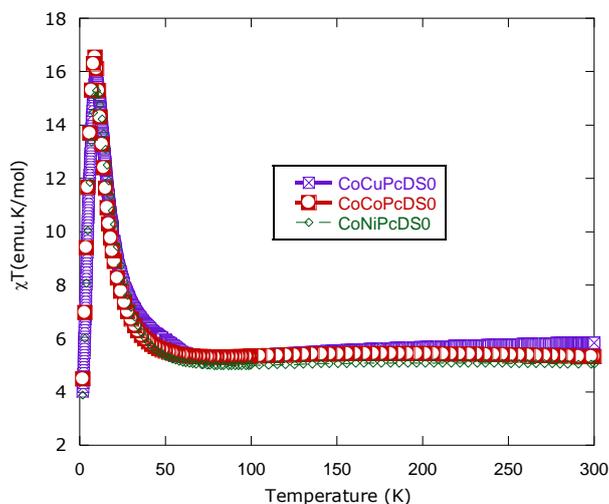


Fig.I.42. Produit  $\chi T$  de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoNiPc/DS<sub>0</sub>** et **CoCoPc/DS<sub>0</sub>** en fonction de la température.

La température de mise en ordre est précisée par des mesures de susceptibilité en champ alternatif. Nous observons pour les trois composés que la courbe de susceptibilité magnétique atteint un maximum en  $\chi'$  signe de la mise en ordre à une température  $6 \text{ K} < T < 8 \text{ K}$ . La courbe  $\chi''$  (susceptibilité en quadrature de phase) correspondante croît également jusqu'à un maximum. Ce comportement indique d'une mise en ordre de type ferromagnétique (aucune dépendance en fréquence n'a été mesurée).

Les courbes d'aimantation (fig.I.43.) indiquent pour chaque composé l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. Nous pouvons ainsi déterminer les aimantations rémanentes respectives de **CoCoPc/DS<sub>0</sub>**, **CoCuPc/DS<sub>0</sub>** et **CoNiPc/DS<sub>0</sub>** ( $M_r = 1,21\mu_B$ ,  $M_r = 1,08\mu_B$ ,  $M_r = 1,04\mu_B$ ) les champs coercitifs ( $\mu_0H_C = 0,045\text{T}$ ,  $\mu_0H_C = 0,06\text{T}$ ,  $\mu_0H_C = 0,07\text{T}$ ). Enfin, les valeurs d'aimantation à haut champ ( $M_{5T} = 3,4\mu_B$ ,  $M_{5T} = 3,2\mu_B$ ,  $M_{5T} = 2,78\mu_B$ ), en dessous des valeurs attendues ( $M_S = 3\mu_B/\text{atome de cobalt}$ ) pour l'orientation de tous les moments, sont en accord avec l'alignement antiparallèle des moments portés par les ions cobalt(II) en sites octaédriques et tétraédriques et donc une mise en ordre de type ferrimagnétique. Là encore nous avons assimilé le nombre de sites Td au nombre de fonctions  $\text{SO}_3^-$  greffées.

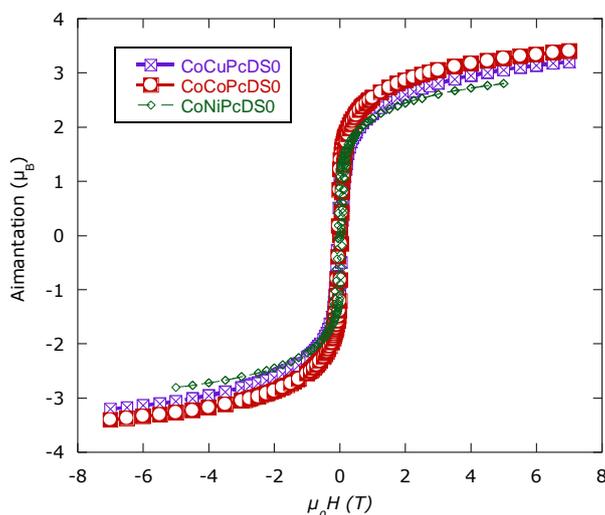


Fig.I.43. Courbes d'aimantation en fonction du champ de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>**, **CoNiPc/DS<sub>0</sub>** et **CoCoPcDS<sub>0</sub>**.

### B.3.e. Résonance Paramagnétique Electronique

Des mesures RPE ont été réalisées sur les composés co-insérés **CuCuPc/DS** et **CoCuPc/DS<sub>0</sub>** comme nous l'avons fait précédemment sur les composés totalement échangés. Les complexes étant en faible quantité dans ces matériaux, l'objectif ici est de voir s'ils demeurent décelables par RPE, et s'il y a un changement de comportement par rapport aux composés totalement échangés.

### B.3.e.1. Etude de CuCuPc/DS

La mesure de **CuCuPc/DS** entre 6K et 200K indique la présence d'un signal en RPE analogue à celui observé dans CuPcTsNa<sub>4</sub> et **CuCuPc**. Nous attribuons donc ce signal au signal caractéristique de la phthalocyanine de cuivre. La présence de ce signal prouve ainsi que même à faible pourcentage (4-5%) il est possible de suivre le complexe en RPE. La largeur pic à pic (Lpp) tout comme la position du centre du signal ne varient pas comme observé dans **CuCuPc**, la valeur du facteur g est estimée à  $g = 2,066$ .

Cependant, nous observons également une structuration du signal à mesure que la température augmente avec l'apparition d'un autre signal ( $g = 3,6$ ) à  $T = 100$  K (insert fig.I.44). Nous n'avons pour l'instant pas réussi à attribuer ce signal qui n'apparaît ni à champ moitié (et qui serait dû alors à d'éventuelles interactions antiferromagnétiques entre phthalocyanines), ni à des valeurs proches du  $g_{//}$  attendu pour un atome de cuivre ( $g = 2,1$ ).

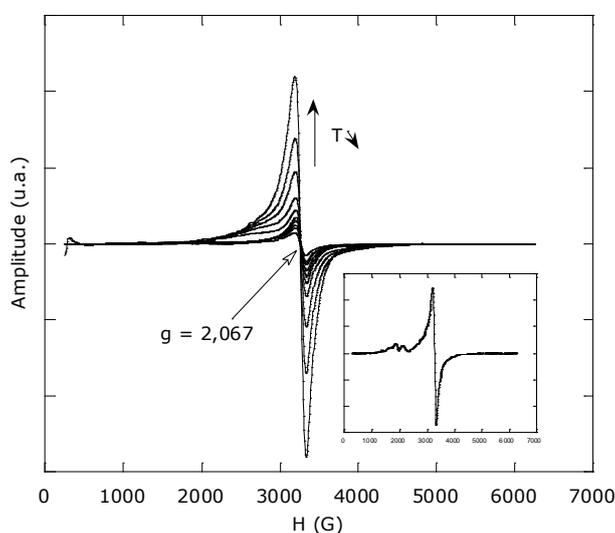


Fig.I.44. Spectre RPE de **CuCuPc/DS** en fonction de la température. En insert le spectre à 100 K.

### B.3.e.2. Etude de CoCuPc/DS<sub>0</sub>

La structuration du signal en RPE de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>** (Fig.I.45) est identique à celle observée pour **CoCuPc**, avec un premier signal autour de  $g = 5,3$  pour lequel l'amplitude diminue à mesure que la température augmente et disparaît complètement au dessus de  $T = 50$  K. Ce signal a été attribué à la distorsion des cobalt Td ou à la résonance ferromagnétique observée dans les hybrides de cobalt fonctionnalisés par des radicaux.<sup>[82,160]</sup>

Le second signal à  $g = 2,06$  correspond au signal de la phthalocyanine de cuivre co-insérée entre les couches inorganiques d'hydroxyde de cobalt. Dans ce cas également un mouvement du centre du signal de l'ordre de 80 G est observé, preuve des interactions relatives à la mise en ordre du matériau à  $T = 5,7$  K. Ces constatations confirment la présence de CuPcTsNa<sub>4</sub> entre les couches inorganiques, et non en surface.

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

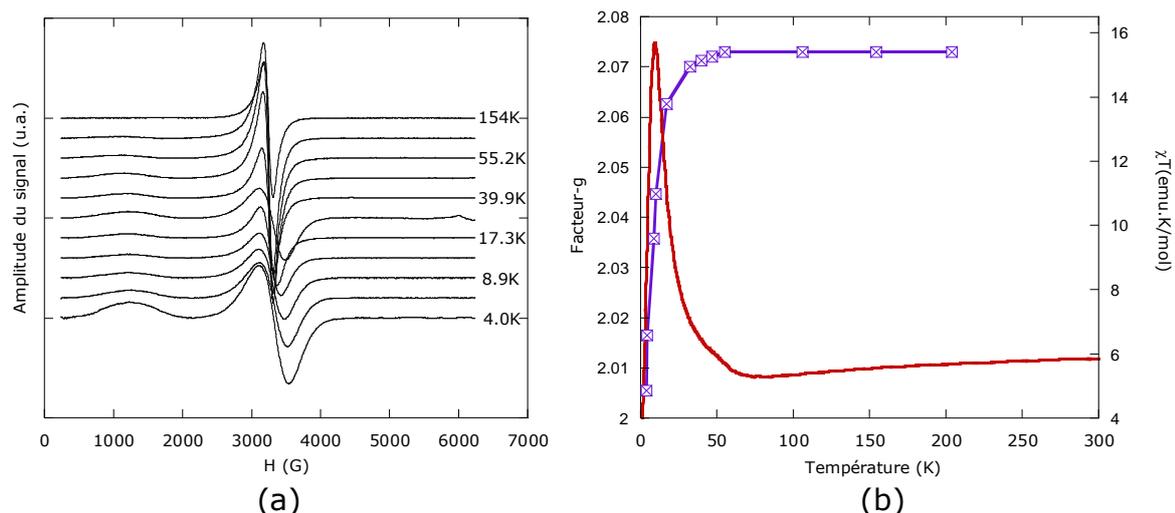


Fig.I.45. Spectre RPE de **CoCuPc/DS<sub>0</sub>** en fonction de  $T$ . b) Produit  $\chi T$  et facteur  $g$  en fonction de la température.

## C. Etude préliminaire des propriétés électrochimiques

La caractérisation par mesures électrochimiques des hybrides de cobalt et de cuivre à base de  $\text{MPcTs}^{4-}$  a pour but d'essayer de caractériser l'accessibilité et l'électroactivité des complexes de phthalocyanine au sein des feuillets inorganiques. Cette étude a été menée en collaboration avec C. Mousty (Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002 CNRS-Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand) qui travaille notamment sur les propriétés électrochimiques des hydroxydes doubles lamellaires fonctionnalisés.<sup>[164,165,166]</sup> A notre connaissance, aucune étude électrochimique sur les hydroxydes simples lamellaires décrits dans ce travail n'a été rapportée dans la littérature. Nous avons d'abord réalisé des mesures sur les feuillets inorganiques de départ puis sur les hybrides à base de  $\text{MPcTs}^{4-}$  synthétisés. Les résultats présentés ici ont été obtenus lors d'un séjour d'une semaine au LMI à Clermont-Ferrand et constituent une étude préliminaire qui méritera d'être approfondie.

Le comportement électrochimique et spectroscopique de complexes métalliques de phthalocyanines tétrasulfonate ( $\text{FePcTs}^{4-}$ ,  $\text{CoPcTs}^{4-}$ ) adsorbés sur électrode de graphite pyrolytique a été décrit en milieu aqueux à différents pH.<sup>[167]</sup> Le signal électrochimique correspondant à ces complexes a été clairement mis en évidence en milieu très acide ( $\text{pH} < 4$ ) ou très basique ( $\text{pH} > 10$ ). De même récemment, F. Bedioui et al. ont étudié la réponse électrochimique de  $\text{NiPcTs}^{4-}$  adsorbé sur des nanotubes de carbone dans 0,1 M de NaOH.<sup>[168,169]</sup> Ces phthalocyanines ont également été immobilisées dans du polypyrrole<sup>[170]</sup>, de la poly-L-lysine<sup>[171]</sup> ou des HDL<sup>[172,74,173]</sup>. En général, le signal d'oxydo-réduction lié au métal complexé (Fe, Ni, Cu, Co) est difficilement observable, notamment en milieu neutre. En effet, il faut noter que ces complexes métalliques, comme les métalloporphyrines, peuvent former des dimères, ce qui modifie leurs propriétés redox.<sup>[166,167]</sup> En revanche la présence des MPc dans ces matériaux est clairement mise en évidence grâce à leurs propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la réduction de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,<sup>[167,170]</sup> ou l'électro-oxydation du NO<sup>[168,169]</sup> ou de la cystéine.<sup>[171]</sup> Ainsi des électrodes modifiées avec des MPc trouvent des applications dans la détection de pesticides par exemple.<sup>[174]</sup>

### C.1. Protocole expérimental

Les mesures en voltammétrie cyclique ont été effectuées avec un potentiostat Autolab 100 et une cellule à trois électrodes: une électrode de référence (Ag/AgCl) (tous les potentiels sont donnés par rapport à cette électrode), une contre électrode en fil de platine et une électrode de travail en carbone vitreux ( $d = 3 \text{ mm}$ ,  $S = 0.07 \text{ cm}^2$ ) préalablement polie à l'alumine ( $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ ). Les électrodes de travail sont modifiées par évaporation lente de  $20 \text{ }\mu\text{L}$  d'une suspension du matériau à caractériser ( $3\text{mg/mL}$ ) préalablement agitée pendant  $30 \text{ min}$  aux ultra-sons. Pour ces suspensions, nous avons utilisé l'eau pour les hybrides de MPcTs<sup>4-</sup> et le toluène pour les matrices de départ.

Nous avons au préalable réalisé une étude sur la nature des films formés (en prenant comme substrat modèle une lame de verre, préalablement nettoyée avec un surfactant (RBS B023 à 10%).<sup>[175]</sup> Nous avons ainsi vérifié que la structure du composé déposé n'était pas modifiée (fig.I.46).

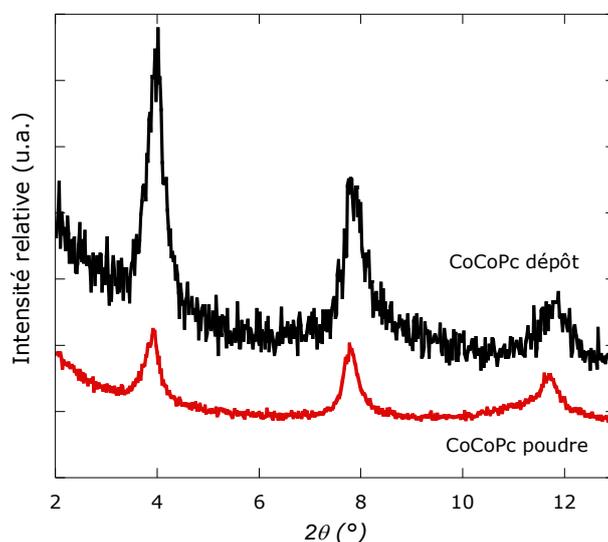


Fig.I.46. Diagrammes RX de **CoCoPc** en poudre, et après dépôt sur une lame de verre.

L'homogénéité des dépôts obtenus par cette méthode a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (fig.I.47)

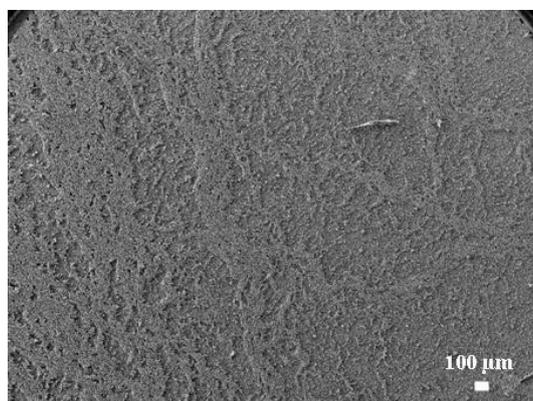
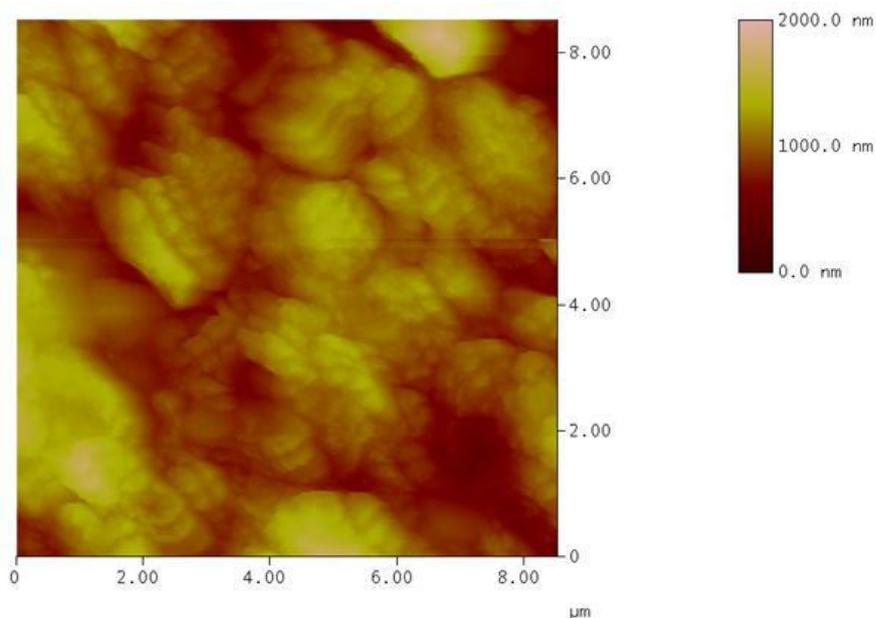


Fig.I.47. Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur un dépôt de **CoCoPc**.

La microscopie électronique à balayage fournit une information dans le plan du dépôt, mais ne fournit pas d'information quantitative perpendiculairement au dépôt (selon z). Nous avons pour cela observé un de nos dépôts (**CoCoPc**) par microscopie à force atomique en mode tapping, pour avoir une information sur l'épaisseur. Tout d'abord, l'étude du centre de la goutte montre un dépôt dense et relativement homogène en morphologie et en épaisseur, tout à fait en accord avec l'observation MEB, et souligne là encore la morphologie plaquettaire des cristallites (fig.I.48).



*Fig.I.48. Image AFM d'un dépôt en drop casting d'une suspension de **CoCoPc**.*

Nous avons pu mesurer l'épaisseur moyenne de la partie dense de la goutte, qui est d'environ 2  $\mu\text{m}$  (avec cependant une rugosité assez importante).

Ces résultats sur les films denses de **CoCoPc** sont tout à fait représentatifs des résultats obtenus sur l'ensemble des films étudiés en électrochimie.

Chaque étude débute par 5 cycles à une vitesse de balayage de 50 mV/s, pour s'assurer de la stabilité des dépôts sur l'électrode. Les mesures sont réalisées en milieu tamponné par un tampon phosphate (0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) à pH 7. La solution d'électrolyte est dégazée par un courant d'argon pendant 20 min et maintenue sous atmosphère inerte pendant la mesure. La mise en évidence de la réduction d'oxygène est réalisée après avoir saturé la solution d'électrolyte en  $\text{O}_2$  par bullage pendant 15 min.

## **C.2. Étude des matrices non-fonctionnalisées**

Nous avons d'abord réalisé une étude en voltamétrie cyclique sur  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ , et sur  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , à pH = 7, d'abord sous argon puis sous oxygène, puis en faisant varier la vitesse de balayage.

### C.2.a. $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$

Lors du balayage du potentiel dans la partie anodique du voltammogramme ( $E > 0 \text{ V}$ ), on observe un couple de pics bien définis situé en oxydation à  $E_{\text{ox}} = 0,9 \text{ V}$  et en réduction à  $E_{\text{red}} = 0,6 \text{ V}$ . Ce signal, stable en fonction du nombre de cycles, est partiellement réversible avec un rapport des intensités de pic  $I_{p_{\text{ox}}}/I_{p_{\text{red}}} = 1.6$  (fig.I.49a). Ce pic d'oxydation est associé au couple redox  $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$  comme cela a déjà été observé dans les hydroxydes doubles lamellaires et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .<sup>[176,177,178,179,180]</sup>

Il est à noter cependant que ce signal est bien défini à pH 7, alors que pour les HDL et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , l'oxydation du cobalt dans le feuillet est mis généralement en évidence en milieu fortement basique (KOH ou NaOH 0,1 M). Dans ces conditions, ces matériaux présentent un comportement pseudo-capacitif avec l'apparition de deux couples de pics réversibles correspondant respectivement à :



Dans nos conditions de pH, nous nous limitons à la première étape d'oxydation. L'intensité importante du signal suggère une très bonne accessibilité électrochimique des sites de Co dans les hydroxydes simples. L'analyse de l'effet de la vitesse de balayage ( $v$ ) sur le signal électrochimique montre que les intensités des pics  $I_{p_{\text{ox}}}$  et  $I_{p_{\text{red}}}$  varient en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour  $20 \leq v \leq 200 \text{ mV/s}$ . Le transfert d'électron dans le matériau est régi par un phénomène de diffusion.

La réduction de l'oxygène est mise en évidence lorsque la gamme de potentiel est étendue vers des valeurs cathodiques ( $-1 \leq E \leq +1 \text{ V}$ ) (Fig.I.49.b). Sous atmosphère saturée en  $\text{O}_2$ , un pic de réduction apparaît aux potentiels  $E < -0,5 \text{ V}$ , comme observé sur l'électrode de carbone vitreux nue. Comme attendu, la présence de l'oxygène n'a aucune influence sur le signal du cobalt situé dans la partie anodique du voltammogramme.

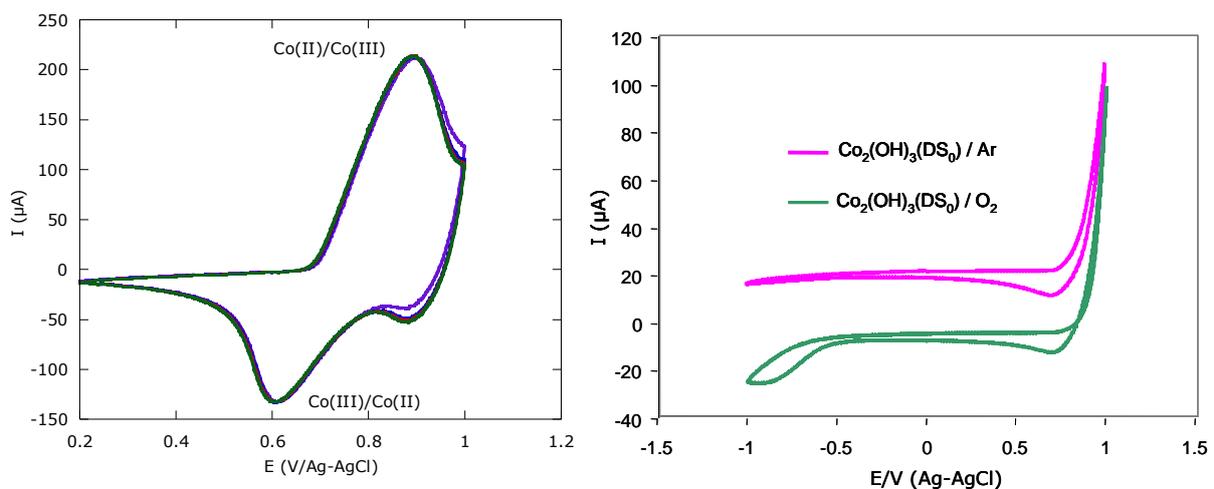


Fig. I.49. a). Cyclovoltammogramme de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  à une vitesse de balayage  $v = 50 \text{ mV/s}$  à  $\text{pH} = 7$ . b). Mesure en réduction sous  $\text{Ar}$  et sous oxygène.

## I. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des phthalocyanines de métaux de transition

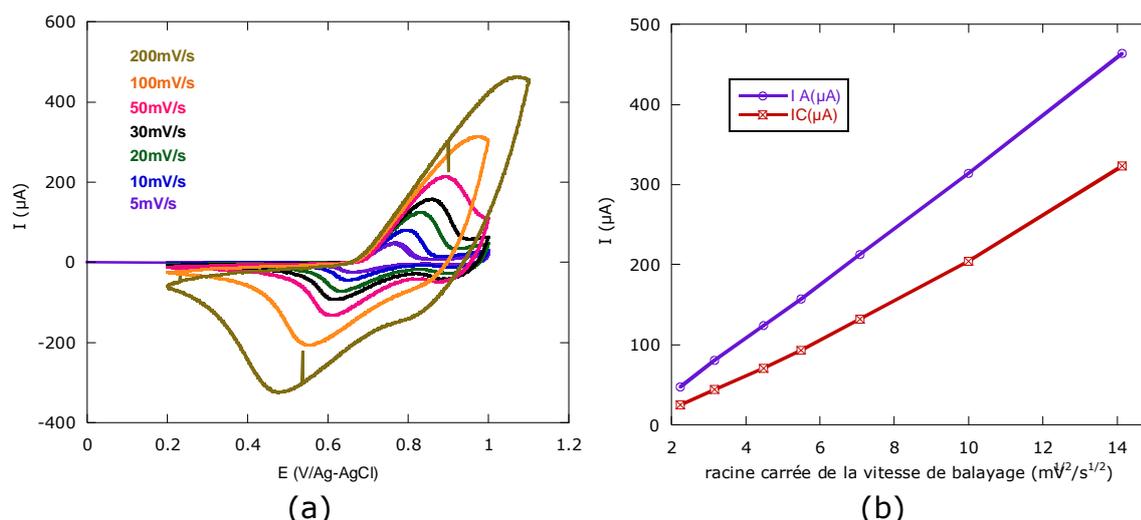


Fig.I.50. a) Cyclovoltammogramme de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  en fonction de la vitesse de balayage. b) Intensité anodique et cathodique du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

### C.2.b $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$

Dans le cas de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$ , une première série de mesures a été effectuée avec une vitesse de balayage  $v = 50\text{mV/s}$  et une seconde mesure à  $v = 5\text{ mV/s}$  (fig.I.51).

Pour la vitesse  $v = 50\text{mV/s}$  un couple de pic de réduction ( $E_{\text{red}} = -0,56\text{V}$ ) et d'oxydation ( $E_{\text{ox}} = 0,13\text{ V}$ ), est visible. Il faut noter que les courants mesurés sont beaucoup plus faibles que pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  et que le rapport  $I_{\text{p}_{\text{ox}}}/I_{\text{p}_{\text{red}}}$  est dans ce cas de 0,4. A faible vitesse de balayage ( $v = 5\text{ mV/s}$ ) on observe le dédoublement du pic de réduction en deux pics bien définis ( $E_{\text{red}1} = -0,16\text{ V}$  et  $E_{\text{red}2} = -0,3\text{ V}$ ). Dans ce cas, le pic d'oxydation est moins bien défini et s'étale sur plusieurs centaines de mV. L'interprétation que nous faisons de ces constatations est qu'à faible vitesse de balayage, une réduction en deux étapes de  $\text{Cu}(\text{II})$  vers  $\text{Cu}(\text{I})$  puis de  $\text{Cu}(\text{I})$  vers  $\text{Cu}(0)$  se produirait.<sup>[181]</sup> A vitesse plus élevée, on aurait soit une réduction à un électron de  $\text{Cu}(\text{II})$  en  $\text{Cu}(\text{I})$ , ou à deux électrons de  $\text{Cu}(\text{II})$  à  $\text{Cu}(0)$  une réduction en une seule étape. La diffusion des cations nécessaires à la neutralisation du matériau pourrait être l'étape limitante de ce processus d'oxydo-réduction, restreignant la réduction du cuivre au premier transfert. Une étude en fonction du pH associée à la caractérisation du matériau (XPS, DRX) avant et après oxydation, permettrait sans doute une interprétation plus poussée de ce comportement électrochimique du cuivre dans le feuillet. En présence d'oxygène, on voit apparaître comme dans le cas de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  une vague de réduction à  $E < -0,5\text{ V}$ .

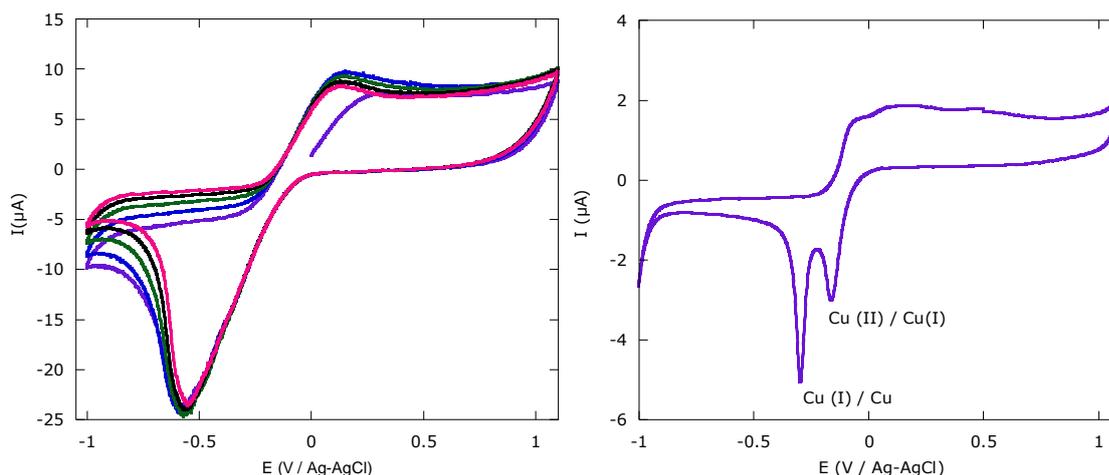


Fig.I.51. Cyclovoltamogramme de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  sous argon à une vitesse de balayage a).  $v = 50 \text{ mV/s}$  à  $\text{pH} = 7$ . b).  $v = 5 \text{ mV/s}$  à  $\text{pH} = 7$ .

### C.2.c CoMPc et CuMPc

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe d'introduction, la mise en évidence d'un signal électrochimique attribué au métal complexé dans les phthalocyanines est assez délicate. Notre étude en voltammétrie cyclique réalisée avec les électrodes modifiées avec les hybrides **CuCoPc**, **CuCuPc**, **CoCoPc** et **CoCuPc** a principalement permis d'observer l'activité électrocatalytique des **MPc** vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. En revanche, lors de ces mesures préliminaires, il n'a pas été possible de caractériser précisément le métal présent au sein de la phthalocyanine. Des études complémentaires, par exemple en fonction du pH ou de la nature de l'électrolyte support, permettraient peut-être d'apporter des précisions. La figure.I.52. montre les voltammogrammes associés à la réduction électro-catalytique de  $\text{O}_2$  en présence de **CoPcTs** immobilisé dans les feuillets inorganiques au cobalt (**CoCoPc**) et au cuivre (**CuCoPc**).

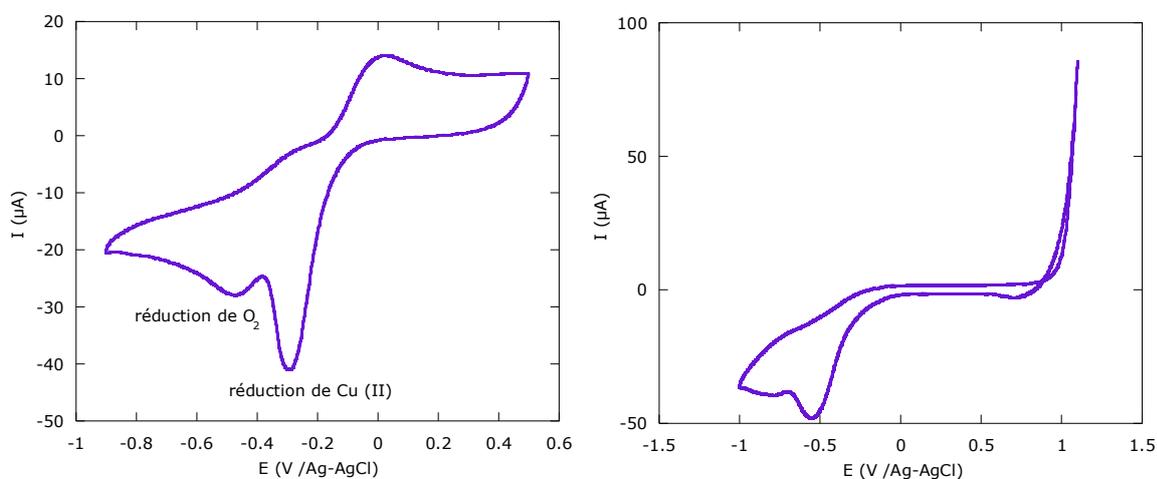


Fig.I.52. Cyclovoltamogramme réalisé à  $\text{pH} = 7$  sous oxygène à une vitesse de balayage  $v = 50 \text{ mV/s}$  a). **CuCoPc**. b). **CoCoPc**.

Les voltamogrammes obtenus montrent un déplacement de la vague de réduction de l'oxygène vers des potentiels moins négatifs. Ainsi, comme nous l'avons présenté dans le cas des matrices de départ au cuivre et au cobalt, la réduction d'oxygène a lieu à un potentiel de -0,8 V, sur les voltamogrammes de **CuCoPc** et **CoCoPc** elle a lieu désormais à un potentiel autour de -0,55 V. Ce déplacement indique une catalyse de la réduction d'O<sub>2</sub> liée donc à la présence entre les couches inorganiques des complexes de phthalocyanine.<sup>[171,182]</sup>

Dans de le cas de la matrice au Cu, on observe la superposition du signal électrochimique de Cu. Lorsque les **CoPc** ou **CuPc** sont immobilisées dans l'hydroxyde simple de cobalt le signal du Co n'interfère avec le processus électrocatalytique et en présence d'O<sub>2</sub>, on observe également le pic de réduction déplacé vers une valeur moins cathodique pour **CuPc**.

En conclusion, les mesures électrochimiques, même si elles restent très préliminaires ont ainsi permis de caractériser les matériaux hybrides synthétisés. Elles ont notamment permis de prouver que l'activité catalytique des phthalocyanines de cuivre et de cobalt vis à vis de la réduction du dioxygène était conservée une fois ces phthalocyanines insérées dans l'espace interlamellaires de hydroxydes simples de cuivre et de cobalt, ce qui implique également que ces matériaux hybrides présentent une certaine perméabilité permettant la diffusion de l'oxygène. Cette accessibilité reste à quantifier avec par exemple des mesures sur électrodes tournantes (conditions hydrodynamiques). Ce résultat est en accord avec les mesures de surface spécifique que nous avons réalisées sur les composés totalement échangés et qui indiquent une surface spécifique de 12m<sup>2</sup>/g (alors que les matériaux de départ et les composés coinsérés présentent une surface spécifique quasi nulle). Ce résultat montre une organisation structurale qui tend à générer des pores au sein du matériau hybride.

## D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'insertion-greffage de complexes macrocycliques au sein des hydroxydes lamellaires. La robustesse et la stabilité de ces complexes a permis d'obtenir une série de composés isostructuraux en faisant uniquement varier le métal central. Si dans les hydroxydes lamellaires de cobalt la réaction d'échange se fait par voie directe à partir de l'hydroxy acétate de cobalt et donne des composés bien cristallisés, les problèmes rencontrés lors de la réaction d'insertion-greffage dans Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O ont mené à la mise au point d'une voie dite indirecte, à partir de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS). Cette voie de synthèse est originale dans la mesure où elle regroupe les avantages des composés de départ Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O et Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (capacité d'échange, synthèse chimique abordable), et «corrige» les inconvénients de la voie directe, puis qu'il est ainsi possible de travailler à des températures plus élevées, sur des temps de réactions longs, sans craindre une dégradation du feuillet inorganique. Elle permet de s'affranchir également d'une éventuelle réaction entre le contre anion du composé à greffer et le matériau de départ. Cette voie de synthèse a été largement utilisée pour la synthèse des composés décrits dans les deux autres chapitres de cette thèse.

Enfin grâce à cette voie de synthèse, un contrôle partiel du taux de greffage au sein des hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre a été rendu possible. Ainsi dans les hydroxydes lamellaires de cuivre, nous avons obtenu des composés co-insérés (partiellement échangés constitués de 4-5% en MPcTs<sup>4-</sup>) et figés. Avec les hydroxydes lamellaires de cobalt, les composés co-insérés (5-10%) peuvent réagir de nouveau avec les MPcTsNa<sub>4</sub> pour donner des composés totalement échangés.

Les mesures magnétiques effectuées sur cette série de matériaux hybrides montrent que les composés **CuMPc**, **CuMPc/DS**, **CoMPc** et **CoMPc/DS<sub>0</sub>** s'ordonnent à faible température (autour de 5,7 K pour les hybrides d'hydroxyde de cobalt). La nature du métal complexé par la phthalocyanine ne modifie pas le comportement magnétique, ce qui permet de montrer l'absence d'interaction d'échange notable entre ce complexe inséré et les ions de la couche inorganique.

Grâce aux mesures RPE, nous avons pu sonder l'espace interlamellaire des matériaux hybrides synthétisés. Le déplacement du signal de la phthalocyanine de cuivre permet de mettre en évidence l'apparition d'un champ interne lors de la mise en ordre, en accord avec le modèle d'une interaction intercouches presque exclusivement dipolaire pour ces composés.

Enfin les résultats partiels en électrochimie indiquent l'activité de ces matériaux dans la catalyse de la réduction de l'oxygène.

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de contrôler un peu plus la réaction d'insertion, notamment par voie indirecte lors du greffage partiel. Cela permettrait de voir dans quelle mesure cette coinsertion est généralisable à d'autres ions ou encore de préciser le taux de greffage à partir duquel le matériau final est influencé par les MPcTs<sup>4-</sup> notamment au niveau magnétique. De plus un suivi par DRX in situ pendant la réaction d'échange permettrait également de préciser les modifications structurales ayant lieu au cours de la réaction.

- 
- <sup>1</sup> A. von Braun, J. Tscherniac, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 40 (1907) 2709.
- <sup>2</sup> L. R. Milgrom, In the colours of life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds, Oxford University Press, (1997).
- <sup>3</sup> H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim Acta*, 10 (1927) 886.
- <sup>4</sup> R. P. Linstead, *J. Chem Soc.*, (1934) 1016.
- <sup>5</sup> P. Gregory, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3 (1999) 468.
- <sup>6</sup> N. B. McKeown, *Chem. Ind.*, (1999) 92.
- <sup>7</sup> I. Rosenthal, E. Ben-Hur, dans *Phthalocyanines: Properties and Applications* (C. C. Leznoff, A. B. P. Lever Eds.), VCH New York, (1989) 393.
- <sup>8</sup> M. R. Cordeiro, W. C. Moreira, *Thermochimica Acta*, 486 (2009) 52.
- <sup>9</sup> A. Ogunsipe, T. Nyokong, *J. Mol. Struct.*, 689 (2004) 89.
- <sup>10</sup> P. A. Stuzhin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 3 (1999) 500.
- <sup>11</sup> A. Beeby, S. Fitzgerald, C. F. Stanley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (2001) 1978.
- <sup>12</sup> C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg, A. B. P. Lever, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 623.
- <sup>13</sup> W. A. Nevin, W. Liu, S. Greenberg, M. R. Hempstead, S. M. Marcuccio, M. M. Melnik, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 891.
- <sup>14</sup> C. C. Leznoff, H. Lam, W. A. Nevin, N. Kobayashi, P. Janda, A. B. P. Lever, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1021.
- <sup>15</sup> M. R. Hempstead, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 2677.
- <sup>16</sup> A. B. P. Lever, M. R. Hempstead, C. C. Leznoff, W. Liu, M. M. Melnik, W. A. Nevin, P. Seymour, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 1467.
- <sup>17</sup> K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 67.
- <sup>18</sup> M. M'Sadak, J. Roncali, F. Garnier, *J. Chim. Phys.*, 83 (1986) 211.
- <sup>19</sup> J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.*, 44 (1982) 83.
- <sup>20</sup> G. Ferraudi, dans *Phthalocyanines: Properties and Applications* (C. C. Leznoff, A. B. P. Lever Eds.), VCH New York, (1989) 291.

- <sup>21</sup> P. J. Camp, A. C. Jones, R. K. Neely, N. M. Speirs, *J. Phys. Chem A*, 106 (2002) 10725.
- <sup>22</sup> R. J. Blackgrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.*, 26 (1973) 225.
- <sup>23</sup> M. A. Garcia-Sanchez, A. Campero, *Polyhedron*, 19 (2000) 2383.
- <sup>24</sup> H. Abramczyk, I. Szymczyk, *J. Mol. Liq.*, 110 (2004) 51.
- <sup>25</sup> B. Brosek-Pluska, I. Szymczyk, H. Abramczyk, *J. Mol. Struct.*, 744–747 (2005) 481.
- <sup>26</sup> P. D. W. Boyd, T. D. Smith, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 7 (1972) 839.
- <sup>27</sup> G. J. Fowler, R. Devonshire, *J. Photochem. Photobiol. B*, 14 (1992) 177.
- <sup>28</sup> O. Kratky, H. Oelschlaeger, *J. Colloid Interface Sci.*, 31 (1969) 490.
- <sup>29</sup> M. K. Emmelius, G. Pawlowski, H. Vollman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1445.
- <sup>30</sup> G. Fuxi, *Chin. Bull. Sci.*, 45 (2000) 572.
- <sup>31</sup> M. F. Dautartas, S. Y. Suh, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. A*, 36 (1985) 71.
- <sup>32</sup> J. Yin, F. Gan, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, USA*, (1981).
- <sup>33</sup> P. Kivits, R. de Bont, J. van der Veen, *Appl. Phys. A*, 26 (1981) 101.
- <sup>34</sup> P. Gregory, *High-Technology of organic colorants*, Plenum Press, New York, (1991) 759.
- <sup>35</sup> C. Schlebusch, J. Morenzin, B. Kessler, W. Eberhardt, *Carbon*, 37 (1999) 717.
- <sup>36</sup> J. F. Van der Pol, E. Neelman, J. W. Zwikker, R. J. M. Notte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, S. J. Picken, *Liq. Cryst.*, 6 (1989) 577.
- <sup>37</sup> Y. H. Gursel, B. F. Senkal, M. Kandaz, F. Yakuphanoglu, *Polyhedron*, 28(2009) 1490.
- <sup>38</sup> L. Wang, G. Liu, H. Wang, D. Song, B. Yu, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 63511.
- <sup>39</sup> C. Yoon, J. H. Choi, J. P. Kim, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 32 (2011) 1033.
- <sup>40</sup> S. Uttiya, S. Klassomboon, O. Chamlek, W. Suwant, T. Osotchan, T. Kerdcharoen, M. Brinkmann, S. Pratontep, dans *Interface Controlled Organic Thin Films* (H. G. Rubahn, H. Sitter, G. Horowitz, K. Al-Shamery Eds), Springer, 129 (2009) 211.

- <sup>41</sup> J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.*, 109 (1980) 389.
- <sup>42</sup> E. Kwaskowska-Chec, K. Fried, H. Przywarska-Boniecka, J. J. Ziolkowski, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2 (1975) 425.
- <sup>43</sup> W. Lu, B. Zhao, N. Li, Y. Yao, W. Chen, *Reactive and Functional Polymers*, 70 (2010) 135.
- <sup>44</sup> A. P. Hong, S. D. Boyce, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 533.
- <sup>45</sup> M. R. Hoffmann, A. P. Hong, *Environ. Sci. Technol.*, 64 (1987) 99.
- <sup>46</sup> S. D. Boyce, M. R. Hoffmann, A. P. Hong, L. M. Moberly, *Environ. Sci. Technol.*, 17 (1983) 602.
- <sup>47</sup> S. L. Jain, J. K. Joseph, S. Singhal, B. Sain, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 268 (2007) 134.
- <sup>48</sup> A. G. Akhmadullina, I. K. Khrushcheva, A. M. Mazgarov, N. M. Abramova, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 21 (1986) 433.
- <sup>49</sup> S. Mangematin, A. B. Sorokin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5 (2001) 674.
- <sup>50</sup> S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10 (1999) 389.
- <sup>51</sup> W. M. Brouwer, P. A. Traa, T. J. W. de Weerd, P. Piet, A. L. German, *Angew. Makromol. Chem.*, 128 (1984) 133.
- <sup>52</sup> O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets, G. N. Vorozhtsov, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3 (1999) 592.
- <sup>53</sup> A. Sorokin, B. J. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1799.
- <sup>54</sup> G. Schneider, D. Wohrle, W. Spiller, J. Stark, G. Schluz-Ekloff, *Photochem. Photobiol.*, 60 (1994) 333.
- <sup>55</sup> I. Rosenthal, *Photochem, Photobiol.*, 53 (1991) 859.
- <sup>56</sup> B. W. Henderson, T. J. Dougherty, *Photochem, Photobiol.*, 55(1992) 145.
- <sup>57</sup> I. J. Mac Donald, T. Dougherty, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5 (2001) 105.
- <sup>58</sup> R. Bonnet, dans *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, (2000).
- <sup>59</sup> S. S. Stylli, J. S. Hill, W. H. Sawyer, A. H. Kaye, *J. of Clinical Neuroscience*, 2 (1995) 64.
- <sup>60</sup> K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, *J. Inclusion Phenom., Mol. Recognit. Chem.*, 21 (1995) 159.

- <sup>61</sup> S. Seelan, A. K. Sinha, D. Srinivas, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 157 (2000) 163.
- <sup>62</sup> S. Ray, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.*, 42 (2003). 1711.
- <sup>63</sup> N. Herron, *Chemtech*, (1989) 542.
- <sup>64</sup> G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1749.
- <sup>65</sup> A. A. Valente, J. Vital, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 108 (1997) 461.
- <sup>66</sup> J. Kenneth, J. R. Balkus, A. A. Welch, *J. Inclusion Phenom., Mol. Recognit. Chem.*, 10 (1991) 141.
- <sup>67</sup> E. Paez-Mozo, N. Gabriunas, F. Lucaccioni, D. D Acosta, P. Patrono, A. La Ginestra, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12819.
- <sup>68</sup> H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi, J. B. Nagy (Eds.) *Catalysis by microporous Materials, Studies in surface Science and Catalysis*, 94(1995).
- <sup>69</sup> J. Roncali, M. Lemaire, M. Garreau, M. Garnier, *Synth. Met.*, 18 (1987) 139.
- <sup>70</sup> J. N. Barisci, R. Stella, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *Synth. Met.*, 124 (2001) 407.
- <sup>71</sup> S. Chan Choi, H. Tachikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1757.
- <sup>72</sup> V. Vijayanathan, S. Venkatachalam, V. N. Krishnamurthy, *Synth. Met.*, 114 (2000) 273.
- <sup>73</sup> A. Galal, S. A. Darwish, R. A. Ahmed, *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007) 521.
- <sup>74</sup> K. A. Carrado, J. E. Forman, R. E. Botto, R. E. Winans, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 472.
- <sup>75</sup> M. E. Perez-Bernal, R. Ruano-Casero, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 55.
- <sup>76</sup> T. J. Pinnavaia, M. Chibwe, V. R. L. Constantino, S. K. Yun, *Appl. Clay. Science*, 10 (1995) 117.
- <sup>77</sup> A. S. C. Barbosa, A. M. Ferreira, V. R. L. Constantino, *J. Incl. Phenom., Mac. Chem.*, 42 (2002) 15.
- <sup>78</sup> M. Chibwe, L. Ukrainczyk, S. A. Boyd, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 113 (1996) 249.
- <sup>79</sup> M. Hassaein, W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 3106.

- <sup>80</sup> D. Yan, S. Qin, L. Chen, J. Lu, J. Ma, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 8654.
- <sup>81</sup> H. Hayashi, M. J. Hudson, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 781.
- <sup>82</sup> V. Laget, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur de Strasbourg 1998.
- <sup>83</sup> N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli, P. Porta, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 252.
- <sup>84</sup> A. G. Dandridge, H. A. E. Drescher, J. Thomas, Scottish Dyes Ltd., (1929) GB322169.
- <sup>85</sup> J. H. Weber, D. H. Bush, *Inorg. Chem.*, 4 (1982) 469.
- <sup>86</sup> S. K. Saini, A. Jena, J. Dey, A. K. Sharma, R. Singh, *Mag. Res. Imag.*, 13 (1995) 985.
- <sup>87</sup> R. W. Boyle, J. E. Van Lier, *Synlett.*, (1993) 351.
- <sup>88</sup> S. V. Kudrevich, M. G. Galpern, J. E. van Lier, *Synthesis*, (1994) 779.
- <sup>89</sup> K. Sakamoto, E. Ohno, *Prog. Org. Coating*, 31 (1997) 139.
- <sup>90</sup> N. H. Haddock, *J. Soc Dyers. Colour*, 61 (1945) 68.
- <sup>91</sup> R. P. Linstead, F. T. Weiss, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2975.
- <sup>92</sup> D. Villemin, M. Hammadi, M. Hachemi, N. Bar, *Molecules*, 6 (2001) 831.
- <sup>93</sup> A. Burczyk, A. Loupy, D. Bogdal, A. Petit, *Tetrahedron*, 61 (2005) 179.
- <sup>94</sup> M. O. Liu, C. H. Tai, M. Z. Sain, A. T. Hu, F. I. Chou, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 165 (2004) 131.
- <sup>95</sup> Shaabani, N. Safari, A. Bazgir, F. Bahadoran, N. Sharifi, P. J. Jamaat, *Synth. Commun.*, 33 (2003) 1717.
- <sup>96</sup> E. Delahaye, S. Eyele Mezui, J. F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 6106.
- <sup>97</sup> P. Rabu, S. Angelov, P. Legoll, M. Belaiche, M. Drillon, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2463.
- <sup>98</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, D. Foix, D. Gombeau, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, accepté.
- <sup>99</sup> X. G. Zheng, T. Mori, K. Nishiyama, W. Higemoto, H. Yamada, K. Nishikubo, C. N. Xu, *Phys. Rev. B.*, 71 (2005) 174404.

- 
- <sup>100</sup> S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki, M. Hattori, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 527.
- <sup>101</sup> J. P. Zelina, J. F. Rusling, *Microporous Materials*, 5 (1995) 203.
- <sup>102</sup> K. P. Ng. Dennis, *C. R. Chimie*, 6 (2003) 903.
- <sup>103</sup> M. Kurmoo, P. Davy, A. Derory, C. Estournès, R. Poinso, M. J. Stead, C. J. Kepert, *J. Sol. State Chem.*, 145 (1999) 452.
- <sup>104</sup> T. Coradin, R. Clément, P. G. Lacroix, K. Nakatani, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2153.
- <sup>105</sup> P. G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science*, 263 (1994) 658.
- <sup>106</sup> J. L. Colon, C. Y. Yang, A. Clearfield, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5777
- <sup>107</sup> J. L. Colon, C. Y. Yang, A. Clearfield, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 874
- <sup>108</sup> Q. Wang, D. Yu, Y. Wang, J. Sun, J. Shen, *Langmuir*, 24 (2008) 11684.
- <sup>109</sup> G. Huang, S. Ma, X. Zhao, X. Yang, K. Ooi, *Chem. Commun*, (2009) 331.
- <sup>110</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, P. Rabu, G. Rogez, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 10577.
- <sup>111</sup> Y. Du, D. O'Hare, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 11839.
- <sup>112</sup> The Phthalocyanines-Vols 1-4 Edited by C. C. Leznoff and A.B.P. Lever, Wiley 1986-1993.
- <sup>113</sup> E. Escalona Platero, M. Penarroya Mentrui, *Catal. Lett.*, 30 (1994) 31.
- <sup>114</sup> H. Oshio, T. Ama, T. Watanabe, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Spectrochim. Acta*, A40 (1984) 863.
- <sup>115</sup> F. Lu, L. Zhang, H. Liu, X. Yan, *Vibrational Spectroscopy*, 39 (2005) 139.
- <sup>116</sup> J. A. Davies, C. A. Hockensmith, V. Y. Kukushkin, Y. N. Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practice*, World Scientific, London, (1996) 58.
- <sup>117</sup> G. Smith, B. A. Cloutt, D. E. Lynch, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3236.
- <sup>118</sup> B. J. Gunderman, P. J. Squatrito, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2399.
- <sup>119</sup> B. J. Gunderman, P. J. Squatrito, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2924.

- <sup>120</sup> Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Appl. Crystallogr.*, 13 (1980) 190.
- <sup>121</sup> B. J. Gunderman, I. D. Kabell, P. J. Squatrito, S. N. Dubey, *Inorg. Chim. Acta*, 258 (1992) 297.
- <sup>122</sup> G. A. Lawrence, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 17.
- <sup>123</sup> C. H. Chen, J. W. Cai, X. L. Feng, X. M. Chen, *J. Chem. Crystallogr.*, 31 (2001) 271.
- <sup>124</sup> J. W. Cai, C. H. Chen, X. L. Feng, C. Z. Liao, X. M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 2370.
- <sup>125</sup> J. W. Cai, C. H. Chen, C. Z. Liao, X. L. Feng, X. M. Chen, *Chem. Acta Crystallogr. Sect. B*, 57 (2001) 520.
- <sup>126</sup> J. W. Cai, C. H. Chen, C. Z. Liao, J. H. Yao, X. P. Hu, X. M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 1137.
- <sup>127</sup> C. H. Chen, J. W. Cai, C. Z. Liao, J. H. Yao, X. L. Feng, X. M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 4967.
- <sup>128</sup> M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley, B. A. Morrow, *Mater. Chem. Phys.*, 19 (1988) 147.
- <sup>129</sup> C. Mortera, G. Cerrato, V. Bolis, *Catal. Today*, 17 (1993) 505.
- <sup>130</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds*, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, (1997).
- <sup>131</sup> E. A. Ough, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2301.
- <sup>132</sup> T. Nyokong, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 548.
- <sup>133</sup> J. Mack, M. J. Stillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 1292.
- <sup>134</sup> T. H. Huang, K. E. Reickhoff, E. M. Voight, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 3424.
- <sup>135</sup> A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy, K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6800.
- <sup>136</sup> J. Locklin, K. Shinbo, K. Onishi, F. Kaneko, Z. Bao, R. C. Advincula, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1404.
- <sup>137</sup> L. Alagna, A. Capobianchi, M. P. Casaletto, G. Mattogno, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1928.
- <sup>138</sup> C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1539.

- <sup>139</sup> O. Ohno, N. Oshikawa, H. Matsuzawa, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 1713.
- <sup>140</sup> X. B. Lu, H. Wang, R. He, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 186 (2002) 33.
- <sup>141</sup> G. S. Machado, K. A. De Freitas Castro, F. Wypych, S. Nagaki, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 283 (2008) 99.
- <sup>142</sup> P. Karandikar, A. J. Chandwadkar, M. Agashe, N. S. Ramgir, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A : Gen.*, 297 (2006) 220.
- <sup>143</sup> G. S. Machado, G. G. C. Arizaga, F. Wypych, S. Nagaki, *J. Catal.*, 274 (2010) 130.
- <sup>144</sup> M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nagaki, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 243 (2006) 44.
- <sup>145</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 169.
- <sup>146</sup> E. Ruiz, M. Lluell, J. Cano, P. Rabu, M. Drillon, C. Massobrio, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 115.
- <sup>147</sup> K. Suzuki, J. Haines, P. Rabu, K. Inoue, M. Drillon, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 19147.
- <sup>148</sup> R. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1986).
- <sup>149</sup> G. Rotilio, L. Calabrese, B. Mondovi, W. E. Blumberg, *J. Biol. Chem.*, 249 (1974) 3157.
- <sup>150</sup> F. S. Kennedy, H. A. O. Hill, T. A. Kaden, B. L. Vallee, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 48 (1972) 1533.
- <sup>151</sup> D. M. Jenkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 7148.
- <sup>152</sup> F. T. Moser, *Phthalocyanines Compounds*, Reinholds Publishing Corporation, New York, (1963) 142.
- <sup>153</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, P. Turek, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180 (1998) 1533.
- <sup>154</sup> R. Neiman, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 162.
- <sup>155</sup> R. Neiman, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 156.
- <sup>156</sup> A. Gedeon, M. Valeux, M. Gruia, G. Minghua, J. Fraissard, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9 (1997) 269.
- <sup>157</sup> L. D. Rollmann, R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 90:6 (1968) 1455.

- <sup>158</sup> S. Seelan, M. S. Agashe, D. Srinivas, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 168 (2001) 61.
- <sup>159</sup> M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.*, 188 (1998) 93.
- <sup>160</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, P. Turek, R. Ziessel, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1024.
- <sup>161</sup> A. Alberola, E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, F. M. Romero, A. Tarazon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 389.
- <sup>162</sup> E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 552.
- <sup>163</sup> E. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 4450.
- <sup>164</sup> D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 3872.
- <sup>165</sup> C. Mousty, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 315.
- <sup>166</sup> C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, *New. J. Chem.*, 35 (2011) 1898.
- <sup>167</sup> S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, A. B. P. Lever, P. C. Minor, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 339.
- <sup>168</sup> J. F. Silva, S. Griveau, C. Richard, J. H. Zagal, F. Bedioui, *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 1629.
- <sup>169</sup> A. Porras Gutierrez, S. Griveau, C. Richard, A. Pailleret, S. Gutierrez Granados, F. Bedioui, *Electroanalysis*, 21 (2009) 2303.
- <sup>170</sup> C. Coutanceau, A. El Hourch, P. Crouigneau, J. M. Leger, C. Lamy, *Electrochim Acta*, 40 (1995) 2739.
- <sup>171</sup> R. Cassia Silva Luz, F. Santos Damos, A. Atsushi Tanaka, L. Tatsuo Kubota, *Sensors and Actuators B*, 114 (2006) 1019.
- <sup>172</sup> B. Ballarin, M. Gazzano, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, D. Tonelli, R. Seeber, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002) 891.
- <sup>173</sup> C. A. S. Barbosa, A. M. D. C. Ferreira, V.R. L. Constantino, A. C. V. Coelho, *J. Inc. Phenon. Macro. Chem.*, 42 (2002) 15.
- <sup>174</sup> L. G. Shaidarova, G. K. Budnikov, S. A. Zaripova, *J. Anal. Chem.*, 56 (2001) 748.
- <sup>175</sup> C.Higy, Stage de Master 1, Université de Strasbourg 2010.

<sup>176</sup> E. Scaveta, M. Berretoni, F. Nobili, D. Tonelli, *Electrochem. Acta*, 50 (2005) 3305.

<sup>177</sup> E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, D. Tonelli, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1027.

<sup>178</sup> L.-H. Su, X.-G. Zhang, *J. Power Sources*, 172 (2007) 999.

<sup>179</sup> L-H. Su, X-G. Zhang, C-H. Mi, Y. Liu, *J. Power Sources*, 179 (2008) 388.

<sup>180</sup> C. Yuan, L. Hou, L. Shen, D. Li, F. Zhang, C. Fan, J. Li, X. Zhang, *Electrochem. Acta*, 56 (2010) 115.

<sup>181</sup> T. You, O.P. Niwa, M. Tomita, H. Ando, M. Suzuki, S. Hirono, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 468.

<sup>182</sup> P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi, *Transition Met. Chem.*, 81 (1990) 81.



## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

### A. Introduction

#### A.1. Ligands bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff sont des composés organiques dont la synthèse a été décrite en 1864 par Hugo Schiff.<sup>[1]</sup> La structure commune de ces composés est le groupe azométhine de formule générale  $RHC=NR'$  avec R et R' des substituants alkyle, aryle, cycloalkyle ou des groupes hétérocycliques (fig.II.1). La synthèse de ces composés résulte d'une réaction de condensation entre une amine et un aldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. La réaction est favorisée par la présence dans le milieu réactionnel de tamis moléculaire afin de piéger les molécules d'eau formées. Par conséquent il est préférable de travailler avec des solvants anhydres.

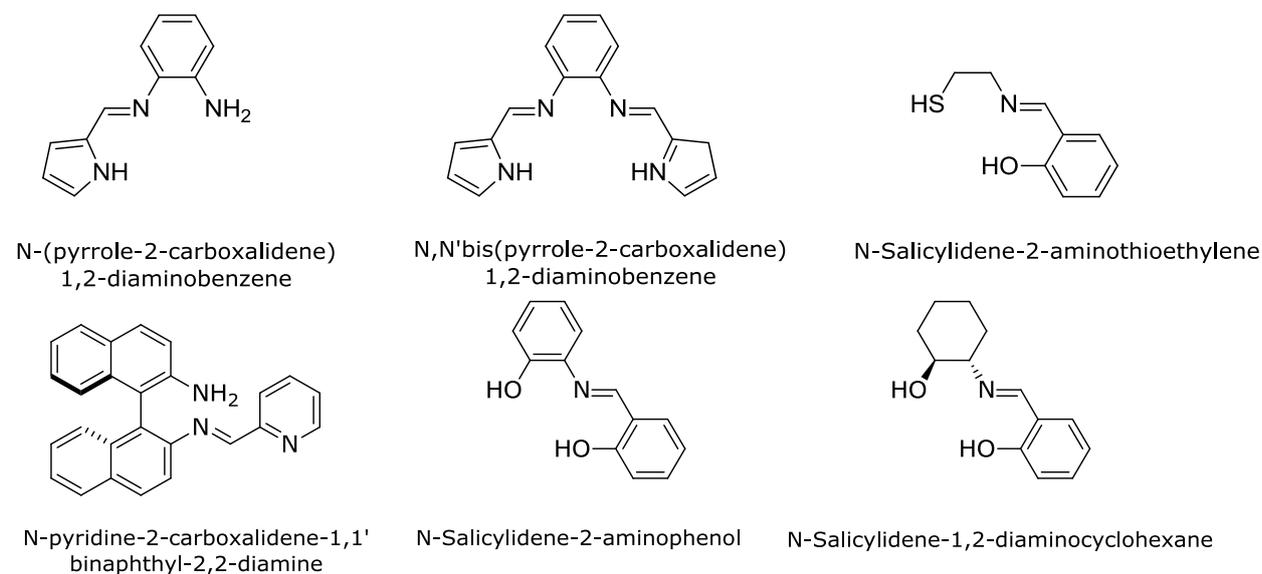


Fig.II.1. Quelques exemples de bases de Schiff avec différents sites de coordination.

Lorsque l'aldéhyde de départ est le salicylaldéhyde, et que l'amine servant à la condensation est une diamine, la réaction de condensation produit une base de Schiff avec un site de coordination de type ONNO (fig.II.2). Dans sa dénomination, le terme «salen» découle de la condensation entre le salicylaldéhyde et l'éthylènediamine (en), par la suite ce terme a été généralisé dans la littérature pour désigner toutes les bases de Schiff avec un site de coordination du type ONNO. Il est de ce fait possible d'introduire des propriétés de chiralité ou de luminescence grâce au type de diamine choisie (fig.II.2).

## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

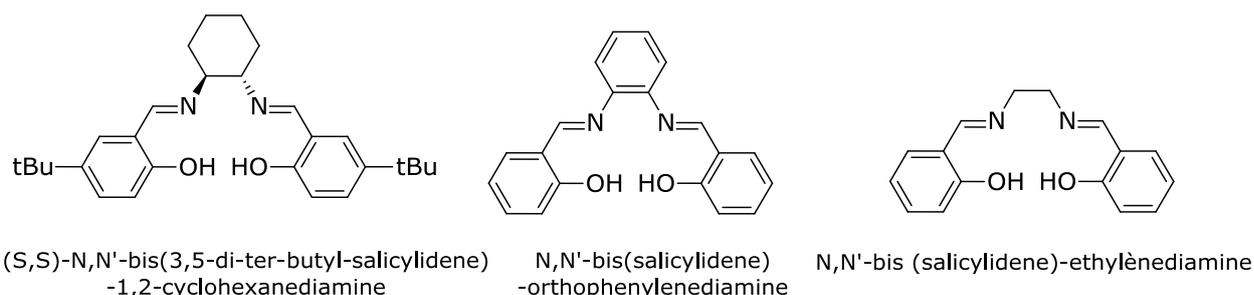


Fig.II.2. Bases de Schiff de type salen (i.e. avec un site de coordination ONNO).

Les bases de Schiff ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination. La coordination de ces ligands avec des métaux a généré des complexes qui se sont révélés par exemple être de bons candidats dans les réactions de catalyse homogène ou hétérogène. Le champ d'application des bases de Schiff est vaste, tant en chimie organométallique qu'en chimie bioorganique. Dans la suite de cette introduction, nous présenterons dans un premier temps les bases de Schiff métallées et les contraintes chimiques liées à leur synthèse. Puis nous décrirons les propriétés et les applications majeures des complexes à ligand base de Schiff. Enfin, nous présenterons l'utilisation des bases de Schiff métallées dans l'élaboration de matériaux hybrides.

### A.2. Bases de Schiff de métaux de transition

Les complexes de base de Schiff sont généralement obtenus par ajout d'une solution de sel métallique sur une solution dans laquelle la base de Schiff a été dissoute. Cozzi a mis en évidence cinq voies de synthèse généralement utilisées dans la métallation des bases de Schiff.<sup>[2]</sup>

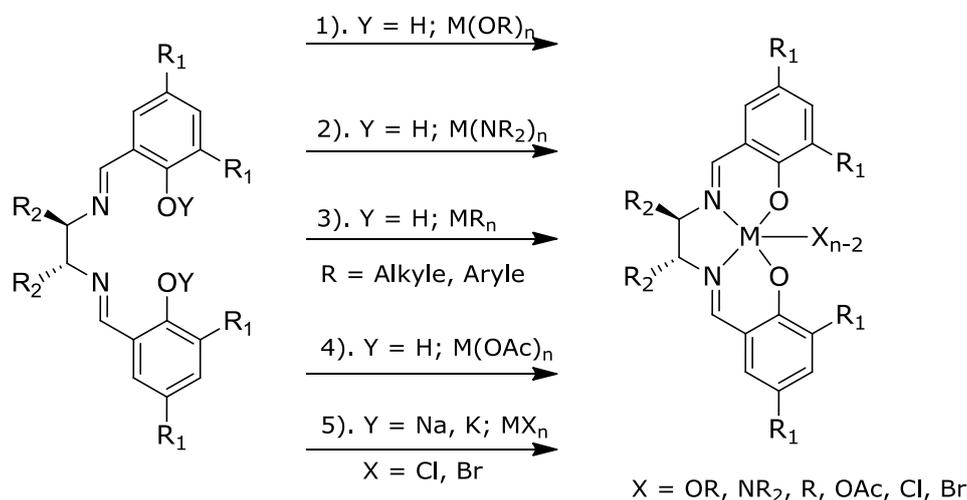


Fig.II.3. Différentes voies de métallation des bases de Schiff.<sup>[2]</sup>

La voie 1 implique l'utilisation d'alcoxydes de métaux  $M(OR)_n$ . Les alcoxydes de titane ou de zirconium, sont commerciaux et facilement manipulables, même s'il est nécessaire de travailler sous argon. L'utilisation d'autres alcoxydes demeure plus délicate particulièrement pour les alcoxydes de lanthanides qui sont hautement sensibles à l'humidité. Dans la voie 2, des amines métalliques ( $M(NMe_2)_4$  avec  $M = Ti, Zr$ ) sont employées pour la métallation. La réaction se

fait par déprotonation des protons phénoliques, suivie d'un dégagement de  $\text{HNMe}_2$ . Les autres voies de synthèse utilisent un alkyle de métal (voie 3) ou un acétate de métal (voie 4). La voie de synthèse 5 est quantitative, elle a lieu en deux étapes. Une première étape de déprotonation suivie d'une étape de métallation avec un halogénure de métal. La déprotonation des protons phénoliques est efficace avec des hydrures de sodium ou de potassium ( $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ), l'excès d'hydrures de sodium ou de potassium est éliminé par filtration. L'étape de déprotonation est rapide à température ambiante, une augmentation de la température à reflux dans les solvants alcools ne provoque pas de décomposition du composé final. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une synthèse dérivée de la voie 4, mettant en jeu des sels (pas forcément d'acétate) de métaux de transition. Il est à noter que l'utilisation d'une base pour déprotoner les fonctions phénol n'est pas toujours indispensable.

### A.3. Applications des bases de Schiff métallées

Nous allons brièvement présenter quelques applications utilisant les propriétés optiques et électrochimiques des bases de Schiff métallées. Cependant la principale application des bases de Schiff métallées est de loin la catalyse.

#### A.3.a. Matériaux à propriétés optiques

L'utilisation des dispositifs organiques électroluminescents dans les écrans plats a été rendue possible grâce aux travaux de Tang et VanSlyke.<sup>[3]</sup> Leur idée consistait à élaborer une cellule électroluminescente composée de plusieurs couches parmi lesquelles une couche luminescente (fig.II.4).

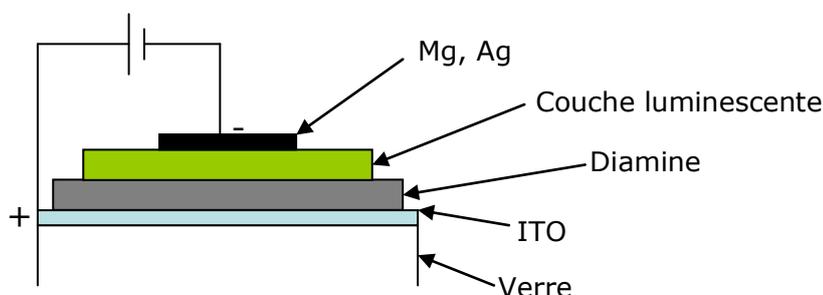


Fig.II.4. Schéma d'une cellule électroluminescente.<sup>[3]</sup>

L'élaboration de la couche luminescente se fait avec des complexes chélates, des colorants organiques ou encore des polymères. Le résultat de l'étude de Tang et VanSlyke montre notamment l'intérêt des complexes luminescents émettant dans le bleu lors de la réalisation de ces dispositifs.

Ainsi des sels ( $\text{N,N'}$ -bis (2-hydroxy-1-naphtylidène)-3,6-dioxa-1,8-diaminooctane de zinc) sont actuellement utilisés dans les dispositifs électroluminescents.<sup>[4]</sup> Ces complexes émettent dans le bleu à 455 nm avec un maximum de brillance de  $650 \text{ dc}\cdot\text{m}^{-2}$ . D'autres complexes de zinc ou de béryllium bases de Schiff dérivés de calixarene ont été synthétisés par Wei et son équipe. Ces bases de Schiff métallées sont solubles dans les solvants organiques, et leur organisation en film mince reste abordable.<sup>[5]</sup> Enfin, Xie et son équipe ont étudié

la stabilité thermique, la structure cristallographique et les propriétés optoélectroniques du bis-[salicylidene(4-diméthylamino)aniline] de zinc. Cette base de Schiff métallée est connue pour ses propriétés d'émission de la lumière et de transport de charge dans les diodes électroluminescentes organiques.<sup>[6]</sup>

Les bases de Schiff métallées présentent également un intérêt en optique non linéaire (ONL). Contrairement à la majorité des molécules organiques, les complexes de coordination offrent une large variété de structure, une bonne stabilité thermique et une grande diversité de comportements électroniques selon le choix du métal central. L'activité en ONL est soumise à diverses conditions, notamment la non centrosymétrie au sein du complexe, qui peut facilement être générée par la chiralité du complexe. Il faut également avoir une hyperpolarisabilité  $\beta$  importante qui peut être amenée par les groupements liés au complexe. Dans ce sens, des études réalisées par Di Bella et Lacroix ont mis en évidence l'activité ONL des complexes de base de Schiff bis (salicylaldiminato) (jusqu'à plusieurs dizaines de fois l'activité de l'urée).<sup>[7,8,9,10,11,12,13,14]</sup> Dans ces complexes, l'un des intérêts majeurs est que des activités ONL importantes peuvent être obtenues sans qu'il soit nécessaire d'introduire des groupes donneurs et accepteurs (effet "push-pull"), l'hyperpolarisabilité résultant du transfert de charge métal-ligand.

### A.3.b. Capteurs électrochimiques

Les bases de Schiff sont utilisées dans les capteurs potentiométriques d'espèces ioniques,<sup>[15,16,17,18,19,20,21,22,23,24]</sup> ou dans la fabrication des capteurs membranaires de chlore à base de polychlorure de vinyle.<sup>[25]</sup> Le capteur est constitué de 30% en polychlorure de vinyle, 5% en base de Schiff de ruthénium(III), 62% en benzyl acétate, et 3% en sel de bromure. Il affiche un comportement nernstien dans une large gamme de concentration en base de Schiff, et montre une sélectivité vis-à-vis des ions chlorures; c'est donc une raison pour laquelle ce type de capteur est utilisé dans la détermination de la teneur en ions chlorure dans les échantillons de sérum.

Ces capteurs sont également utilisés comme électrode dans la titration potentiométrique d'ions chlorure avec une solution de nitrate d'argent. Gupta et son équipe ont réalisé un capteur potentiométrique d'aluminium basé sur l'utilisation de la N,N'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine comme transporteur neutre dans une matrice de polychlorure de vinyle.<sup>[26]</sup> Ce capteur est concrètement utilisé lors de l'analyse d'aluminium (III) dans les échantillons biologiques, industriels. Enfin d'autres types de capteurs avec des bases de Schiff au manganèse (II) existent avec une sélectivité vis-à-vis des ions  $Mn^{2+}$ .<sup>[27]</sup>

### A.3.c. Activité catalytique

Les bases de Schiff métallées jouent un rôle central dans différentes réactions en catalyse homogène, et leur activité va dépendre du type de ligand, du métal, et enfin du site de coordination. Dans la littérature nous recensons un nombre important de complexes de base de Schiff actifs en catalyse. Ces complexes participent de façon sélective dans les réactions d'oxydation, hydroxylation, aldolisation ou époxydation.

Dans les réactions d'oxydation, Uchida et Katsuki ont mis en évidence l'activité du complexe binaphtyl salen de cobalt (III), lors de l'oxydation de Baeyer-Villiger du 3-phényle cyclobutanone par l'eau oxygénée.<sup>[28]</sup> L'analogue au zirconium catalyse également l'oxydation de dérivés du cyclobutanone pour former des lactones avec des rendements variant entre 75% et 99% et un excès énantiomérique entre 69% et 78% en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[29]</sup>

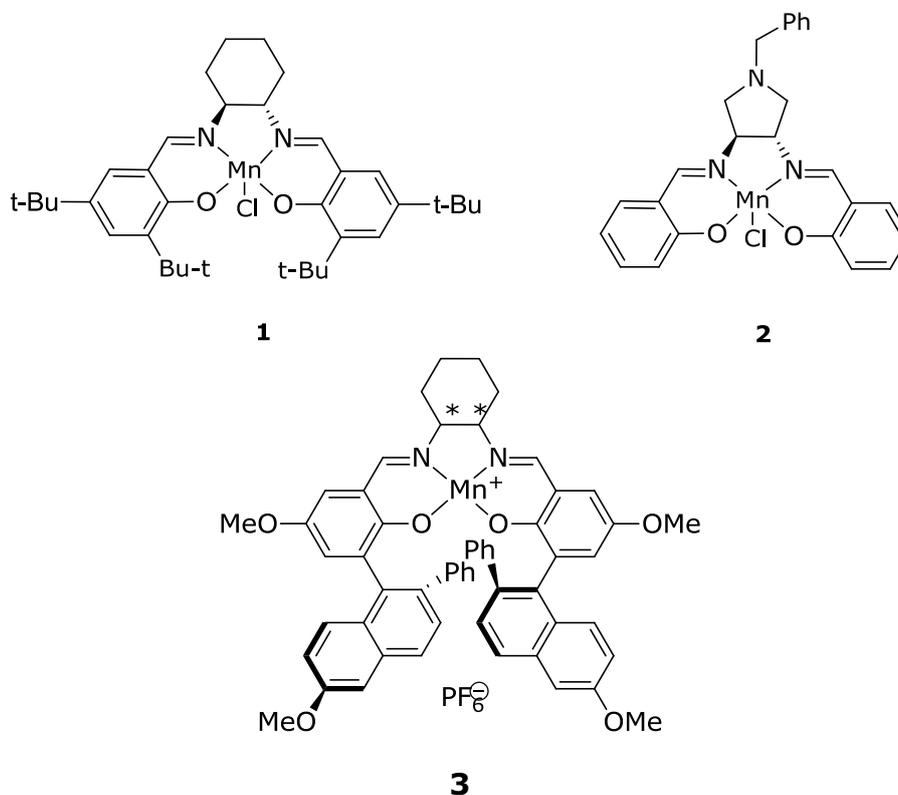


Fig.II.5. Exemple de complexes de bases de Schiff actifs en catalyse énantiométrique.<sup>[30,31]</sup>

Les réactions d'époxydation d'alcène catalysées par des complexes de manganèse ou de chrome salen ont été extrêmement étudiées. Ainsi le complexe **1** (fig.II.5), dit catalyseur de Jacobsen,<sup>[31]</sup> est l'un des complexes à ligand base de Schiff les plus utilisés en catalyse énantiométrique. Reddy et Thornon ont montré que les complexes **1** et **2** sont également actifs en catalyse de l'oxydation d'un bon nombre d'éther silyl-enol cétone pour former des  $\alpha$ -hydroxycétones en utilisant l'iodosylbenzène comme oxydant dans l'acétonitrile à température ambiante.<sup>[30]</sup> Plus tard, Waldemar et son équipe ont montré que le complexe **1** catalyse de façon énantiométrique l'oxydation asymétrique d'acétals de cétène silylés.<sup>[32]</sup> La seconde génération de Mn(salen) (complexe **3**) mise au point par Katsuki et son équipe s'avère être encore meilleure que le catalyseur de Jacobsen en terme de sélectivité et d'activité. Ces nouveaux catalyseurs, (cis- $\beta$ ) présentent l'avantage de pouvoir adopter plusieurs conformations, rendant ainsi le site catalytique plus accessible aux oléfines. Cependant ces complexes présentent l'inconvénient de ne pas être facilement synthétisables, ce qui limite leur utilisation.<sup>[33,34,35]</sup>

### **A.3.d. Activité biologique**

Une autre application des bases de Schiff concerne le domaine médical en particulier dans la recherche de nouveaux médicaments.<sup>[36,37,38,39]</sup> L'activité biologique des bases de Schiff dans ces cas est régulée par le métal complexant.<sup>[40,41,42]</sup> Un exemple concret concerne l'activité antibactérienne des complexes de cobalt, nickel, ou cuivre dérivé d'une base de Schiff (substituée par un groupe 4-amino-5- mercapto – triazole ou par un groupe 8-formyl-7-hydroxy-4-methylcoumarine) vis-à-vis de certaines bactéries tels *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus*, *Streptococcus Pyogènes* et *Salmonella Typhy*. Une activité antifongique vis-à-vis de champignons tels *Aspergillus Niger*, *Aspergillus Flavus* et *Cladosporium* a également été mise en évidence.<sup>[43]</sup>

### **A.4. Matériaux hybrides et bases de Schiff**

Nous avons déjà vu plus haut que certaines applications des complexes à ligand base de Schiff nécessitent parfois leur greffage sur un support. Nous revenons dans ce paragraphe sur la présentation plus précise de divers types de matériaux hybrides élaborés à partir de base de Schiff métallées. Nous décrivons deux types de composés: ceux obtenus par association de bases de Schiff métallées avec des structures inorganiques moléculaires (ici des polyoxométallates) et ceux obtenus par immobilisation de bases de Schiff dans des matrices organiques (polymères) ou inorganiques.

#### **A.4.a. Matériaux hybrides O/I à base de polyoxométallates et de base de Schiff**

Les polyoxométallates (POM) sont des assemblages anioniques de métaux de transition à pont oxo comme leur nom l'indique. Quatre principales structures sont décrites: la structure de Keggin (formule  $XM_{12}O_{40}^{n-}$ ), la structure d'Anderson ( $XM_6O_{24}^{n-}$ ), la structure de Dawson ( $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ ), et la structure de Lindqvist ( $M_6O_{19}^{n-}$ ). La versatilité et l'accessibilité de ces anions métalliques ouvre la voie à de nombreuses applications dans l'électrochimie, la chimie de surface, la biologie, et la photochimie.<sup>[44]</sup> Une des orientations actuelles de la chimie des POM repose sur la synthèse de matériaux O/I ou encore de matériaux organométallique-POM.<sup>[45,46,47,48]</sup> Les POM sont ainsi d'excellentes structures d'accueil inorganiques multidentates O-donneurs, pour l'obtention d'un nombre varié d'hybrides O/I. La synthèse de ces hybrides repose sur les interactions électrostatiques entre l'espèce cationique organométallique et l'anion polyoxométallate,<sup>[49,50]</sup> ou par génération d'une liaison chimique entre une molécule organique et le métal central présent à l'intérieur du cluster de POM.<sup>[51,52]</sup>

Des hybrides M-salen-POM avec (M = Mn, Co, Ni, Pd) ont été obtenus par incorporation d'un alkylsilane fonctionnalisé dans un POM de type  $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ , suivi de la formation in situ de la base de Schiff métallée (fig.II.6).<sup>[53]</sup> L'activité catalytique de l'hybride a été évaluée dans des réactions d'oxydation d'alcane, d'alcènes et d'halogénéure de benzyl.<sup>[54,55,56,57,58]</sup> Il ressort de cette étude que l'hybride Co-Salen-POM présente une bonne activité vis-à-vis de ces réactions

par rapport au complexe seul. Cependant ce catalyseur présente l'inconvénient d'être homogène donc il est difficile de le récupérer au terme de la réaction.

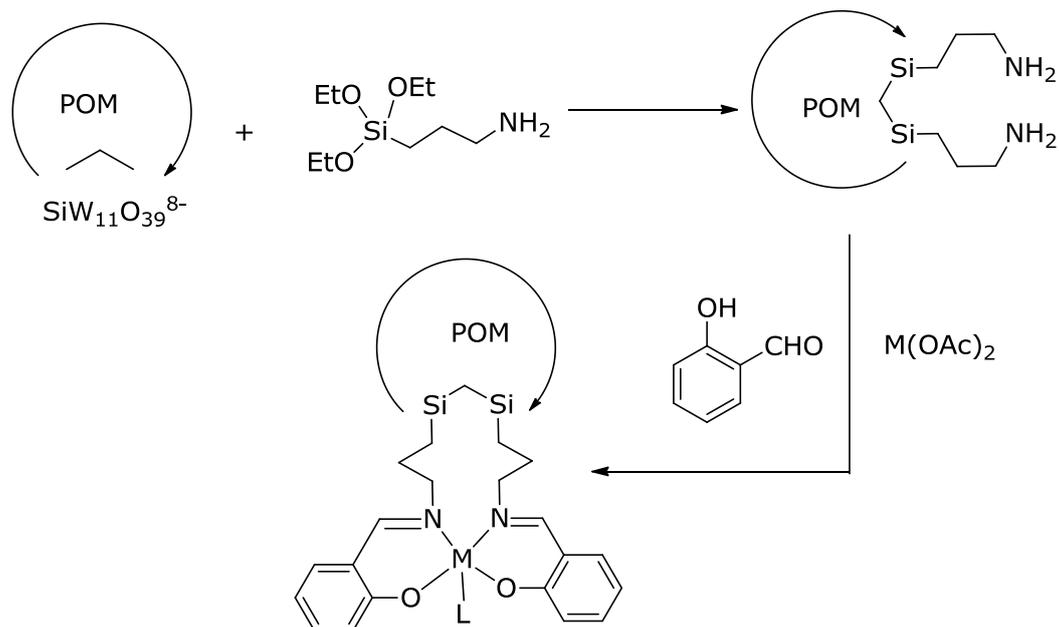


Fig.II.6. Schéma de synthèse *in-situ* pour l'incorporation de complexe de salen dans les POM.<sup>[59]</sup>

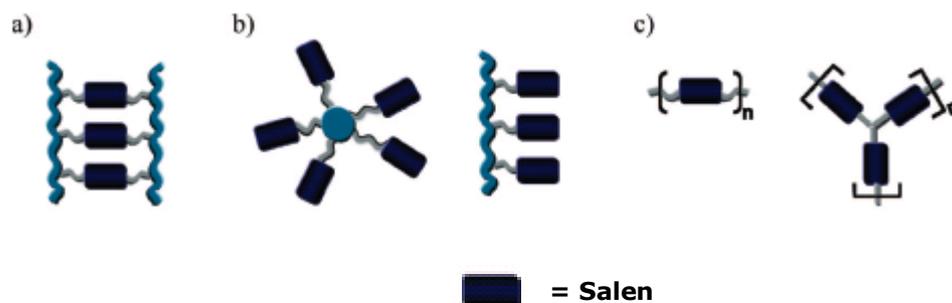
Par la suite des catalyseurs hétérogènes ont été synthétisés par Moghadam et son équipe par combinaison entre les propriétés des POM et celles des complexes Mo(O<sub>2</sub>)-Salen déjà actifs en catalyse hétérogène.<sup>[59]</sup> L'hybride synthétisé Mo(O<sub>2</sub>)-Salen-POM est plus actif que le complexe seul et participe en tant que catalyseur hétérogène à l'époxydation des oléfines. Cette différence d'activité par rapport aux autres systèmes catalytiques développés jusque là est essentiellement liée à la capacité des complexes de salen molybdène à former des complexes stables avec l'oxygène par exemple.<sup>[60]</sup>

Enfin la combinaison de bases de Schiff métallées avec des POM a permis d'obtenir des hybrides M-Salen-POM présentant une activité photocatalytique.<sup>[61]</sup> Les hybrides obtenus résultent de la combinaison du [Mn(salen)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> avec le POM [AlMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ou le POM [AlCr<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Ces POM participent à des réactions de photodégradation de colorants organiques. Avec les hybrides synthétisés, les performances photocatalytiques de la réaction de dégradation de la rhodamine B par irradiation UV a été étudiée. Cette étude montre qu'avec les hybrides de POM, la rhodamine est complètement dégradée contrairement aux résultats obtenus lors des études avec des POM non modifiés.

#### A.4.b Bases de Schiff métallées immobilisées dans des polymères

La plupart des travaux effectués dans ce domaine visent l'activité catalytique des bases de Schiff métallées.<sup>[62,63]</sup> Les polymères sont beaucoup utilisés en tant que support catalytique. Ils offrent des caractéristiques intéressantes en catalyse

hétérogène par rapport aux systèmes homogènes comme la stabilité thermique, la recyclabilité, mais aussi la non-toxicité, ou la non-volatilité.<sup>[64]</sup> L'immobilisation d'un complexe de base de Schiff est un moyen pour résoudre le problème de décomposition de certains complexes pendant la réaction de catalyse.<sup>[65]</sup> L'approche chimique repose sur la synthèse in situ du complexe au sein du polymère ou sur la polymérisation d'un monomère incluant déjà le complexe de base de Schiff. Différents architectures d'hybrides polymère/complexes de bases de Schiff peuvent ainsi être obtenus (fig.II.7).



*Fig.II.7. Complexes de salen incorporés dans un polymère obtenus par: a) complexe de salen symétriques fonctionnalisés par des monomères. b) greffage de complexe de manière périphérique sur une résine, un dendrimère ou un polymère linéaire. c) Incorporation de complexe salen dans le monomère du polymère.<sup>[66]</sup>*

Des complexes de ruthénium salen ont été immobilisés dans du polystyrène par condensation entre l'aldéhyde lié au polystyrène et plusieurs amines telles la 1,2 phénylènediamine, l'aminophénol ou la 2-aminobenzimidazole. Les matériaux résultants catalysent sélectivement la réaction d'oxydation du catéchol pour obtenir l'ortho benzoquinone. L'étude de l'activité catalytique de ces matériaux a permis de montrer que c'est bien le complexe immobilisé qui est responsable de l'activité catalytique.

D'autres exemples de matériaux hybrides O/I photochromes à base de polymère ont permis de mettre en évidence le rôle des bases de Schiff métallées dans l'anisotropie optique du matériau.<sup>[67,68,69]</sup> La stratégie d'obtention de ces matériaux repose sur la combinaison au sein d'un film de polymère d'un complexe de base de Schiff chiral (M = Zn, Cu, Ni, Mn) et d'une molécule organique possédant des propriétés photochromes (fig.II.8). Sous l'effet d'une irradiation UV, une photoisomérisation se produit et augmente l'anisotropie optique du matériau. Il ressort de ce travail que l'anisotropie optique du matériau est liée à la flexibilité de l'environnement de coordination du métal (carré plan ou tétraèdre) et au facteur stérique du complexe de base de Schiff. Dans la matrice polymère de PMMA, les mouvements sont restreints par l'alternance d'irradiation, UV polarisée/lumière du visible ce qui explique l'augmentation de l'anisotropie optique constatée.

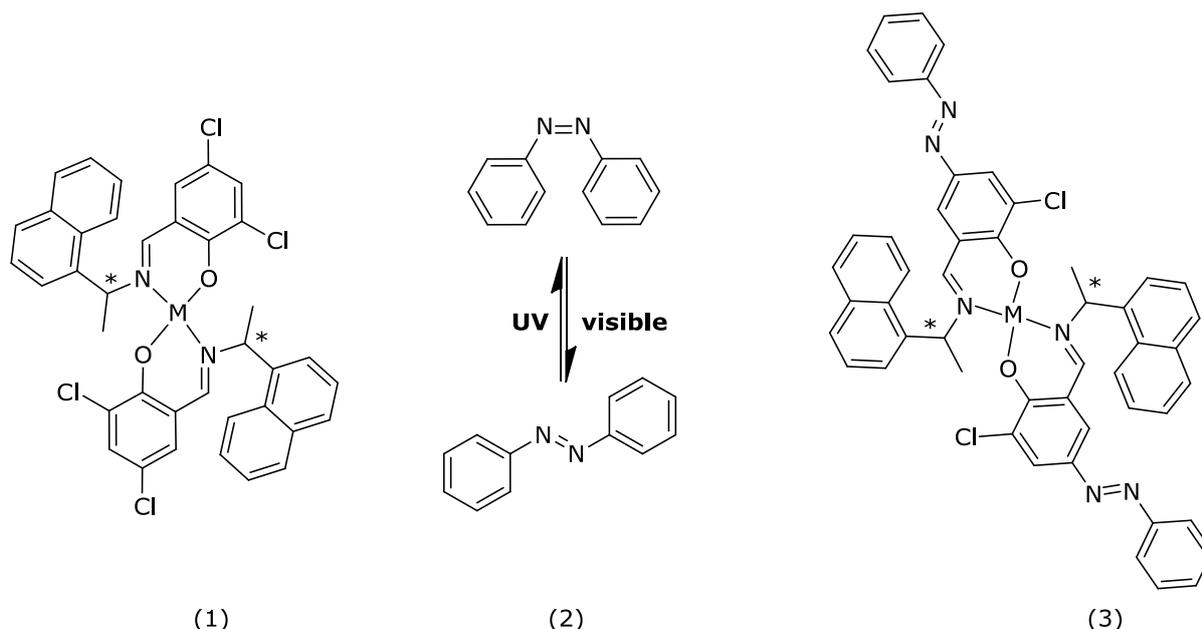


Fig.II.8. Matériaux hybrides photochromes à trois composantes : incorporation de (1) + (2) dans le polymère ou (3) incorporé seul dans un polymère.<sup>[68]</sup>

#### A.4.c. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des matrices de silice

Les silices modifiées permettent d'obtenir une grande surface spécifique, une porosité parfaitement contrôlée et une stabilité thermique et chimique. L'immobilisation ou l'incorporation des bases de Schiff sur un support de silice se fait en général au travers une liaison de type Si-O-X, susceptible de renforcer les interactions entre les propriétés du support et celle de la molécule greffée. Ainsi des hybrides de silice et de bases de Schiff actifs en catalyse<sup>[70,71,72,73]</sup> ou luminescents<sup>[74,75]</sup> ont été publiés. Ces matériaux sont élaborés par voie sol-gel.

Un exemple de base de Schiff métallée immobilisée dans du silicagel a été publié par Corriu et son équipe.<sup>[76,77]</sup> Dans cet exemple, les auteurs explorent deux voies de synthèse, et selon la voie choisie, la géométrie du métal présent au sein de la base de Schiff change, ce qui montre encore la versatilité du procédé sol-gel. La première voie implique une hydrolyse suivie d'une polycondensation de la base de Schiff métallée en présence de  $\text{Si}(i\text{OPr})_4$ . L'autre voie de synthèse implique une hydrolyse-polycondensation de la base de Schiff non métallée, suivie d'une complexation de la partie immobilisée sur la silice. Les bases de Schiff immobilisées forment deux liaisons Si-C avec la matrice ce qui est rare dans ce type de matériau. Des mesures d'adsorption de gaz mettent en évidence une réactivité différente entre les matériaux obtenus par la première voie et la deuxième voie vis-à-vis du dioxygène. Cette différence pourrait s'expliquer par la géométrie différente des métaux dans les deux voies de synthèse.

#### A.4.d. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des matrices zéolithes

L'immobilisation de complexes salen dans des matrices zéolithes avec pour objectif l'amélioration de l'activité catalytique<sup>[78,79]</sup> ou biomimétique<sup>[80]</sup> est une thématique largement étudiée. Nous relèverons ici quelques exemples marquants. Le procédé d'immobilisation de complexes dans les zéolithes peut se faire de plusieurs manières. L'approche dite "ship-in-a-bottle" est la plus adaptée pour les complexes de salen. Ainsi, par cette méthode des complexes de salen-M avec M = Co, Mn, Fe, Rh ou Pd ont été immobilisés dans la faujasite, une zéolithe de type Y.<sup>[80,81,82,83,84]</sup> Expérimentalement, cette méthode consiste à insérer le cation métallique (susceptible de complexer la base de Schiff) dans la zéolithe via un processus d'échange. Ensuite, le ligand base de Schiff est mis en contact avec la zéolithe échangée à 150°C pour permettre la diffusion et la complexation du ligand dans les pores de la zéolithe.

L'immobilisation des complexes salen M (M = Cu, Ni, Mn, Fe, Co) dans les zéolithes de type NaX a permis d'étudier l'influence du métal sur l'activité catalytique des matériaux hybrides obtenus dans la réaction d'oxydation aérobie du cyclooctane.<sup>[85]</sup> Ainsi, il a été montré lors de cette étude que dans les complexes seuls, l'activité catalytique varie selon l'ordre suivant Ni < Fe < Mn < Cu < Co. Paradoxalement, une fois immobilisées dans les zéolithes, l'activité chute considérablement et c'est le système Ni(salen)NaX qui devient plus actif (mais moins sélectif), tandis que le système Co(salen)NaX devient moins actif en catalyse que Fe(salen)NaX et Mn(salen)NaX. La baisse d'activité est expliquée par la contrainte imposée par l'immobilisation du complexe réduisant ainsi sa flexibilité et le changement de potentiel redox du métal une fois immobilisé dans la zéolithe. Cet exemple montre certes que l'activité catalytique n'est pas nécessairement améliorée lors de l'immobilisation, mais, et c'est ce qui est intéressant, l'immobilisation rend le catalyseur hétérogène donc facilement récupérable et donc moins polluant.

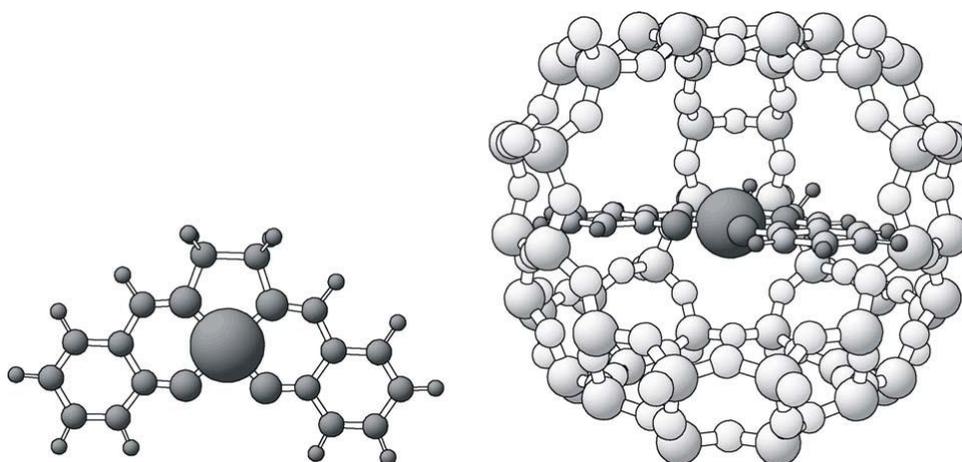


Fig.II 9. Schéma d'un complexe salen de cobalt immobilisé dans une zéolithe.<sup>[86]</sup>

Un autre exemple d'immobilisation de complexe de salen de cuivre dans les zéolithes de type NaY à des fins de catalyse de l'oxydation du p-xylène en acide p-toluidique, du phénol en catéchol a été publié par P. Ratnasamy.<sup>[79]</sup> La méthode d'obtention de l'hybride demeure l'approche ship-in-a-bottle. Le matériau hybride obtenu présente une activité catalytique supérieure à celle des

complexes seuls. Des mesures RPE permettent de caractériser l'organisation du complexe dans la zéolithe et d'expliquer ainsi cette différence d'activité. En effet, le spectre du complexe seul présente une structure hyperfine non résolue du fait des interactions dipolaires entre spins de l'ion cuivre(II) du complexe, sous forme de dimère à l'état de solide. En revanche l'immobilisation dans la zéolithe permet d'isoler le complexe et du coup le spectre RPE du matériau hybride présente une structure hyperfine résolue. L'amélioration de l'activité catalytique est aussi expliquée par cette étude RPE qui montrent qu'une fois immobilisée dans la zéolithe, le cuivre en géométrie tétraédrique subit une distorsion qui a pour effet directe d'augmenter le potentiel de réduction Cu(II)/Cu(I) et donc de favoriser toute réaction d'oxydation.

### **A.4.e. Bases de Schiff métallées immobilisées dans des structures lamellaires**

Comme nous l'avons montré dans l'introduction générale, les structures lamellaires représentent des matrices de choix pour l'accueil de molécules organiques ou des complexes de coordination. Ainsi des exemples de bases de Schiff métallées intercalées dans des argiles (montmorillonite, smectite),<sup>[86,87,88]</sup> des hydroxydes doubles lamellaires<sup>[89,90,91]</sup> ou des structures lamellaires magnétiques comme les MPS<sub>3</sub><sup>[92]</sup> ou les oxalates lamellaires<sup>[93]</sup> ont été publiés. Nous détaillerons ici quelques exemples représentatifs.

#### **A.4.e.1. Bases de Schiff métallées intercalées dans des argiles**

La réduction ou l'hydrogénation des composés aromatiques nitrés est un défi dans les industries chimiques depuis que ces composés se sont avérés essentiels dans l'élaboration des produits pharmaceutiques, des colorants, des engrais chimiques ou des polymères.<sup>[94,95]</sup> Cependant, la difficulté dans la réaction de réduction réside dans la non sélectivité de la réaction: un grand nombre de sous-produits sont susceptibles d'être obtenus (hydroxylamine, hydrazine, composés nitroso, azo ou azoxy). De nombreuses études ont montré que les bases de Schiff coordinées à des métaux tels que Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup><sup>[96]</sup> ou Ru<sup>3+</sup><sup>[97]</sup> catalysent ces réactions de réduction. Les argiles comme la montmorillonite ou la smectite présentent l'avantage d'être de bons supports dans l'immobilisation de complexes chargés positivement dans un processus d'échange cationique.<sup>[98]</sup> L'objectif poursuivi alors par les industriels était d'élaborer un composé actif en catalyse hétérogène, sélectif dans la réaction de réduction et qui réagirait dans des conditions de chimie douce.

Ainsi, l'immobilisation de complexe de salen Pt(II) dans la montmorillonite a permis d'élaborer un matériau hybride qui réduit par exemple le nitrobenzène et ses dérivés à température ambiante sous pression atmosphérique avec des taux de conversions de l'ordre de 98% bien au dessus de ce qui était observé avec le complexe seul. D'autre part, la sélectivité de la réaction de réduction du nitrobenzène en aminobenzène atteint 100%. Ces résultats mettent en évidence l'avantage de l'immobilisation du complexe de base de Schiff Pt(II) dans la montmorillonite comparé au complexe seul.<sup>[99]</sup>

Dans le même ordre d'idée, des complexes de ligands à base de Schiff de  $\text{Co}^{2+}$  [100] ou de  $\text{Ni}^{2+}$  [98] ont été immobilisés dans la montmorillonite (fig.II.10). L'objectif visé est d'obtenir des systèmes actifs en catalyse hétérogène des réactions d'oxydation et d'époxydation respectivement du cyclooctène et du cyclohexène. Les matériaux hybrides sont obtenus par échange cationique. Dans les deux cas l'immobilisation au sein d'une matrice joue un rôle important dans l'activité catalytique et la sélectivité vis-à-vis de la réaction des matériaux hybrides obtenus.

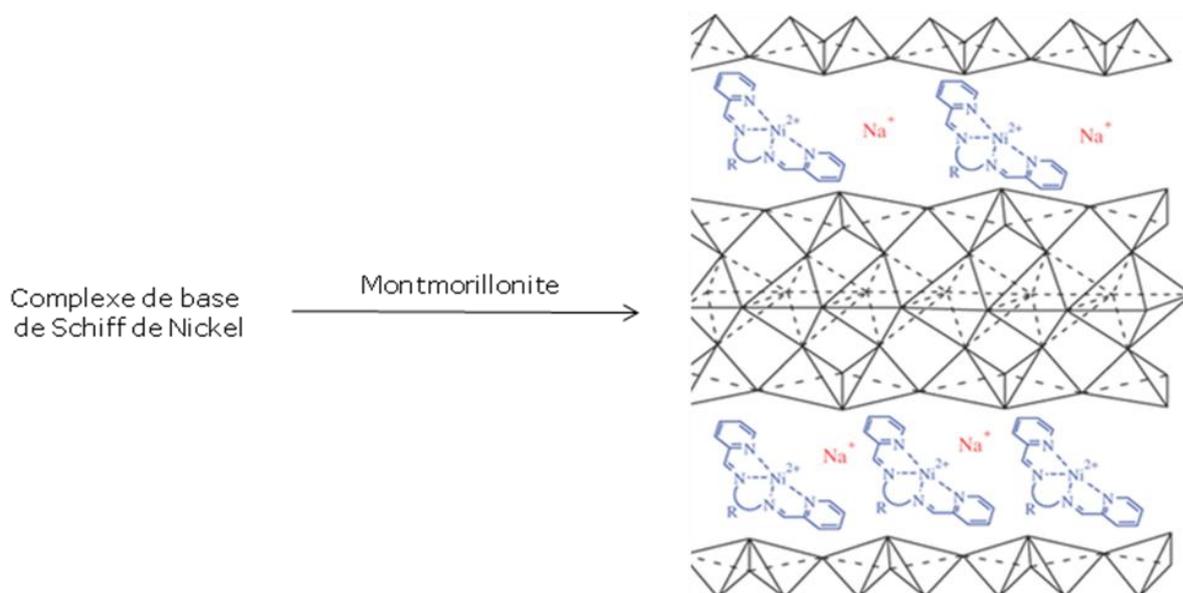


Fig.II.10. Schéma de l'immobilisation d'un complexe de base de Schiff dans la montmorillonite pour des applications en catalyse de l'oxydation du cyclooctène.<sup>[98]</sup>

### A.4.e.2. Bases de Schiff métallées intercalées dans les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Des matériaux hybrides lamellaires ont été synthétisés par intercalation d'un complexe de base de Schiff de titane au sein d'un hydroxyde double lamellaire (fig.II.11).<sup>[89]</sup> Le mécanisme réactionnel correspond à une réaction d'échange anionique. Le matériau de départ  $\text{Zn}_{0,68}\text{Al}_{0,32}(\text{NO}_3)_{0,32}$  réagit avec le complexe de base de Schiff de titane. La caractérisation par diffraction des rayons X montre un changement de distance interlamellaire (de  $d = 8,52 \text{ \AA}$  à  $d = 12,1 \text{ \AA}$ ). Ce changement de distance interlamellaire implique un échange anionique dans l'espace interlamellaire des ions nitrates par le complexe dicarboxylate de titane. Les caractérisations spectroscopiques (IR, UV-vis.) confirment l'échange anionique.

Les études effectuées en catalyse montrent que le système HDL-salenTi est stable (absence de dégradation). Ce système catalyse la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée dans les conditions de chimie douce et en absence de solvant avec des taux de conversion de l'ordre de 95%, largement au dessus de ce qui est observé pour le complexe de titane seul (60%). D'autre part la réaction d'oxydation en présence de ce catalyseur est sélective vis-à-vis de

l'époxyde de cyclohexène. Enfin le système Ti(salen)-HDL participe à environ trois cycles sans perte de réactivité, ce qui témoigne encore de la stabilité du système catalytique.

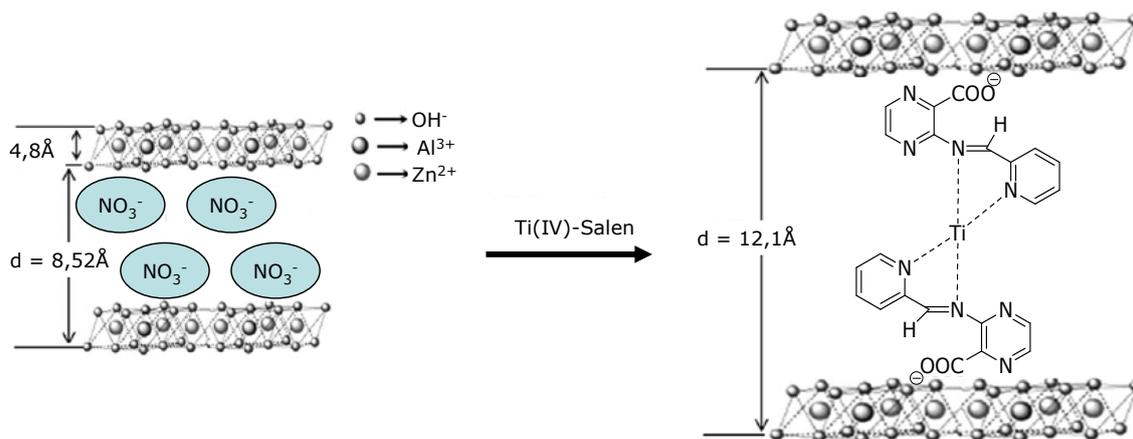


Fig.II.11. Schéma de la synthèse du matériau hybride Ti(IV)-salen-HDL. [89]

Dans le même ordre d'idée, les travaux de Battacharjee relatent l'intercalation d'un complexe salen de manganèse chiral (*ONNO*) fonctionnalisé par des groupements sulfonates dans les hydroxydes doubles lamellaires. [91,101] L'obtention du matériau hybride nécessite une étape de pré-intercalation par l'acide benzoïque. Le composé intermédiaire  $ZnAl-[C_6H_5COO]$  est obtenu par coprécipitation d'une solution constituée d'un mélange de sels métalliques de nitrate de zinc, nitrate d'aluminium, de soude et d'acide benzoïque. Le matériau hybride est enfin obtenu par un mécanisme d'échange anionique de  $C_3H_5COO$  par le complexe de salen manganèse disulfonate.

La caractérisation par diffraction des rayons X rend compte de l'évolution structurale du matériau, la distance interlamellaire passe ainsi de  $d = 15,22 \text{ \AA}$  dans  $ZnAl-[C_6H_5COO]$  à  $d = 18,78 \text{ \AA}$  pour le matériau hybride synthétisé. Les mesures spectroscopiques confirment bien la présence du complexe entre les couches inorganiques, mais l'analyse élémentaire révèle que l'échange anionique n'est pas total. Le composé hybride obtenu a pour formule  $Zn_{2,15}Al_{0,86}(OH)_{6,02}[C_6H_5COO]_{0,48}[Mn(Cl)(L)]_{0,19}$ , ce qui rappelle les composés co-insérés que nous avons obtenus dans le premier chapitre avec l'échange partiel des  $MPcTsNa_4$  dans  $Cu_2(OH)_3DS$  et  $Co_2(OH)_3DS_0$ .

Les résultats en catalyse d'époxydation du *R*-limonène ou de  $\alpha$ -pinène en présence d'oxygène moléculaire donne des résultats intéressants. L'époxydation du *R*-limonène dans le toluène donne un taux de conversion de l'ordre de 94,7% et est sélective à 93,3% vers la formation *cis*-limonène époxyde et un excès diastéréoisomérique  $e = 42\%$ . Tandis que l'époxydation de l' $\alpha$ -pinène donne un taux de conversion de 100%, une sélectivité de 93,3% vers la formation de l'oxyde- $\alpha$ -pinène et un excès diastéréoisomérique  $e = 98\%$ . Ces résultats peuvent encore être améliorés en changeant de solvant par exemple (toluène par l'acétone) en travaillant sous air à la place du dioxygène. [91,101]

L'originalité de ce système catalytique par rapport au complexe seul ou à d'autres catalyseurs repose sur la possibilité de s'affranchir de  $NaOCl$  comme oxydant, la catalyse a lieu sous air ou en présence d'oxygène moléculaire.

D'autre part le système catalytique LDH-Mn(Cl)(L) est actif à température ambiante en utilisant du toluène ou de l'acétone à la place du fluorobenzène utilisé par d'autres système catalytiques.<sup>[102]</sup>

#### **A.4.e.3. Bases de Schiff métallées intercalées dans les oxalates lamellaires**

Les propriétés magnétiques et l'organisation structurale des matériaux hybrides à base d'oxalates ont été évoquées dans l'introduction générale. Dans l'objectif de matériaux hybrides combinant ordre magnétique et propriétés de transition de spin, E. Coronado et son équipe ont publié l'insertion d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-OMe-sal}_2\text{trien})]^+$  à transition de spin au sein des feuillets d'oxalate de type  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ox})_3$ .<sup>[93]</sup>

Le matériau hybride s'obtient en deux étapes : la première étape consiste à obtenir une solution méthanolique de  $\text{Mn}^{\text{III}}[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  par précipitation du sel AgCl lors de la mise en suspension de  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  et de  $\text{MnCl}_2$  dans du méthanol. Le sel AgCl est recueilli par filtration. La solution méthanolique de  $\text{Mn}^{\text{III}}[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  est ajoutée gouttes à gouttes dans une autre solution méthanolique du complexe à insérer  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ . L'analyse élémentaire du composé (poudre) obtenu par précipitation rend compte de la présence de Cr, Mn et Fe dans un ratio 1:1:1. Le matériau hybride final  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  est obtenu lors de la deuxième étape par recristallisation dans la DMF, les cristaux obtenus indiquent la présence de Mn et Fe dans un ratio 1:1.

L'organisation structurale des feuillets est de type nid d'abeille, l'espace interlamellaire ( $d = 17,5 \text{ \AA}$ ) occupé par les complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ , des molécules d'eau et de DMF est organisé en double couche cationique neutralisée par les feuillets anioniques d'oxalate (fig.II.12).

Pour mieux comprendre le comportement magnétique du matériau hybride synthétisé un complexe diamagnétique  $[\text{In}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$  a également été inséré entre les couches d'oxalate de manganèse.

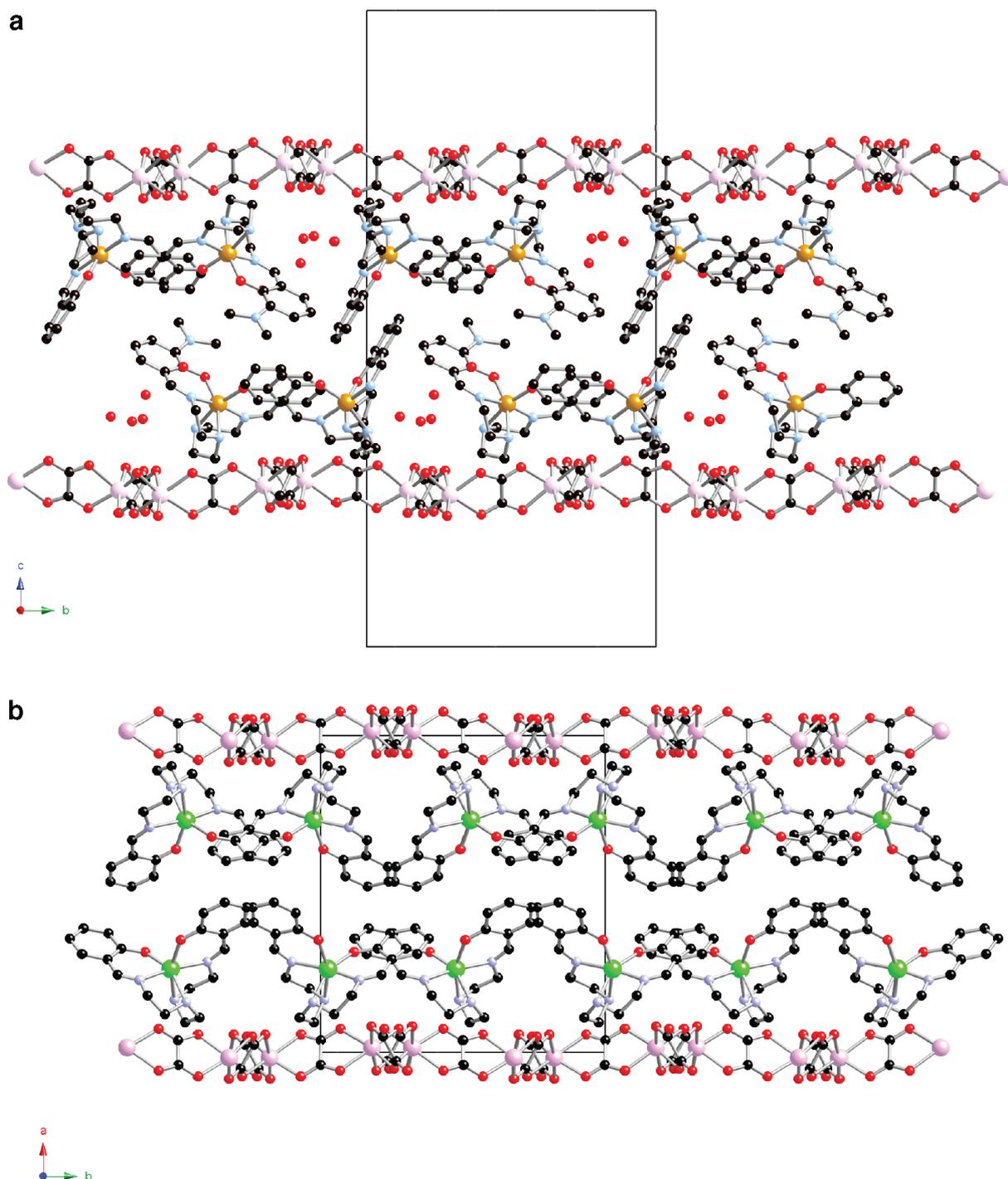


Fig.II.12. Intercalation dans les feuillets d'oxalate de manganèse de a)  $[Fe(Sal_2trien)]^+$ . b)  $[In(Sal_2trien)]^+$ . C (noir), Fe (jaune), Mn (rose) In (vert), O (rouge), N (bleu-ciel).<sup>[93]</sup>

La caractérisation par spectroscopie Mössbauer des monocristaux de  $[Fe(Sal_2trien)]_2[Mn_2(ox)_3] \cdot 4H_2O \cdot DMF$  indique la conservation de la propriété de transition de spin en fonction de la température. Ainsi à température ambiante, un doublet attribuable à  $Fe^{III}$  haut spin est visible. A faible température ( $T = 4 K$ ) on observe en plus un autre doublet avec une constante de couplage plus élevée correspondant à l'état bas spin de  $Fe^{III}$  ainsi qu'un sextuplet qui a été attribué à l'incorporation des atomes de  $Fe^{III}$  haut spin dans les couches d'oxalate lors du processus de synthèse du matériau hybride. Les mesures par magnétométrie

SQUID ont permis d'étudier l'effet de l'intercalation sur les propriétés magnétiques, et l'effet des feuillets inorganiques sur la transition de spin.

Le matériau hybride  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  présente un ordre ferrimagnétique avec une température de mise en ordre  $T_N = 8,1$  K résultant principalement des interactions entre les ions Mn(II) présents dans les couches inorganiques et les impuretés ferriques. En revanche l'étude SQUID du matériau hybride obtenu avec le complexe diamagnétique  $[\text{In}(\text{Sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  indique un comportement antiferromagnétique.

Enfin une influence de la solvataion sur la transition de spin a également été observée. Ainsi le matériau hybride solvaté conserve les propriétés de départ du complexe à transition de spin, ce qui n'est pas le cas du matériau désolvaté dans lequel la transition de spin n'est plus observée.

#### **A.4.e.4. Bases de Schiff métallées intercalées dans les MPS<sub>3</sub>**

L'équipe de R. Clément à Orsay a travaillé sur la synthèse de matériaux hybrides à base d'hexathiohypodiphosphates (MPS<sub>3</sub>) fonctionnalisés par un complexe à transition de spin. La synthèse du matériau hybride obtenu par intercalation d'un complexe de fer base de Schiff ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-OMe-sal}_2\text{trien})]^+$ ) à transition de spin est réalisée en deux étapes.<sup>[92]</sup> La première étape consiste à effectuer un traitement du MPS<sub>3</sub> (ici avec M = Mn) avec  $\text{NMe}_4^+$ , le composé préintercalé obtenu a pour formule  $(\text{Me}_4\text{N})_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$  avec un espace interfoliaire de 11 Å. Dans la deuxième étape, l'hybride final est obtenu par mise à reflux dans l'acétonitrile du complexe de fer avec  $(\text{Me}_4\text{N})_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ . Le composé obtenu a pour formule  $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-OMe-sal}_2\text{trien})]_{0,28}\text{Mn}_{0,86}\text{PS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et possède une distance interfoliaire de 19 Å. Les mesures magnétiques effectuées montrent que l'hybride final s'ordonne ferrimagnétiquement en dessous de 35 K. De plus, la transition de spin du complexe intercalé est maintenue. Un point particulièrement intéressant à souligner sur ce matériau est que les propriétés des deux composantes influent l'une sur l'autre. En effet la transition de spin est grandement influencée par l'intercalation et par l'état de solvataion du composé. Cette transition est très graduelle sur le composé avant traitement, entre 200 et 300 K. Après chauffage et perte des molécules d'eau, la transition devient beaucoup plus abrupte et présente une hystérèse thermique, signe de la coopérativité du phénomène de transition de spin entre les complexes insérés. Enfin, les spectres Mössbauer mesurés à basse température (dans la phase magnétiquement ordonnée) montrent un effet de polarisation du spin nucléaire de l'ion Fe(II) bas spin sous l'effet du champ interne.

#### **A.4.e.5. Bases de Schiff métallées intercalées dans hydroxydes simples lamellaires**

Ce travail a été effectué au laboratoire, notamment par E. Delahaye dans le cadre de son stage post-doctoral.<sup>[103]</sup> Le projet de recherche portait sur deux parties. Dans la première partie, il s'agissait d'effectuer les synthèses de bases de Schiff métallées (site de coordination de type ONNO) chirales et non chirales

fonctionnalisées par des groupements sulfonates, utilisés par la suite comme groupes d'accroche (fig.II.13). La seconde partie du travail consistait en l'insertion greffage des bases de Schiff métallées (M = Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>) fonctionnalisées dans les hydroxydes simples lamellaires de cobalt et de cuivre.

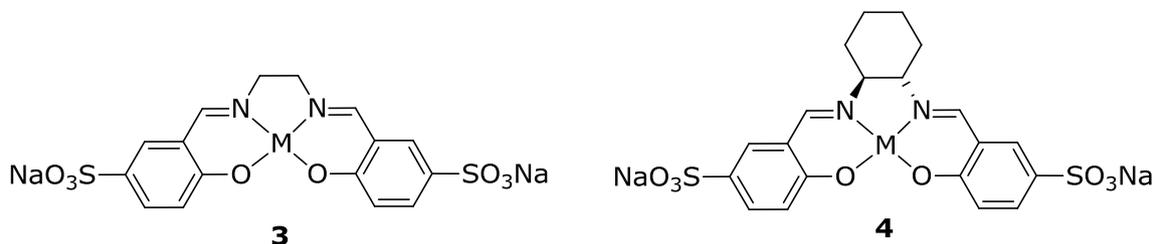


Fig.II.13. Complexes de bases de Schiff fonctionnalisés par des groupes sulfonates, en vue de leur insertion-greffage dans les hydroxydes simples lamellaires **3** = salenM, **4** = cysalenM.

La synthèse des complexes s'est déroulée avec succès et les structures de complexes de Ni<sup>2+</sup> ont été résolues par diffraction de rayons X sur monocristaux.<sup>[104]</sup> Cependant il a également été mis en évidence une très grande sensibilité de ces complexes vis à vis de l'hydrolyse des fonctions imines, qui est favorisée par la présence des groupes sulfonates.

Avec les complexes de Ni<sup>2+</sup>, les réactions d'insertion greffage ont été réalisées par échange anionique par la voie indirecte dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt. En effet les réactions menées par voie directe ont toutes mené à l'hydrolyse des complexes, et dans le meilleur des cas au greffage de salicyladéhyde sulfonate.

Les poudres obtenues lors de ces réactions d'échanges ont été analysées par diffraction de rayons X sur poudre (fig.II.14a). Les diffractogrammes obtenus pour les hybrides élaborés avec les complexes de nickel chiraux (CysalenNi) et non chiraux (salenNi) : **Cu-salenNi**, **Cu-CysalenNi**, **Co-salenNi**, **Co-CysalenNi** montrent qu'il y a conservation de la structure lamellaire des hydroxydes de cobalt et de cuivre.

Les mesures magnétiques effectuées sur les composés **Cu-salenNi** et **Cu-CysalenNi** montrent des comportements ferrimagnétiques. Les composés au cobalt présentent une mise en ordre à 10 K pour **Co-salenNi** et à 15 K pour **Co-CysalenNi**.

Enfin, des mesures de dichroïsme circulaire (fig.II.14b) ont été réalisées sur les composés hybrides fonctionnalisés par les complexes chiraux **Cu-(R,R)CysalenNi**, **Cu-(S,S)CysalenNi**, **Co-(R,R)CysalenNi** et **Co-(S,S)CysalenNi**. Les spectres obtenus à partir des hybrides R,R et S,S montrent que les composés sont bien énantiomères et que la chiralité des complexes de nickel de départ est conservée dans l'hybride final.

Ces matériaux hybrides sont les premiers exemples d'aimants chiraux obtenus à partir d'hydroxydes simples lamellaires de métaux de transition.

## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

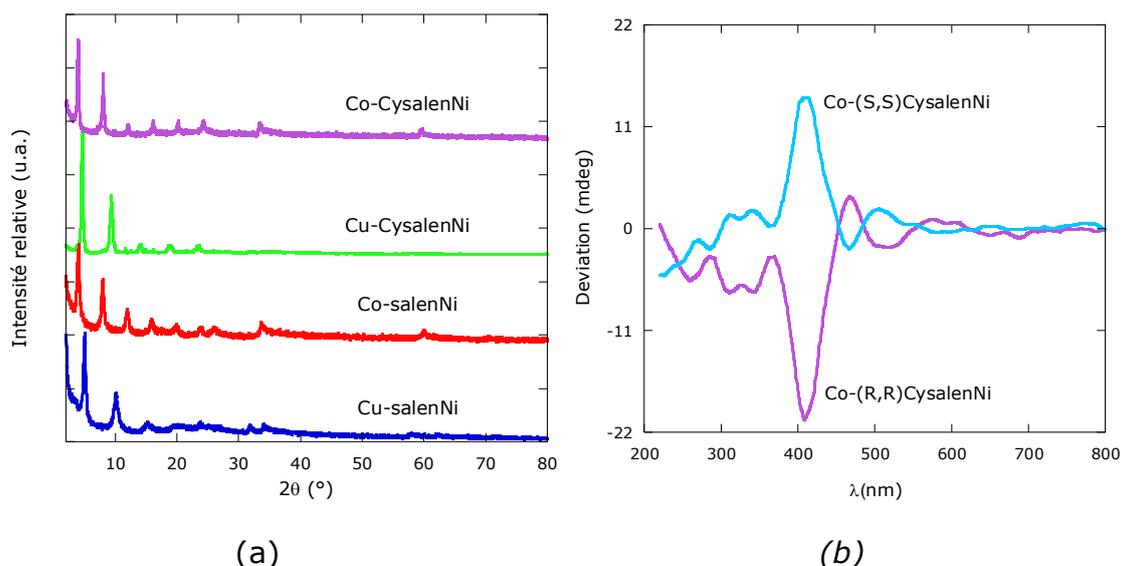


Fig.II.14. a). Diffractogrammes RX de **Cu-salenNi**, **Co-salenNi**, **Cu-CysalenNi** et **Co-CysalenNi**. b). Spectres de dichroïsme circulaire de **Co-(R,R)CysalenNi** et **Co-(S,S)CysalenNi**.<sup>[103]</sup>

Cependant, si avec les complexes de nickel la réaction d'insertion-greffage est un succès, ce n'est pas le cas pour les autres complexes de bases de Schiff. En effet plusieurs problèmes sont apparus au cours du greffage de complexes formés avec d'autres métaux de transition. Le premier problème est lié à la stabilité des complexes au cours des réactions de greffage. En effet, nous avons observé (particulièrement dans le cas de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) l'hydrolyse des fonctions imines en solution. Cette hydrolyse pourrait être expliquée par l'effet inductif attracteur des groupements sulfonates couplé aux conditions basiques du milieu réactionnel.

L'autre problème est lié à la labilité des complexes utilisés. Nous avons ainsi observé (tout particulièrement pour les complexes au degré III, mais aussi pour les complexes de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  et de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) une réaction parasite de décomplexation et réarrangement partiel de la couche inorganique. Ceci a tout d'abord été détecté à partir des diagrammes RX des hybrides formés à partir d'hydroxyde de cuivre (fig.II.15).

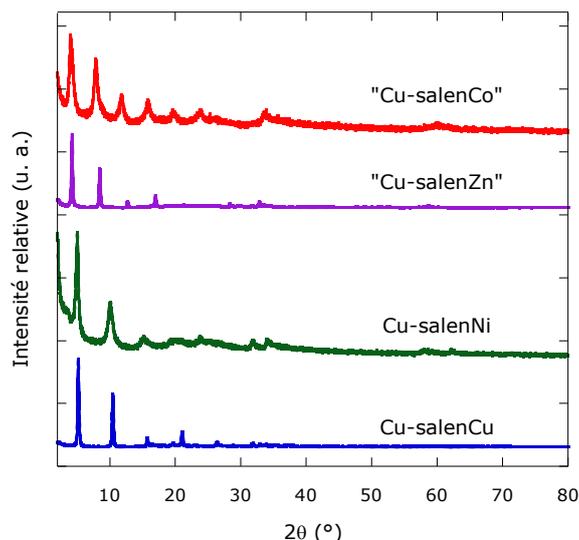


Fig.II.15. Diagrammes RX des composés **Cu-salenCu** et **Cu-salenNi**, ainsi que des composés obtenus par insertion de salenZn et de salenCoCl dans l'hydroxyde de cuivre.

Ces diagrammes montrent que les composés obtenus sont bien lamellaires. Cependant, alors qu'on s'attendrait à des distances interlamellaires identiques quel que soit le métal complexé par le ligand salen (comme ce qui a été décrit dans le chapitre précédent pour l'insertion des complexes de phthalocyanine MPcTs<sup>4-</sup>), ici les distances interlamellaires sont de 17 Å pour **Cu-salenCu** et **Cu-salenNi** mais de 22 Å pour les composés obtenus par insertion de salenZn et de salenCo dans l'hydroxyde de cuivre. Cette distance plus élevée pour ces deux derniers composés correspond à la distance obtenue pour l'insertion du complexe salenNi dans l'hydroxyde de cobalt **Co-salenNi**. L'hypothèse que nous faisons alors est que, lors de la réaction d'insertion-greffage de salenZn et de salenCo dans l'hydroxyde de cuivre, il y a décomplexation d'une partie des complexes, les ions Zn<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup> ainsi libérés viennent alors occuper des sites tétraédriques de part et d'autre de la couche d'hydroxyde de cuivre, ce qui résulte en la formation d'une triple couche inorganique, analogue à la structure de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O présentée dans l'introduction. L'épaisseur de la couche inorganique ainsi formée explique la distance interlamellaire plus grande. Les microanalyses confirment cette hypothèse. Par ailleurs, la différence de résultats obtenus selon le métal complexé par le ligand salen est tout à fait en accord avec la labilité relative attendue pour les complexes.

Le même phénomène est observé lors de l'insertion dans l'hydroxyde de cobalt, même si dans ce cas cela ne se traduit pas sur la distance interlamellaire (les feuilletts sont initialement en triple couche), mais sur l'analyse élémentaire, qui est tout à fait en accord avec le fait que du Zn<sup>2+</sup> (ou du Cu<sup>2+</sup>) a remplacé les ions Co<sup>2+</sup> en site tétraédrique.<sup>[105]</sup>

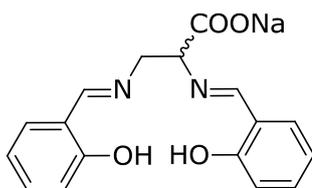
L'insertion de complexes salen sulfonate de métaux au degré+III (Mn<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) n'a jusqu'ici jamais donné de résultat satisfaisant. Les spectres Mössbauer obtenus sur les hybrides des complexes de fer indiquent clairement une présence de l'atome de fer dans au moins deux sites, et sous au moins deux degrés d'oxydation, mais les spectres restent pour l'heure trop complexes pour permettre une attribution sûre. Par ailleurs les analyses élémentaires ne correspondent à rien de facilement interprétable

L'idée que nous avons suivie pour surmonter ces difficultés consiste à opter pour une fonction de greffage carboxylate au lieu d'une fonction sulfonate. On espérait d'une part que les complexes seraient ainsi moins sensibles à l'hydrolyse, et d'autre part que le greffage des fonctions carboxylate, a priori plus fort que celui des fonctions sulfonates, permettrait d'éviter la démétallation ou du moins la fixation de l'ion démétallé sur la couche inorganique. Ce travail est présenté en trois parties. Dans la première, nous présenterons les complexes de bases de Schiff sélectionnées et leur synthèse. La deuxième partie traitera de l'insertion-greffage dans les hydroxydes lamellaires simples et de la caractérisation structurale des matériaux hybrides obtenus. Enfin la troisième partie concernera l'interprétation des propriétés physiques de ces composés.

## **B. Insertion-greffage des complexes de base de Schiff carboxylates dans les hydroxydes lamellaires de métaux de transition**

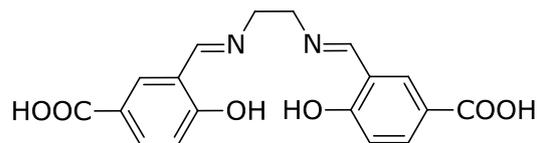
### **B.1. Bases de Schiff fonctionnalisées par des carboxylates: synthèse et complexation**

Dans le cadre de ce chapitre, les bases de Schiff utilisées sont de type salen, présentent un site de coordination *ONNO* et sont fonctionnalisées par des groupes carboxylates. Nous avons synthétisé des bases de Schiff possédant un seul groupe carboxylate, situé sur le pont diamine, et des bases de Schiff possédant deux groupes carboxylates, portés par les cycles aromatiques. Ces dernières sont tout à fait analogues à celles présentées dans le paragraphe précédent, où les sulfonates ont été remplacés par des carboxylates. Les ponts diamines choisis sont "simples" (éthylène diamine), chiraux (cyclohexane diamine), ou conjugués (benzène diamine) (fig.II.16).



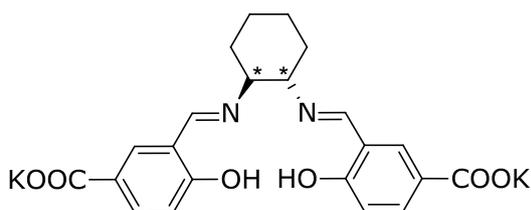
N,N'-bis(salicylidene) propanoate de sodium

**SPC-Na**



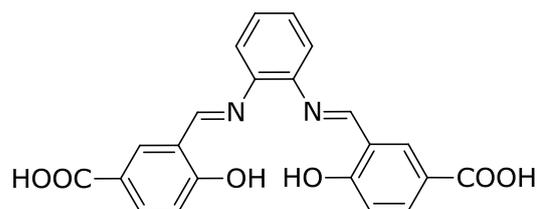
N,N'-bis(4-Carboxy-salicylidene) éthylène diamine

**SED-H<sub>2</sub>**



N,N'-bis(4-Carboxylate de potassium-salicylidene) cyclohexane diamine

**SCD-K<sub>2</sub>**



N,N'-bis(4-Carboxy-salicylidene) benzène diamine

**SBD-H<sub>2</sub>**

*Fig.II.16. Bases de Schiff utilisées. La nomenclature choisie indique l'état de protonation des fonctions carboxylates (on indique ici l'état de protonation des composés lorsqu'ils sont isolés).*

Notons que le composé **SPC-Na** a été utilisé sous sa forme racémique.

Nous décrivons dans la suite la synthèse de ces composés, et leur complexation. Hormis pour **SPC-Na**, la synthèse des bases de Schiff utilisées ici a tout d'abord nécessité la synthèse de l'aldéhyde fonctionnalisé par les fonctions acide carboxylique.

### B.1.a. Synthèse de l'acide-4-hydroxy-3-formyl benzoïque

L'acide-4-hydroxy-3-formyl benzoïque (**AFB**) est le précurseur organique qui va apporter la fonctionnalisation par les groupes carboxyliques aux salen que nous avons choisis. Il a été synthétisé par la méthode de V. Béreau (fig.II.17).<sup>[106]</sup> Cette méthode consiste à générer un groupement formaldéhyde sur l'acide-4-hydroxybenzoïque en position ortho du groupement hydroxyle. La réaction se fait dans l'acide trifluoroacétique en présence d'hexaméthylènetétraamine (HMTA source de formaldéhyde), le rendement de cette réaction est de  $r = 40\%$ . La durée de réaction est un facteur primordial dans la mesure où d'autres positions moins favorables cinétiquement sont susceptibles d'être formylées.

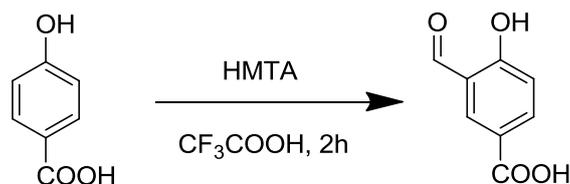


Fig.II.17. Schéma de la synthèse de l'acide-4-hydroxy-3-formyl benzoïque, par la méthode de V. Béreau.<sup>[106]</sup>

### B.1.b. Synthèse et complexation du ligand **SPC-Na**

La base de Schiff de type "salen pont carboxylate" (**SPC-Na**) est obtenue par condensation de deux équivalents de salicylaldehyde avec un équivalent d'un mélange racémique d'acide (DL)-2,3-diaminopropionique commercial dans l'éthanol selon le schéma présenté figure.II.18.<sup>[107]</sup> Pour des raisons de coût et de temps, nous n'avons travaillé que sur le mélange racémique. Le composé désiré est recueilli après filtration du mélange réactionnel et évaporation à sec du solvant ( $r = 65\%$ ). Des traces de salicylaldehyde sont éliminées par lavage à l'éther diéthylique.

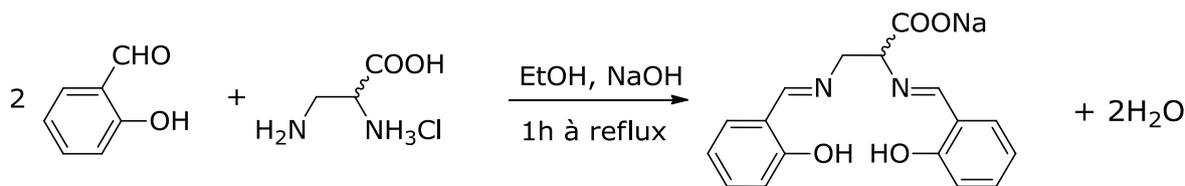


Fig.II.18. Schéma de la synthèse du ligand **SPC-Na**.

La réaction de complexation consiste à ajouter goutte à goutte à une solution éthanolique de **SPC-Na**, une solution méthanolique de sel de métal ( $M(OAc)_2$  ou  $MCl_2$ ). Les complexes désirés précipitent sous forme acide **SPC-H-M** ( $M = Cu, Ni, Zn$ ) par ajout d'un volume d'eau au milieu réactionnel après une heure de reflux. En revanche, pour les complexes de fer (III) et de manganèse (III) nous ne sommes pas parvenus à mettre au point une méthode de synthèse conduisant à des analyses élémentaires satisfaisantes.

Nous avons donc pu synthétiser trois complexes avec le ligand **SPC-Na** : **SPC-H-Cu**, **SPC-H-Ni** et **SPC-H-Zn**.

### B.1.c. Synthèse et complexation du ligand **SED-H<sub>2</sub>**

Les précurseurs pour l'obtention de **SED-H<sub>2</sub>** sont l'acide 4-hydroxy-3-formyl benzoïque (**AFB**) et l'éthylenediamine, commerciale (fig.II.19). La base de Schiff **SED-H<sub>2</sub>** est obtenue par réaction de condensation entre l'éthylenediamine et deux équivalents d'acide 4-hydroxyformyl-benzoïque dans l'éthanol.<sup>[108]</sup> Le composé final est obtenu avec un rendement proche de 50%.

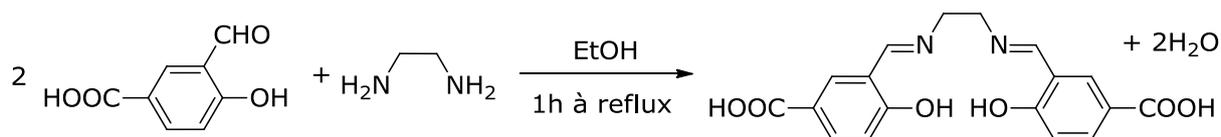


Fig.II.19. Schéma de synthèse du ligand **SED-H<sub>2</sub>**.

La complexation de **SED-H<sub>2</sub>** est laborieuse car cette base de Schiff n'est que partiellement soluble dans les solvants comme le DMF ou le DMSO et complètement insoluble dans les alcools ou dans l'eau. La solubilisation par une solution aqueuse basique, suivie de la complexation, n'a pas donné de résultat satisfaisant, hormis pour la synthèse du complexe **SED-H<sub>2</sub>-Ni**.

La synthèse des autres complexes a été effectuée selon la méthode de Kitagawa.<sup>[109]</sup> Cette méthode implique une solubilisation partielle de **SED-H<sub>2</sub>** dans la DMF, suivie de l'ajout d'une solution de sel métallique, toujours dans la DMF. Le complexe souhaité précipite par ajout dans le milieu réactionnel d'un volume de méthanol. La complexation avec des sels de métaux hydratés ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fournit les complexes désirés, comme le confirment les analyses élémentaires. Il est à noter que nous n'avons pas observé d'oxydation du  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^{3+}$  au cours de la complexation, contrairement à ce qui a été décrit pour d'autres salen.<sup>[110]</sup> Pour les métaux au degré III (nous avons essayé  $\text{Mn}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) cette méthode n'a en revanche pas donné de résultats satisfaisants.

Une autre méthode de synthèse a alors été utilisée pour la synthèse du complexe de  $\text{Fe}^{3+}$  (**SED-H<sub>2</sub>-FeCl**).<sup>[111,112,113]</sup> Cette méthode consiste à mettre **SED-H<sub>2</sub>** en suspension dans un volume d'éthanol en présence d'une faible quantité de triéthylamine. Le sel de fer anhydre ( $\text{FeCl}_3$ ) est dissout dans l'éthanol sec. Pendant l'ajout de la solution métallique, le mélange réactionnel vire au rouge pourpre et le complexe désiré précipite.

Le complexe de manganèse (**SED-H<sub>2</sub>-MnCl**) est obtenu par mise à reflux d'une suspension de **SED-H<sub>2</sub>**,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et un excès de LiCl dans du méthanol sec pendant quatre heures. L'oxydation du manganèse a lieu sous air, un changement de couleur est observé du vert-jaunâtre vers le marron, signe de l'oxydation. Le solide est recueilli par filtration du mélange réactionnel.

Nous avons donc pu synthétiser six complexes avec le ligand **SED-H<sub>2</sub>** : **SED-H<sub>2</sub>-Cu**, **SED-H<sub>2</sub>-Co**, **SED-H<sub>2</sub>-Ni**, **SED-H<sub>2</sub>-Zn**, **SED-H<sub>2</sub>-MnCl** et **SED-H<sub>2</sub>-FeCl**.

### B.1.d. Synthèse et complexation du ligand **SCD-K<sub>2</sub>**

Deux voies de synthèse ont été mises en oeuvre pour l'obtention des deux énantiomères de la base de Schiff chirale **SCD-K<sub>2</sub>**.

La première voie de synthèse décrite par Jeon<sup>[114]</sup> consiste à effectuer la condensation d'un équivalent du composé chiral énantio pur (*R,R*) ou (*S,S*) cyclohexanediamine avec deux équivalents d'**AFB** dans l'éthanol ou le méthanol sec pour obtenir **SCD-H<sub>2</sub>**. Cependant, la caractérisation par spectroscopie RMN

effectuée sur le solide obtenu ne rend pas compte du nombre de protons attendus. En l'occurrence, les protons présents sur le cycle cyclohexane ne sont pas visibles sur le spectre. Les autres essais de synthèse réalisés dans le but de surmonter cette difficulté se sont révélés infructueux, cette voie de synthèse a donc été abandonnée.

La deuxième voie de synthèse a lieu en deux étapes. Dans la première étape, il s'agit de séparer les énantiomères d'un mélange racémique de DL cyclohexanediamine.<sup>[115,116,117]</sup> Cette séparation a lieu par précipitation à l'aide de l'acide L-tartrique du L-tartrate (*R,R*) cyclohexanediammonium suivie de la précipitation du (L-monohydrogenotartrate) (*S,S*) cyclohexanediammonium. Puis le diammonium réagit dans un mélange méthanol-eau avec deux équivalents d'**AFB**, en présence d'une base (carbonate de potassium) pour former la base de Schiff désirée. Cette méthode est efficace pour obtenir le (***R,R***)**SCD-K<sub>2</sub>** (fig.II.20), cependant nous avons constaté que la réaction du (*S,S*) cyclohexanediammonium bis(L-monohydrogenotartrate) avec l'**AFB** avec une procédure analogue ne donnait pas de résultats satisfaisants. De ce fait nous avons synthétisé le D-tartrate (*S,S*) cyclohexanediammonium en suivant le protocole analogue à celui utilisé pour l'obtention du (*R,R*) cyclohexanediamine mono-L-tartrate, mais en utilisant l'acide D-tartrique. Le composé désiré est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre après évaporation à sec avec un rendement  $r = 70\%$ . Les spectres RMN enregistrés et les mesures de polarimétrie effectuées sur les deux composés montrent que la condensation est effective et qu'ils dévient la lumière dans des sens différents  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -174^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (méthanol) pour le composé (*S,S*) et  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +150^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (méthanol) pour le composé (*R,R*)).

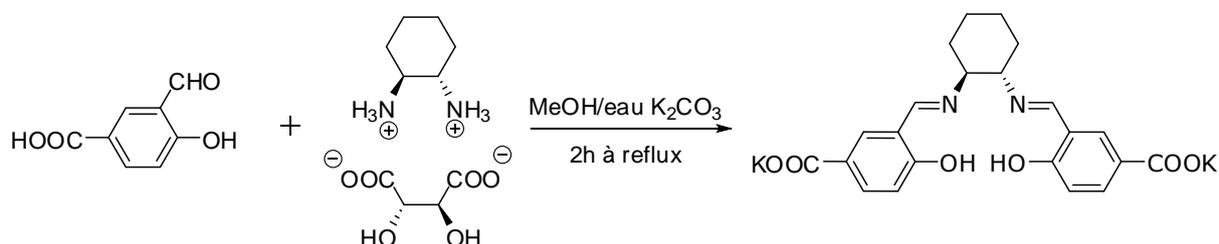


Fig.II.20. Schéma de la synthèse du ligand **SCD-K<sub>2</sub>** (cas de l'énantiomère *S,S*).

Les réactions de complexation ont été effectuées avec  $\text{Co}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Les complexes de cobalt et de manganèse sont obtenus par ajout goutte à goutte d'une solution aqueuse de sel de métal sur une solution méthanolique du sel de base de Schiff. Les réactions de complexation se font sous argon. Pour le complexe de manganèse, un excès de LiCl est ajouté dans le milieu réactionnel afin d'oxyder Mn(II) en Mn(III) sous air. Deux complexes d'aluminium Al(III) ont été synthétisés avec des contre-anions différents, le premier à partir de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ <sup>[106]</sup> et le second à partir de  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ .<sup>[118]</sup>

Nous avons donc pu synthétiser quatre couples de complexes énantiomères avec le ligand **SCD-K<sub>2</sub>** : **SCD-K<sub>2</sub>-Co**·2H<sub>2</sub>O, **SCD-K<sub>2</sub>-MnCl**·2H<sub>2</sub>O, **SCD-K<sub>2</sub>-AlCl** et **SCD-K<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)** chacun sous ses formes (*R,R*) et (*S,S*).

**B.1.e. Synthèse et complexation du ligand SBD-H<sub>2</sub>**

La synthèse de la base de Schiff de type **SBD-H<sub>2</sub>** est celle qui pose le moins de difficulté. Il s'agit de la condensation de deux équivalents d'**AFB** avec un équivalent de 1,2-benzenediamine (commercial) dans le méthanol (fig.II.21).<sup>[106,109]</sup> Le composé est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement proche de 60%.

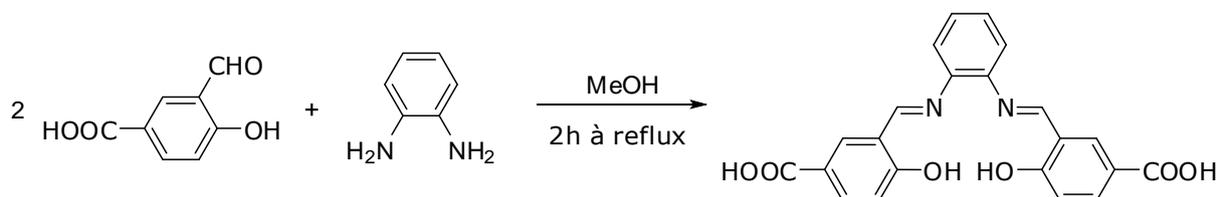


Fig.II.21. Schéma de la synthèse du ligand **SBD-H<sub>2</sub>**.

Les réactions de complexation à partir de **SBD-H<sub>2</sub>** ont été effectuées avec des sels de métaux hydratés tels  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et avec  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  (ce dernier étant très sensible à l'air). La base de Schiff **SBD-H<sub>2</sub>** est très soluble dans le DMF donc les réactions de complexation avec Co et Mn ont été effectuées dans le DMF. Les complexes précipitent dès le début de l'addition de la solution métallique. Avec le sel de Mn cependant, nous avons remarqué que la réaction en solution aqueuse basique donnait de meilleurs rendements.

La synthèse du complexe d'aluminium à partir de  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  est effectuée par ajout d'une solution éthanolique du sel d'aluminium dans une suspension éthanolique de **SBD-H<sub>2</sub>**. Le complexe formé est isolé par évaporation à sec du solvant et trituration à l'éther diéthylique. En revanche avec le sel de nitrate  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  l'analyse élémentaire n'est pas satisfaisante.

Nous avons donc pu synthétiser trois complexes avec le ligand **SBD-H<sub>2</sub>** : **SBD-H<sub>2</sub>-Co**·2H<sub>2</sub>O, **SBD-H<sub>2</sub>-MnCl**·2H<sub>2</sub>O, et **SBD-H<sub>2</sub>-AlCl**.

Au terme des ces réactions de synthèses des complexes, la suite du travail va être présentée en deux parties. Dans la première partie, nous décrivons la synthèse et la caractérisation des hybrides obtenus par insertion-greffage des complexes **SPC-H-M**, **SED-H<sub>2</sub>-M**, **SCD-K<sub>2</sub>-M**, et **SBD-H<sub>2</sub>-M** dans les hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre. Puis dans la deuxième partie nous présenterons les mesures physiques effectuées sur ces hybrides.

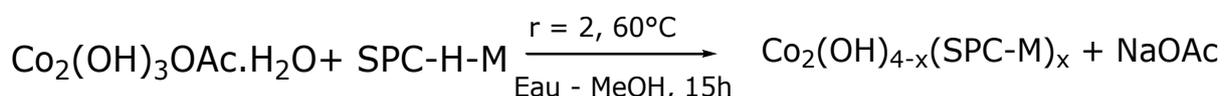
## B.2. Synthèse des composés hybrides

### B.2.a. Hybrides à base des complexes monocarboxylates SPC-H-M (M = Cu, Ni)

Ces complexes avec le ligand **SPC-H** ont été insérés dans les hydroxydes lamellaires de cobalt par voie directe tandis que la voie indirecte s'est avérée efficace pour l'insertion dans les hydroxydes lamellaires de cuivre.

#### B.2.a.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt

Le greffage des complexes **SPC-H-M** (M = Cu, Ni) dans les hydroxydes lamellaires de cobalt a été effectué par voie directe à partir de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Le mode opératoire est similaire à celui appliqué dans le premier chapitre pour l'insertion greffage des phthalocyanines tétrasulfonates métallées dans les hydroxydes lamellaires de cobalt. Le complexe est dispersé dans 40 mL d'eau, puis solubilisé lors de l'ajustement du pH ( $\text{pH} \approx 8$ ) avec de la soude à 0,1M le volume de la solution est complétée avec 20 mL d'éthanol. La réaction d'échange anionique a lieu par dispersion d'une poudre de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans cette solution. Le rapport molaire (rapport entre le nombre de fonction d'accroche, une par complexe et le nombre d'anion à échanger) est fixé à  $r = 2$ . Enfin, le temps de réaction, est fixé à 15 heures, suffisant pour que l'échange anionique soit total, avec une température de réaction de  $60^\circ\text{C}$ . Dans le cas de la réaction de **SPC-H-Cu** et **SPC-H-Ni** avec  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , l'équation schématique qui rend compte de l'échange anionique s'écrit:



Les poudres obtenues sont analysées par diffraction de rayons X sur poudre (fig.II.22).

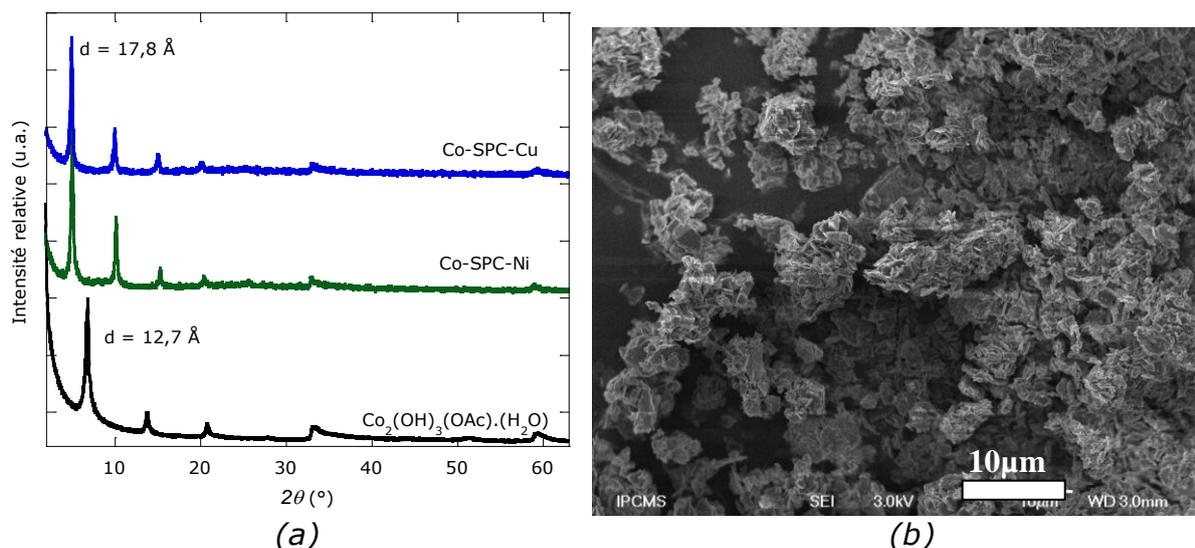


Fig.II.22. a) Diagrammes RX des hybrides **Co-SPC-Cu** et **Co-SPC-Ni**, comparés à celui de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . b) Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur **Co-SPC-Cu**.

Les diagrammes RX de **Co-SPC-Cu** et de **Co-SPC-Ni** montrent que les composés obtenus sont monophasiques et lamellaires. La distance interlamellaire passe de  $d = 12,7 \text{ \AA}$  dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  à  $d = 17,8 \text{ \AA}$  dans les hybrides obtenus, signe que l'échange a bien eu lieu. Les hybrides obtenus à partir des complexes de cuivre et de nickel sont isostructuraux. Les clichés réalisés par microscopie électronique à balayage rendent compte de l'homogénéité des poudres et montrent la morphologie de type "rose des sables", classique pour les hybrides d'hydroxyde de cobalt lamellaire. Compte tenu de l'épaisseur de la couche inorganique ( $7,5 \text{ \AA}$ ), la distance interlamellaire mesurée est tout à fait en accord avec la hauteur du complexe (environ  $7 \text{ \AA}$  à partir des rayons de Van der Waals) qui serait alors greffé de manière perpendiculaire à la couche inorganique.

Le greffage de **SPC-H-Zn**, ne donne pas de résultats satisfaisants, un composé monophasique n'a pas pu être isolé. Nous obtenons dans le meilleur des cas des composés multiphasiques, avec une distance interlamellaire légèrement en dessous ( $d = 15,5 \text{ \AA}$ ) de ce que nous avons obtenu pour le greffage de **SPC-H-Cu** et **SPC-H-Ni** ( $d = 17,8 \text{ \AA}$ ).

Les caractérisations spectroscopiques (IR et UV) ainsi que les formules élémentaires établies à partir de la micro analyse seront présentées plus loin avec celles de l'ensemble des composés hybrides obtenus avec les autres complexes **SPC-H-M**.

### B.2.a.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre

Les essais de greffage de **SPC-H-Cu**, **SPC-H-Ni** et **SPC-H-Zn** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  ne donnent pas de résultats satisfaisants par voie directe.

Les diagrammes RX des poudres recueillies montrent que le matériau de départ  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  n'a pas réagi. Par la suite, des essais d'insertion ont été effectués par voie indirecte. De manière assez inattendue, les différents complexes **SPC-H-Cu**, **SPC-H-Ni** et **SPC-H-Zn** ne se sont pas comportés de la même manière vis-à-vis de la réaction d'insertion.

Après de multiples essais, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant de deux paramètres dans l'insertion de **SPC-H-Ni** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ : le rapport eau/éthanol et le temps de réaction. La température utilisée est de  $80^\circ\text{C}$ , comme pour les réactions par voie indirecte effectuées avec les complexes de phthalocyanine dans le chapitre précédent.

Une première série de réactions a été effectuée en variant le temps de réaction uniquement, avec un rapport molaire fixé à  $r = 2$  et une concentration en complexe dans l'eau de  $C = 0,013 \text{ mol/L}$ . Il apparaît dans ces conditions que la durée de réaction optimale est de 24 h. Des temps de réaction plus longs conduisent à la formation de phases parasites, tandis que des temps de réaction sensiblement plus courts conduisent à des composés pour lesquels l'échange des groupes  $\text{DS}^-$  n'est que partiel (ce sera montré plus loin par spectroscopie IR). On a donc pour ces temps "courts" formation de composés co-insérés (fig.II.23), comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent.

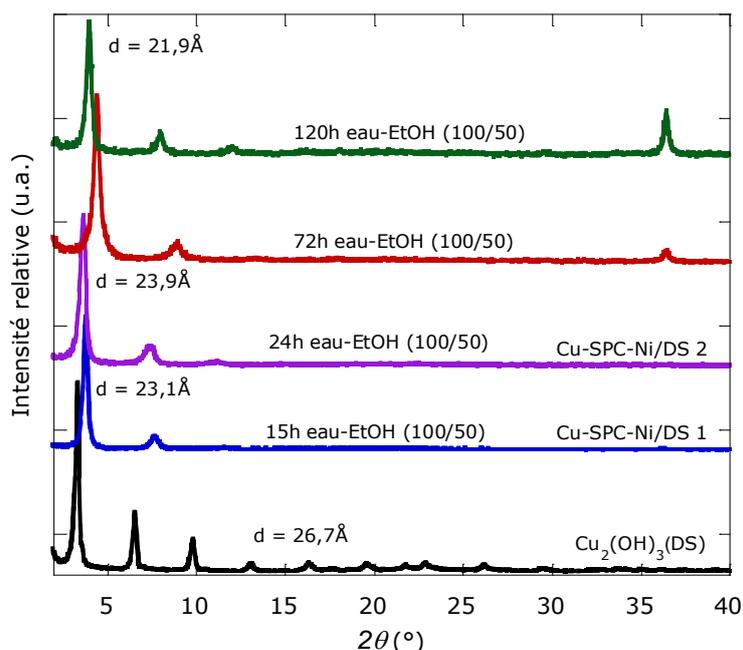


Fig.II.23. Diagrammes RX des hybrides obtenus par réaction entre **SPC-H-Ni** et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  dans 150mL eau/EtOH (2:1) selon le temps de réaction.

Ensuite au vu de l'effet du mélange eau/éthanol sur la solubilité du complexe et des chaînes dodécylsulfate une autre étude a été effectuée en faisant varier le ratio eau/éthanol pour un volume total fixé à  $V = 150\text{mL}$  et une durée de réaction fixée à 24 h (toujours à une température de  $80^\circ\text{C}$ ). Les essais effectués sans éthanol, à volume égal eau/éthanol (75/75) ou encore avec un mélange eau/éthanol (50/100), donnent des composés monophasiques bien cristallisés. Cependant, l'échange anionique n'est total que lorsque le rapport eau/éthanol est en faveur de l'éthanol, soit eau/éthanol (50/100) (comme nous le montrerons plus loin par analyse élémentaire et spectroscopie IR). Ce résultat peut

s'expliquer par deux points. Tout d'abord l'ajout d'alcool favorise la solubilisation du complexe de nickel. De plus les chaînes de dodécylsulfate à échanger sont elles aussi très solubles dans l'éthanol. Par conséquent, un volume important d'éthanol favorise a priori la réaction d'échange.

Les diagrammes RX des poudres obtenues lors de ces différents essais sont présentés ci-dessous (fig.II.24).

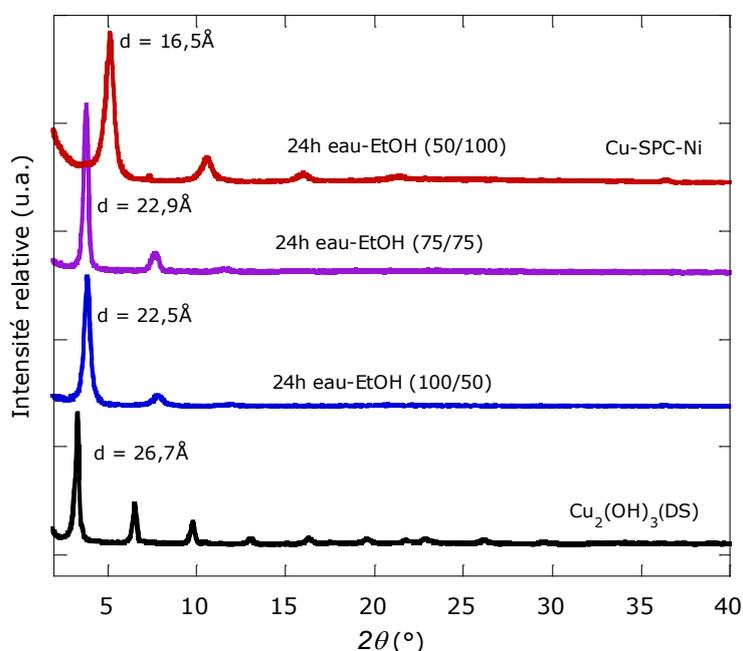


Fig.II.24. Diagrammes RX des hybrides obtenus par réaction entre **SPC-H-Ni** et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  sous 24h selon le rapport eau/EtOH.

Les diagrammes RX enregistrés montrent que les composés obtenus sont lamellaires. D'autre part, la distance interlamellaire varie selon les conditions appliquées au milieu réactionnel. La distance interlamellaire passe de  $d = 26,7 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  à  $d = 16,5 \text{ \AA}$  pour le composé **Cu-SPC-Ni**, obtenu au bout de 24h de réaction et dans un mélange eau/éthanol (50/100) (nous verrons plus loin que l'analyse élémentaire et la spectroscopie infrarouge montrent bien que toutes les chaînes  $\text{DS}^-$  ont été échangées). La différence de distance par rapport au greffage de **SPC-H-Ni** dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Co-SPC-Ni** :  $d = 17,8 \text{ \AA}$ ) s'explique par l'épaisseur des feuillets inorganiques au cobalt plus élevée ( $d = 7,5 \text{ \AA}$ ) que celle du feuillet inorganique au cuivre ( $d = 3,5 \text{ \AA}$ ).

Pour les composés lamellaires obtenus dans d'autres conditions (durée de réaction plus courte, ou moins d'éthanol) la spectroscopie IR et l'analyse élémentaire montrent que l'échange anionique n'est pas total. Nous obtenons des composés co-insérés, avec une distance interlamellaire plus grande autour de  $23 \text{ \AA}$ .

La tentative de greffage du complexe de cuivre **SPC-H-Cu** dans les hydroxydes lamellaires de cuivre conduit à un autre type de composés que ce soit par voie directe ou par voie indirecte. La caractérisation de la poudre obtenue, par DRX, montre que le composé n'est pas lamellaire (fig.II.25) du fait de l'absence d'harmoniques aux bas angles.

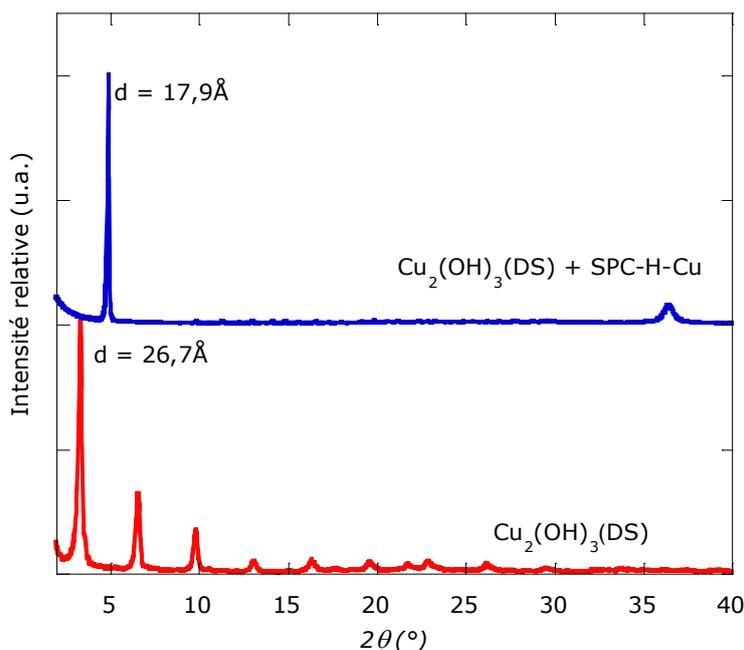


Fig.II.25. Diagramme RX du composé obtenu par réaction entre **SPC-H-Cu** et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ .

En effet une seule raie est visible sur le diagramme RX. De plus, il y a apparition d'une impureté autour de  $2\theta = 37^\circ$ .

Les résultats d'insertion avec le complexe de zinc **SPC-H-Zn** montrent quant à eux que l'échange ne se fait pas à température ambiante, et une détérioration du caractère lamellaire est observée lorsque nous nous plaçons dans les mêmes conditions que pour l'obtention de **Cu-SPC-Ni**.

### B.2.a.3. Analyse thermique

L'analyse thermique est effectuée à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Le processus de décomposition du matériau a lieu en deux étapes, quel que soit le matériau hybride. Nous présentons ici l'étude de la stabilité thermique des hybrides **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu**. Les courbes de dégradation des hybrides sont identiques. Ainsi, entre  $15^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , nous observons une perte de masse de l'ordre de 6% (fig.II.26a). Cette perte de masse à une température relativement basse est attribuable à la perte de molécules d'eau faiblement liées (plutôt en surface des matériaux). D'autre par la perte de masse en eau observée est en accord (7,4%) avec la formulation chimique des matériaux hybrides déduite des résultats de l'analyse élémentaire (cf annexe). Ensuite entre  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  nous assistons à une perte de masse de l'ordre de 40% que l'on attribue à la dégradation des complexes de base de Schiff couplée à la désorganisation de la charpente inorganique sous un processus exothermique à  $T = 270^\circ\text{C}$  comme le montrent les courbes d'analyse thermodifférentielles (fig.II.26b). Enfin, au-delà de  $T = 900^\circ\text{C}$ , la poudre noire recueillie est un mélange d'oxydes mixtes et n'a pas fait l'objet de caractérisations supplémentaires (il s'agit d'ailleurs d'une perspective probablement intéressante à ce travail).

La dégradation de **Cu-SPC-Ni** suit le même processus.

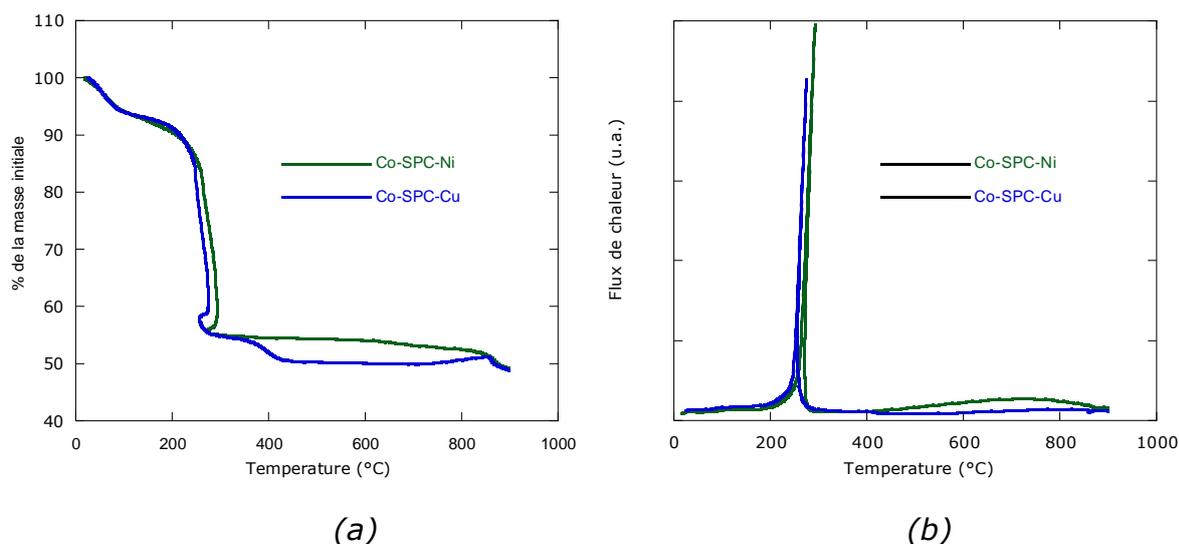


Fig.II.26. a) Analyse thermogravimétrique des hybrides **Co-SPC-M**. b) Analyse thermodifférentielle des hybrides **Co-SPC-M**.

## B.2.a.4. Caractérisations spectroscopiques

### B.2.a.4.a. Spectroscopie infrarouge

L'interprétation des spectres infrarouges (fig.II.27) sera faite en deux parties. Dans la première partie nous nous sommes focalisés sur les composés hybrides ayant des distances interlamellaires proches, c'est le cas de **Co-SPC-Ni**, **Co-SPC-Cu** ( $d = 17,8 \text{ \AA}$ ) et **Cu-SPC-Ni** ( $d = 16,5 \text{ \AA}$ ). Par la suite nous interpréterons les spectres IR des hybrides de cuivre à base de **SPC-H-Ni** monophasiques et pour lesquels la distance lamellaire est  $d = 23,1 \text{ \AA}$ , que nous nommerons dans la suite du texte **Cu-SPC-Ni/DS**.

Les spectres infrarouges enregistrés pour **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu** montrent tout d'abord la disparition des bandes de vibration des fonctions carboxylates des molécules d'acétates (visibles dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  à  $1570 \text{ cm}^{-1}$  et  $1410 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique respectivement). Le spectre IR de **Cu-SPC-Ni** montre quant à lui la disparition des bandes de vibrations à  $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 2854 \text{ cm}^{-1}$  relatives aux vibrations d'élongation des groupements  $-\text{CH}_2$  des longues chaînes alkyles sulfates présentes dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Par ailleurs l'ensemble de ces hybrides **Co-SPC-Ni**, **Co-SPC-Cu** et **Cu-SPC-Ni** montrent les bandes d'absorption caractéristiques des complexes de départ, décrites plus en détail plus loin. A partir de ces constatations, il est légitime d'affirmer que pour ces trois composés, l'échange anionique est total.

Si on examine maintenant les spectres plus en détail, on observe tout d'abord une large bande d'absorption à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  aussi bien dans le ligand seul (**SPC-Na**), les complexes (**SPC-H-Ni** et **SPC-H-Cu**) que dans les hybrides de cobalt et de cuivre. Cette bande est attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons O-H présentes dans les molécules d'eau qui coordinent ces composés.<sup>[119]</sup>

L'établissement de liaisons hydrogènes est responsable de la largeur de ces bandes d'absorption. Il est également à noter que dans les hybrides cette bande d'absorption est plus intense ce qui est en accord avec le constat fait précédemment lors de l'étude de la stabilité thermique.

Entre  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  on observe dans le ligand seul une bande d'absorption dédoublée ( $1633\text{ cm}^{-1}$  et  $1607\text{ cm}^{-1}$ ). Dans les complexes **SPC-H-M** et dans les hybrides de cobalt et de cuivre ce dédoublement est moins prononcé ( $1619\text{ cm}^{-1}$  et  $1603\text{ cm}^{-1}$ ). La bande d'absorption observée au départ à  $1633\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre IR du ligand seul est attribuable à la vibration du groupement imine C=N.<sup>[120]</sup> Dans les complexes **SPC-H-M** (M = Cu ou Ni) un déplacement de cette bande de vibration vers des fréquences basses lié à la rétrodonation vers une orbitale  $\pi^*$  est visible ce qui montre bien la coordination du métal par l'azote de l'imine.<sup>[121,122]</sup> Dans la suite de l'interprétation des spectres IR, une bande d'absorption fine est visible à  $\nu = 1541\text{ cm}^{-1}$ , cette bande a été attribuée à la vibration de la liaison C-C (phényl-C=N).<sup>[123]</sup> La vibration des cycles aromatiques est matérialisée elle par la présence sur les spectres d'une bande d'absorption dédoublée  $\nu = 1472\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1450\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[124]</sup> A  $\nu = 1279\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand seul, une bande d'absorption attribuable à la vibration de la liaison C-O phénolique est visible, tandis que dans les complexes comme dans les hybrides de cuivre et de cobalt, cette bande se déplace vers les hautes fréquences (de  $\nu = 1279\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu = 1312\text{ cm}^{-1}$ ). Le sens de déplacement de cette bande d'absorption lors de la complexation du ligand fait l'objet de plusieurs discussions dans la littérature.<sup>[125]</sup> Dans notre cas, le déplacement s'effectue vers les fréquences plus élevées comme observé par Gupta et son équipe.<sup>[63]</sup>

La fonction carboxylate, qui assure la liaison entre le complexe et les feuillets inorganiques, est caractérisée par la présence d'une première bande d'absorption visible à  $\nu = 1607\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand comme dans le complexe. Cette bande est attribuable à la vibration asymétrique du groupement carboxylate. Dans les hybrides de cobalt et de cuivre à base de SPC-Ni, un léger déplacement vers des basses fréquences est observé pour cette bande (de  $\nu = 1607\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu = 1603\text{ cm}^{-1}$ ), ce déplacement résulte de la liaison qui s'établit entre les métaux du feuillet inorganique et le complexe à travers le groupement carboxylate. Autour de  $\nu = 1386\text{ cm}^{-1}$  on observe pour tous les composés une bande fine attribuable à la vibration symétrique du groupement carboxylate.<sup>[126]</sup> L'écart de fréquence entre les bandes symétrique et asymétrique  $\Delta\nu > 150\text{ cm}^{-1}$  implique une coordination monodentate avec les métaux du feuillet inorganique.<sup>[127,128]</sup>

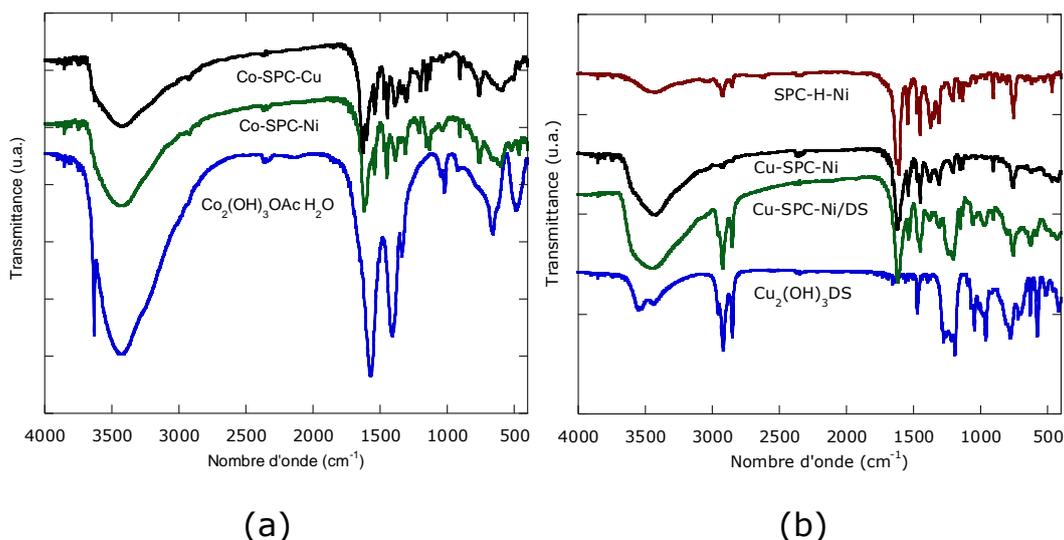


Fig.II.27. Spectres infrarouge des hybrides a) de cobalt **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu** comparés à celui de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . b). de cuivre **Cu-SPC-Ni** ( $d = 16,8 \text{ \AA}$ ) et **Cu-SPC-Ni/DS** ( $d = 23 \text{ \AA}$ ) comparés à ceux de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et **SPC-H-Ni** (qui est identique à celui de **SPC-H-Cu**).

La comparaison du spectre IR de **Cu-SPC-Ni/DS** avec les spectres IR de **Cu-SPC-Ni** et de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  (fig.II.27b) montre que le composé **Cu-SPC-Ni/DS** est fonctionnalisé à la fois par des chaînes dodécylsulfates et par le complexe **SPC-Ni**. Les chaînes dodécylsulfates sont identifiées par la présence sur le spectre IR des bandes intenses de vibration des groupes  $-\text{CH}_2$  visibles à  $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 2854 \text{ cm}^{-1}$  et par la présence entre  $\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1190 \text{ cm}^{-1}$  des vibrations des groupes sulfates. La présence du complexe est caractérisée quant à elle par la présence entre  $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$  des bandes d'absorption caractéristiques du complexe, que nous avons décrites plus haut.

Un greffage du complexe à la surface des cristallites pourrait expliquer la présence sur le spectre IR des chaînes alkyles et du complexe. Cependant cela ne justifierait pas le changement de distance interlamellaire (passage de  $d = 26,7 \text{ \AA}$  à  $d = 23,1 \text{ \AA}$ ).

Ainsi comme dans le cas des phthalocyanines ces données indiquent une coinsertion de complexes et de chaînes  $\text{DS}^-$ . La diminution de la distance interlamellaire de  $d = 26,7 \text{ \AA}$  à  $23,1 \text{ \AA}$  est alors liée au réarrangement des chaînes dodécylsulfate sous l'effet du greffage de quelques molécules de complexes. Le composé étant monophasique, cette hypothèse explique à la fois la distance interlamellaire et la présence des bandes du complexe en IR.

Les principales bandes d'absorption répertoriées en IR pour ces matériaux hybrides sont données dans le tableau 1.

II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

	$\nu$ (CH)	$\nu$ (C=N)	$\nu_{as}$ (COO)	$\nu_s$ (COO)	$\nu$ (C-O) phénolique
<b>SPC-Na</b>	-	1633	1607	1371	1280
<b>SPC-H-M</b> (M= Ni ou Cu)	-	1629	1607	1389	1306
<b>Co-SPC-Ni</b>	-	1619	1603	1385	1312
<b>Co-SPC-Cu</b>	-	1628	1601	1387	1306
<b>Cu-SPC-Ni</b>	-	1619	1603	1376	1311
<b>Cu-SPC-Ni/DS</b>	2923	1616	1603	1379	1310

Tab.1. Principales bandes de vibrations observées en spectroscopie infrarouge de la base de Schiff de départ **SPC-Na**, des complexes **SPC-H-M** et des hybrides obtenus **Co-SPC-M**, **Cu-SPC-Ni** et **Cu-SPC-Ni/DS**.

L'interprétation des spectres IR, couplée aux résultats obtenus par diffraction des RX permet d'affirmer que l'échange anionique est total par voie directe lorsque les complexes **SPC-H-M** (M = Ni, Cu) réagissent avec  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Le greffage de ces complexes dans les hydroxydes lamellaires de cuivre a lieu par voie indirecte avec un échange anionique total (en 24 heures de réaction dans un mélange eau-éthanol 50/100) ou un échange partiel (en 24 heures de réaction dans un mélange eau-éthanol 100/50). Les hybrides obtenus sont regroupés dans le tableau 2 qui récapitule leurs formules chimiques établies à partir des analyses élémentaires (cf. annexe), les conditions de synthèse et la distance interlamellaire.

	Synthèse	Formule chimique	$d(\text{Å})$
<b>Co-SPC-Cu</b>	V.D, $r=2$ , 60°C eau-méthanol (2:1) 15h,	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,57}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu})_{0,43}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	17,8
<b>Co-SPC-Ni</b>	V.D, $r=2$ , 60°C eau-méthanol (2 :1) 15h	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,55}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni})_{0,45}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17,8
<b>Cu-SPC-Ni</b>	V.I, $r=2$ , 80°C, eau-éthanol (1:2), 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,56}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni})_{0,44}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$	16,5
<b>Cu-SPC-Ni/DS</b>	V.I, $r=2$ , 80°C eau/éthanol (2:1), 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,3}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni})_{0,3}\cdot (\text{DS})_{0,4}\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	23,1

Tab.2. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par **SPC-H-M** : synthèse (V.D: voie directe; V.I: voie indirecte), formulation et distance interlamellaire.

### B.2.a.4.b. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Vis. en phase solide du ligand libre **SPC-Na** présente une large bande mal résolue qui s'étale entre 500 nm et 200 nm (fig.II.28). Trois transitions électroniques sont distinguables au sein de cette large bande à 280 nm, 326 nm et 430 nm. Ces bandes d'absorption sont respectivement attribuables aux transitions  $\pi - \pi^*$  au sein des cycles aromatiques,  $n - \pi^*$  et  $\pi - \pi^*$  résultant de l'imine et de la conjugaison avec le cycle aromatique.<sup>[132]</sup>

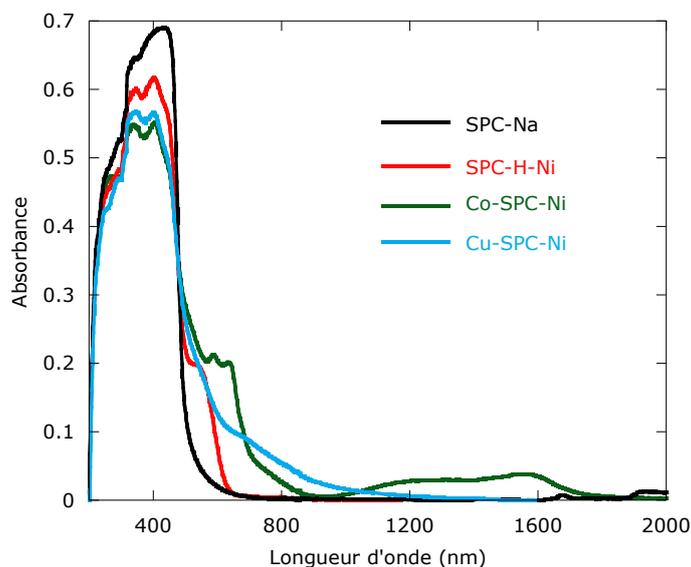


Fig.II.28. Spectres UV-visible de **Co-SPC-Ni**, **Cu-SPC-Ni**, **SPC-Na** et **SPC-H-Ni** en phase solide

Lors de la complexation, au-delà des bandes recensées dans le ligand libre, il y a apparition d'une bande d'absorption autour de 540 nm. Cette bande est attribuable à une transition interdite  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ ) du nickel en géométrie carrée plan.<sup>[133]</sup> D'autre part un déplacement de la bande d'absorption à 430 nm vers les hautes énergies est observé en réponse au transfert de charge du ligand vers le métal.<sup>[134]</sup>

Enfin dans **Co-SPC-Ni** le spectre UV visible présente, comme le complexe **SPC-H-Ni** entre 200 nm et 400 nm les transitions  $n - \pi^*$ ,  $\pi - \pi^*$  et  $d - \pi^*$  des cycles aromatiques, du groupement imine et du transfert de charge métal-ligand.<sup>[135]</sup> D'autre part entre 500 nm et 640 nm on observe deux transitions électroniques de faible intensité corrélées à deux autres bandes larges à 1200 nm et 1500 nm. Les bandes à 575 nm et 1230 nm sont attribuées aux transitions électroniques des ions cobalt (II) haut spin en géométrie octaédrique ( $^4T_{1g}(F) - ^4T_{1g}(P)$  et  $^4T_{1g}(F) - ^4T_{2g}(F)$ ), tandis que les deux autres bandes d'absorption à 633 nm et 1575 nm concernent les transitions électroniques dans les ions cobalt (II) en géométrie tétraédrique ( $^4A_2(F) - ^4T_1(P)$  et  $^4A_2(F) - ^4T_1(F)$ ).<sup>[103]</sup> Cette interprétation est en accord avec la structure proposée pour ces hydroxydes lamellaires de cobalt.

Pour **Co-SPC-Cu**, on retrouve les mêmes caractéristiques mais la transition d-d interdite du complexe inséré, attendue autour de 590 nm<sup>[135]</sup> ne se distingue pas des transitions d-d liées aux ions cobalt de la couche inorganique, du fait de la largeur du signal.

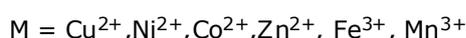
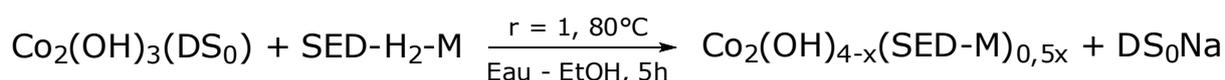
Dans les hybrides lamellaires de cuivre, le feuillet inorganique est composé d'ions cuivre exclusivement en géométrie octaédrique dont la transition électronique d-d "interdite" ( ${}^2E_g-{}^2T_{2g}$ ) est visible sur le spectre UV-vis autour de 665 nm et recouvre la transition électronique liée au nickel. Nous observons un comportement similaire pour le composé **Cu-SPC-Ni/DS**.

### **B.2.b. Hybrides à base de complexe salen ethylene diamine dicarboxylate SED-H<sub>2</sub>-M (M = Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Fe)**

La réaction d'échange anionique des complexes de salen éthylènediamine dicarboxylique (SED) dans les hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre a été essayée par voie directe et par voie indirecte. Après différents essais, il apparaît que la réaction d'échange anionique n'est pas efficace par voie directe. En revanche les réactions effectuées par voie indirecte ont permis d'obtenir les matériaux hybrides désirés même si nous verrons que certaines difficultés n'ont pas pu être complètement levées.

#### **B.2.b.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt**

Le greffage des complexes de bases de Schiff **SED-H<sub>2</sub>-M** par voie directe, montre que seul le complexe **SED-H<sub>2</sub>-Ni** s'échange avec les molécules d'acétate. Mais le matériau hybride obtenu dans ce cas présente une faible cristallinité. Nous avons donc utilisé la voie indirecte, c'est à dire en synthétisant tout d'abord le composé  $Co_2(OH)_3(DS_0)$  où  $DS_0^-$  est le ligand dodécylsulfonate. Les hybrides sont obtenus au bout de 5h de réaction dans un milieu eau-éthanol (1:1), selon le schéma suivant:



Au bout de 5h de réaction les matériaux hybrides sont obtenus sous forme de poudres. Les diffractogrammes de rayons X enregistrés sont présentés ci-dessous (fig.II.29).

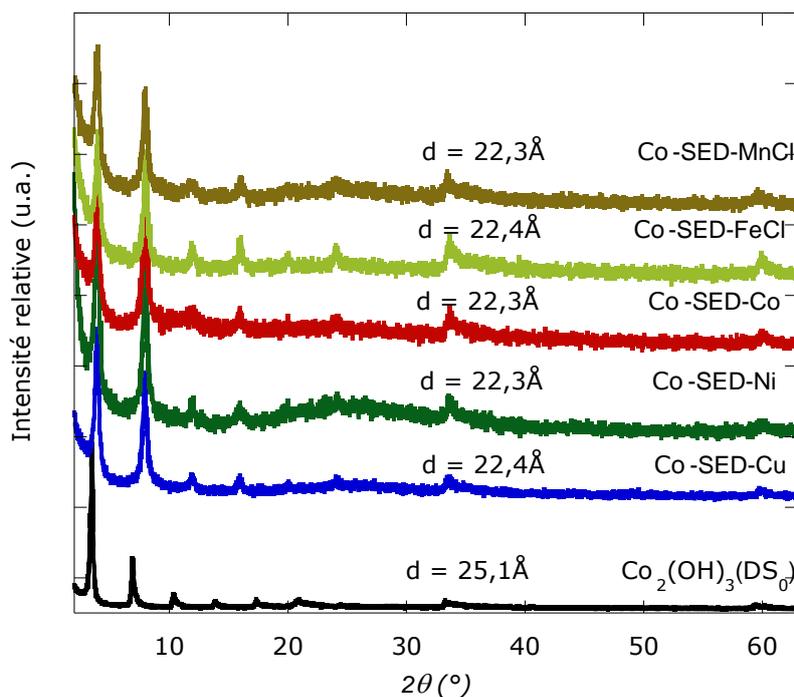


Fig.II.29. Diagrammes RX des composés obtenus par réaction des complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ .

Les diffractogrammes RX présentés fig.II.29 montrent que les composés sont lamellaires et isostructuraux quel que soit le métal utilisé à l'exception du complexe **SED-H<sub>2</sub>-Zn** pour lequel les essais de greffage se sont tous révélés infructueux. En effet une perte systématique du caractère lamellaire a été constatée lors de l'analyse des poudres obtenues pour cette tentative d'échange.

L'organisation du feuillet en triple couche inorganique est conservée comme le montre la présence des raies hkl à  $2\theta = 33^\circ$  et à  $2\theta = 60^\circ$ . Le changement de la distance interlamellaire observé, entre le composé de départ  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}_0$  et les composés Co-SED-M (de 25 Å à 22,4 Å) est en accord avec le greffage des complexes **SED-M** perpendiculairement aux feuillets. En effet la taille de ces complexes est évaluée à environ 15 Å (avec le logiciel Chemdraw-3D en tenant compte des rayons de Van der Waals). Si on considère l'épaisseur de la couche inorganique d'environ 7,5 Å, on obtient bien la distance interlamellaire mesurée.

Le succès de l'insertion sera confirmé plus loin par les analyses élémentaires et les études spectroscopiques.

Ce premier résultat est important dans la mesure où comme expliqué dans l'introduction, les mêmes complexes de bases de Schiff mais avec des groupements sulfonates s'hydrolysent facilement en solution (à l'exception du complexe de Ni) ce qui entraîne le greffage du précurseur salicyaldéhyde sulfonate. Avec les groupements carboxyliques, il est donc possible de s'affranchir de l'effet inductif attracteur des groupements sulfonates, ce qui diminue apparemment le problème d'hydrolyse. Nous verrons également plus loin avec les résultats de la microanalyse que les problèmes de décomplexation ont été résolus ici. Il s'agit ici notamment du premier exemple de greffage d'un complexe au degré d'oxydation +III au sein d'un hydroxyde simple lamellaire.

Enfin notons que, en dépit de l'utilisation du précurseur  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ , nous n'avons pas obtenu ici de composés coinsérés ( $\text{SED-M/DS}_0$ ), ceci probablement du fait de l'utilisation d'une température de réaction relativement élevée (Nous n'avons pas réalisé d'étude avec des températures plus basses).

### B.2.b.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre

Comme dans les hydroxydes lamellaires de cobalt, l'échange anionique dans les hydroxydes lamellaires de cuivre a été réalisé par voie indirecte. Cependant, là encore et contrairement aux hydroxydes lamellaires de cobalt, la nature des produits formés est particulièrement sensible à la température et au temps de réaction.

Dans le cas des insertion-greffage des complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , la réaction d'échange est rapide (2h de réaction) à 80°C dans un mélange eau-éthanol (1:1). Un temps plus long conduit à la dégradation du matériau hybride. En revanche pour des températures plus basses ( $T \approx 60^\circ\text{C}$ ), l'échange anionique a lieu au bout 24h de réaction, mais la cristallinité de l'hybride obtenu est moins bonne. A titre d'illustration, nous présentons les résultats de l'insertion du complexe **SED-H<sub>2</sub>-Ni**, dans l'hydroxyde lamellaire de cuivre. Ces composés sont obtenus par dispersion de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  dans une solution de **SED-H<sub>2</sub>-Ni** dont le pH a été ajusté à  $\text{pH} = 8$ . Les diffractogrammes RX enregistrés sont représentés ci-dessous (fig.II.30a).

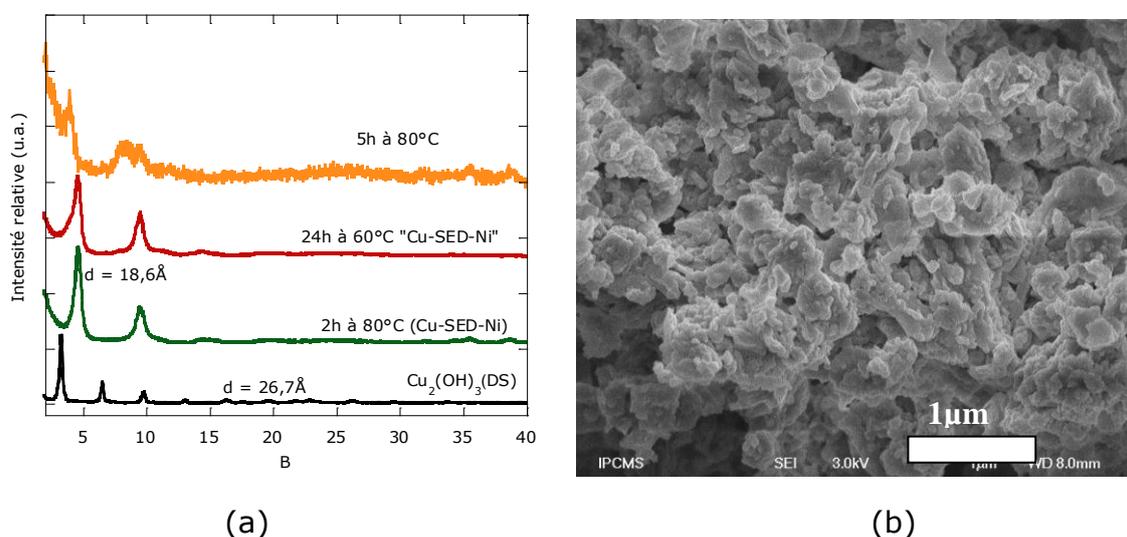


Fig.II.30.a) Influence des conditions de synthèse sur la cristallinité du matériau obtenu par réaction d'insertion de **SED-H<sub>2</sub>-Ni** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$ . b) Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur le composé synthétisé à 80°C, pendant 2h (**Cu-SED-Ni**).

Le diffractogramme RX du composé obtenu en 2h à 80°C montre que le composé est lamellaire, bien cristallisé et monophasique (fig.II.30). On notera ce composé **Cu-SED-Ni**. La diminution de la distance interlamellaire de **Cu-SED-Ni** ( $d = 18,6 \text{ \AA}$ ) par rapport à  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  ( $d = 26,7 \text{ \AA}$ ) est en accord avec le greffage du complexe de nickel perpendiculairement aux couches inorganiques. Les autres complexes ont tous été greffés dans des conditions de synthèse

rapide (2 heures à reflux) plutôt que lente, en 24 heures à 60°C. On obtient comme dans les hydroxydes lamellaires de cobalt une série de composés isostructuraux comme le montrent les diffractogrammes présentés sur la figure.II.31.

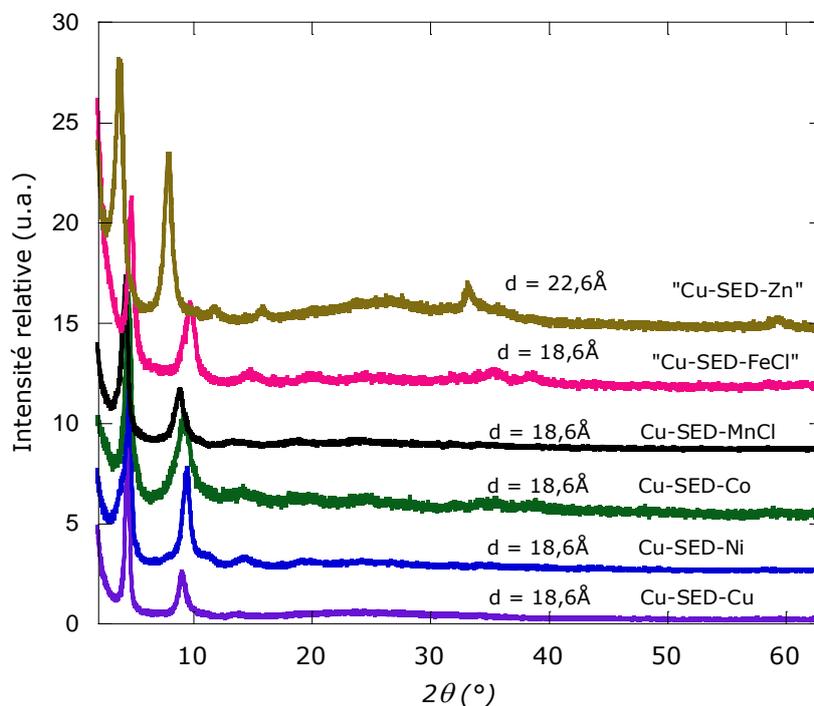


Fig.II.31. Diagrammes RX des composés hybrides obtenus par insertion-greffage des complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** (M = Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Zn).

Tous les hybrides obtenus conservent le caractère lamellaire. Contrairement à l'observation faite avec l'hydroxyde lamellaire de cobalt, la réaction de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  avec **SED-H<sub>2</sub>-Zn** conduit à un composé lamellaire bien cristallisé. Cependant, la distance interlamellaire constatée pour Cu-SED-Zn ( $d = 22,6 \text{ \AA}$ ) est supérieure à celle observée pour le greffage des autres complexes ( $d = 18,6 \text{ \AA}$ ) (fig.II.18). D'autre part, contrairement aux diagrammes RX des autres hybrides, l'apparition sur le diagramme RX du composé obtenu avec **SED-H<sub>2</sub>-Zn** de raies de type hkl à  $2\theta = 32^\circ$  et  $60^\circ$ , traduit une réorganisation du feuillet inorganique.

Ce constat nous amène à émettre l'hypothèse d'une réorganisation du feuillet inorganique en triple couche. En effet, si la structure inorganique des hydroxydes lamellaires de cuivre est organisée en monocouche inorganique, l'organisation en triple couche est fréquemment rencontrée dans les hydroxydes lamellaires de cobalt (à l'exception de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ) et dans quelques hydroxydes lamellaires de zinc.<sup>[136]</sup> L'organisation en triple couche pourrait être favorisée par la participation d'atomes de zinc dans le feuillet inorganique, ce qui traduirait une décomplexation. Du fait de la labilité du complexe de zinc, le  $\text{Zn}^{2+}$  libéré viendrait occuper des sites tétraédriques (une des géométries préférentielles du zinc (II) est la géométrie tétraédrique<sup>[137]</sup>) de part et d'autre de la couche d'hydroxyde de cuivre, entraînant une épaisseur inorganique plus grande ( $\approx 7,5 \text{ \AA}$  comme dans les hydroxydes lamellaires de cobalt) et donc finalement une distance interlamellaire plus élevée par rapport aux hybrides dont le feuillet inorganique est constitué exclusivement d'atome de cuivre en géométrie octaédrique

(pour lesquels l'épaisseur de la couche inorganique est de 3,5 Å). La couleur bleue du filtrat suggère même que du cuivre des couches inorganiques s'est solubilisé et a été complexé par les ligands **SED** libérés par les ions  $Zn^{2+}$ . On peut donc alors parler de transmétallation.

La réaction de  $Cu_2(OH)_3(DS)$  avec **SED-H<sub>2</sub>-FeCl** conduit à un composé lamellaire bien cristallisé, de distance interlamellaire analogue à celle des autres composés **Cu-SED-M**. Cependant, comme nous le verrons plus bas, les résultats d'analyse élémentaire sur ce composé suggèrent une structure plus complexe que celle qui résulterait d'une simple réaction d'insertion-greffage de **SED-H<sub>2</sub>-FeCl** dans  $Cu_2(OH)_3(DS)$ .

### B.2.b.3. Analyse thermique

Les mesures de stabilité thermique ont été effectuées comme pour les hybrides à base de **SPC-M** étudiés précédemment sur une série de composés isostructuraux **Co-SED-M** et **Cu-SED-M**. Nous présentons ici l'étude de la stabilité thermique des **Co-SED-M** (les hybrides **Cu-SED-M** ont un comportement similaire).

Ainsi, nous observons à l'inverse des hybrides à base de **SPC-M**, une perte de masse en deux étapes entre 20°C et 150°C dans les composés **Cu-SED-M** et **Co-SED-M** (fig.II.32a). Cette perte de masse de l'ordre de 14% est liée à la perte des molécules d'eau. La température supérieure à  $T = 100^\circ C$  nécessaire à la perte de toutes les molécules d'eau implique, comme dans le cas du greffage des phthalocyanines, une présence des molécules d'eau non seulement en surface du matériau mais aussi plus fortement liées dans l'espace interlamellaire du matériau. La formulation chimique déduite de l'analyse élémentaire indique que les composés **Co-SED-M** contiennent 13% d'eau en masse. Cette quantité est en très bon accord avec l'analyse thermogravimétrique (14%). Entre 150°C et 300°C nous assistons comme dans les hybrides à base de **SPC-M** à une perte de masse de l'ordre de 38% à 40%. Nous attribuons cette perte de masse à la dégradation des complexes **SED-M** et des couches inorganiques, selon un processus exothermique visible sur la courbe d'analyse thermodifférentielle (fig.II.32b). Enfin au-delà de  $T = 900^\circ C$ , nous récupérons des poudres noires de mélanges d'oxydes mixtes.

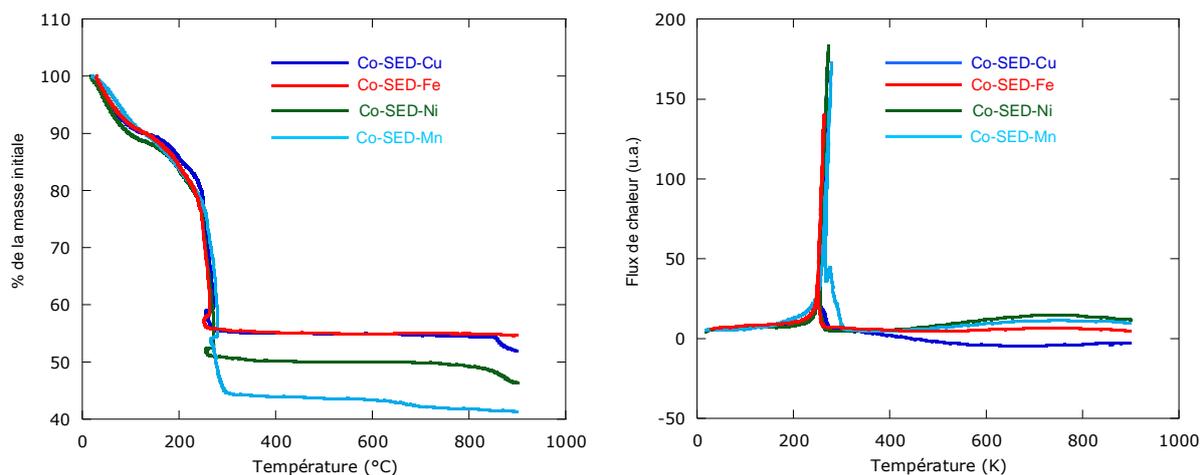


Fig.II.32. a) Analyse thermogravimétrique des composés **Co-SED-M**. b) Analyse thermodifférentielle des composés **Co-SED-M**.

## B.2.b.4. Études spectroscopiques

### B.2.b.4.a. Spectroscopie infrarouge

La caractérisation infrarouge des hybrides à base de **SED-M**, révèle les mêmes bandes de vibration que nous avons déjà interprétées lors de l'étude des hybrides à base de **SPC-M**.

Cependant quelques petites différences apparaissent au niveau de la structuration des bandes d'absorption. Ainsi, la bande de vibration symétrique des fonctions carboxylates est plus intense dans les hybrides à base de **SED-M** que dans les hybrides à base de **SPC-M**. Cela s'explique par la bifonctionnalisation des complexes **SED-M** par rapport aux complexes **SPC-M** (mono fonctionnalisés). D'autre part, les bandes de vibration des fonctions imine ne se déplacent pas ici lors de la complexation, ce que nous n'avons pas réussi à expliquer. En revanche, le déplacement de la bande d'absorption de la liaison C-O phénolique est bien observé, comme attendu lors de la complexation avec un métal. Les principales bandes d'absorption en rapport avec le complexe inséré dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt sont données dans le tableau 3.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique
SEDH <sub>2</sub>	1637	1611	1385	1266
SEDH <sub>2</sub> -M	1636	1610	1382	1302
Cu-SED-M	1638	1610	1382	1310
Co-SED-M	1641	1610	1386	1310

Tab.3. Principales bandes d'absorption en spectroscopie IR des hybrides **Cu-SED-M** et **Co-SED-M**.

L'écart de fréquence entre les bandes symétrique et asymétrique  $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$  implique une coordination monodentate avec les métaux du feuillet inorganique.<sup>[127,128]</sup>

### B.2.b.4.b. Spectroscopie UV-Visible

L'étude par spectroscopie UV-visible a permis de retrouver les transitions électroniques liées au ligand que nous avons déjà interprétées lors de l'insertion des complexes **SPC-M** dans les hydroxydes lamellaires. Nous détaillerons ici les spectres obtenus avec les composés **SED-H<sub>2</sub>-Ni**, et les hybrides correspondants. Les autres complexes donnent des résultats sensiblement comparables. La figure II.33 montre la présence des transitions  $\pi-\pi^*$  ( $\lambda = 269 \text{ nm}$  et  $\lambda = 347 \text{ nm}$ ) dans **SED-H<sub>2</sub>** correspondant respectivement à la conjugaison de l'imine avec le cycle aromatique et aux cycles aromatiques, une troisième transition, celle là  $n-\pi^*$  ( $\lambda = 417 \text{ nm}$ ) provenant du groupe azométhine.<sup>[135]</sup> La coordination du ligand avec le nickel laisse apparaître sur le spectre de **SED-H<sub>2</sub>-Ni**, une transition électronique à  $\lambda = 547 \text{ nm}$  que l'on attribue aux transitions électroniques d-d de l'ion Ni(II) ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$  si on considère une symétrie  $C_{2v}$ ).<sup>[133]</sup> Enfin, dans les hybrides **Cu-SED-Ni** et **Co-SED-Ni** nous retrouvons les transitions électroniques propres aux complexes insérés avec d'autres transitions en rapport avec la structure de la couche inorganique.

Ainsi pour les hybrides **Co-SED-M**, en plus de la transition électronique d-d du métal M, nous observons également à  $\lambda = 583 \text{ nm}$  et  $\lambda = 637 \text{ nm}$  les transitions électroniques propres aux ions Co(II) (géométrie tétraédrique et octaédrique respectivement) de la couche inorganique.

Dans les hybrides **Cu-SED-M**, la superposition de la transition "interdite" d-d des ions Cu(II) de la couche inorganique avec celle des métaux présents au sein des complexes rend difficile l'identification précise des transitions.

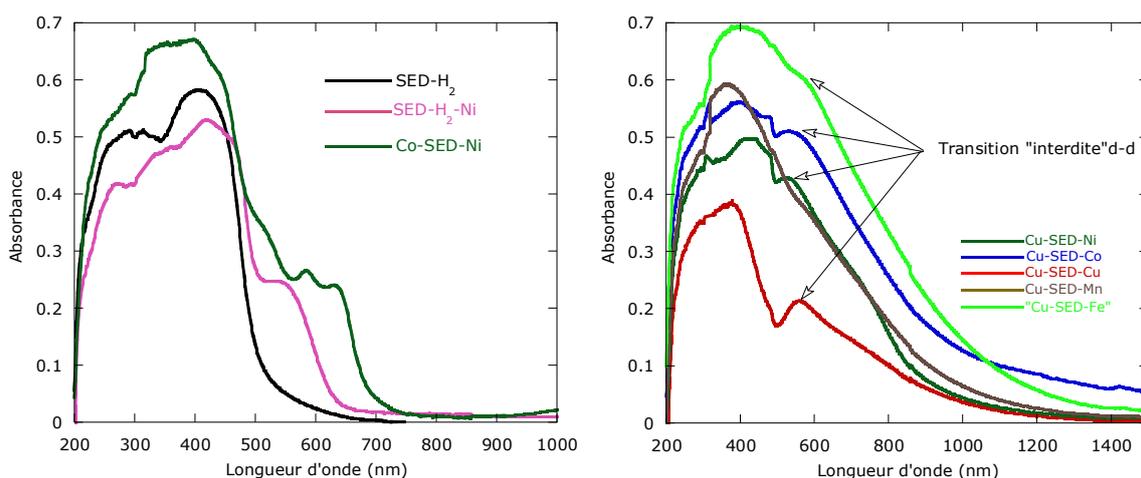


Fig.II.33. Spectres UV-visibles de **Co-SED-Ni**, comparé aux spectres du ligand **SED-H<sub>2</sub>** et du complexe **SED-H<sub>2</sub>-Ni** et des composés **Cu-SED-M**.

### B.2.b.5. Bilan récapitulatif

Au terme de ces caractérisations, il apparaît que l'insertion-greffage des complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** a lieu dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt par voie indirecte. Le tableau 8 dresse un récapitulatif des conditions de synthèse et de la formulation chimique déduite des analyses élémentaires des matériaux hybrides à base de **SED-M**.

Les complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** (M = Co, Cu, Ni, Mn, Fe) s'insèrent sans difficulté dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ , sans dénaturation de la structure inorganique du matériau de départ et avec échange complet des molécules de dodécylsulfonate. En revanche, la réaction avec le complexe de Zn conduit à un matériau qui a perdu sa structure lamellaire.

Ces mêmes complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** (M = Co, Cu, Ni, Mn) s'insèrent dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Mais la diffraction des RX, couplée aux résultats de microanalyse, nous suggère une transmétallation pour le complexe de zinc. En considérant cette hypothèse, nous pouvons proposer la formulation donnée dans le tableau 4 ci-dessous. En revanche, alors que les résultats de diffraction des RX ne laissaient pas présager de problème particulier pour l'insertion-greffage du complexe de fer **SED-H<sub>2</sub>-FeCl** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , les résultats de micro-analyse montrent la présence d'un excès de fer par rapport à la formulation attendue pour une réaction "classique". Cette fois, contrairement au cas du complexe de Zn, une "simple" décomplexation des ions Fe(III) qui viendraient occuper des sites de la couche inorganique est assez difficilement envisageable, en tous cas sans données supplémentaires, du fait d'un problème d'équilibre de charges au sein de la couche qu'entraînerait la présence d'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . La spectroscopie Mössbauer est malheureusement trop complexe à ce stade pour que nous puissions proposer une hypothèse structurale raisonnable.

II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

	Synthèse	Formulation	d (Å)
<b>Co-SED-Cu</b>	V.I r=1, 5h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu) <sub>0,4</sub> ·2,8H <sub>2</sub> O	22,4
<b>Co-SED-Ni</b>	V.I r=1, 5h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni) <sub>0,4</sub> ·2,9H <sub>2</sub> O	22,3
<b>Co-SED-Co</b>	V.I r=1, 5h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2,64</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Co) <sub>0,7</sub> ·6H <sub>2</sub> O	22,3
<b>Co-SED-Fe</b>	V.I r=1, 5h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> FeCl) <sub>0,48</sub> ·4H <sub>2</sub> O	22,4
<b>Co-SED-Mn</b>	V.I r=1, 5h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2,45</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> MnCl) <sub>0,78</sub> ·8H <sub>2</sub> O	22,3
<b>Cu-SED-Cu</b>	V.I r=1, 2h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu) <sub>0,5</sub> ·3,2H <sub>2</sub> O	18,6
<b>Cu-SED-Ni</b>	V.I r=1, 2h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,25</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni) <sub>0,38</sub> ·1,1H <sub>2</sub> O	18,6
<b>Cu-SED-Co</b>	V.I r=1, 2h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2,24</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Co) <sub>0,88</sub> ·4,7H <sub>2</sub> O	18,6
<b>Cu-SED-MnCl</b>	V.I r=1, 2h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2,73</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> MnCl) <sub>0,64</sub> ·3H <sub>2</sub> O	18,6
<b>Cu-SED-Zn</b>	V.I r=1, 2h, 80°C, EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	Cu <sub>1,32</sub> Zn <sub>0,68</sub> (OH) <sub>2,72</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn) <sub>0,64</sub> 3,4H <sub>2</sub> O	22,6

Tab.II.4. Matériaux hybrides obtenus par insertion greffage des complexes **SED-H<sub>2</sub>-M** dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt: synthèse, formulation et distance interlamellaire. (V.I = voie indirecte).

Notons enfin que le composé **Co-SED-FeCl** a lui aussi fait l'objet d'une étude préliminaire en spectroscopie Mössbauer. Celle-ci s'est révélée plus complexe qu'attendue, ce qui indique qu'il y a peut-être des ions Fe(III) qui ne sont pas dans des sites de complexation du ligand **SED**, ou que ces complexes sont plus

distordus que nous le supposons, et de manière relativement inhomogène. Cette étude Mössbauer devra être approfondie.

### **B.2.c. Hybrides à base de complexes salen cyclohexanediamine dicarboxylate chiraux SCD-K<sub>2</sub>-M (M = Co, Mn, Al)**

Lors de la synthèse des complexes **SCD-K<sub>2</sub>-M** le choix des métaux s'est porté sur le cobalt, le manganèse et l'aluminium. Avec le greffage de ces complexes, l'idée était de synthétiser des aimants chiraux, par insertion de complexes chiraux. Par ailleurs, outre leurs propriétés magnétiques, ces systèmes pouvaient se révéler intéressants du fait d'éventuelles propriétés de catalyse énantiosélective.

La réaction d'échange anionique a lieu par voie indirecte, comme avec les complexes **SED-H<sub>2</sub>-M**. Cependant, nous avons constaté que les complexes **SCD-K<sub>2</sub>-M**, bien que sous forme de sels, n'étaient pas solubles à pH = 8 dans les conditions de concentration et de solvant utilisées habituellement ( $c \approx 0,2$  M, mélange eau/éthanol (1:1)). Nous avons donc utilisé deux méthodes pour faire réagir ces complexes chiraux **SCD-K<sub>2</sub>-M**.

La première méthode consiste à procéder à un échange de cation (K<sup>+</sup> contre Na<sup>+</sup>) en solution : le complexe formé, **SCD-Na<sub>2</sub>-M** ou **SCD-NaK-M** est du coup soluble à pH = 8. Cet échange a été rendu possible par ajout d'une solution de NaOH diluée (jusqu'à pH = 11). Le composé (**SCD-Na<sub>2</sub>-M** ou **SCD-NaK-M**) est alors solubilisé, par la suite le pH du milieu réactionnel a été réajusté à une valeur pH = 8 avec une solution de HCl pour la réaction d'insertion dans les feuillets inorganiques. Une autre méthode, sans ajustement du pH a également été utilisée. Dans cette méthode, l'objectif était de dissoudre le maximum des 0,5 mmol de complexe nécessaires à la réaction d'échange anionique dans un volume  $V = 150$  mL d'eau sans ajustement de pH. La quantité de complexe n'étant pas totalement dissoute, il convient de filtrer le mélange réactionnel avant dispersion de matériau lamellaire de départ pour la réaction d'échange anionique. Cette filtration induit une imprécision sur le rapport molaire entre les quantités de complexe et de matériau inorganique de départ.

#### **B.2.c.1. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cobalt**

Dans les hydroxydes lamellaires de cobalt, il n'y a pas de différence notable entre les composés hybrides obtenus en appliquant les deux méthodes de synthèse. De ce fait, les hybrides décrits ici ont été synthétisés par la première méthode (échange du cation K<sup>+</sup> par Na<sup>+</sup> pour les complexes **SCD-K<sub>2</sub>-M**) dans laquelle le rapport molaire demeure précis ( $r = 1$ ). Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour les complexes **SED-H<sub>2</sub>-M**. Une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) est dispersée dans une solution de complexe **SCD-Na<sub>2</sub>-M** ( $r = 1$ , mélange eau-éthanol (1:1)). La réaction est effective après 5h à 80°C. Les poudres recueillies après réaction d'échange anionique avec les complexes

énantiomères (*R,R*) et (*S,S*) sont analysées par diffraction de rayons X (fig.II.34).

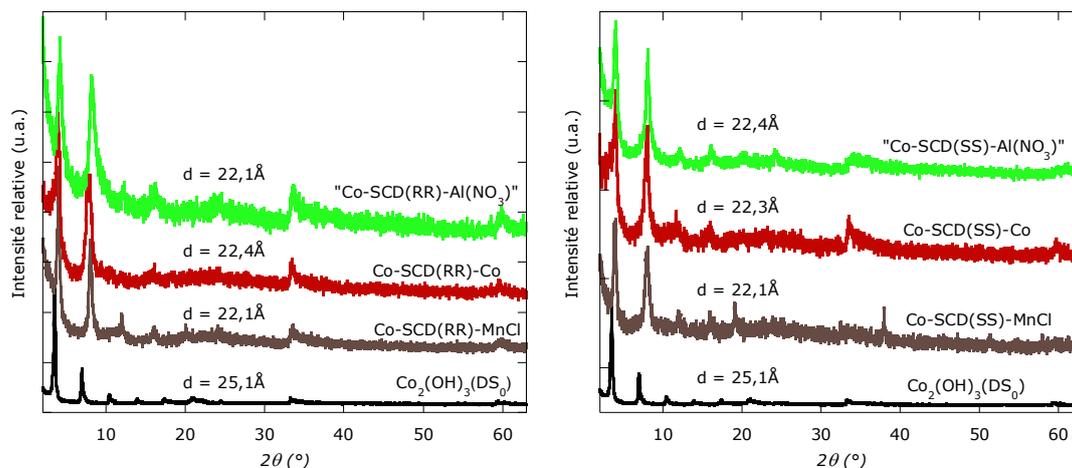


Fig.II.34. Diagrammes RX des composés hybrides obtenus par réaction de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  avec les complexes **SCD-Na<sub>2</sub>-M**. a). énantiomère *R,R*. b) énantiomère *S,S*.

Les diagrammes RX confirment que le caractère lamellaire et la structure du feuillet inorganique sont conservés. La distance interlamellaire  $d = 22,1 \text{ \AA}$  est identique à celles rencontrées lors du greffage des complexes **SED-M**, ce qui montre que le processus d'échange est identique, mais aussi que le complexe reste apparemment stable en solution. L'insertion-greffage des complexes **SCD-Na<sub>2</sub>-M** se fait donc de la même manière, perpendiculairement aux couches inorganiques. Enfin, les composés obtenus avec l'énantiomère *R,R* sont isostructuraux de ceux obtenus avec l'énantiomère *S,S* (même distance interlamellaire). De petites variations de cristallinité, ou de distance interlamellaire (0,1-0,3 Å) peuvent apparaître, qui peuvent être dues à une différence de solvatation.

Enfin, le greffage des complexes **SCD-Na<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)** conduit à des composés lamellaires bien cristallisés, et iso-structuraux des autres hybrides **Co-SCD-M**. Cependant les résultats de l'analyse élémentaire mettent en évidence un excès d'aluminium conjugué à un défaut de cobalt. Nous ne sommes pas parvenus à décrire ces phases de manière cohérente à partir des résultats de caractérisation. L'étude des hybrides de cobalt à base de **SCD-Na<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)** reste à approfondir.

### B.2.c.2. Réaction dans les hydroxydes lamellaires de cuivre

La réaction d'échange anionique a été effectuée selon les deux méthodes de synthèses décrites lors du greffage dans les hydroxydes lamellaires de cobalt.

La méthode par filtration du milieu réactionnel sans ajustement du pH c'est à dire avec **SCD-K<sub>2</sub>-M** donne des matériaux hybrides lamellaires bien cristallisés, mais contenant quelques impuretés (signalées par des astérisques) (fig.II.35).

L'autre méthode avec des complexes **SCD-Na<sub>2</sub>-M**, permet d'effectuer la réaction d'échange anionique avec les deux énantiomères au bout de 24h de réaction à

80°C dans un mélange eau-éthanol (1:1). Les diffractogrammes RX enregistrés sur les poudres obtenues sont présentés à la figure II.35.

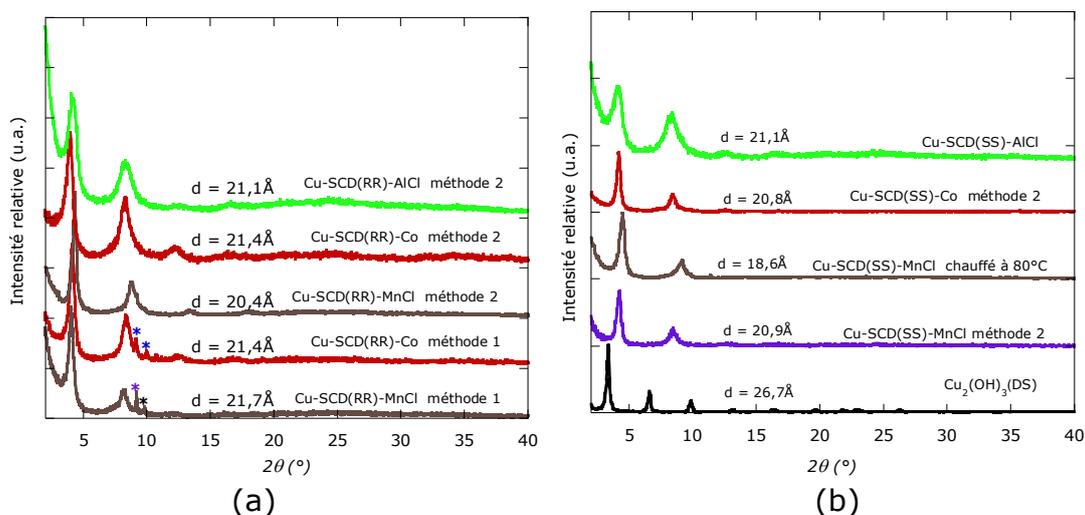


Fig.II.35. Greffage des complexes **SCD-M** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  a) en fonction de deux méthodes de solubilisation des complexes de départ pour les complexes **SCD(R,R)-M**. b) pour les complexes **SCD(S,S)-M**.

Les diffractogrammes enregistrés montrent que les matériaux obtenus avec **SCD- $\text{Na}_2$ -M** sont lamellaires et monophasiques avec une bonne cristallinité (fig.II.35). D'autre part, pour une hauteur identique entre les complexes **SCD- $\text{Na}_2$ -M** et les complexes **SED- $\text{H}_2$ -M**, on observe une différence de distance interlamellaire après insertion-greffage des complexes dans les hydroxydes lamellaires de cuivre ( $d = 21,4 \text{ \AA}$  en moyenne) avec **SCD- $\text{Na}_2$ -M** contre  $d = 18,6 \text{ \AA}$  avec **SED- $\text{H}_2$ -M**). Cette différence peut s'expliquer par une hypothèse qui consiste à considérer un arrangement interdigité (fig.0.11) des complexes dans l'espace interlamellaire. Cela revient à imaginer des complexes greffés aux feuillettes que par une seule fonction carboxylate, l'autre fonction carboxylate étant en interaction électrostatique avec des molécules d'eau. Cette hypothèse n'a pas pu être confirmée par spectroscopie IR ou nous nous attendions avoir un signal différent selon l'environnement des groupes carboxylates (métal des feuillettes ou molécules d'eau). L'autre hypothèse consiste elle à considérer pour chaque fonction carboxylate des complexes, une interaction électrostatique avec à la fois les métaux du feuillettes et les molécules d'eau, justifiant de fait l'absence de différence du signal en IR des carboxylates et la forte hydratation des matériaux hybrides **Cu-SCD-M** (Tab.II.6). Pour confirmer cette hypothèse, le composé **Cu-SCD(SS)-Mn** a été mis dans une étuve à 80°C pendant 24h. Le diagramme RX enregistré sur le composé chauffé montre que la distance interlamellaire passe de  $d = 20,9 \text{ \AA}$  à  $d = 18,6 \text{ \AA}$ . Cette nouvelle distance interlamellaire est en accord avec une insertion du complexe perpendiculairement aux feuillettes inorganiques de cuivre (fig.II.36). D'autre part la nouvelle distance interlamellaire implique une réorganisation qui s'accompagne d'une perte de molécules d'eau, que nous caractériserons par la suite grâce aux résultats des analyses élémentaires et à l'étude de la stabilité thermique. Il est à noter que cette dépendance de la distance interlamellaire en fonction du chauffage n'est observée que pour les hybrides **Cu-SCD-M** et **Cu-SBD-M** comme nous le verrons par la suite.

Dans la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés aux composés hydratés, avec une distance interlamellaire moyenne de  $d = 21,4\text{\AA}$ .

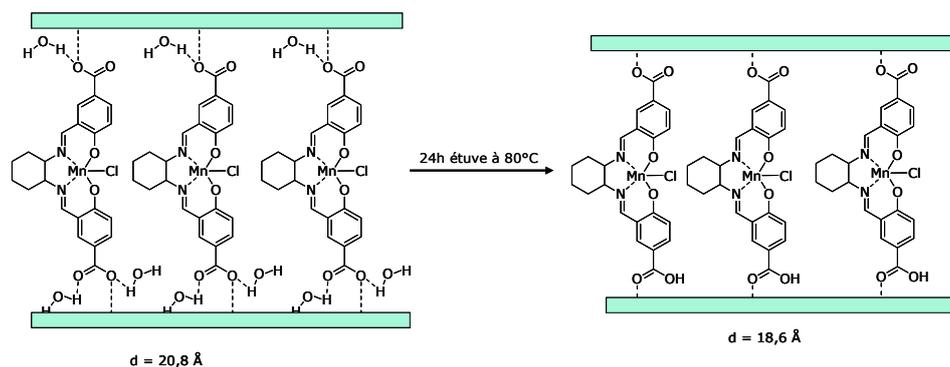


Fig.II.36. Schéma représentatif de l'influence des molécules d'eau coordinées sur la distance interlamellaire.

Enfin, comme dans les hydroxydes de cobalt le greffage des complexes **SCD-Na<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)** conduit à des composés lamellaires bien cristallisés, et iso-structuraux des autres hybrides **Cu-SCD-M**. Cependant les résultats de l'analyse élémentaire mettent en évidence un excès d'aluminium conjugué à un défaut de cuivre. Un processus complexe de transmétallation semble donc avoir lieu durant la réaction d'échange anionique. Comme précédemment l'étude des hybrides de cuivre à base de **SCD-Na<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)** nécessite des travaux supplémentaires.

### B.2.c.3. Analyse thermique

La formulation chimique obtenue par analyse élémentaire (voir plus loin) pour les hybrides **Co-SCD-M** et **Cu-SCD-M**, ainsi que les distances interlamellaires plus importantes qu'attendues observées dans le cas des hybrides **Cu-SCD-M** ont mis en évidence l'influence de l'hydratation de ces matériaux. Comme dans le cas des autres hybrides à base de complexes de bases de Schiff, l'analyse thermogravimétrique montre une décomposition thermique de tous les hybrides qui se déroule en deux étapes.

Dans la première étape, nous observons une perte de masse de l'ordre de 11% entre 20°C et 160°C attribuable à l'évaporation des molécules d'eau. Les températures élevées pour évaporer complètement les molécules d'eau, montrent qu'il y a à la fois des molécules en surface (perte dès le début du chauffage) et des molécules plus fortement liées, par exemple impliquées dans des réseaux de liaisons hydrogène dans l'espace interlamellaire (pertes pour  $T > 100^\circ\text{C}$ ). Pour l'hybride **Co-SCD(RR)-Mn**, cette perte de masse liée aux molécules d'eau est un peu moins élevée par rapport au pourcentage massique en eau déduit de la formule chimique (15%). Cet écart massique peut s'expliquer par une possible déshydratation du matériau avant l'analyse thermique.

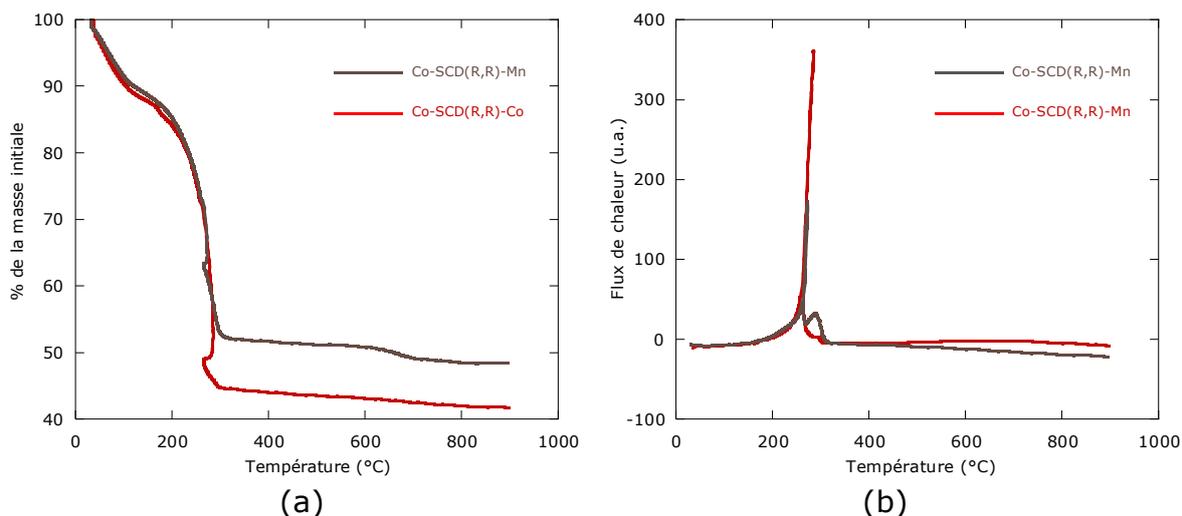


Fig.II.36. a) Analyses thermogravimétriques de **Co-SCD(RR)-M** ( $M=Co, Mn$ ). b) Analyses thermodifférentielles de **Co-SCD(RR)-M** ( $M=Co, Mn$ ).

Dans la deuxième étape, nous assistons à une perte de masse considérable de l'ordre de 40% entre 200°C et 300°C. Cette perte de masse est attribuée à la dégradation des complexes **SCD-M** et des couches inorganiques selon un processus exothermique. Enfin au-delà de  $T = 900^\circ\text{C}$ , nous récupérons des poudres noires de mélanges d'oxydes mixtes qui n'ont pas été caractérisées.

## B.2.c.4. Études spectroscopiques

### B.2.c.4.a. Spectroscopie infrarouge

La structuration identique des bandes d'absorption entre les complexes et les matériaux hybrides synthésés, couplée à l'absence des bandes de vibrations propres aux chaînes dodécylsulfate ou dodécylsulfonate montrent que l'échange anionique a bien eu lieu, et de manière totale (nous n'obtenons pas de composés co-insérés). Nous retrouvons dans cette étude les bandes d'absorption des complexes que nous avons déjà interprétées précédemment. Les principales bandes d'absorption qui mettent en évidence la présence du complexe sont répertoriées dans le tableau II.5. Cependant comme dans le cas des hybrides à base de **SED-H<sub>2</sub>-M**, il n'y a que le déplacement de la bande du C-O phénolique vers les hautes énergies qui marque la coordination du ligand avec le métal. Enfin la différence de fréquence d'absorption  $\Delta\nu \approx 220\text{cm}^{-1}$  entre les bandes d'absorption symétrique et antisymétrique des groupes carboxyliques indique que les fonctions carboxylates sont engagées dans une interaction avec les métaux du feuillet inorganique.<sup>[127,128]</sup>

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique
<b>SCD-K<sub>2</sub></b>	1632	1615	1378	1275
<b>SCD-K<sub>2</sub>-M</b>	1641	1606	1381	1314
<b>Cu-SCD-M</b>	1636	1608	1386	1316
<b>Co-SCD-M</b>	1637	1608	1387	1319

Tab.5. Bandes de vibrations des principaux groupes fonctionnels dans les hybrides **Co-SCD-M** et **Cu-SCD-M** ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ).

### B.2.c.4.b. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-visibles enregistrés rendent compte de la complexation. Le ligand libre **SCD-K<sub>2</sub>** présente deux transitions électroniques visibles à  $\lambda = 284 \text{ nm}$  et à  $\lambda = 420 \text{ nm}$  que l'on attribue aux transitions  $\pi - \pi^*$  des cycles aromatiques. Lors de la coordination avec l'atome de manganèse, (spectre **SCD-K<sub>2</sub>-Mn**) nous observons un faible déplacement (404 nm) vers les hautes énergies de la transitions  $\pi - \pi^*$  propre à la fonction imine signe d'une coordination effective. D'autre part, nous observons un épaulement à 640 nm qui est attribué à la transition d - d interdite du manganèse dans **SCD-K<sub>2</sub>-Mn**.<sup>[135]</sup>

Nous avons vérifié que les spectres UV-Visible des hybrides fonctionnalisés par deux énantiomères du même complexe **SCD-M** étaient identiques.

Sur les composés **Co-SCD-Mn** et **Co-SCD-Co**, nous observons encore un faible déplacement des bandes d'absorption liées aux transitions  $\pi - \pi^*$  ( $\lambda = 388 \text{ nm}$ ) vers les hautes énergies. Ce déplacement pourrait être expliqué par l'environnement électronique qui se retrouve modifié autour du complexe par l'intercalation et le greffage. Autour de  $\lambda = 580 \text{ nm}$  et  $\lambda = 647 \text{ nm}$  les bandes d'absorption liées aux métaux de la couche inorganique masquent les transitions d-d interdites du Mn(III) inséré alors que dans le cas du cobalt la transition d - d interdite apparaît en même temps que les bandes d'absorption des ions cobalt qui composent la couche inorganique.

Dans les hybrides **Cu-SCD-Co** et **Cu-SCD-Mn**, les transitions électroniques sont dominées par une large bande d'absorption entre  $\lambda = 200 \text{ nm}$  et  $\lambda = 380 \text{ nm}$ . Nous observons bien autour de  $\lambda = 560 \text{ nm}$  la transition d-d "interdite" pour un ion Cu(II) en géométrie octaédrique ( ${}^2E_g - {}^2T_{2g}$ ). Cette bande d'absorption masque les transitions d-d interdites des métaux insérés.

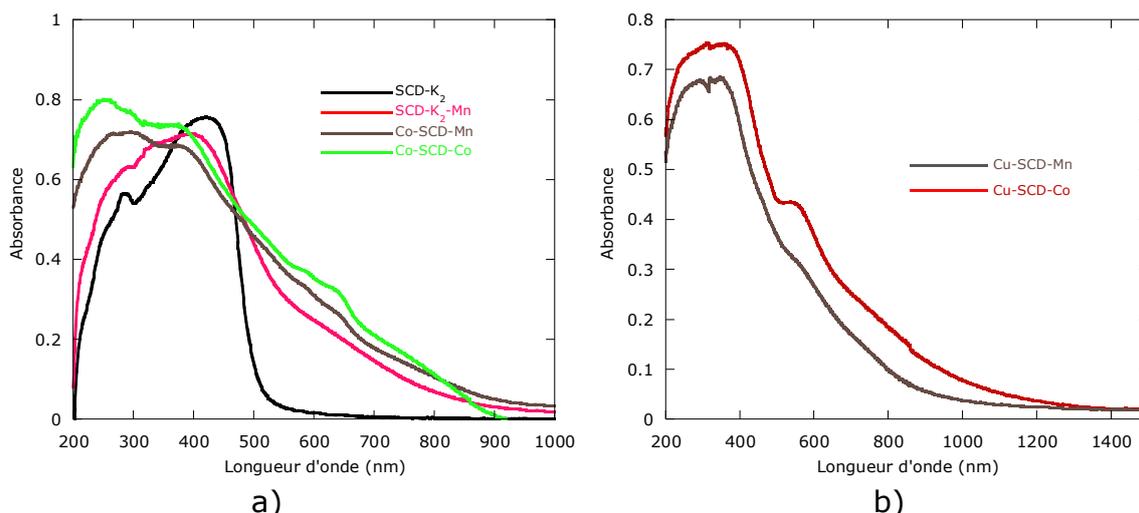


Fig.II.37. a) Spectres UV-visibles de **SCD-K<sub>2</sub>**, **SCD-K<sub>2</sub>-Mn**, **Co-SCD-Co** et **Co-SCD-Mn**. b) Spectres UV-visibles de **Cu-SCD-Co** et **Cu-SCD-Mn**.

### B.2.c.4.c. Dichroïsme circulaire

Des mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées sur les complexes **SCD-K<sub>2</sub>-Mn(R,R)** et **SCD-K<sub>2</sub>-Mn(S,S)** et sur les matériaux hybrides correspondants. Les spectres dichroïques des composés **Cu-SCD-Mn(R,R)** et **Cu-SCD-Mn(S,S)** sont symétriques, de même de ceux de **Co-SCD-Mn(R,R)** et **Co-SCD-Mn(S,S)**. Ceci montre bien que l'insertion de complexes chiraux confère au matériau hybride lamellaire une propriété de chiralité. Deux zones apparaissent pour les signaux dichroïques. Une première zone entre 300 et 500 nm, correspond aux signaux dichroïques des transitions  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \pi^*$  et  $d - \pi^*$ . La deuxième zone autour de 600 nm, correspond au signal dichroïque de la transition  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  du complexe de Mn(III) inséré. Il est à noter cependant que les signes du signal dichroïque de cette transition sont opposés selon que le complexe est inséré dans l'hydroxyde de cobalt ou dans l'hydroxyde de cuivre, pour une même chiralité de complexe, alors qu'en revanche le signe du signal dichroïque à haute énergie reste inchangé. Nous n'expliquons pas pour l'instant ce phénomène, qui n'avait pas été observé lors du greffage des complexes chiraux de Ni-sulfonate.<sup>[103]</sup>

## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

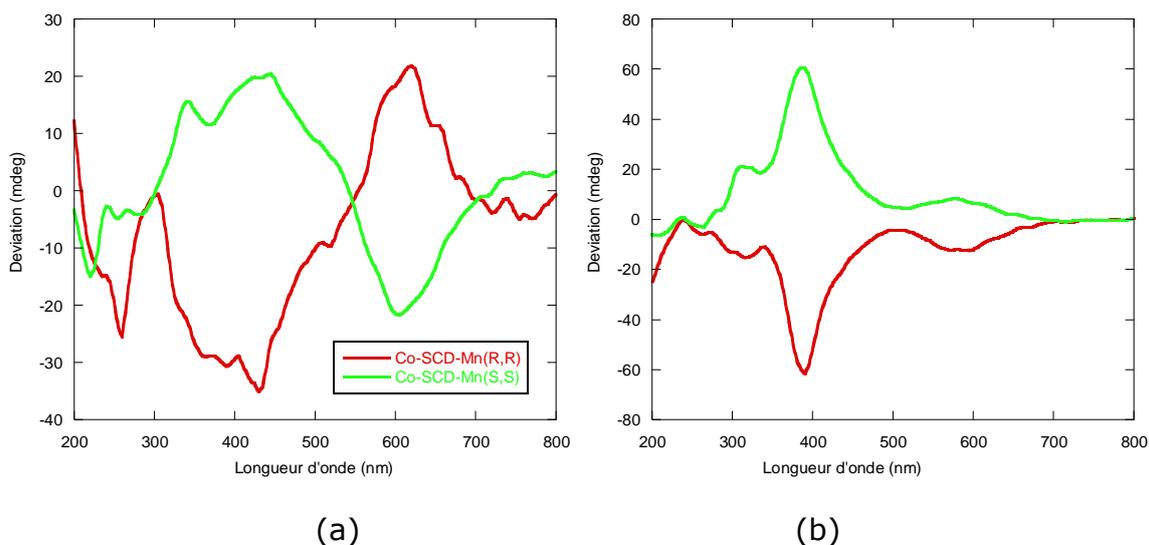


Fig.II.38. a) Spectre de dichroïsme circulaire de **Co-SCD-Mn(R,R)** (rouge) et **Co-SCD-Mn(S,S)** (vert). b) Spectre de dichroïsme circulaire de **Cu-SCD-Mn(R,R)** (rouge) et **Cu-SCD-Mn(S,S)** (vert) en phase solide.

La chiralité avérée de ces matériaux hybrides nous a amenés à tester une éventuelle activité catalytique dans la réaction d'oxydation du styrène, comme cela a déjà été montré lors du greffage de ce type de complexe dans les argiles.<sup>[138]</sup> Malheureusement, ces matériaux ne catalysent pas cette réaction d'oxydation. Deux hypothèses peuvent justifier cette inactivité : l'inaccessibilité du manganèse par les molécules de styrène, et la formation de ponts de type oxo entre les complexes insérés, ce qui réduirait leur éventuelle activité catalytique. Des études complémentaires devront être menées notamment vis à vis d'autres réactions de catalyse énantiosélective.

### B.2.c.5. Bilan récapitulatif

Les caractérisations effectuées montrent que l'insertion des complexes **SCD-Co** et **SCD-Mn** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  se déroule sans dénaturation de la couche inorganique de départ ni dégradation du complexe. Les analyses élémentaires réalisées sur les matériaux hybrides synthétisés permettent de déduire les formules chimiques en accord avec les caractérisations présentées plus haut. Le tableau 6 permet de faire un récapitulatif des conditions de synthèse et de la formulation chimique pour chaque matériau synthétisé.

## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

	Synthèse	Formulation	d (Å)
<b>Co-SCD(RR)-MnCl</b>	V.I, r=1 80°C, 5h	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,26}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,37} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22,1
<b>Co-SCD(SS)-MnCl</b>	V.I, r=1 80°C, 5h	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,42}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,1
<b>Co-SCD(RR)-Co</b>	V.I, r=1 80°C, 5h	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,12}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,44} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	22,4
<b>Co-SCD(SS)-Co</b>	V.I, r=1 80°C, 5h	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,56}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22,3
<b>Cu-SCD(RR)-MnCl</b>	V.I, r=1 80°C, 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{2,26}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,87} \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$	20,4
<b>Cu-SCD(SS)-MnCl</b>	V.I, r=1 80°C, 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,17}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,42} \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$	20,9
<b>Cu-SCD(RR)-Co</b>	V.I, r=1 80°C, 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,24}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,3} \cdot (\text{DS})_{0,16} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$	21,4
<b>Cu-SCD(SS)-Co</b>	V.I, r=1 80°C, 24h	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,1}(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,45} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20,8

Tab.II.6. Conditions de synthèse, formulation et distance interlamellaire des hybrides obtenus par greffage des énantiomères RR/SS de **SCD-K<sub>2</sub>-M** dans les hydroxydes simples lamellaires de cuivre et de cobalt.

Les analyses élémentaires effectuées sur les composés **Cu-SCD-Co** montrent que le composé avec l'énantiomère (R,R) est en fait un composé coinséré (il reste des fonctions DS<sup>-</sup>) alors que le composé avec l'énantiomère (S,S) est lui complètement fonctionnalisé. Ceci semble en contradiction avec les caractérisations RX et IR présentées plus haut. Cependant il est à noter que la quantité de DS<sup>-</sup> résiduel est beaucoup plus faible que ce qu'on avait observé dans le cas de composés coinsérés avec les phthalocyanines. Cette quantité serait alors trop faible pour avoir une influence notable sur la distance interlamellaire. Par ailleurs, les vibrations d'élongation des fonctions -CH<sub>2</sub> du cyclohexane du ligand SCD ont probablement masqué celles des ligands DS<sup>-</sup> résiduels. Quant à la fonction sulfate, elle est assez difficile à identifier de manière non-ambigüe dans ces composés où de nombreuses autres bandes d'absorption sont présentes dans la gamme autour de 1100 cm<sup>-1</sup>. Concernant la différence de résultat entre le composé (S,S) et le composé (R,R), il est probable qu'une durée légèrement plus longue de une à deux heures pour la réaction du

composé (*R,R*) aurait conduit à un composé complètement échangé. Malheureusement, du fait du temps nécessaire à l'obtention des analyses élémentaires de Vernaison, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse.

Par ailleurs, la comparaison des analyses élémentaires des composés **Co-SCD(*R,R*)-Co** et **Cu-SCD(*R,R*)-Mn** d'une part et **Co-SCD(*S,S*)-Co** et **Cu-SCD(*S,S*)-Mn** montre un taux de greffage deux fois plus important pour le composé (*R,R*) que pour le composé (*S,S*). Une explication serait qu'il y ait eu une différence de température entre les deux synthèses. Les expériences sur les complexes de phthalocyanines ont montré la forte influence de la température sur le taux d'échange.

### B.2.d. Hybrides à base de complexes acide salen benzenediamine dicarboxylique SBD-H<sub>2</sub>-M (M = Co, Mn, Al)

#### B.2.d.1 Greffage par voie indirecte dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt

Les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt ont été fonctionnalisés par les complexes **SBD-H<sub>2</sub>-M** (M = Co, Mn, Al) par voie indirecte. Le complexe **SBD-H<sub>2</sub>-M** est dispersé dans 50 mL d'eau et complètement solubilisé lors de l'ajustement du pH à 8 avec une solution de soude diluée à 0,2M. Une poudre de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) ou de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) est ensuite dispersée dans cette solution que l'on complète par la suite avec 50mL d'éthanol. La réaction d'insertion-greffage est effective au bout de 15 heures de réaction à 80°C. Les diagrammes RX sur poudre enregistrés sont représentés ci-dessous (fig.II.39).

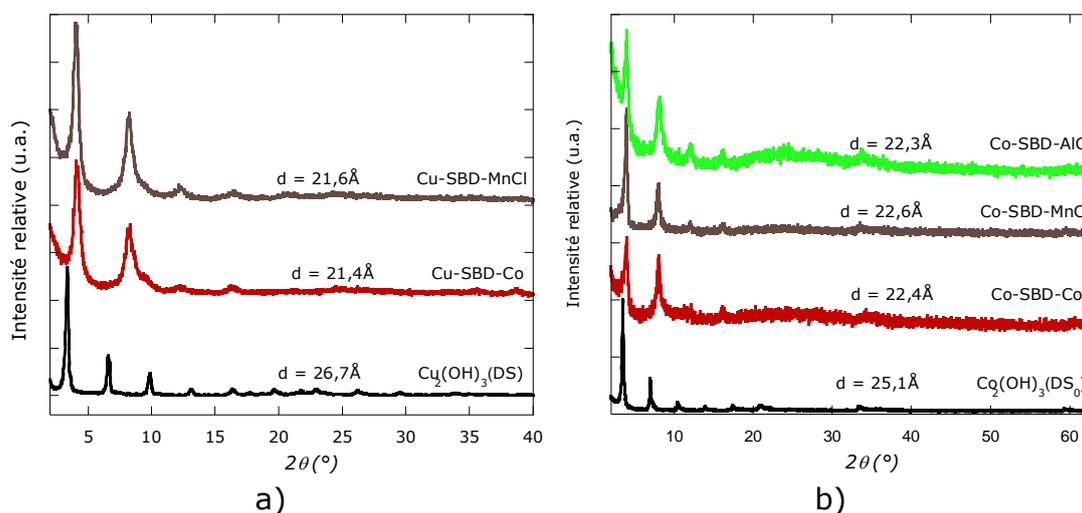


Fig.II.39. Diagrammes RX des composés hybrides fonctionnalisés avec les complexes **SBD-H<sub>2</sub>-M** (M = Co, Mn, Al) a) **Cu-SBD-M**. b) **Co-SBD-M**.

Ces diagrammes montrent que les composés obtenus sont lamellaires, monophasiques et bien cristallisés.

Lors du greffage dans Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) nous obtenons une série de composés hybrides isostructuraux avec une distance interlamellaire moyenne d = 22,4 Å ce

qui correspond à une insertion-greffage perpendiculairement aux couches inorganiques de cobalt, comme pour les hybrides **Co-SED-M** et **Co-SCD-M**.

Lors de la réaction d'échange avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , la distance interlamellaire  $d = 21,3\text{\AA}$  est élevée par rapport à la valeur attendue pour le greffage de ce type de complexe ( $d = 18,6\text{\AA}$ ). Cependant, cette distance interlamellaire est proche de ce que nous observions précédemment avec le greffage des **SCD-M** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . De ce fait, dans la mesure où les analyses élémentaires ne montrent aucun excès du métal complexé par le ligand **SBD** (ce qui était le cas lorsqu'il y avait formation d'une triple couche inorganique mixte) l'hypothèse d'une hydratation, comme lors du greffage des complexes **SCD-M** semble la plus probable. Le greffage est ainsi effectif pour  $M = \text{Co}$  et  $Mn$  mais pour  $M = \text{Al}$  en revanche, la réaction d'échange avec l'hydroxyde lamellaire entraîne une perte du caractère lamellaire.

### B.2.d.2 Analyse thermique

La stabilité thermique des hybrides obtenus a été étudiée sous air avec une vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus montrent une décomposition thermique de tous les hybrides qui se déroule en deux étapes (fig.II.40 et fig.II.41).

La première étape rend compte d'une perte de masse entre  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $T = 150^\circ\text{C}$  que l'on attribue au départ des molécules d'eau en surface et coordonnées entre les feuillet inorganiques. Cette perte de masse est évaluée à 13% (**Co-SBD-Mn**), 13% (**Co-SBD-Co**) et 12% (**Co-SBD-AlCl**). Ces valeurs sont en accord avec la formulation chimique déduite de l'analyse élémentaire à l'exception de **Co-SBD-Co** pour lequel la valeur déduite de l'analyse élémentaire paraît trop élevée (27%). Ce composé a été caractérisé par ATG plusieurs mois après l'analyse élémentaire; il se pourrait donc que le composé se soit partiellement déshydraté entre l'analyse élémentaire et l'étude de stabilité thermique.

La deuxième étape de décomposition, entre  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  indique une perte de masse brusque de l'ordre de 45% pour les trois matériaux hybrides. Ce processus de décomposition est très fortement exothermique et ne nous permet pas de différencier la décomposition du feuillet inorganique de celle du complexe. La poudre finale est un mélange d'oxydes tels  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ , ou encore une formation d'oxyde mixtes du type  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ .

## II. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes à ligand base de Schiff

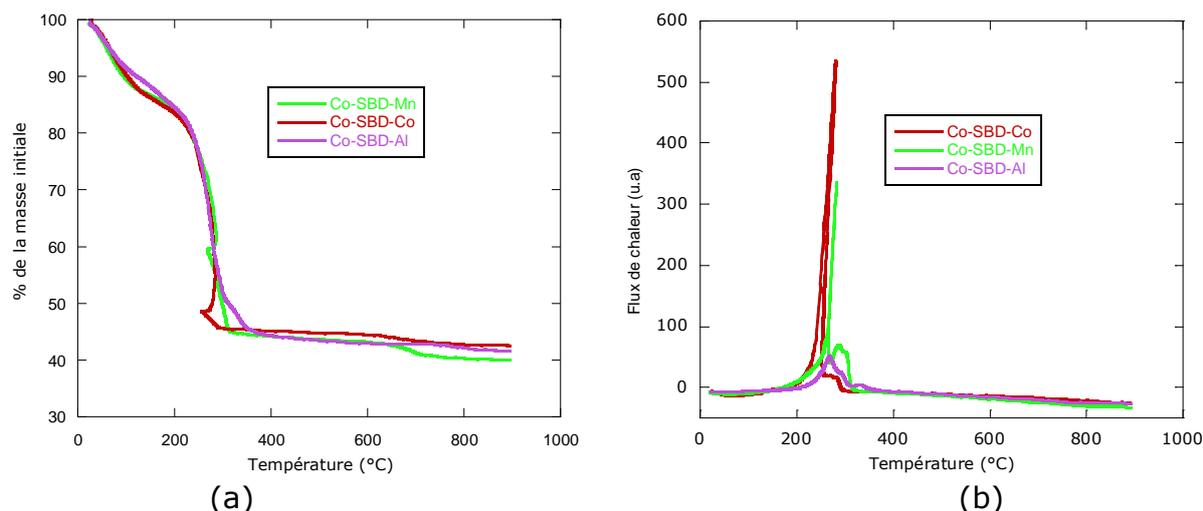


Fig.II.40. a) Courbes d'analyse thermogravimétrique de **Co-SBD-Al(NO<sub>3</sub>)**, **Co-SBD-Co**, **Co-SBD-MnCl**. b) Courbes d'analyses thermodifférentielles **Co-SBD-Al** et de **Co-SBD-Co**, **Co-SBD-MnCl**.

Les résultats du greffage de **SBD-AICI** n'ayant pas été concluants dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  nous présentons ci-dessous uniquement les courbes ATG/ATD de **Cu-SBD-MnCl** et **Cu-SBD-Co**.

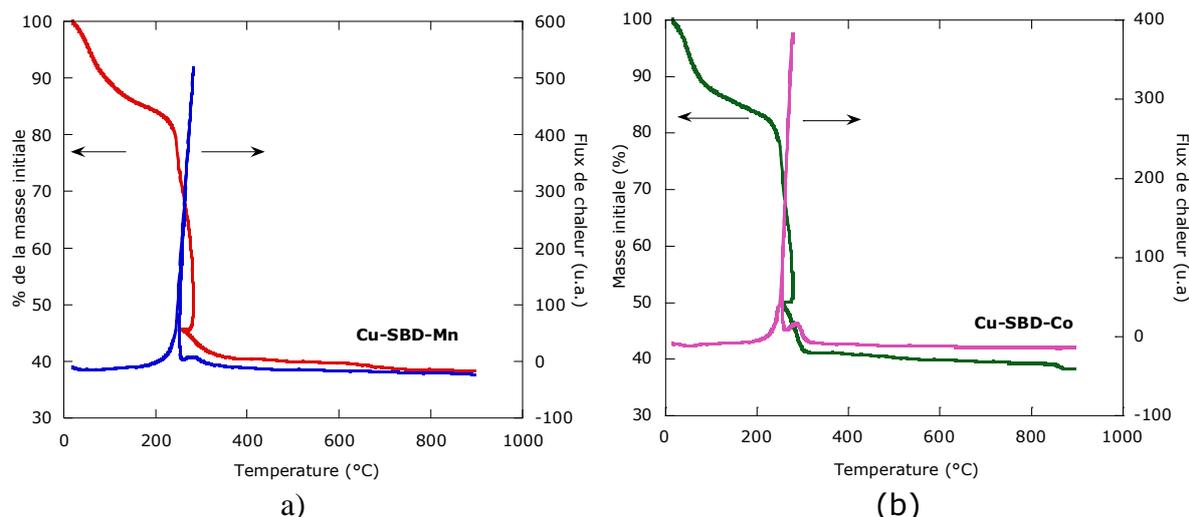


Fig.II.41. a) Courbes ATG/ATD de **Cu-SBD-MnCl**. b) Courbes ATG/ATD de **Cu-SBD-Co**.

Les courbes ATG de **Cu-SBD-Co** et **Cu-SBD-MnCl** montrent une perte de masse, attribuée au départ des molécules d'eau, jusqu'à des températures pouvant aller jusqu'à  $T = 150^\circ\text{C}$  signe de molécules d'eau fortement coordonnées aux feuillets inorganiques. Ce constat est en accord avec l'hypothèse émise sur les distances interlamellaires plus élevées que d'habitude dans le cuivre pour ce type de complexe.

### B.2.d.3. Études spectroscopiques

#### B.2.d.3.a. Spectroscopie infrarouge

Les réactions d'échange anionique ont été réalisées en totalité dans les hydroxydes lamellaires de cobalt tout comme dans les hydroxydes lamellaires de cuivre par voie indirecte. Les spectres infrarouges enregistrés sur les hybrides montrent clairement une diminution importante de l'intensité des bandes de vibration propres aux  $-CH_2$  (groupes dodécylsulfate ou dodécylsulfonate), au profit de l'apparition d'une série de bandes d'absorption similaires à celles observées dans le ligand **SBD-H<sub>2</sub>** ou dans les complexes **SBD-H<sub>2</sub>-M**. Cette observation va bien dans le sens d'un échange anionique total et non d'une coinsertion.

Une bande d'absorption fine et intense, attribuée à la vibration de la fonction imine C=N et caractéristique du ligand libre sont visibles sur le spectre infrarouge de **SBD-H<sub>2</sub>** à  $\nu = 1695 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration apparaît à des fréquences plus hautes par rapport aux autres ligands **SPC-Na** ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ), **SED-H<sub>2</sub>** ( $1637 \text{ cm}^{-1}$ ), **SCD-K<sub>2</sub>** ( $1632 \text{ cm}^{-1}$ ). Cela pourrait s'expliquer par l'aromaticité complète du ligand qui enrichit en électrons ces fonctions imines. Les bandes de vibrations en rapport avec les C=C des cycles aromatiques sont visibles  $\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que la vibration de la liaison C-O phénolique apparaît à  $\nu = 1277 \text{ cm}^{-1}$  comme pour les bases de Schiff déjà étudiées. Les modes de vibration antisymétrique et symétrique des fonctions acide carboxylique apparaissent à  $\nu_{as} = 1616 \text{ cm}^{-1}$  et à  $\nu_s = 1401 \text{ cm}^{-1}$ .

Lors de la coordination avec un métal, nous observons le déplacement de la bande de vibration de l'imine vers des fréquences plus basses et les déplacements de la vibration du C-O phénolique vers des fréquences plus hautes, c'est le signe d'une coordination effective.<sup>[63]</sup>

Enfin dans les matériaux hybrides synthétisés, nous observons à  $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$  une bande d'absorption large et intense attribuée aux vibrations des liaisons O-H dans les molécules d'eau. Cette large bande d'absorption masque la bande de vibration liée aux hydroxydes qui composent la charpente inorganique.

Les bandes d'absorption caractéristiques des complexes greffés apparaissent entre  $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Nous n'arrivons cependant pas à différencier la bande de vibration propre aux groupements imines de celle propre à la vibration antisymétrique des groupes carboxylates dans les complexes seuls comme dans les matériaux hybrides synthétisés. Les deux bandes se superposent autour de  $\nu = 1616 \text{ cm}^{-1}$ , nous l'attribuons à la vibration antisymétrique des groupes carboxylates, en considérant que la bande d'absorption relative aux groupes imines est recouverte par la bande du carboxylate. Nous n'observons pas de déplacement évident de la bande d'absorption antisymétrique des carboxylates dans les matériaux hybrides par rapport aux complexes seuls. Ce constat rejoint celui que nous faisons sur la forte hydratation de ces matériaux. Notre hypothèse consiste à considérer des molécules d'eau organisées en liaisons hydrogène autour des carboxylates qui seraient eux mêmes en forte interaction électrostatique avec les métaux de la couche inorganique. La différence de fréquence entre  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  des fonctions carboxylates  $\Delta\nu$  est supérieure à  $150 \text{ cm}^{-1}$  cela implique une interaction de type

monodentate avec les métaux de la couche.<sup>[127,128]</sup> Les bandes principales sont regroupées dans le tableau.II.7.

Enfin, à  $\nu = 1320 \text{ cm}^{-1}$ , nous retrouvons enfin la vibration de la liaison du C-O phénolique.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique
SBD-H <sub>2</sub>	1695	1616	1400	1276
SBD-H <sub>2</sub> -M		1607	1373	1303
Cu-SBD-M		1611	1388	1316
Co-SBD-M		1614	1394	1320

Tab.II.7. Bandes de vibrations des principaux groupes fonctionnels dans SBD-M et dans les matériaux hybrides synthétisés.

### B.2.d.3.b. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-visibles du ligand **SBD-H<sub>2</sub>**, des complexes **SBD-H<sub>2</sub>-Co**, **SBD-H<sub>2</sub>-MnCl** et **SBD-H<sub>2</sub>-AlCl** et des matériaux hybrides synthétisés sont représentés à la figure II.42.

Le spectre du ligand libre **SBD-H<sub>2</sub>**, présente un signal assez large au sein duquel nous pouvons identifier les trois transitions électroniques rencontrées habituellement dans les ligands à base de Schiff à  $\lambda = 295 \text{ nm}$  ( $\pi - \pi^*$  liée à la conjugaison imine et cycle aromatique),  $\lambda = 373 \text{ nm}$  ( $n - \pi^*$  de l'imine), et à  $\lambda = 471 \text{ nm}$  ( $\pi - \pi^*$  des cycles aromatiques).

La coordination du ligand fait apparaître un signal assez étendu autour de  $\lambda = 640 \text{ nm}$  pour **SBD-Co**. Nous attribuons ce signal à la transition électronique "interdite"  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  pour un ion Co(II) en géométrie octaédrique. La transition  ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$  apparaît à  $\lambda = 588 \text{ nm}$  pour **SBD-MnCl**.

Dans les matériaux hybrides synthétisés, **Co-SBD-M** et **Cu-SBD-M**, les signaux sont encore plus larges. Néanmoins, il est encore possible d'observer les transitions électroniques liées aux complexes greffés.

L'absorption électronique liée aux atomes de cobalt de la couche inorganique entre  $\lambda = 560 \text{ nm}$  et  $\lambda = 680 \text{ nm}$ , masque les transitions d-d du métal présent au sein du complexe. Il est ainsi difficile par exemple de différencier la transition électronique d-d liée à l'atome de manganèse (III) par rapport à celle du cobalt des plans inorganiques.

Le constat est identique dans les **Cu-SBD-Co** et **Cu-SBD-MnCl**, le signal d'absorption est large et la transition interdite d-d propre au métal du complexe inséré est masquée par celle des ions cuivre de la couche inorganique.

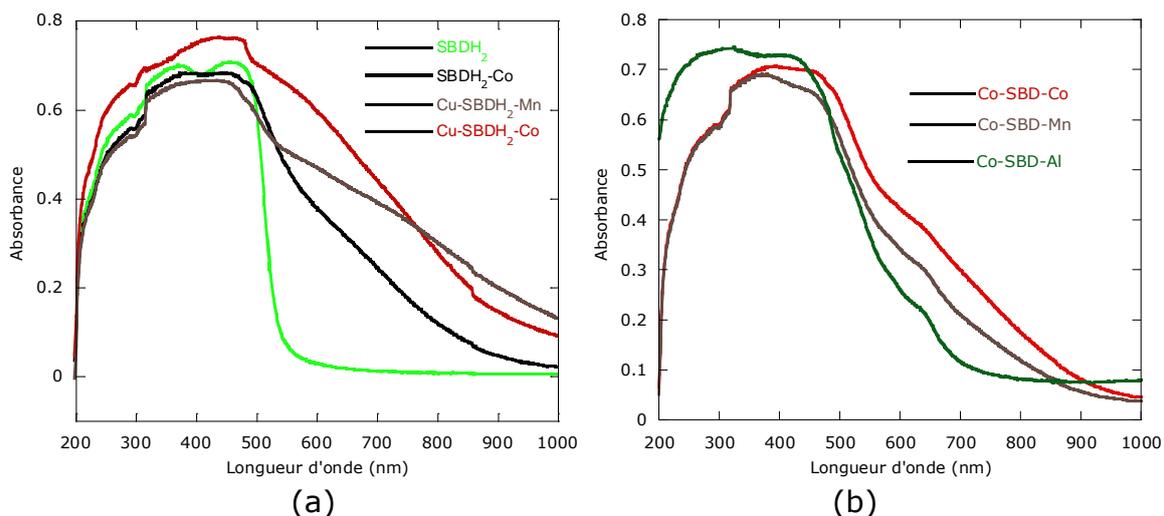


Fig.II.42. a) Spectres UV-visibles de **SBD-H<sub>2</sub>**, **SBD-H<sub>2</sub>-Co**, **Cu-SBD-Co** et **Cu-SBD-MnCl**. b) Spectres UV-visibles de **Co-SBD-Co**, **Co-SBD-MnCl** et **Co-SBD-AlCl**

#### B.2.d.4. Bilan récapitulatif

Les analyses élémentaires confirment bien l'hydratation des matériaux hybrides obtenus comme observé dans les spectres infrarouges et les analyses thermiques et surtout l'échange anionique total déjà observé par interprétation des diffractogrammes RX. Le tableau 8 dresse un récapitulatif des matériaux hybrides synthétisés avec les formules brutes déduites des analyses élémentaires.

	Synthèse	Formule brute	d(Å)
<b>Co-SBD-MnCl</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C Eau-éthanol (1:1)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,08}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,46}$ 3,6H <sub>2</sub> O	22,6
<b>Co-SBD-AlCl</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C Eau-éthanol (1:1)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{2,95}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{AlCl})_{0,53}$ 5,4H <sub>2</sub> O	22,0
<b>Co-SBD-Co</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C Eau-éthanol (1:1)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{2,84}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,58}$ 9H <sub>2</sub> O	22,4
<b>Cu-SBD-MnCl</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C Eau-éthanol (1:1)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{2,67}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{MnCl})_{0,67}$ 6,7H <sub>2</sub> O	21,3
<b>Cu-SBD-Co</b>	V.I. r = 1, 15h, 80°C Eau-éthanol (1:1)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{2,67}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co})_{0,67}$ 5H <sub>2</sub> O	21,3

Tab.II.8. Conditions de synthèse, formulation et distance interlamellaire des hybrides obtenus par greffage des complexes **SBD-H<sub>2</sub>-M** dans les hydroxydes simples lamellaires de cuivre et de cobalt.

On remarque que dans ces composés, le taux de greffage va au-delà de 100% comme cela a déjà été observé auparavant par A. Demessence <sup>[139]</sup> dans le cadre de ses travaux de thèse. Une autre hypothèse est que, du fait du fort taux d'hydratation de ces composés, les complexes ne soient en fait coordonnés aux couches inorganiques que par un seul carboxylate, et non deux.

## C. Mesures magnétiques

Comme pour les hybrides fonctionnalisés par les complexes de phthalocyanines, la mesure des propriétés magnétiques des matériaux hybrides synthétisés ici permet d'étudier l'influence du greffage d'un nouveau type de complexe sur les propriétés magnétiques du composé, et si l'éventuelle mise en ordre magnétique de ces matériaux influe sur les propriétés des complexes insérés, quand ceux-ci sont paramagnétiques. Enfin, en passant des phthalocyanines tétrasulfonates métallées aux complexes de bases de Schiff métallées, nous changeons aussi de fonction de greffage (carboxylate), il sera donc intéressant d'observer l'effet de la fonction de greffage sur le magnétisme.

### C.1. Propriétés magnétiques des matériaux hybrides à base de SPC-M

#### C.1.a. Propriétés magnétiques de Cu-SPC-Ni

La figure II.43 représente l'évolution du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Cu-SPC-Ni**. Celui-ci diminue de façon continue quand la température diminue de la température ambiante jusqu'à T = 25 K, signe de la présence

d'interactions antiferromagnétiques. Pour  $T < 25$  K, on observe une croissance très faible du produit  $\chi T$  jusqu'à 10 K suivie d'une chute vers les températures plus basses. Pour des températures supérieures à 150 K, le composé suit la loi de Curie-Weiss  $\chi = C/(T-\theta)$  où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta$  la température de Weiss. Ici on obtient une constante de Curie  $C = 1,11$  emu·K/mol, une valeur un peu élevée pour deux ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\theta = -73,12$  K (ce qui nous confirme la présence d'interactions antiferromagnétiques).

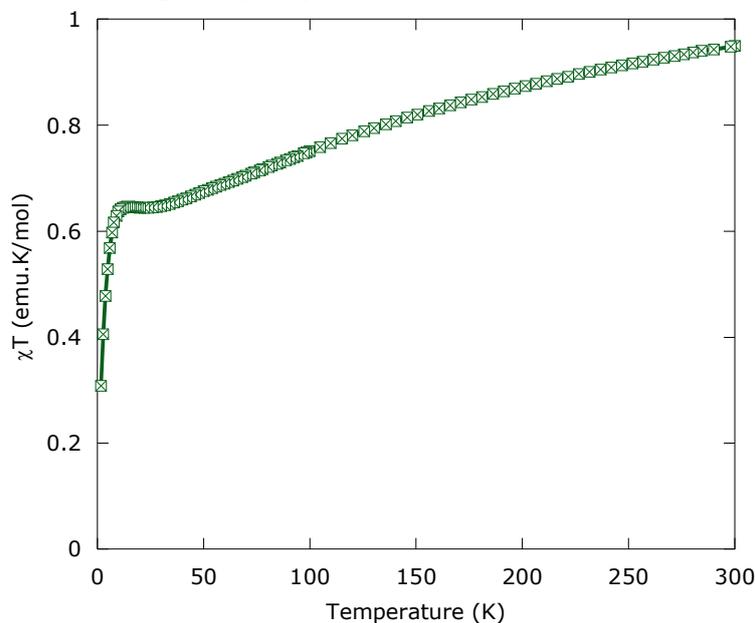


Fig.II.43. Produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Cu-SPC-Ni**.

La courbe de susceptibilité en phase  $\chi'$  (fig.II.44) augmente de manière régulière quand la température diminue. Parallèlement, le signal en quadrature de phase  $\chi''$  est quasi nul jusqu'à  $T = 4$  K, puis nous observons un début de croissance à entre  $T = 4$  K et  $T = 1,8$  K. Nous avons vérifié que ce comportement ne dépendait pas de la fréquence du champ oscillant. Ce comportement suggère une mise en ordre de type ferromagnétique à une très basse température ( $T < 1,8$  K).

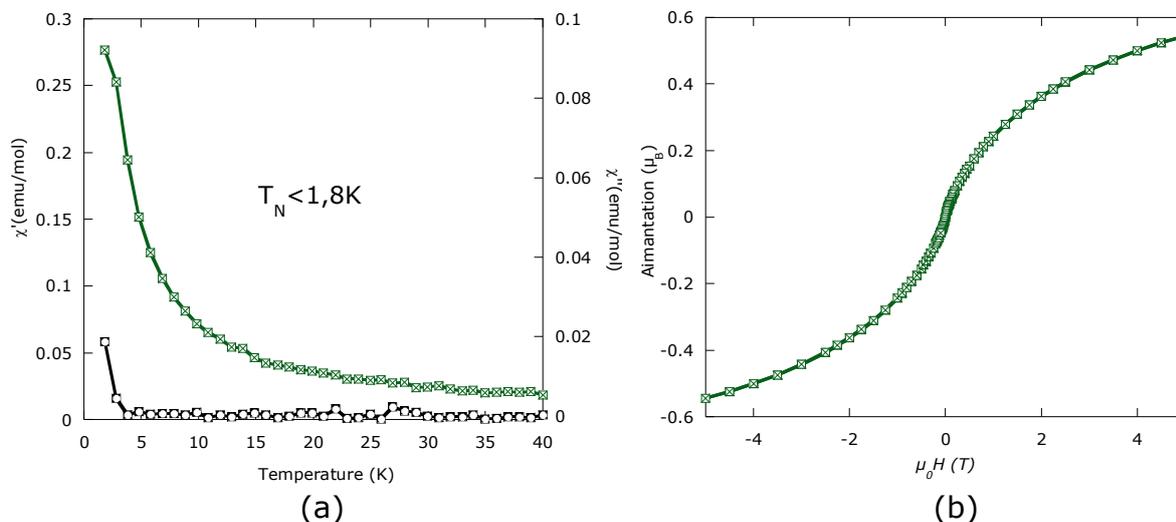


Fig.II.44. a) Susceptibilité en champ alternatif de **Cu-SPC-Ni** (0.35mT, 100Hz)  
b) Courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K de **Cu-SPC-Ni**.

La courbe d'aimantation en fonction du champ réalisée entre -5 T et +5 T à 1,8 K (fig.II.44b) montre qu'il n'y a pas d'ouverture de cycle d'hystérésis. La courbe présente une forme sigmoïde qui se rapproche de la saturation à haut champ. Pour autant la valeur de l'aimantation à 5 T ( $0,54 \mu_B$ ) est beaucoup plus faible que celle attendue pour l'alignement complet des moments magnétiques pour deux ions Cu(II) à saturation soit  $2 \mu_B$ . L'allure de ces courbes, ainsi que cette faible valeur à saturation confirment donc que les composés **CuMPC** présentent un ordre ferrimagnétique à basse température ( $T_N < 1,8$  K).

Un comportement similaire est observé pour **Cu-SPC-Ni/DS**.

### C.1.b. Propriétés magnétiques de Co-SPC-Ni et Co-SPC-Cu

La figure II.45 montre l'évolution du produit  $\chi T$  en fonction de T des composés **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu**. L'allure des courbes est identique. Dans les deux cas, le produit  $\chi T$  diminue légèrement de la température ambiante jusque vers 60 K. Pour  $T > 150$  K, le matériau suit la loi de Curie-Weiss ce qui nous permet de déterminer les constantes de Curie soit  $C = 6,51$  emu·K/mol et  $C = 5,49$  emu·K/mol pour **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu** respectivement. Ces valeurs sont en accord avec ce qui est attendu pour des composés présentant un mélange de cobalt(II) en site octaédrique et en site tétraédrique et un ion diamagnétique (Ni(II) carré plan) ou paramagnétique (Cu(II)). L'allure de la courbe est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques et/ou de la présence de couplage spin orbite. En dessous de ce minimum,  $\chi T$  augmente rapidement, signe d'une mise en ordre magnétique, ici de type ferrimagnétique, correspondant à l'alignement anti-parallèle des moments de spin des ions cobalt(II) en site octaédrique et ceux des ions cobalt(II) en site tétraédrique (les moments magnétiques portés par les ions Co(II) étant différents dans les deux types de sites, il y a un moment résultant).

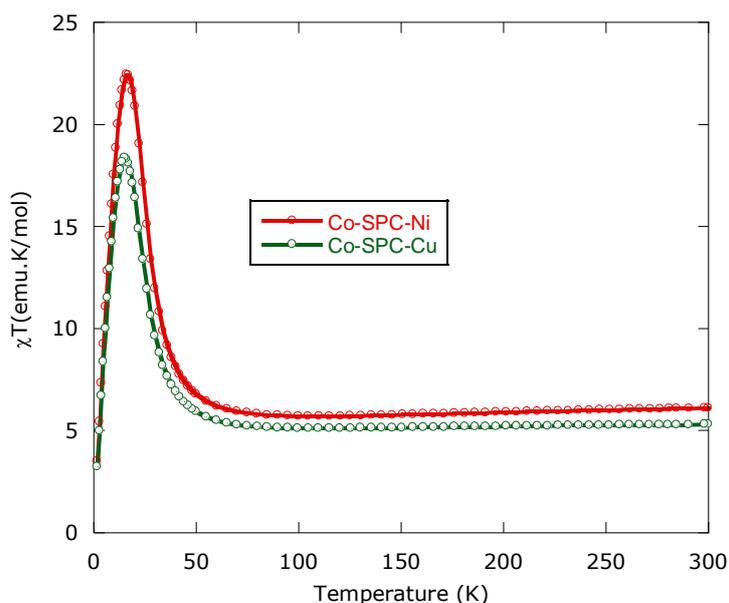


Fig.II.45. Produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Co-SPC-Ni** et **Co-SPC-Cu**.

La température de mise en ordre est déterminée par les mesures de susceptibilité en champ alternatif. Nous présentons ici la mesure effectuée pour **Co-SPC-Ni** (identique à celle de **Co-SPC-Cu**). La figure II.46a montre que la susceptibilité en phase  $\chi'$  augmente régulièrement jusqu'à atteindre un maximum c'est le signe de la mise en ordre du matériau à une température  $T = 11,5$  K. De plus, un signal est visible en quadrature de phase  $\chi''$  ce qui traduit une mise en ordre de type ferromagnétique.

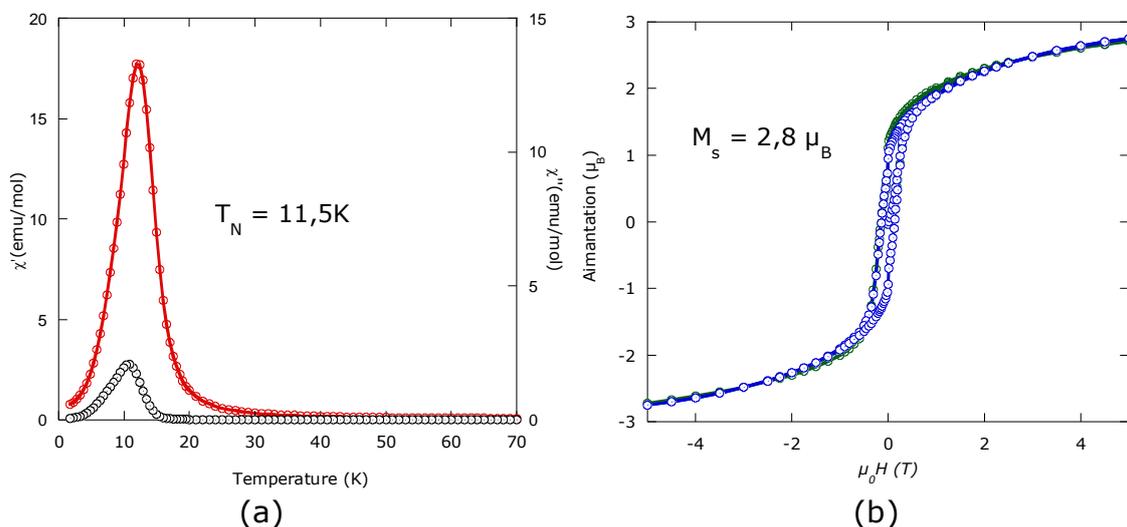


Fig.II.46. a) Susceptibilité en champ alternatif de **Co-SPC-Ni** b) Courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K de **Co-SPC-Ni**.

Enfin la mesure de l'aimantation en fonction du champ entre -5 T et 5 T à 1,8 K (fig.II.46b) montre l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. On détermine l'aimantation rémanente du matériau  $M_r = 0,93 \mu_B$  et le champ coercitif à 1,8 K  $\mu_0 H_C = 0,14$  T. La valeur de l'aimantation à haut champ ( $M(5T) = 2,8 \mu_B$ ) est inférieure à celle attendue pour l'alignement complet de tous les moments portés par les ions cobalt(II) en sites octaédriques et tétraédriques. Ceci est cohérent avec un ordre ferrimagnétique résultant du couplage antiferromagnétique entre les différents sites des ions cobalt (II).

## C.2. Propriétés magnétiques des matériaux hybrides à base de SED-M, SCD-M et SBD-M

### C.2.a. Propriétés magnétiques des hybrides Cu-SED-M, (M = Cu, Ni, Co, Mn), Cu-SCD-M (M = Co, Mn), Cu-SBD-M (M = Co, Mn)

Le comportement magnétique des hybrides **Cu-SED-M**, **Cu-SCD-M** et **Cu-SBD-M** est similaire à celui observé pour **Cu-SPC-Ni**. L'interaction est de type antiferromagnétique et le comportement suggère une mise en ordre de type ferromagnétique (ferrimagnétique ou antiferromagnétique non colinéaire) à  $T_N < 1,8$ K.

### C.2.b. Propriétés magnétiques des hybrides **Co-SED-M**, (**M = Cu, Ni, Co, Mn**) **Co-SCD-M** (**Mn, Co**), **Co-SBD-M** (**M = Co, Mn, Al**)

Le comportement magnétique des hybrides **Co-SED-M**, **Co-SCD-M** et **Co-SBD-M**, est identique à celui observé pour les composés **Co-SPC-M** (**M = Cu, Ni**). Tous ces matériaux présentent un ordre ferrimagnétique. Les seules différences observées résident dans les températures de mise en ordre magnétique. Le tableau II.9 regroupe les données magnétiques enregistrées pour ces composés. Les constantes de Curie sont dans ce cas en accord avec les valeurs attendues.

	Ordre magnétique	C (emu·K/mol)	$\mu_0 H_s$ (T)	$M_{5T}$ ( $\mu_B$ )
$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}_0$	Ferri, $T_N = 6,7\text{K}$	5,04	0,14	2,08
Co-SED-Cu	Ferri, $T_N = 12,8\text{K}$	5,23	0,30	2,24
Co-SED-Ni	Ferri, $T_N = 10,4\text{K}$	4,99	0,25	2,10
Co-SED-Co	Ferri, $T_N = 7,5\text{K}$	5,69	0,09	2,98
Co-SED-FeCl	Ferri, $T_N = 10,0\text{K}$	6,89	0,12	2,96
Co-SED-MnCl	Ferri, $T_N = 6,8\text{K}$	8,14	0,08	3,87
Co-SCD-Co(R,R)	Ferri, $T_N = 7,2\text{K}$	5,70	0,09	3,30
Co-SCD-Co(S,S)	Ferri, $T_N = 4,7\text{K}$	7,15	0,06	3,76*
Co-SCD-Mn(S,S)	Ferri, $T_N = 6,5\text{K}$	6,12	0,07	3,26
Co-SCD-Mn(R,R)	Ferri, $T_N = 6,5\text{K}$	6,12	0,07	3,26
Co-SBD-MnCl	Ferri, $T_N = 9,6\text{K}$	7,35	0,07	3,60
Co-SBD-Co	Ferri, $T_N = 6,8\text{K}$	7,06	0,07	3,79
Co-SBD-AlCl	Ferri, $T_N = 6,8\text{K}$	5,56	0,06	3,47

Tab.II.9. Données magnétiques des matériaux hybrides à base d'hydroxyde de cobalt fonctionnalisé par des complexes à ligand base de Schiff.

On remarque qu'il n'y a pas de différence nette dans les comportements magnétiques des différents hybrides. La tendance générale semble être que les températures d'ordre observées sont globalement légèrement plus grandes avec les complexes **SED-M** qu'avec les complexes **SCD-M** ou **SBD-M**. Ce résultat est opposé à celui observé avec les complexes analogues à fonction d'accroche sulfonate.<sup>[103,105]</sup> A titre d'exemple, le composé **Co-SalenNi** s'ordonne à 6,1 K tandis que le composé **Co-CySalenNi** s'ordonne à 12,4 K (**SalenNi** est l'analogue sulfonate de **SED-Ni**, et **CySalenNi** est l'analogue sulfonate de **SCD-Ni**). Cette différence de comportement est probablement liée au rôle de la fonction de greffage, carboxylate ou sulfonate, même s'il est difficile en l'absence de structure cristallographique de justifier pourquoi ce changement de fonction

d'accroche ne produit pas le même effet pour tous les complexes. A la différence des composés avec les phthalocyanines, la nature de l'ion métallique inséré semble influencer légèrement sur la température d'ordre magnétique, pour un même type de complexe. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une interaction d'échange notable entre les couches, favorisée par les fonctions d'accroche carboxylate (au lieu de sulfonate).

En complément des mesures effectuées par magnétoélectronique SQUID, nous avons suivi par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique l'évolution de la position du signal de RPE du complexe **SED-Cu** inséré dans l'hydroxyde de cobalt, comme dans le cas des phthalocyanines de cuivre, ceci afin d'essayer de préciser qualitativement et quantitativement la nature du couplage magnétique entre les couches.

### C.2.c. Mesures RPE de Cu-SED-Cu et de Co-SED-Cu

Des mesures de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées en phase solide à l'aide d'un spectromètre opérant en bande X. Les feuilletts inorganiques étant silencieux en RPE bande X, nous présenterons ici directement les résultats RPE obtenus pour le complexe seul **SED-H<sub>2</sub>-Cu**, et les matériaux hybrides synthétisés **Cu-SED-Cu** et **Co-SED-Cu**.

Le signal RPE de **SED-H<sub>2</sub>-Cu** (fig.II.47) se rapproche de celui observé dans le cas de CuPcTsNa<sub>4</sub>. La valeur du facteur g est 2,084, en accord avec les valeurs publiées pour les complexes de salen-Cu.<sup>[140,141]</sup> Nous n'observons pas non plus une résolution de la structure fine attendue pour un ion cuivre isolé  $S = 1/2$  signe de fortes interactions dipolaires entre atomes de cuivre.<sup>[141]</sup> La largeur pic à pic du signal ne varie pas avec la température, à la différence de l'amplitude du signal qui décroît avec la température (fig.II.47.b).

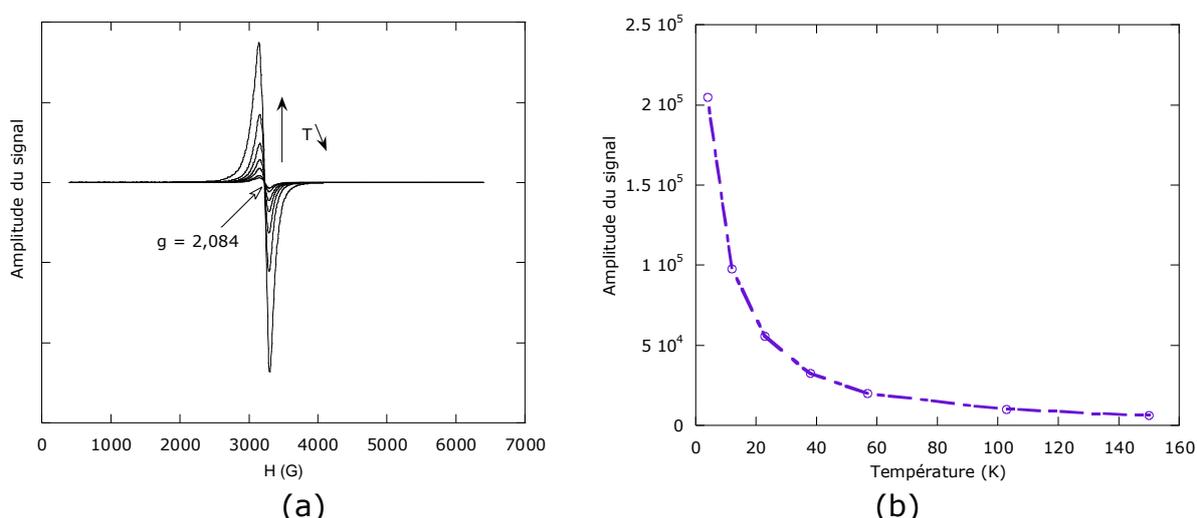


Fig.II.47. a) Spectres RPE de **SED-H<sub>2</sub>-Cu** en phase solide en fonction de la température entre 4K et 150K. b) Amplitude du signal en fonction de température.

La mesure RPE effectuée sur **Cu-SED-Cu** montre un signal RPE similaire à celui observé pour **SED-Cu** seul, cela confirme la présence de **SED-Cu** entre les couches inorganiques d'hydroxyde de cuivre (fig.II.48) puisque le Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>DS

est silencieux en RPE. Le facteur  $g$  mesuré vaut 2,06, sensiblement identique à celui du complexe seul. La largeur du signal est légèrement plus élevée que dans le complexe seul (188 G contre 156 G) et ne varie pas de manière évidente quand la température diminue.

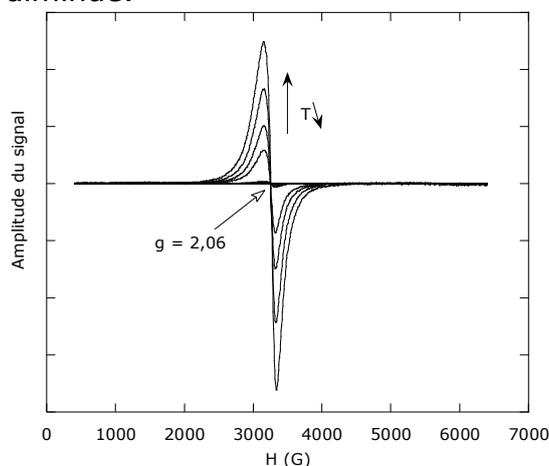


Fig.II.48. a) Spectres RPE de **Cu-SED-Cu** entre 4K et 190K en phase solide.

Les mesures RPE en fonction de la température effectuées sur **Co-SED-Cu** indiquent la présence d'un seul signal similaire à celui observé pour le complexe seul ou pour le composé **Cu-SED-Cu**, avec un facteur  $g = 2,07$ . Ce signal est donc attribué au complexe **SED-Cu** inséré entre les couches inorganiques de cobalt. Contrairement à ce que nous observions dans **CoCuPc**, on ne voit pas ici de signal large à bas champ, ce qui semble indiquer que ce signal à bas champ n'est pas dû à de la résonance ferromagnétique, mais est dû aux atomes de Co(II) en sites tétraédriques distordus.<sup>[142,143]</sup> L'absence de ce signal pour **Co-SED-Cu** et sa présence pour **CoCuPc** montre donc que l'insertion d'une molécule disposant de quatre groupes fonctionnels (**MPcTs<sup>4-</sup>**) favorise donc plus qu'un composé bifonctionné (**SED-M<sup>2-</sup>**) d'éventuelles distorsions des atomes de cobalt en géométrie tétraédrique.

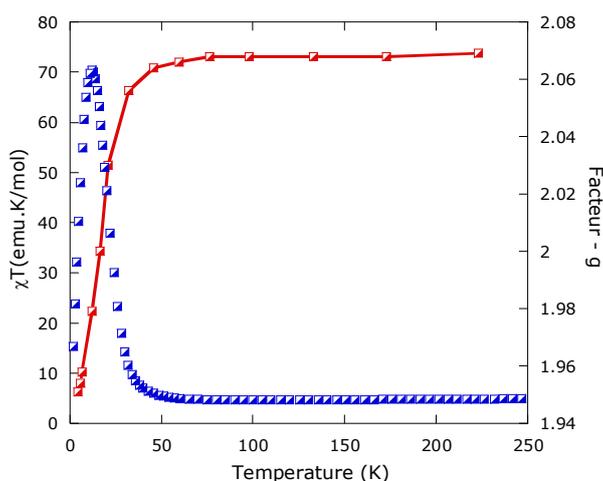


Fig.II.49. Evolution du facteur  $g$  et du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Co-SED-Cu**.

Comme pour le composé **CoCuPc** du chapitre précédent, et à la différence de **SED-H<sub>2</sub>-Cu** ou de **Cu-SED-Cu**, le signal à  $g = 2,07$ , attribué au complexe de

cuivre, reste à la même position quand la température diminue, de 230 K jusque vers 50 K, et se déplace de 200 gauss vers les hauts champs entre 50 K et 4 K. La figure II.49 montre que ce déplacement débute au moment où la divergence des domaines de corrélation magnétique 2D commence soit à  $T = 50$  K.<sup>[144,145]</sup> Ce constat permet d'affirmer que le mouvement du signal du complexe inséré est corrélé à la mise en ordre du matériau. Le champ résonant dans ce cas se compose du champ extérieur appliqué et du champ interne généré par la mise en ordre magnétique.

La comparaison avec les mesures RPE effectuées sur **CoCuPc** dans le chapitre I, indique que le champ interne mesuré pour **Co-SED-Cu** est cohérent, puisque les valeurs sont proches (100 gauss pour **CoCuPc** et 200 gauss pour **Co-SED-Cu**). Les distances interlamellaires sont quasi identiques, la grande différence entre les deux systèmes d'hybrides réside dans la nature de l'interaction magnétique. Avec les phthalocyanines, la fonction d'accroche sulfonate n'est pas très coordinante, tandis qu'une fonction de greffage carboxylate va pouvoir interagir fortement avec les métaux des feuillets inorganiques. Cette différence d'interaction des deux fonctions d'accroche avec les feuillets inorganiques va également influencer le type d'interaction magnétique. Ainsi dans **CoCuPc**, le couplage est essentiellement dipolaire (le métal central n'influe pas sur le comportement magnétique), alors que dans **Co-SED-Cu**, on voit (tableau II.9) qu'une modification de la nature du métal complexé entraîne un changement de la température d'ordre, toutes choses égales par ailleurs. Le couplage intercouche dans ces composés **Co-SED-M**, s'il reste essentiellement de nature dipolaire, possède une composante due à l'échange. Cet exemple met en évidence le rôle de la fonction de greffage ainsi que celui du métal sur la nature de l'interaction magnétique.

### D. Conclusion

De façon générale, la capacité des hydroxydes simples lamellaires de métaux de transition à échanger l'anion au sein de l'espace interlamellaire est vérifiée lors de ces réactions d'insertion de complexes de ligands à base de Schiff. Dans la majorité des cas le feuillet inorganique d'hydroxyde de cuivre ou de cobalt n'est pas altéré.

Comme dans le chapitre précédent, nous avons ici essentiellement utilisé la voie de synthèse indirecte. Outre le simple avantage de préintercaler et donc d'espacer les couches inorganiques pour permettre le greffage de grosses molécules, cette méthode, de part le caractère relativement hydrophobe que confèrent les chaînes alkyles à l'espace interlamellaire, permet de protéger les complexes de l'hydrolyse au cours de la réaction d'insertion greffage. Il est à noter qu'ici nous avons toujours travaillé à température relativement élevée, et que donc nous n'avons pas obtenu de composés coinsérés comme dans le chapitre précédent (à une exception près, probablement justement à cause d'un problème de température de réaction). Il sera intéressant d'étudier dans quelle mesure il est possible, comme pour les composés avec les phthalocyanines, d'obtenir des composés coinsérés par le contrôle fin des conditions de synthèse, et dans quelle mesure cela modifie les propriétés des composés.

Par ailleurs, l'utilisation de fonctions d'accroche carboxylate au lieu des fonctions sulfonates précédemment utilisées au laboratoire pour greffer des complexes à

ligand base de Schiff,<sup>[103]</sup> nous a permis d'avoir des complexes plus stables et inertes, et notamment de parvenir à greffer des complexes de manganèse au degré +III.

Cependant, nous ne nous sommes pas complètement affranchis des problèmes de décomplexation ou de transmétallation notamment pour le greffage de **SED-Fe**, **SED-Zn** ou encore de **SCD-Al** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . On a ainsi obtenu par exemple un composé de formule générale  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_3(\text{SED-Zn})_y$  dans le cas de **SED-Zn**. Cette formule générale suppose une participation de l'atome de zinc à la fois dans la structure inorganique et dans le complexe de départ soit une modification de la structure du feuillet inorganique. Le processus réactionnel qui gouverne cette migration dans les feuillets inorganiques demeure inconnu. Une étude structurale plus complète (par exemple avec des mesures XPS, ou encore EXAFS) permettrait de confirmer la structure proposée et d'élucider ce mécanisme.

L'étude des propriétés magnétiques des hybrides synthétisés indique clairement l'effet de l'insertion sur le comportement magnétique du matériau. En effet si les distances interlamellaires sont bien proches de celles observées dans le cas des **CoMPc** ( $d = 22 \text{ \AA}$ ), il apparaît clairement que l'ordre magnétique dépend à la fois du métal inséré, et du type de fonction d'accroche.

Concernant l'aspect multifonctionnel de ces matériaux, les mesures de dichroïsme circulaire ont montré qu'il était possible, par l'insertion de complexes chiraux, d'obtenir par cette stratégie des aimants hybrides chiraux. Cependant les tests en catalyse énantiosélective s'avèrent pour l'instant infructueux, probablement à cause de la non-accessibilité des sites catalytiques. L'étude d'autres réactions de catalyse, ou l'utilisation, si on parvient à les synthétiser, de composés coinsérés permettra peut-être de lever cette difficulté.

Enfin, si le greffage des complexes **SBD-M** a conduit aux composés hybrides souhaités, la luminescence du complexe d'aluminium se trouve totalement supprimée une fois que le complexe est immobilisé entre les couches inorganiques de cobalt. Nous pensons que cet effet de quenching pourrait être dû au transfert de charge vers les métaux présents dans les feuillets inorganiques, favorisé par l'aromaticité de ces complexes. Nous allons voir dans le chapitre suivant comment l'utilisation de complexes de type ruthénium polypyridine permet d'obtenir des aimants luminescents.

- 
- <sup>1</sup> H. Schiff, *Annalen*, 131 (1864) 118.
- <sup>2</sup> P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, 33 (2004) 410.
- <sup>3</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- <sup>4</sup> T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li, *Thin Solid films*, 515 (2007) 4080.
- <sup>5</sup> X. Q. Wei, Z. Y. Lu, P. Zou, , M. G. Xie, *Chin. Chem. Lett.*, 14 (2003) 263.
- <sup>6</sup> J. Xie, J. Qiao, L. Wang, J. Xie, Y. Qiu, *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 4451.
- <sup>7</sup> S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9481.
- <sup>8</sup> S. Di Bella, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 12747.
- <sup>9</sup> P. G. Lacroix, S. Di Bella, I. Ledoux, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 541.
- <sup>10</sup> S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, M. A. Diaz-Garcia, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 9550.
- <sup>11</sup> G. Lenoble, P. G. Lacroix, J. C. Daran, S. Di Bella, K. Nakatani, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 2158.
- <sup>12</sup> S. Di Bella, I. Fragala, A. Guerri, P. Dapporto, K. Nakatani, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 1161.
- <sup>13</sup> F. Averseng, P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Lenoble, P. Cassoux, K. Nakatani, I. Maltey-Fanton, J. A. Delaire, A. Aukauloo, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 995.
- <sup>14</sup> P. G. Lacroix, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 339.
- <sup>15</sup> T. Shamspur, I. Sheikhshoaie, M. H. Mashhadizadeh, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 476.
- <sup>16</sup> S. Sadeghi, M. Eslahi, M. A. Naseri, H. Naeimi, H. Sharghi, A. Shameli, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1327.
- <sup>17</sup> M. H. Mashhadizadeh, I. Sheikhshoaie, S. Saeid-Nia, *Sensors and Actuators B Chemical*, 94 (2003) 241.
- <sup>18</sup> R. K. Mahajan, I. Kaur, M. Kumar, *Sensors and Actuators B Chemical*, 91 (2003) 26.
- <sup>19</sup> M. H. Mashhadizadeh, I. Sheikhshoaie, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 51.
- <sup>20</sup> L. P. Singh, J. M. Bhatnagar, *Talanta*, 64 (2004) 313.

- <sup>21</sup> A. R. Fakhari, T. A. Raji, H. Naeimie, *Sensors and Actuators B Chemical*, 104 (2005) 317.
- <sup>22</sup> T. Jeong, H.K. Lee, D. C. Jeong, S. Jeong, *Talanta*, 65 (2005) 543.
- <sup>23</sup> M. Shamsipur, M. Yousefi, M. Hosseini, M. R. Ganjali, H. Sharghi, H. Naeimi, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 2869.
- <sup>24</sup> M. R. Ganjali, T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Salavati-Niasari, M. Yousefi, M. Shamsipur, *Analytical Sciences*, 18 (2002) 289.
- <sup>25</sup> M. R. Ganjali, M. R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari, M. Salavati-Niasari, *Electroanalysis*, 16 (2004) 922.
- <sup>26</sup> V. K. Gupta, R. N. Goyal, A. K. Jain, R. A. Sharma, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3218.
- <sup>27</sup> V. K. Gupta, A. K. Jain, G. Maheshwari, *Talanta*, 72 (2007) 49.
- <sup>28</sup> T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 6911.
- <sup>29</sup> A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 4481.
- <sup>30</sup> D. R. Reddy, E. R. Thornton, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1992) 172.
- <sup>31</sup> E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7063.
- <sup>32</sup> A. Waldemar, T. F. Rainer, R. S. Veit, R. S. M. Chantu, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 708.
- <sup>33</sup> H. Nishikori, C. Ohta, T. Katsuki, *Synlett*, (2000) 1557.
- <sup>34</sup> T. Takeda, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett*, 7 (1999) 1166.
- <sup>35</sup> T. Katsuki, *Chem, Soc, Rev.*, 33 (2004) 437.
- <sup>36</sup> J. Patole, D. Shingnapurkar, S. Padhye, C. Ratledge, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 16 (2006) 1514.
- <sup>37</sup> V. T. Dao, M. K. Dowd, M. T. Martin, C. Gaspard, M. Mayer, R. J. Michelot, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39 (2004) 619.
- <sup>38</sup> A. Khan, S. Sarkar, D. Sarkar, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 32 (2008) 40.
- <sup>39</sup> M. S. Iqbal, A. H. Khan, B. A. Loothar, I. H. Bukhari, *Medicinal Chemistry Research*, 18 (2009) 31.

- 
- <sup>40</sup> P. G. Kulkarni, G. B. Avaji, S. A. Bagihalli, S. A. Patil, P. S. Badami, *J. Coord. Chem.*, 62 (2009) 481.
- <sup>41</sup> G. Puthilibai, S. Vasudevan, S. K. Rani, G. Rajagopal, *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (2009) 796.
- <sup>42</sup> P. G. Avaji, C. H. V Kumar, S. A. Patil, K. N. Shivananda, C. Nagaraju, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (2009) 3552.
- <sup>43</sup> G. B. Bagihalli, P. G. Avaji, S. A. Patil, P. S. Badami, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (2008) 2639.
- <sup>44</sup> Thematic Issue on "Polyoxometallates" *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1.
- <sup>45</sup> P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 77.
- <sup>46</sup> R. Villanneau, R. Delmont, A. Proust, P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 1184.
- <sup>47</sup> I. Bar-Nahum, J. Etedgui, L. Konstantinovski, V. Kogan, R. Neumann, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 5798.
- <sup>48</sup> M. Vasylyev, R. Popovitz-Biro, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *J. Mol. Struct.*, 656 (2003) 27.
- <sup>49</sup> C. J. Besecker, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7598.
- <sup>50</sup> Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1025.
- <sup>51</sup> T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, M. F. Frederich, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4055.
- <sup>52</sup> T. M. Che, V. W. Day, L. C. Francesconi, W. G. Klemperer, D. J. Main, A. Yagasaki, O. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 2920.
- <sup>53</sup> I. Bar-Nahum, H. Cohen, R. Neumann, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3677.
- <sup>54</sup> V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2171.
- <sup>55</sup> V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, N. Rasouli, *Appl. Catal. A: Gen.*, 334 (2008) 106.
- <sup>56</sup> V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2411.
- <sup>57</sup> V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (2007) 1537.
- <sup>58</sup> V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 219.

- <sup>59</sup> M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, M. M. Javadi, *Polyhedron*, 29 (2010) 648.
- <sup>60</sup> M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 248 (2006) 53.
- <sup>61</sup> Q. Wu, W. L. Chen, C. Liang, Y. G. Li, S. W. Lin, E. Wang, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 56.
- <sup>62</sup> A. Bukowska, W. Bukowski, J. Noworol, *Journal of Applied Polymers*, 117 (2010) 655.
- <sup>63</sup> K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Journal of Macromolecular Science : A*, 44 (2007) 1171.
- <sup>64</sup> M. R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan, *Dalton Trans.*, (2006) 3561.
- <sup>65</sup> M. R. Maurya, B. Sweta Sikarwar, T. Joseph, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 236 (2005) 132.
- <sup>66</sup> N. Madhavan, C. W. Jones, M. Weck, *Accounts of Chemical Research*, 41 (2008) 1153.
- <sup>67</sup> Y. Akitsu, T. Itoh, *Polyhedron*, 29 (2010) 477.
- <sup>68</sup> Y. Aritake, T. Takanashi, A. Yamazaki, T. Akitsu, *Polyhedron*, 30 (2011) 886.
- <sup>69</sup> Y. Akitsu, R. Tanaka, *Current Physical Chemistry*, 1 (2011) 82.
- <sup>70</sup> E. Ispir, S. Serin, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94 (2008) 281.
- <sup>71</sup> I. Warad, Z. Al-Othman, S. Al-Resayes, S. Al-Deyab, E. Kenawy, *Molecules*, 15 (2010) 1028.
- <sup>72</sup> F. Rajabi, *J. Iran. Chem. Soc.*, 7 (2010) 695.
- <sup>73</sup> H. X. Feng, R. M. Wang, Y. F. He, Z. Q. Lei, Y. P. Wang, C. G. Xia, J. S. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 159 (2000) 25.
- <sup>74</sup> J. L. Liu, S. Xu, B. Yan, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 373 (2011) 116.
- <sup>75</sup> Y. Li, B. Yan, *Solid State Science*, 11 (209) 994.
- <sup>76</sup> R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guillard, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3152.
- <sup>77</sup> R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guillard, *J. Chem. Mater.*, 12 (2002) 1355.

- 
- <sup>78</sup> B. Dutta, S. Jana, R. Bera, P. K. Saha, S. Koner, *Applied Catalysis A: General*, 318 (2007) 89.
- <sup>79</sup> S. Deshpandes, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 261.
- <sup>80</sup> N. Herron, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4714.
- <sup>81</sup> C. Bowers, P. K. Dutta, *J. Catal.*, 122 (1990) 271.
- <sup>82</sup> L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, J. Devinck, K. J. Balkus Jr, *J. Electroanal. Chem.*, 345 (1993) 157.
- <sup>83</sup> K. J. Balkus Jr, A. A. Welch, B. E. Gnade, *Zeolites*, 10 (1990) 722.
- <sup>84</sup> S. Kowalak, R. C. Weiss, K. J. Balkus Jr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 57.
- <sup>85</sup> J. Poltowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka, *Appl. Catal. A: General*, 299 (2006) 235.
- <sup>86</sup> P. M. Dias, L. Kinouti, V. R. L. Constantino, A. M. D. C. Ferreira, *Quim. Nova*, 33 (2010) 2135.
- <sup>87</sup> C. V. Rode, V. S. Kshirsagar, J. M. Nadgeri, K. R. Patil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 8413.
- <sup>88</sup> R. Ferreira, C. Freire, B. De Castro, A. P. Carvalho, J. Pirès, M. B. De Carvalho, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 3032.
- <sup>89</sup> K. M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 161.
- <sup>90</sup> K. M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 329 (2010) 7.
- <sup>91</sup> S. Bhattacharjee, T. J. Dines, J. A. Anderson, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 398.
- <sup>92</sup> S. Floquet, S. Salunke, M. L. Boillot, R. Clément, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Rivière, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4164
- <sup>93</sup> M. Clemente-Leon, E. Coronado, M. C. Gimenez-Lopez, A. Sorlano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 9111.
- <sup>94</sup> Y. Xibin, M. Wang, H. Li, *Appl. Catal., A* 202 (2000) 17.
- <sup>95</sup> M. Lauwiner, P. Rys, J. Wissmann, *Appl. Catal., A* 172 (1989) 141.
- <sup>96</sup> H. S. Han, S. N. Jiang, M. Y. Huang, Y. Y. Jiang, *Pol. Adv. Tech.*, 7 (1996) 704.
- <sup>97</sup> F. Leplattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 342.

- <sup>98</sup> A. Bezaatpour, M. Amiri, V. Jahed, *J. Coord. Chem.*, 64 (2011) 1837.
- <sup>99</sup> K. Parida, G. B. Bidita-Varadwaj, S. Sahu, P. C. Sahoo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 7849.
- <sup>100</sup> J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li, J. Ma, *Applied Clay Science*, 45 (2009) 117.
- <sup>101</sup> S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *Chem. Commun.*, (2004) 554.
- <sup>102</sup> C. Scuster, W. F. Holderich, *Catal. Today*, 60 (2000) 193.
- <sup>103</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, P. Rabu, G. Rogez, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 10577
- <sup>104</sup> E. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 28 (2010) 4450.
- <sup>105</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, D. Foix, D. Gonbeau, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, sous presse.
- <sup>106</sup> V. Béreau, V. Jubera, P. Arnaud, A. Kaiba, P. Guionneau, J. P. Sutter, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 2070.
- <sup>107</sup> A. Jancso, Z. Paksi, S. Mikkola, A. Rockenbauer, T. Gajda, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 1480.
- <sup>108</sup> S. N. Z. Podar, *Anorg. All. Chem.*, 322 (1963) 326.
- <sup>109</sup> R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2684.
- <sup>110</sup> S. Bhattacharjee, T. J. Dines, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 112, 36 (2008) 14124.
- <sup>111</sup> W. Nowicki, *Transition Met. Chem.*, 21 (1996) 471.
- <sup>112</sup> A. Böttcher, M. W. Grinstaff, J. A. Labinger, H. B. Gray, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 191.
- <sup>113</sup> T. Matsushita, H. Kono, M. Nishino, T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 2581.
- <sup>114</sup> Y. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *Tetrahedrons Letters*, 48 (2007) 2591.
- <sup>115</sup> F. Galsbøl, P. Steenbøl, B. Søndergaard Sørensen, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 3605.
- <sup>116</sup> J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Organ. Synth.*, 75 (1998) 1.
- <sup>117</sup> J. Hanson, *J. Chem. Educ.*, 78 (2001) 1266.

- <sup>118</sup> M. S. Sigman, E. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5315.
- <sup>119</sup> N. Raman, P. Rahay, A. Kulandaisory, *Indian Academy of Science*, 113 (2001) 183.
- <sup>120</sup> A. A. Soliman, W. Linert, *Thermochimica Acta*, 333 (1999) 347.
- <sup>121</sup> B. Jezowska, J. Lisowski, P. Chemielewski, *Polyhedron*, 7 (1988) 337.
- <sup>122</sup> R. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, R. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 2799.
- <sup>123</sup> J. W. Leadbetter, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 54.
- <sup>124</sup> C. Jin, Y. J. Jia, B. B. Fan, J. H. Ma, R. F. Li, *Chin. Chem. Lett.*, 17 (2006) 419.
- <sup>125</sup> R. M. Wang, N. P. He, P. F. Song, Y. F. He, L. Ding, Z. Q. Lei, *Polym. Adv. Technol.*, 20 (2009) 959.
- <sup>126</sup> D. M. Boghaei, M. Gharagozlou, *J. Coord. Chem.*, 60 (2007) 339.
- <sup>127</sup> K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York (1986).
- <sup>128</sup> C. Dendrinou-Samara, G. Tsotsou, L. V. Ekateriniadou, A. H. Kortsaris, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. A. Kyriakidis, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.*, 71 (1998) 171.
- <sup>129</sup> L. Casella, M. Gulloti, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1293.
- <sup>130</sup> I. Cavaco, J. Costa Pessoa, D. Costa, M. T. L. Duarte, P. M. Matias, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 149.
- <sup>131</sup> I. Cavaco, J. Costa Pessoa, D. Costa, M. T. L. Duarte, P. M. Matias, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 1989.
- <sup>132</sup> W. Guangbin *Spectrosc. Lett.*, 32 (1999) 679.
- <sup>133</sup> B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 627.
- <sup>134</sup> S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, M. A. Diaz-Garcia, P. G. Lacroix, T. J. Marks, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 881.
- <sup>135</sup> M. Salavati-Niasari, Z. Salimi, M. Bazarganipour, F. Davar, *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 3715.
- <sup>136</sup> E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272 (2004) 391.

- <sup>137</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry 5<sup>th</sup> Edition*, John Wiley and Sons 1988.
- <sup>138</sup> I. Kuzniarcka, A. Rosa Silva, R. Ferreira, A. Paula Carvalho, J. Pires, M. B. De Carvalho, C. Freire, B. Castro, *J. Am. Chem. Soc.*, 28 (2004) 853.
- <sup>139</sup> A. Demessence, *Thèse de doctorat* Université Louis Pasteur, 2006.
- <sup>140</sup> T. H. Bennur, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 48 (2001) 111.
- <sup>141</sup> P. Karandikar, K. C. Dhanya, S. Deshpande, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, M. Agashe, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 69.
- <sup>142</sup> G. Rotilio, L. Calabrese, B. Mondovi, W. E. Blumberg, *J. Biol. Chem.*, 249 (1974) 3157.
- <sup>143</sup> F. S. Kennedy, H. A. O. Hill, T. A. Kaden, B. L. Vallee, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 48 (1972) 1533.
- <sup>144</sup> M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.*, 188 (1998) 93.
- <sup>145</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, P. Turek, R. Ziessel, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1024.

### III. Hydroxydes lamellaires fonctionnalisés par des complexes ruthénium-polypyridine

#### A. Complexes ruthénium-polypyridine: présentation et matériaux hybrides

Dans cette dernière partie, nous souhaitons élaborer des matériaux hybrides lamellaires magnétiques susceptibles de présenter des propriétés de luminescence. L'objectif est de mettre en évidence une possible synergie entre luminescence et propriétés magnétiques. Des travaux précédents au laboratoire avaient déjà montré une telle synergie par le greffage d'un oligo phénylène vinylène (OPV) fonctionnalisé dans des hydroxydes lamellaires de nickel.<sup>[1,2]</sup> Nous nous sommes intéressés ici à l'insertion-greffage de complexes de ruthénium-polypyridine dont les propriétés photophysiques ont été largement étudiées et qui peuvent présenter un très bon rendement quantique et une durée de vie de l'état excité de l'ordre de quelques microsecondes.<sup>[3,4]</sup> Il s'agit ici d'une part d'explorer l'insertion-greffage d'un nouveau type de complexe après les complexes de phthalocyanine et les complexes de base de Schiff, et d'autre part de tirer partie de la luminescence à longue durée de vie, à partir d'un état excité multiplet de spin, pour essayer de générer une synergie entre luminescence et mise en ordre magnétique (la mise en ordre magnétique influant sur la luminescence de la molécule insérée).

##### A.1. Propriétés et applications

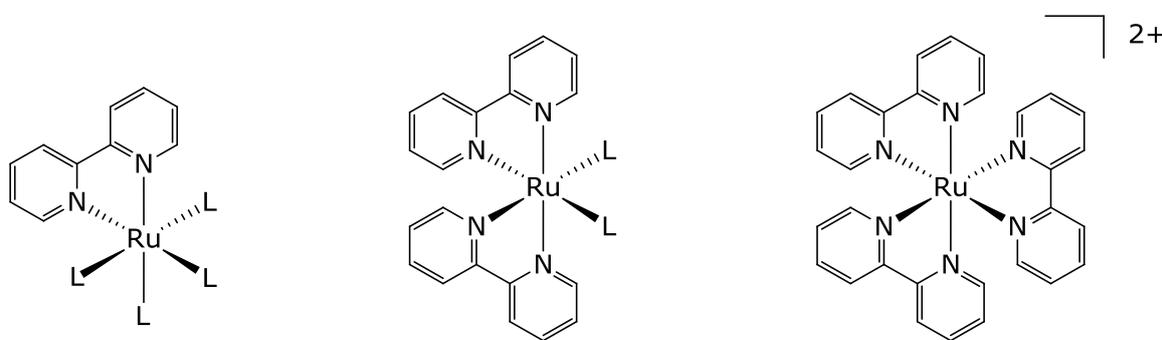


Fig.III.1. Complexes polypyridine de ruthénium.

Les complexes polypyridines de ruthénium (II) sont intéressants du fait de leurs propriétés photophysiques et redox remarquables avec une émission autour de 620 nm.<sup>[3,4,5]</sup> L'atome de ruthénium présente plusieurs avantages, notamment de par sa géométrie octaédrique, il va être possible d'introduire ou de coordonner plusieurs ligands de manière contrôlée, mais également par sa stabilité (différents degrés d'oxydation du ruthénium sont possibles I, II, III). Il forme avec des ligands de type bipyridine des liaisons très stables ce qui rend la synthèse de complexes hétéroleptiques possible. La stabilité de ces liaisons repose sur une interaction  $\sigma$  dative renforcée par un possible recouvrement orbitalaire entre les orbitales d du métal et le système aromatique du ligand.<sup>[6]</sup> La complexation d'un, deux ou trois ligands bipyridines conduit à des complexes

parmi lesquels  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2\text{-bipyridine}$ ) est le plus étudié et dont le métal central est en géométrie octaédrique (fig.III.1). Les propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques de ces complexes peuvent être modulées au gré des ligands coordonnés.<sup>[4]</sup> Ces complexes de type  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  peuvent adopter une configuration  $\Delta$  ou  $\lambda$  et donc constituer un centre chiral. La structure du complexe  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  par exemple a été résolue par diffraction de rayons X sur mono cristaux. Il présente une symétrie  $D_3$ <sup>[7]</sup> avec une forte tendance à la rétrodonation dans les liaisons Ru-N plus courtes que dans le complexe que dans  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .<sup>[8]</sup> Chimiquement c'est un complexe stable en solution puisqu'il est possible de le stocker des mois durant en solution aqueuse et demeure stable même en présence d'acide chlorhydrique à 50%.<sup>[9]</sup> La richesse des propriétés chimiques de ces composés est illustrée dans la figure III.2, sur l'exemple de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>[10]</sup>

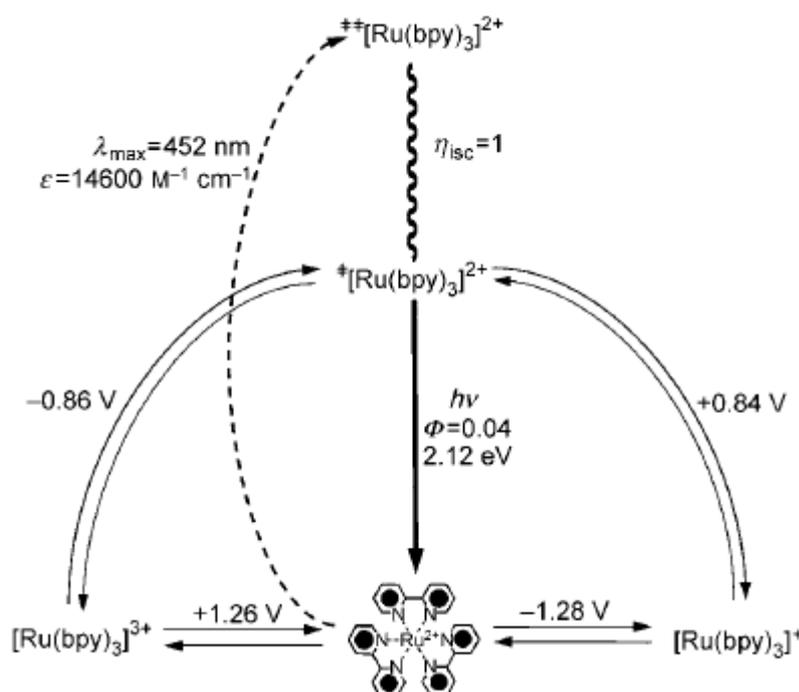


Fig.III.2. Processus rédox et photophysiques du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .<sup>[10]</sup>

Le complexe dans son état fondamental peut être excité par la lumière visible (dans le bleu), menant à un état excité de même multiplicité de spin (singulet), noté  $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Cet état est désactivé très rapidement par un processus de conversion intersystème (intersystem crossing) vers un état multiplet de spin à longue durée de vie, noté  $^{**}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Cet état à longue durée de vie se désactive de manière radiative (processus de phosphorescence) vers l'état fondamental, avec émission d'un rayonnement vers 580 nm. Le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (par exemple en solution dans l'acétonitrile) peut également subir des réactions d'oxydation ou de réduction réversibles, mettant en jeu un seul électron. Ces réactions rédox sont encore plus faciles à partir de l'état excité  $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Ceci montre que la réactivité des complexes de type ruthénium polypyridine est exacerbée sous irradiation visible. Nous avons par conséquent mené toutes les réactions en présence de complexe de ruthénium à l'abri de la lumière et les composés obtenus ont également été stockés à l'abri de la lumière.

Les applications sont nombreuses dans les domaines de la chimioluminescence, l'électroluminescence et la photocatalyse. Ces composés sont également très utilisés pour l'étude de processus de transfert d'énergie et de transferts électroniques photoinduits.

### A.1.a. Études des transferts électroniques dans les protéines

Les réactions de transfert électronique jouent un rôle essentiel dans nombre de processus biologiques et biochimiques, comme la photosynthèse, ou encore le métabolisme de la respiration mitochondriale. Plusieurs techniques de caractérisation du transfert rapide d'électrons entre différents centres rédox d'une protéine ont été élaborées, parmi lesquelles la radiolyse pulsée<sup>[11]</sup> ou la photolyse par flash. Ces techniques utilisent un centre photosynthétique<sup>[12]</sup> pouvant être une porphyrine métallée<sup>[13]</sup> ou une molécule de flavine.<sup>[14]</sup>

Des complexes polypyridines de ruthénium ont été greffés sur des protéines afin d'étudier les processus de transferts électroniques entre protéines.<sup>[15,16,17]</sup> L'idée consiste à caractériser les transferts électroniques en utilisant un complexe de ruthénium photoactif lié de manière covalente à une protéine comme le cytochrome C (fig.III.3a). Un tel système a été synthétisé par C. Janiak et son équipe.<sup>[18]</sup> Il s'agissait de coupler par l'intermédiaire d'une molécule d'histidine un fragment de  $[Ru(bpy)(terpy)]^{2+}$  au cytochrome C.

Un second exemple concerne le greffage des complexes polypyridines de ruthénium(II) dans l'ADN à travers les bases nucléiques.<sup>[19]</sup> Le but est à la fois de développer de nouvelles méthodes chimiothérapeutiques et d'appréhender les mécanismes de réparation de l'ADN *in vivo*. Le complexe (fig.III.3b) synthétisé par Barton et son équipe s'intercale sélectivement entre les bases cytosine de l'ADN, formant ainsi une sonde fluorescente pour la détection des paires de base cytosine-cytosine.<sup>[20]</sup>

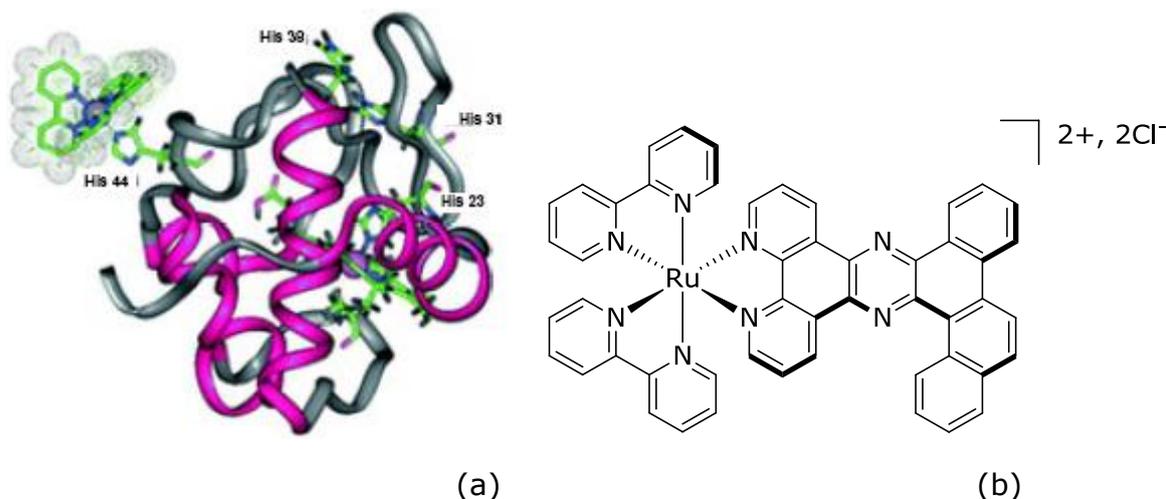


Fig.III. 3. a) Fragment  $[Ru(bpy)(terpy)]^{2+}$  lié au cytochrome C par une molécule d'histidine.<sup>[19]</sup> b) Complexe de Ru(II) pouvant s'intercaler dans l'ADN.<sup>[20]</sup>

### A.1.b. Cellules électroluminescentes

Les dispositifs électroluminescents sont organisés en multicouche comme nous l'avons décrit précédemment avec les bases de Schiff métallées. Nous nous intéressons ici à la composition de la couche luminescente qui a longtemps été constituée de molécules fluorescentes aromatiques,<sup>[21]</sup> de polymères conjugués comme le polyphénylène vinylène (PPV), ou le polyphénylène (PPP),<sup>[22,23,24,25,26]</sup> ou de complexes d'aluminium tris 8-hydroxyquinoline (Alq<sub>3</sub>).<sup>[27,28]</sup> Cependant, les propriétés électrochimiques de ces composés influencent considérablement l'efficacité et la durée de vie des dispositifs électroluminescents. Les polymères PPV et PPP présentent un comportement redox irréversible,<sup>[29]</sup> tandis que le complexe Alq<sub>3</sub> (composé fortement émetteur) utilisé de nos jours présente un comportement réversible.<sup>[30]</sup> Cependant la complexité du comportement électrochimique, différent en solution et en phase solide, a amené les auteurs à s'intéresser aux systèmes plus stables électrochimiquement<sup>[31]</sup> comme les complexes polypyridines.

L'intérêt d'élaborer des dispositifs électroluminescents avec des complexes polypyridines de Ru(II) repose sur leur comportement électrochimique réversible largement étudié,<sup>[32]</sup> leur stabilité thermique, la stabilité photochimique et les rendements quantiques élevés de photoluminescence et de chimiluminescence.<sup>[33]</sup> La couche de complexe est élaborée par différentes techniques comme le spin-coating,<sup>[34]</sup> l'auto-assemblage LbL<sup>[34]</sup> ou encore l'incorporation du complexe dans un film de polymère (PMNA par exemple).<sup>[35,36]</sup> Dans cette dernière technique d'élaboration, il a été démontré que le matériau obtenu peut être utilisé aussi bien dans les cellules électrochimiques que dans les diodes électroluminescentes (Fig.III.4).<sup>[37]</sup>

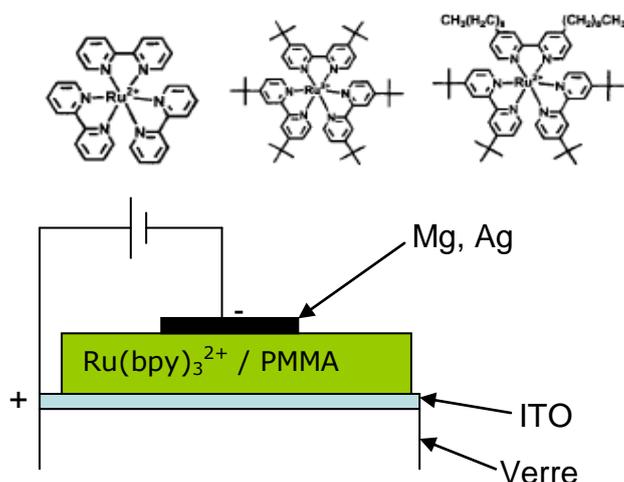


Fig.III.4. Schéma d'une cellule électroluminescente à base de complexes polypyridines de ruthénium (II).<sup>[36]</sup>

### A.1.c. Cellules photovoltaïques

La recherche de nouvelles énergies comme substituants éventuels des énergies fossiles (polluantes) est un sujet d'actualité. L'élaboration de dispositifs photovoltaïques capables de générer une énergie électrique par conversion de l'énergie solaire pourrait constituer une solution. L'idée la plus étudiée dans les systèmes organiques ou hybrides consiste à greffer un colorant à la surface d'un substrat ayant des propriétés semi-conductrices. Ce substrat est organisé sous forme de nano bâtonnets ou sous la forme d'un réseau poreux de nanoparticules et baigne dans un électrolyte qui favorise la diffusion électronique.

En général, sur le substrat transparent (ITO par exemple, ou verre) est déposé un matériau semi-conducteur,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  par exemple, tandis que les complexes polypyridines (ruthénium ou osmium) jouent le rôle de colorant. L'intérêt de ces complexes repose ici sur leur stabilité chimique, les propriétés rédox, et surtout leur facilité de transfert de charge vers un semi-conducteur solide.<sup>[38]</sup> C'est notamment le cas des cellules à colorant dites cellules de Grätzel qui atteignent à l'heure actuelle des rendements en laboratoire de l'ordre de 11%.<sup>[39,40]</sup> Le principe de fonctionnement de ces cellules est le suivant : un photon incident est absorbé par le complexe de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$  entraînant de fait le passage d'un électron de la HOMO du complexe de Ru(II) vers la LUMO. Cet électron est ensuite injecté dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  avant de diffuser vers la cathode générant ainsi une différence de potentiel entre les électrodes. L'électrolyte ( $\text{I}_3^-/\text{3I}^-$ ) favorise la diffusion électronique et permet de régénérer le complexe.

Cependant, le rendement des cellules utilisant ce principe n'a quasiment pas évolué durant ces dix dernières années. Par ailleurs les colorants au ruthénium ou à l'osmium sont assez chers.

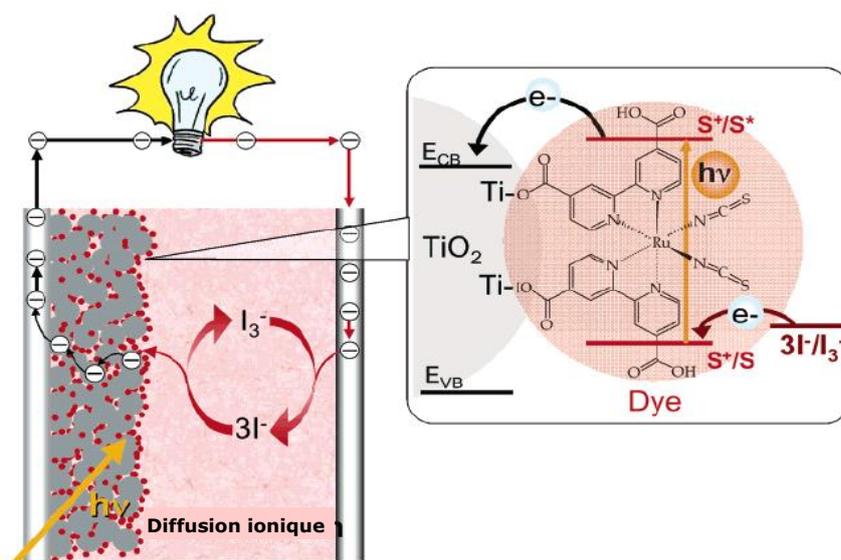


Fig. III.5. Schéma du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ .<sup>[39]</sup>

## A.2. Complexes ruthénium polypyridine dans des matrices lamellaires

Des complexes polypyridines de Ru(II) ont été intercalés dans les matrices lamellaires du type ZrP <sup>[41,42,43,44,45,46]</sup>, dans les hydroxydes doubles lamellaires <sup>[47]</sup>, dans les argiles comme la montmorillonite <sup>[48,49,50]</sup> et dans les thiophosphate de métaux de transition.<sup>[51,52]</sup> Quelques systèmes se rapprochant de notre thématique de recherche seront présentés dans les paragraphes qui vont suivre.

### A.2.a. Intercalation de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ entre des feuillets de $\alpha\text{-ZrP}$

Les matériaux lamellaires de type ZrP sont des édifices stables chimiquement à haute température, qui offrent la possibilité d'intercaler aisément un cation au sein de leur espace interlamellaire. Cette réactivité repose sur un traitement préalable à la soude en présence de NaCl, qui permet de remplacer un atome d'hydrogène par un ion alcalin comme  $\text{Na}^+$  entre les feuillets. C'est ce cation alcalin qui va pouvoir être échangé avec des cations plus volumineux. Ces matériaux présentent des applications en catalyse <sup>[53]</sup> ou en biologie, notamment dans le relargage de médicaments.<sup>[54]</sup> On distingue principalement deux phases: la phase  $\alpha\text{-ZrP}$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  la plus étudiée, et la phase  $\gamma\text{-ZrP}$ ,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  (fig.III.6).

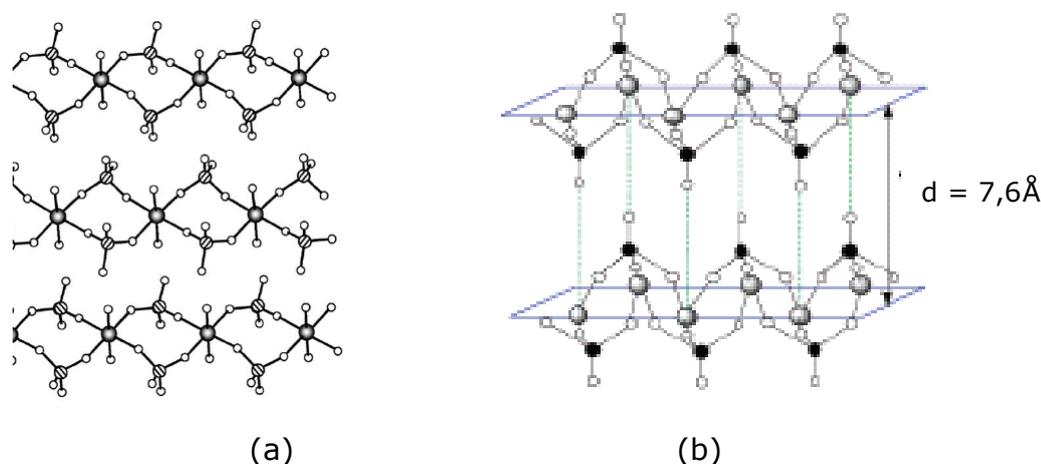


Fig.III.6. Représentation structurale des phases a)  $\gamma\text{-ZrP}$  <sup>[55]</sup> (Zr (rayé), O (blanc), P (gris)) b)  $\alpha\text{-ZrP}$  (Zr (gris), P (noir), O (blanc)).<sup>[41]</sup>

L'intercalation de cations volumineux comme  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  entre les feuillets de  $\alpha\text{-ZrP}$  nécessite soit une cristallisation in-situ soit une étape de pré-intercalation avec des molécules organiques polaires (alcools, amines).<sup>[56]</sup> Les tentatives d'échange par voie directe se sont avérées infructueuses, alors que les tentatives utilisant une étape de pré-intercalation conduisent à des matériaux partiellement échangés.<sup>[41]</sup>

L'idée suivie a alors été d'obtenir une phase encore plus hydratée (dix molécules d'eau) à partir de la phase  $\alpha\text{-ZrP}$  ( $d = 7,6 \text{ \AA}$ ) par la méthode de Kijima.<sup>[57]</sup> Cette méthode consiste à maintenir en solution à  $94^\circ\text{C}$  durant 48h  $\text{ZrOCl}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à

6 mol/L. La nouvelle phase  $\theta$ -ZrP est obtenue sous forme de poudre et présente une distance interlamellaire de  $d = 10,3 \text{ \AA}$ . La réaction d'échange cationique entre  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  a lieu en solution et est suivie par spectroscopie UV-visible. Au bout de cinq jours de réaction l'échange est total, le matériau hybride obtenu présente une distance interlamellaire  $d = 15,2 \text{ \AA}$ .

En outre, la caractérisation par DRX en fonction de la quantité de complexe échangée montre que la distance interlamellaire du matériau hybride dépend du taux d'intercalation des complexes de ruthénium. Cela s'explique par l'organisation structurale du matériau. Ainsi à un niveau d'échange maximum, les complexes jouent un rôle de pilier par rapport aux feuillets inorganiques. Dans ce cas la distance interlamellaire maximale est atteinte tandis qu'à un niveau moins élevé d'intercalation, les complexes se comportent comme des «cales» c'est-à-dire avec une distance interlamellaire non uniforme.<sup>[41]</sup>

Les mesures de luminescence sur le matériau hybride montrent enfin que l'intensité d'émission augmente avec le taux d'intercalation de complexe.

Cet exemple montre pour la première fois la synthèse d'hybride de  $\alpha$ -ZrP par voie d'échange cationique.

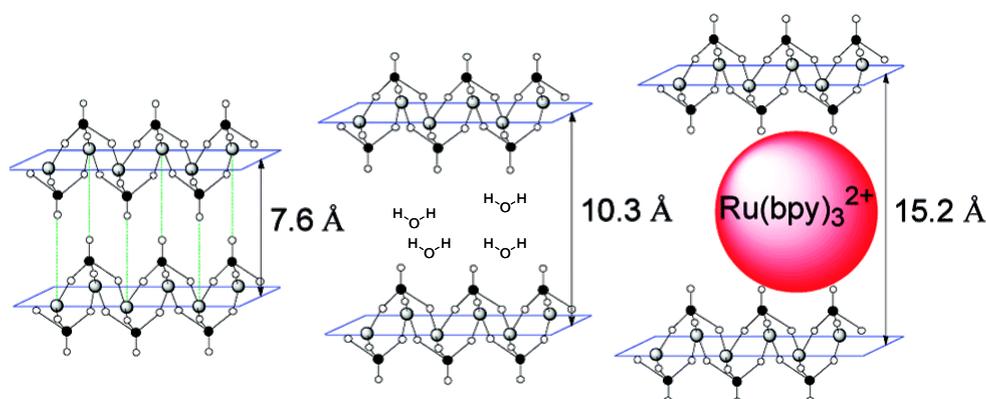


Fig. III.7. Représentation des différents intermédiaires rencontrés lors de l'insertion de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  dans  $\alpha$ -ZrP :  $\alpha$ -ZrP (gauche),  $\theta$ -ZrP (milieu), et composé échangé (droite).<sup>[41]</sup>

### A.2.b. Intercalation d'un complexe de ruthénium polypyridine fonctionnalisé par des groupes phosphonates entre des feuillets de $\gamma$ -ZrP

L'idée est sensiblement identique à celle présentée dans le paragraphe précédent. Il s'agit de synthétiser des matériaux hybrides luminescents cette fois par insertion-greffage (interaction plus forte entre le complexe et la matrice) de complexes polypyridines de ruthénium dans une matrice de zirconium phosphate. Les différences résident essentiellement dans les matériaux de départ. Il s'agit dans cet exemple d'une réaction entre un complexe fonctionnalisé par des groupes phosphonates et la phase  $\gamma$ -ZrP. La réaction est donc cette fois une réaction d'échange anionique (échange des anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  par les complexes déprotonés), de plus, contrairement au cas décrit dans le paragraphe précédent, il y a ici insertion-greffage et non plus une simple

intercalation. Le processus d'échange nécessite là encore une étape de pré-insertion par des chaînes octylamine pour rendre l'espace interlamellaire accessible (fig.III.8). La distance interlamellaire passe ainsi de  $d = 12,2 \text{ \AA}$  entre les couches de  $\gamma\text{-ZrP}$  à  $d = 29,2 \text{ \AA}$  dans le composé pré-inséré  $\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4; \text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3)$ . La réaction du composé pré-inséré avec le complexe en solution donne un matériau lamellaire avec une distance interlamellaire  $d = 18,6 \text{ \AA}$  (fig.III.8), dont les mesures spectroscopiques (RMN, IR, UV) attestent un échange anionique total, le confinement du complexe entre les couches inorganiques et enfin un taux maximum de 20% en masse du complexe greffé.

Les mesures physiques montrent que le matériau hybride synthétisé est fortement photoluminescent avec une longueur d'onde d'émission à  $\lambda = 629 \text{ nm}$  et une durée de vie de luminescence de 154 ns en moyenne. Dans la suite, ce succès chimique a donné lieu à la synthèse de matériaux mixte (complexes de Ru(II) et complexe Os(II) inséré dans une même matrice), la mesure de transfert d'énergie par photoinduction du ruthénium vers l'osmium est estimée à  $2\text{-}3 \cdot 10^8 \cdot \text{s}^{-1}$ . La cinétique de transfert est contrôlée par la distance qui sépare les deux centres métalliques.

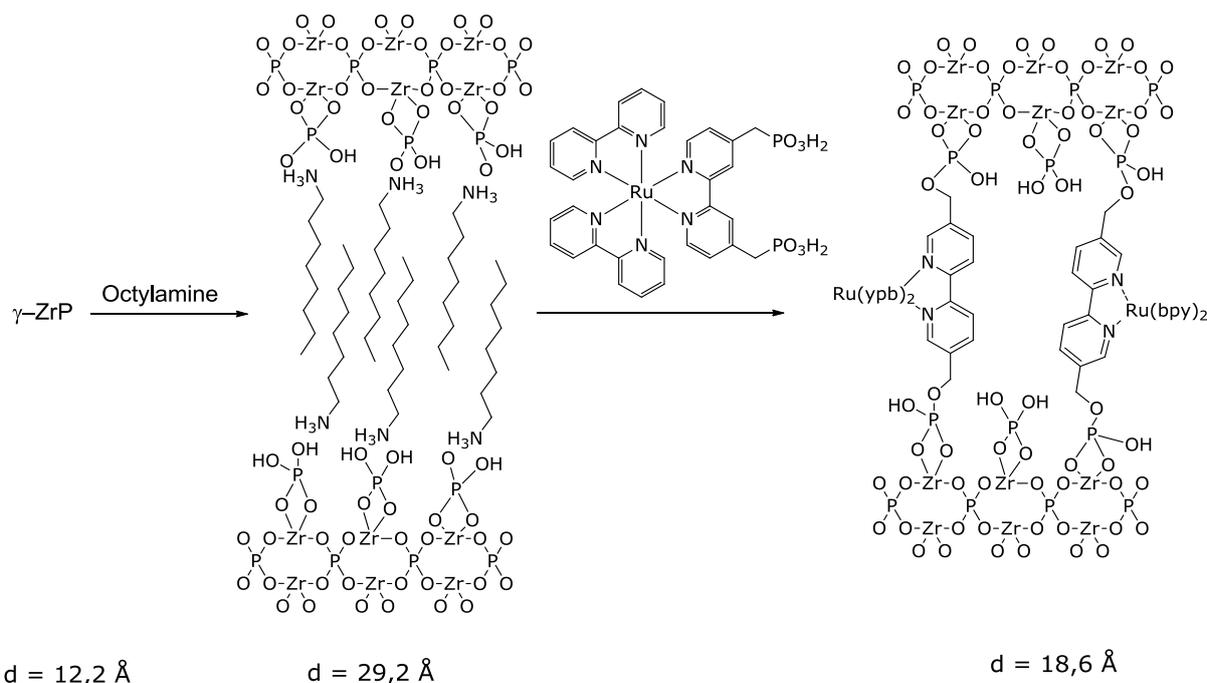


Fig.III.8. Schéma de l'insertion greffage d'un complexe polypyridine phosphonate de ruthénium dans les feuillets de zirconium phosphate.<sup>[42]</sup>

### A.2.c. Immobilisation de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans les argiles

Les exemples d'intercalation de complexes polypyridines de ruthénium dans les argiles sont très anciens. Quelques exemples récents font état de l'intercalation du complexe tris (4,7-diphényl-1,10-phénanthroline) de ruthénium dans la smectite,<sup>[58]</sup> ou encore l'intercalation de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  dans des films d'hectorite ou de laponite<sup>[59]</sup> dans le but d'élaborer des matériaux photofonctionnels. L'intercalation dans la laponite ou l'hectorite s'est faite dans le but d'utiliser le

complexe intercalé comme une sonde lumineuse. En effet, les propriétés photophysiques de ces complexes sont influencées par le confinement entre des plans ou l'environnement électronique du complexe ce qui va permettre de sonder l'interface organique-inorganique ou encore organique-organique.<sup>[60]</sup>

Les matériaux sont élaborés en deux étapes. La première étape concerne l'élaboration des films d'argile à partir de  $\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33}[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  (hectorite) et de  $\text{Na}_{0,7}\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}[\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$  (laponite). Le cation  $\text{Na}^+$  (présent dans l'hectorite comme dans la laponite) est remplacé par un métal de transition M (M=Cu, Zn) via un processus d'échange cationique. L'échange a lieu par mise, en suspension de l'argile dans une solution saline ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{CuSO}_4$ ). Les films sont recueillis par centrifugation après une semaine sous agitation, puis séchés.

Dans la deuxième étape, les films d'argiles sont immergés dans une solution de complexe de ruthénium de concentration connue (en rapport avec les capacités d'échange des argiles de départ) pendant 14 jours jusqu'à ce que l'échange soit total (vérifié par prélèvement du surnageant qui indique une disparition progressive de la bande MLCT à  $\lambda = 452 \text{ nm}$ ).

Les caractérisations effectués sur le composé Zn-Laponite-Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> montrent qu'il émet de manière intense à 610 nm pour une longueur d'onde d'excitation à 468 nm. Un déplacement vers les faibles énergies du maximum d'émission est observé par rapport à la valeur pour le complexe seul en solution. Cependant, la longueur d'onde d'excitation ne varie pas en fonction du taux de complexe inséré, ce qui indique que dans ces systèmes, seul l'environnement du complexe influe sur la relaxation de l'état excité. Dans le composé Hectorite-Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> en revanche, un quenching de luminescence est observé. La raison de cette perte d'émission a été beaucoup étudiée. De Wilde<sup>[61]</sup> a émis l'hypothèse qu'elle serait liée au rapprochement des complexes à mesure que le taux augmente dans le film. Du coup le transfert d'énergie s'en trouve affecté. Cette hypothèse a été précisée par Ogawa et son équipe<sup>[62]</sup> qui fixent une distance critique entre les centres métalliques de  $d = 6 \text{ nm}$ . Finalement les faibles concentrations en complexe de ces films renvoient plutôt à la formation de clusters de complexes incorporés.

#### **A.2.d. Complexes ruthénium polypyridine intercalés dans les HDL**

L'exfoliation des HDL est une méthode d'intercalation intéressante, puisqu'elle permet d'élaborer de manière contrôlée de nouveaux matériaux hybrides lamellaires à partir de monocouches inorganiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I avec les phthalocyanines, il est également possible de bâtir un édifice lamellaire hybride avec l'approche LBL par alternance de couches inorganiques et de complexes polypyridines de ruthénium. Dongpeng et ses collaborateurs<sup>[63]</sup> ont ainsi réussi l'élaboration d'un hydroxyde double lamellaire pour lequel l'espace interfoliaire est occupé par des complexes tris (1,10-phénanthroline-4,7-diphénylesulfonate) (fig.III.9). L'objectif dans ce cas, hormis le défi de synthèse, était d'étudier le comportement en luminescence du nouveau matériau.

Le matériau hybride est obtenu par alternance de dépôt de couches MgAl-HDL et complexe sur un substrat de quartz, le dépôt est suivi par UV-visible. L'intensité des bandes d'absorption MLCT et  $\pi$ - $\pi^*$  du complexe est linéairement corrélée au nombre de couches déposées (jusqu'à 32) ce qui indique qu'une quantité identique de complexes est déposée à chaque cycle. Le matériau final présente une distance interlamellaire de 24,4 Å, en accord avec le résultat obtenu par modélisation du système hybride.

Les mesures en luminescence polarisée (mesure de la valeur  $r$  de l'anisotropie de luminescence) indiquent que, contrairement au complexe seul qui a un comportement isotrope en solution ( $r = 0,02$ ), le matériau hybride est photoluminescent ( $r = 0,2-0,3$ ). Les calculs DFT permettent d'expliquer la luminescence polarisée observée par la baisse de symétrie du complexe. Cette baisse de symétrie résulte du confinement du complexe entre les feuillets inorganiques qui entraîne une distorsion des liaisons au sein du complexe. Enfin les propriétés d'émission dans le rouge du système hybride sont identiques à celles du complexe seul en accord avec les calculs DFT qui indiquent un gap identique pour le complexe seul et dans le matériau hybride.

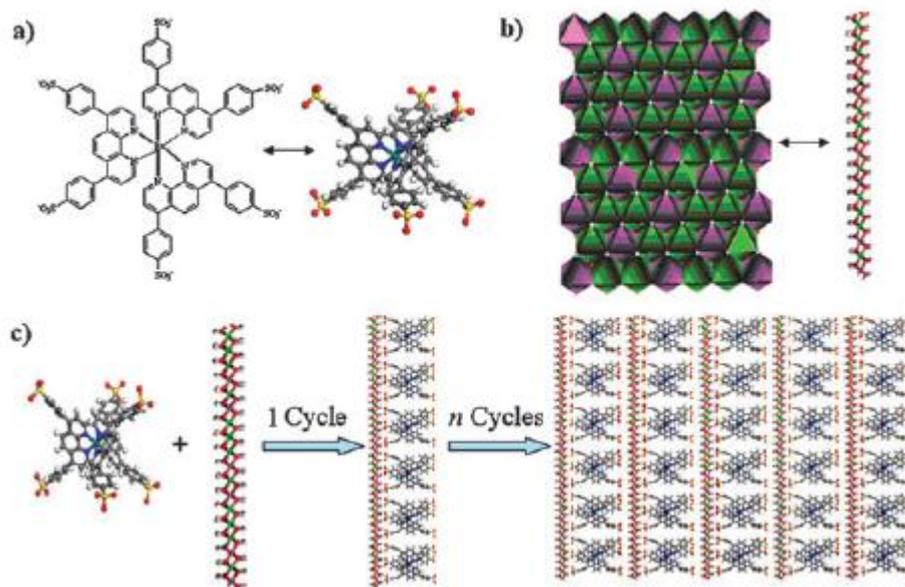


Fig.III.9. a) Complexe  $Ru(dpps)_3^{4-}$  b) Représentation d'une monocouche exfoliée de HDL-MgAl. c) Schéma du processus d'assemblage. <sup>[63]</sup>

Ces différents exemples d'intercalation de complexes de ruthénium polypyridine dans des structures variées confirment l'intérêt de ces composés, et justifient également notre choix de les insérer dans des structures magnétiques. A noter que ces complexes ont également été intercalés dans les structures de type  $MPS_3$ , mais les exemples décrits ne présentent pas de propriétés magnétiques ou optiques particulières. <sup>[51,52]</sup> Nous n'avons donc choisi de ne pas les détailler plus en profondeur. Nous exposons ci-après les résultats obtenus durant la thèse concernant l'insertion-greffage de complexes de ruthénium dans les hydroxydes simples lamellaires. Certains de ces composés hybrides ont été obtenus en toute fin de thèse, et n'ont donc pas encore pu faire l'objet de caractérisations complètes.

## B. Insertion-greffage de complexes polypyridines de ruthénium dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt

Les ligands et les complexes ligands que nous avons choisis pour l'insertion (fig.III.10) au sein des hydroxydes lamellaires se sont imposés au fur et à mesure de l'appréhension des difficultés rencontrées lors des réactions d'échange anionique.

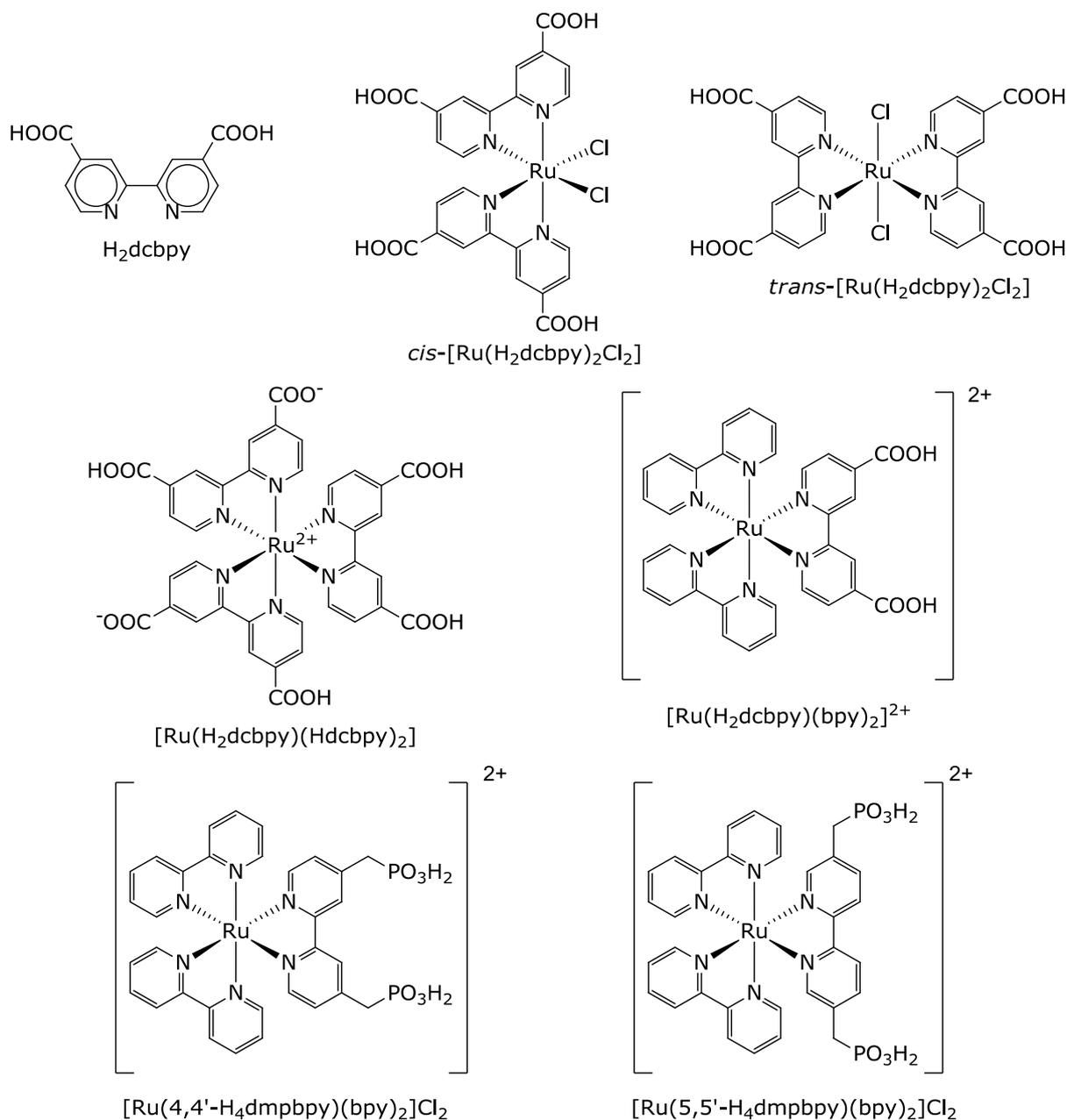


Fig.III.10. Complexes de ruthénium synthétisés pour le greffage dans les hydroxydes lamellaires de métaux de transition (bpy = 2,2'-bipyridine, H<sub>2</sub>dcbpy = acide 2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylique, 4,4'-H<sub>4</sub>dmpbpy = acide 2,2'-bipyridine 4,4'-di(méthylphosphonique), 5,5'-H<sub>4</sub>dmpbpy = acide 2,2'-bipyridine 5,5'-di(méthylphosphonique)).

Le travail réalisé sera présenté en trois grandes parties. La première partie regroupe la synthèse chimique des complexes ligands, dans la deuxième partie nous présenterons la synthèse et la caractérisation des matériaux hybrides. Nous justifierons dans cette partie l'utilisation des différents complexes. La troisième partie présentera enfin les mesures physiques réalisées sur les composés hybrides obtenus.

## B.1. Synthèse des complexes

### B.1.a. Synthèse de l'acide 2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylique (H<sub>2</sub>dc bpy)

Nous nous sommes intéressés à ce ligand tout d'abord parce qu'il représente un précurseur incontournable en vue de l'obtention des complexes polypyridines de ruthénium fonctionnalisés par des groupes carboxyliques. Mais nous poursuivions également l'objectif de le greffer tel quel au sein des hydroxydes lamellaires. Un tel ligand accessible dans l'espace interlamellaire offrirait la possibilité de réaliser une complexation *in situ*, dans le site bipyridine libre. Ainsi, il serait par exemple envisageable de le faire réagir une fois greffé avec une complexe Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former le complexe Ru(bpy)<sub>2</sub>(dc bpy) directement greffé. L'accessibilité du site bipyridine fortement coordinant offrirait la possibilité de coordiner un grand nombre de métaux aux degrés d'oxydation variés comme le montrent les travaux de F. Odobel sur le greffage de l'acide bipyridine diphosphonique dans les couches inorganiques de zirconium phosphate.<sup>[64]</sup>

La synthèse du ligand H<sub>2</sub>dc bpy est décrite dans la littérature (fig.III.11) comme l'oxydation de la bipyridine diméthylée en positions 4,4' par le bichromate de potassium dans l'acide sulfurique.<sup>[65]</sup> L'ajout du sel de bichromate de potassium doit se faire lentement de façon à contrôler la température entre 60°C et 80°C, au besoin, un bain de glace peut s'avérer nécessaire pour abaisser la température du milieu réactionnel. Un solide jaunâtre précipite par ajout de 800 mL d'un mélange eau-glace. Le composé pur est obtenu par traitement dans l'acide nitrique à reflux avec un rendement  $r = 94\%$  (l'acide 2,2'-bipyridine 5,5'-dicarboxylique est obtenu selon le même mode opératoire).

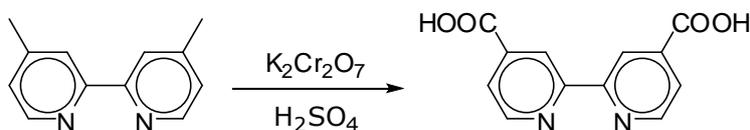


Fig.III.11. Schéma de la synthèse de l'acide-2,2'-bipyridine dicarboxylique.

### B.1.b. Synthèse du complexe [Ru(H<sub>2</sub>dc bpy)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>2</sub> (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> ou PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

La synthèse se déroule en deux étapes: la première étape consiste à obtenir le complexe Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par complexation réductrice de RuCl<sub>3</sub> par la 2,2'-bipyridine selon la méthode de Sullivan.<sup>[66]</sup> Le produit est obtenu sous forme d'une poudre violet/noir. La deuxième étape consiste à faire précipiter le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>dc bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> après la complexation de Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>dc bpy

dans un mélange méthanol-eau (4:1).<sup>[67]</sup> Le composé orange foncé obtenu est avec un rendement  $r = 82\%$ .

Une autre méthode consiste à obtenir le même complexe avec des contre ions chlorure (fig.III.12).<sup>[68]</sup> La synthèse se déroule en milieu acide. Il s'agit de faire réagir une suspension de  $H_2dcbpy$  avec le complexe  $Ru(bpy)_2Cl_2$  pendant 3h à reflux. Le volume réactionnel est réduit à 5 mL et le complexe orange est obtenu après purification par chromatographie d'exclusion stérique (sephadex) suivie d'une recristallisation dans l'éthanol. Le rendement de la réaction est  $r = 80\%$ .

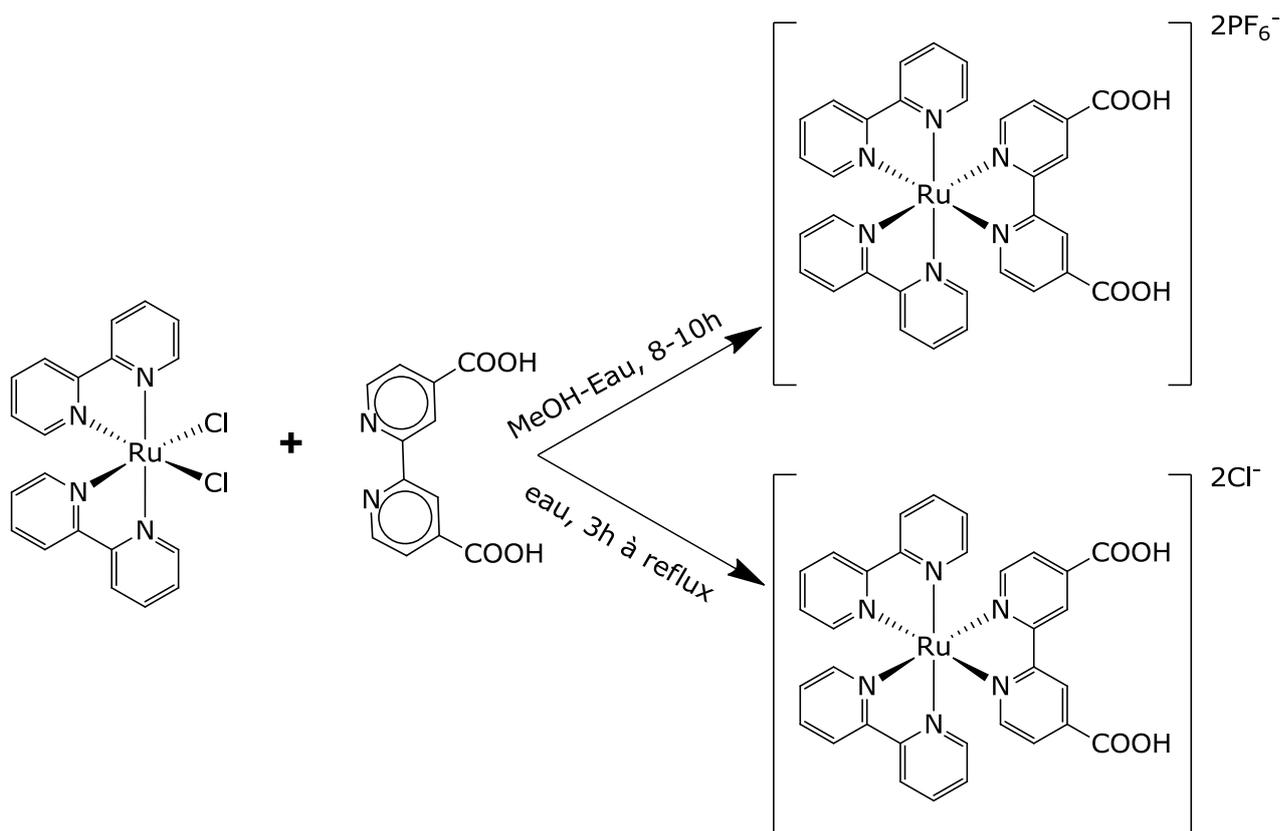


Fig.III.12. Schéma de synthèse du complexe  $[Ru(bpy)_2(dcbpy)]^{2+}$  avec des contre ions  $PF_6^-$  et  $Cl^-$ .

### B.1.c. Synthèse des complexes $Ru(H_2dcbpy)_2(Cl)_2$ *cis* et *trans*

Vu les résultats positifs obtenus lors du greffage des complexes  $MPcTs^{4-}$  ou des dérivés de salen dans les chapitres précédents, nous avons souhaité augmenter le nombre de fonctions d'accroche potentielles, afin de favoriser *a priori* la réaction d'échange anionique

Le complexe *cis*  $Ru(H_2dcbpy)_2(Cl)_2$  est obtenu par réaction de deux équivalents de  $H_2dcbpy$  avec le chlorure de ruthénium dans la DMF anhydre sous argon et à l'abri de la lumière avec un rendement  $r = 70\%$ .<sup>[69]</sup>

L'isomère *trans* est obtenu par irradiation à l'aide d'une lampe dont la puissance est estimée à 250 W d'une solution éthanolique du composé *cis*

$\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{Cl})_2$  (fig.III.13).<sup>[70]</sup> Cependant, malgré tous les efforts entrepris, nous n'avons pas pu mettre en évidence une trans-isomérisation complète.

Les réactions d'échange ont donc été effectuées uniquement avec l'isomère *cis*.

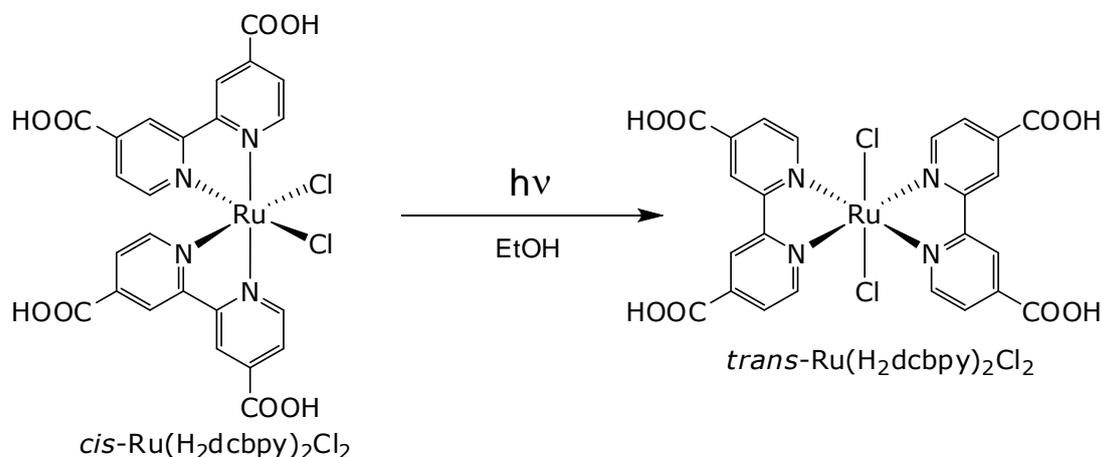


Fig.III.12. Schéma de la trans-isomérisation *cis*  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{Cl})_2$  vers *trans*  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{Cl})_2$ .

### B.1.d. Synthèse du complexe $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})_2$

Ce complexe possède six fonctions d'accroche potentielles. Cela pourrait faciliter les réactions d'insertion-greffage, tout en présentant l'avantage de ne nécessiter que très peu de complexe pour les réactions d'échange anioniques (rapport molaire lié au nombre de fonctions d'accroche). Ce complexe présente également l'avantage d'être accessible en termes de synthèse chimique puisqu'il est obtenu avec un rendement  $r = 80\%$ .

Le complexe est obtenu par voie hydrothermale (fig.III.13).<sup>[71,72]</sup> Il s'agit de mettre dans une autoclave un équivalent de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et trois équivalents de  $\text{H}_2\text{dcbpy}$ . Après 4h de réaction à  $T = 200^\circ\text{C}$ , suivi d'un refroidissement contrôlé ( $10^\circ\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à température ambiante, le composé est recueilli par filtration et lavage au méthanol.

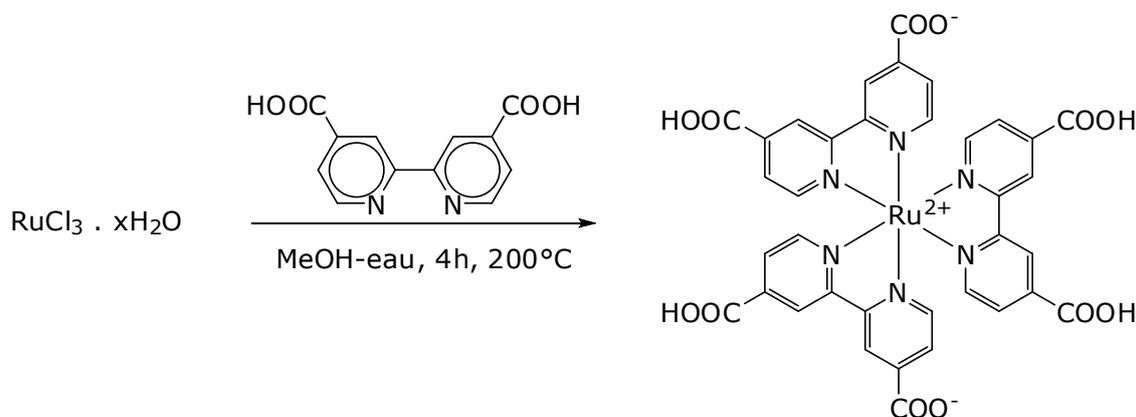


Fig.III.13. Schéma de la synthèse par voie hydrothermale de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})_2$ .

Nous n'avons pas cherché à séparer les deux énantiomères obtenus.

### B.1.e. Synthèse des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{44}'\text{H}_4\text{dmpbpy})]\text{Cl}_2$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{55}'\text{H}_4\text{dmpbpy})]\text{Cl}_2$

L'intérêt de ces complexes est triple. Ils offrent tout d'abord la possibilité d'explorer le greffage de complexe possédant des fonctions d'accroche phosphonates après les fonctions de greffages sulfonates et carboxylates étudiées dans les deux chapitres précédents. L'autre intérêt réside dans la flexibilité de la fonction de greffage; en effet le groupe  $\text{CH}_2$  présent entre le cycle bipyridine et la fonction de greffage induit une flexibilité qui peut être utile lors de la réaction de greffage (par comparaison par exemple avec les autres complexes de ruthénium polypyridine présentés précédemment, pour lesquels la fonction de greffage carboxylate est directement liée à la bipyridine). Enfin, la présence de ce groupe  $-\text{CH}_2$  pourrait limiter un éventuel transfert électronique (susceptible d'entraîner un quenching de luminescence) des complexes présents dans l'espace interlamellaire vers les ions métalliques présents dans les couches inorganiques.

En partant des précurseurs bipyridine méthylées correspondants, les deux complexes ont été synthétisés: le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{44}'\text{H}_4\text{dmpbpy})]\text{Cl}_2$  (que nous appellerons par la suite **Ru4a**) avec les groupes méthylphosphoniques en position 4 et 4' des bipyridines et le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{55}'\text{H}_4\text{dmpbpy})]\text{Cl}_2$  (**Ru5a**) avec les groupes méthylphosphoniques en position 5 et 5' des bipyridines.<sup>[73]</sup> Le mode opératoire est identique pour les deux complexes. La synthèse a lieu en deux grandes parties.

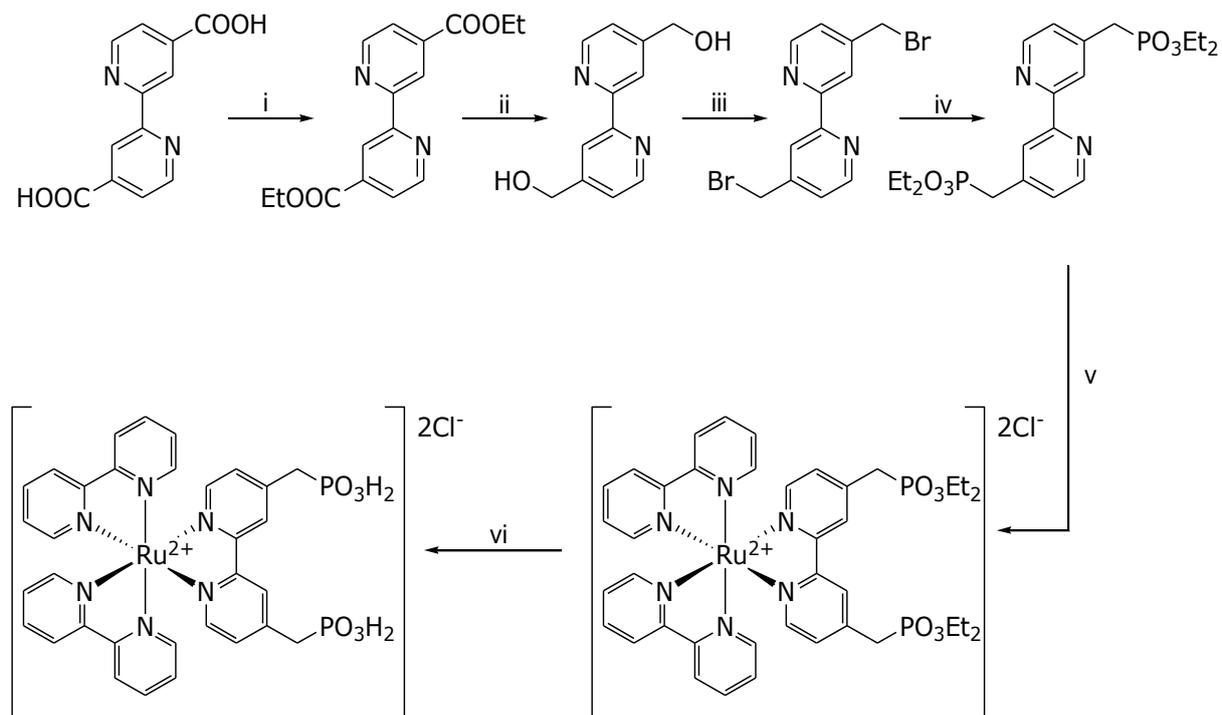
La première partie est une synthèse multi-étape pour l'obtention du ligand bipyridine phosphorylé (fig.III.14).

La première étape est une réaction d'estérification de l'acide-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique dans l'éthanol anhydre à reflux pendant 80h avec catalyse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La deuxième étape est une réaction de réduction des fonctions ester en alcool. La réaction se déroule à reflux en milieu éthanol anhydre en présence du réducteur  $\text{NaBH}_4$ . Dans la troisième étape, il s'agit d'une réaction de bromation en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HBr}$ . Enfin, l'ester phosphonique 2,2'-bipyridine-4,4'-di(méthylphosphonate de diéthyle) est obtenu par substitution nucléophile des atomes de brome par des groupes  $\text{PO}_3\text{Et}_2$  selon la méthode de Yan et Hupp.<sup>[74]</sup> Le composé dibromé est mis en suspension dans un volume de triéthylphosphite (fraichement distillée). Après 4 heures de reflux, le composé désiré est obtenu après évaporation à sec du mélange réactionnel, suivie d'une précipitation à l'éther. Cette méthode d'obtention du ligand 2,2'-bipyridine-4,4'-di(méthylphosphonate de diéthyle) multi-étapes certes, est plus efficace que celle publiée par S. Gould et son équipe.<sup>[75]</sup> En effet ces derniers proposent une synthèse de l'intermédiaire dibromé en une seule étape; soit une réaction radicalaire sur la bipyridine diméthylé, or cette méthode montre clairement qu'il est difficile de contrôler la bromation et qu'un mélange de composés polybromés est facilement obtenu.

La deuxième partie de la synthèse, qui concerne la synthèse du complexe, a lieu en deux étapes: une étape de complexation et une étape d'hydrolyse. La première étape concerne la complexation du *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  par un excès du ligand ester 2,2'-bipyridine-4,4'-di(méthylphosphonate de diéthyle) dans le DMF

à reflux à l'abri de la lumière et sous argon. La réaction de complexation se heurte souvent à la difficulté d'évaporation à sec du DMF. Nous avons constaté que ce solvant pouvait être remplacé par le méthanol anhydre. Le complexe désiré est obtenu après purification par colonne de chromatographie d'exclusion stérique sur gel de *sephadex LH-20*. La purification par colonne de sephadex est un peu fastidieuse dans la mesure où elle est efficace pour des petites quantités de produit (100 mg - 200 mg) tandis que les réactions d'échange anionique nécessitent des quantités de complexes proches de 800 mg. Cette purification permet de séparer le complexe des traces du ligand de départ. La purification est ainsi une étape cruciale dans la mesure où les métaux qui constituent l'hydroxyde lamellaire peuvent coordonner des bipyridines libres. Nous avons constaté que lorsque cette purification n'était pas parfaite, les réactions d'insertion-greffage ultérieures échouaient systématiquement. La dernière étape est une étape d'hydrolyse des fonctions ester phosphonate en acide phosphonique dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée (18 mol/L). Le complexe final est recueilli par évaporation à sec du mélange réactionnel.

Toutes les étapes décrites (fig.III.14) ont été caractérisées par RMN (déplacement chimique des protons en annexe).



i) EtOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (r=90%), ii) NaBH<sub>4</sub>-EtOH (r=81%), iii) HBr/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (r=85%), iv) PO(OEt)<sub>2</sub> (r=80%), v) Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-DMF (r=72%), vi) HCl à 18M (r=90%).

Fig.III.14. Processus de synthèse du complexe de ruthénium dichloro (bis-2,2'-bipyridine) acide-2,2'-bipyridine-4,4'- diméthylphosphonique.<sup>[73]</sup>

## B.2. Insertion-greffage des composés synthétisés

### B.2.a. Tentative de greffage du ligand acide-2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylique

Le choix du greffage de ce ligand vise à disposer entre les feuillets inorganiques d'un site de coordination capable de coordonner un grand nombre de métaux, et sur lequel par exemple la synthèse *in situ* du complexe de ruthénium serait possible.

Les réactions d'insertion du ligand **44'H<sub>2</sub>dc bpy** ont été réalisées par voie directe dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Ces réactions ont lieu de manière "classique", sous argon, dans l'eau à pH 8 et à différentes températures. Il s'agit de disperser l'hydroxyde lamellaire de cuivre ou de cobalt dans une solution basique de **44'dcbpy<sup>2-</sup>**. A pH = 8, nous obtenons avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  une poudre bleu-turquoise bien cristallisée, et une poudre verte homogène avec  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  comme le montrent les images réalisées par microscopie électronique à balayage (Fig.III. 15).

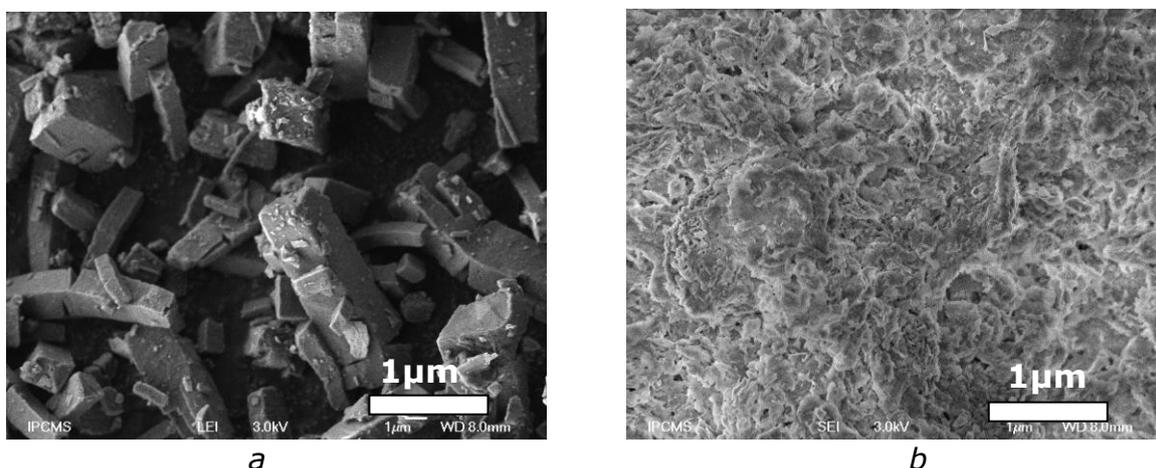


Fig.III.15. Images de microscopie électronique à balayage des composés obtenus par réaction de  $\text{dcbpy}^{2-}$  à pH = 8 avec a)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  b)  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Cette étude en microscopie électronique à balayage montre déjà clairement la disparition de la morphologie plaquettaire classiquement observée pour ces composés hybrides. La diffraction des rayons X sur poudre (fig.III.16) de ces deux composés confirme par ailleurs la perte de l'organisation lamellaire.

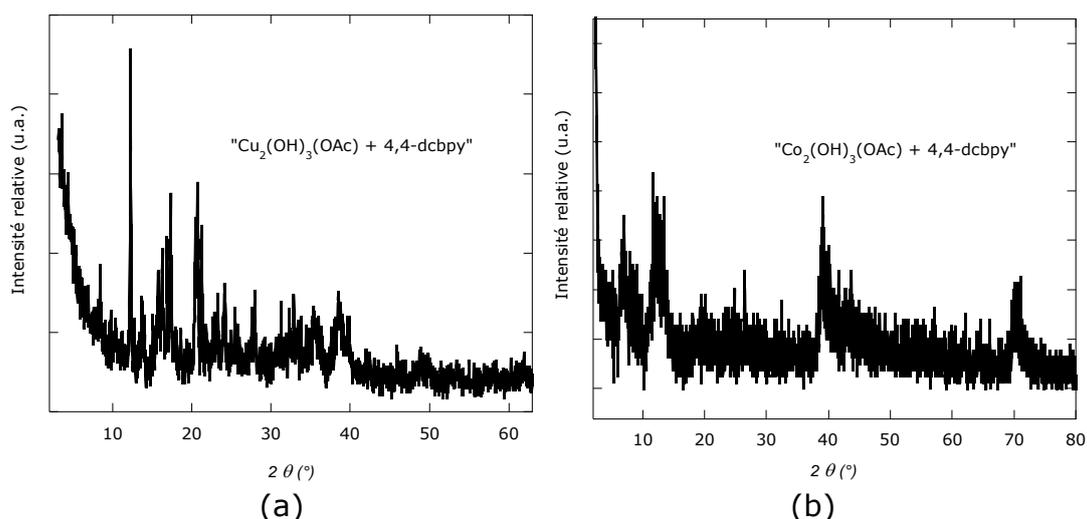


Fig.III.16. Diffractogrammes RX des composés obtenus par réaction de **4,4'-H<sub>2</sub>dcbpy** avec a)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . b)  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Il y a donc désorganisation des feuillets inorganiques, conduisant à la formation d'un composé relativement bien cristallisé, probablement du type polymère de coordination, dont nous n'avons pas caractérisé la structure plus précisément.

### B.2.b. Greffage du ligand acide-2,2'-bipyridine **5,5'-dicarboxylique**

Des résultats obtenus en toute fin de thèse, avec la méthode de préintercalation (ou voie indirecte) décrite dans les autres chapitres, ont permis de mettre en évidence le greffage du ligand **5,5'-dcbpy<sup>2-</sup>** par voie indirecte dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  et dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Le composé obtenu à partir de l'hydroxyde de cobalt est lamellaire et monophasique (fig.III.17a) avec une distance interlamellaire  $d = 18,3 \text{ \AA}$ , en accord avec l'insertion du ligand **5,5'-dcbpy<sup>2-</sup>** comme connecteur entre les couches inorganiques. En effet la taille du ligand obtenue par le calcul des rayons de Van der Waals (logiciel ChemBio 3D) est  $d = 10,98 \text{ \AA}$ , et si comme nous l'avons déjà montré dans les chapitres I et II l'épaisseur du feuillet inorganique d'hydroxyde de cobalt vaut  $7,5 \text{ \AA}$  alors la distance mesurée par DRX ( $d = 18,3 \text{ \AA}$ ) indique une insertion perpendiculairement aux feuillets inorganiques. Les résultats de la micro-analyse sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Dénomination	Conditions de synthèse	Formule chimique	d (Å)
<b>Co-5,5'dcbpy</b>	r=2, 80°C, pH = 7 eau-EtOH (1:1)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,54}(\text{5,5'dcbpy})_{0,23} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	18,3

Le matériau hybride obtenu avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ , présente une distance interlamellaire  $d = 16,5 \text{ \AA}$  (fig.III.17b) là également, l'insertion a lieu perpendiculairement aux feuillets. Cependant le diagramme de diffraction des

rayons X sur ce composé montre clairement l'existence d'une phase parasite. Nous ne disposons malheureusement pas encore des résultats de l'analyse élémentaire sur ce composé.

Ce résultat est un pas important vers la modulation des propriétés physiques apportées par les métaux susceptibles d'être coordonnés par les ligands bipyridines présent dans l'espace interlamellaire. Malheureusement, pour des contraintes liées au temps, nous n'avons pas pu aller plus loin dans la caractérisation de ce matériau et dans l'exploration des réactions de complexation ultérieures.

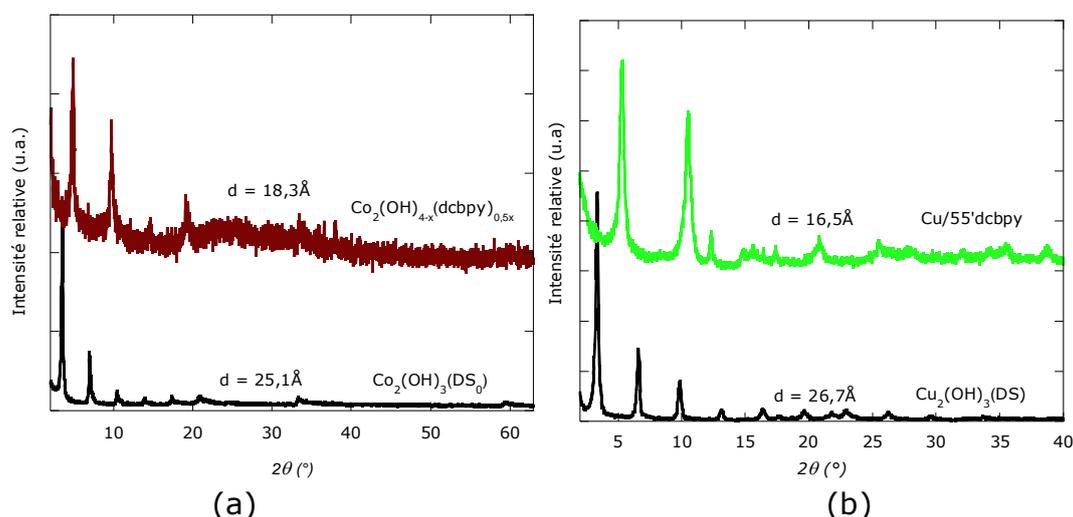


Fig.III.17. a) Diagrammes RX du composé hybride  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,54}(\text{5,5'dcbpy})_{0,23} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  obtenu par insertion de **5,5'H<sub>2</sub>dcbpy** dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ . b) Diagrammes RX du composé hybride  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{4-x}(\text{dcbpy})_{0,5x}$  obtenu par insertion de **5,5'H<sub>2</sub>dcbpy** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ .

### B.2.c. Tentative de greffage du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]^{2+}(\text{X}^-)_2$ ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ et $\text{Cl}^-$ )

Les résultats obtenus lors des tentatives de greffage de ces deux complexes n'ont pas été concluants.

Pour le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ , les réactions d'insertion par voie indirecte donnent des composés avec des distances lamellaires très faibles qui ne correspondent pas à l'insertion du complexe. Visiblement dans ce cas précis nous nous heurtons dans les conditions de réaction utilisées à l'hydrolyse des contre-ions  $\text{PF}_6^-$ .<sup>[76]</sup> Cette hydrolyse génère des anions  $\text{F}^-$  dans le milieu réactionnel susceptibles de participer aux réactions d'échange anioniques avec les hydroxydes lamellaires de départ.

Le changement des contre-ions  $\text{PF}_6^-$  par des chlorures, ne donne pas non plus des résultats concluants. Quand les composés obtenus sont lamellaires, les distances interlamellaires demeurent faibles ( $d = 7 \text{ \AA}$ ).

### B.2.d. Tentative de greffage du complexe *cis*-Ru(H<sub>2</sub>dc bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>

Pour le complexe *cis*-Ru(H<sub>2</sub>dc bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>, les réactions d'insertion-greffage ont été réalisées par voie indirecte, la voie directe ne donnant pas de résultats satisfaisants (perte du caractère lamellaire). La réaction d'échange anionique est effectuée par dispersion d'une poudre de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) ou de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) dans une solution aqueuse de complexe *cis* (avec un rapport r = 3) pour laquelle le pH est ajusté à une valeur de 8, un volume d'éthanol est rajouté au milieu réactionnel de sorte à obtenir un ratio eau-EtOH de 3:2. Le mélange réactionnel est maintenu 24 heures, à 80°C sous argon. Dans les deux cas, des poudres violet/pourpre sont obtenues et analysées par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge (fig.III.18).

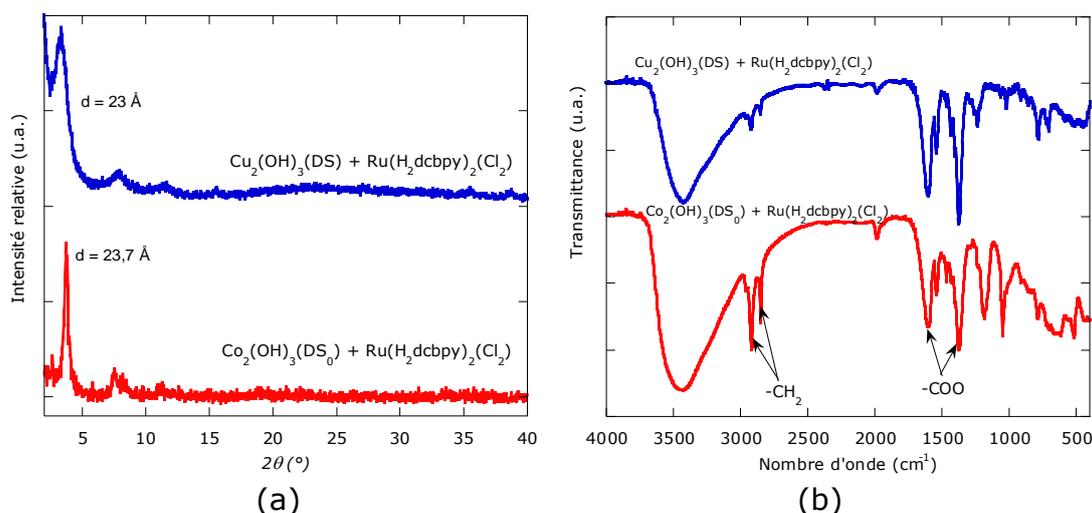


Fig.III.18. a). Diagrammes RX des matériaux hybrides obtenus après réaction de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) ou de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) avec le complexe *cis*-Ru(H<sub>2</sub>dc bpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>.  
b) Spectres IR de ces composés.

Les diagrammes RX montrent que le caractère lamellaire est conservé avec Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) comme avec Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>). Dans l'hybride obtenu avec Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) trois harmoniques 00l sont identifiables, la distance interlamellaire est estimée à 23,7 Å. Cependant le spectre IR enregistré (fig.III.18b) pour ce composé montre clairement que l'échange est partiel du fait de la présence à la fois des bandes de vibration des groupements -CH<sub>2</sub> des longues chaînes dodécylsulfonates et des bandes de vibrations symétriques et antisymétriques des groupements -COO propres au complexe tétracarboxylate.

Pour l'hybride obtenu avec Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS), les harmoniques 00l ne sont pas très bien résolues ce qui implique une cristallinité moins bonne par rapport aux hybrides obtenus jusque là. La distance interlamellaire est ici de 23 Å. En revanche, contrairement à l'hybride obtenu avec Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>), l'échange anionique est total comme le montre le spectre IR par l'absence des chaînes alkyles sulfate au profit de l'apparition de bandes de vibration du complexe tétracarboxylate.

La distance interlamellaire observée pour ces deux hybrides n'est pas en accord avec l'hypothèse de complexes connectant les couches inorganiques. En effet la distance interlamellaire maximale pouvant être atteinte dans le cas de complexes coordonnés de part et d'autre est approximativement évaluée à d<sub>max</sub> = 17 Å pour

l'hybride à base de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et  $d_{\text{max}} = 21 \text{ \AA}$  pour l'hybride à base de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ . On peut alors considérer dans le cas de l'hybride au cuivre, des complexes de ruthénium greffés à une seule couche, avec interdigitation des complexes insérés. Dans le cas de l'hybride de cobalt, la distance interlamellaire est régulée par le réarrangement des chaînes dodécylsulfonates. Cependant, dans ce cas, les spectres ne révèlent dans aucun des cas une différenciation entre les groupes carboxylates greffés et carboxyliques non liés. Enfin les analyses élémentaires réalisées sur ces composés ne correspondent pas à l'insertion de complexes entre les feuillettes inorganiques puisque des écarts considérables existent entre les éléments chimiques constituant le complexe.

Pour toutes ces raisons, nous n'avons pas été plus loin dans la caractérisation de ces composés dont la synthèse reste à mieux comprendre et à améliorer.

### B.2.e. Greffage du complexe $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})_2$

Le complexe est hexafonctionné et neutre (deux fonctions carboxyliques déprotonées compensent la charge 2+ du cation ruthénium). La réaction d'insertion a lieu par voie indirecte à partir de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  dans 100 mL d'un mélange eau-éthanol (1:1) à 80°C avec un rapport molaire  $r = 0,5$ . Le diagramme RX enregistré sur la poudre obtenue est présenté à la figure III.19.

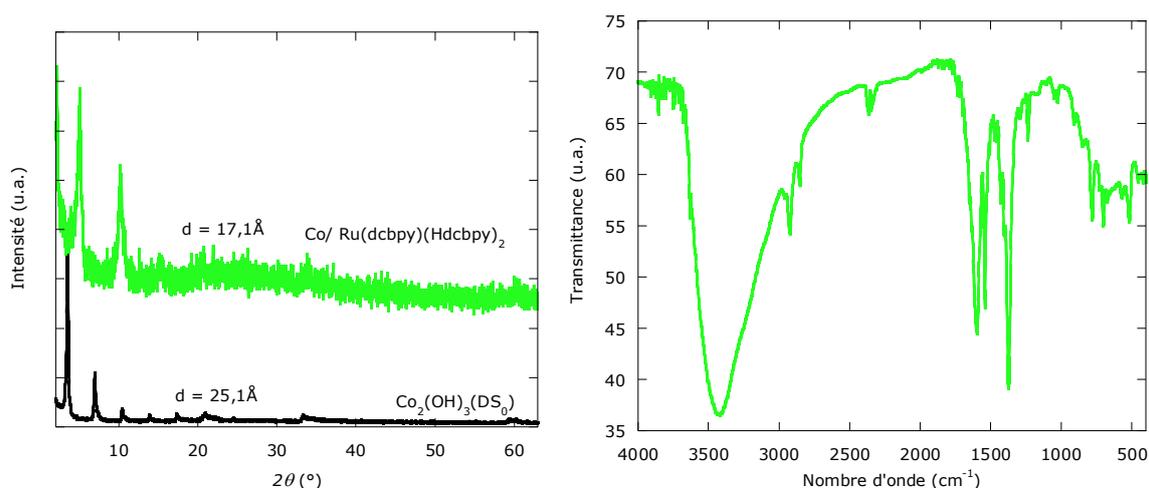


Fig.III.19. Diagramme RX et spectre IR du matériau hybride  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,71}[(\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})_2)]_{0,15} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$  obtenu par insertion de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})_2$  dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ .

L'interprétation du diffractogramme RX montre que le nouveau composé obtenu est lamellaire et monophasique. De plus, nous observons une diminution considérable de l'espace interlamellaire à  $d = 17,1 \text{ \AA}$  ce qui indique qu'une réaction d'insertion a bien eu lieu. Le complexe étant neutre au départ, l'insertion entre les feuillettes de cobalt pourrait conduire à un composé chargé 2+ (charge du métal ruthénium), sauf que le pH du milieu réactionnel (entre 7 et 8) favorise la déprotonation d'autres fonctions acides carboxyliques, ce qui va participer à la neutralisation du feuillet.

D'autre part l'échange anionique est total au vu du spectre IR qui indique une disparition des bandes d'absorption des  $-\text{CH}_2$  des chaînes dodécylsulfonates au

profit de l'apparition des bandes d'absorption des groupes carboxyliques présents sur le complexe inséré. En effet le spectre IR enregistré est dominé par les bandes d'absorption intenses antisymétrique et symétrique des groupes carboxyliques, qui apparaissent respectivement  $\nu = 1603 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1375 \text{ cm}^{-1}$ . L'écart entre ces bandes d'absorption  $\Delta \nu = 228 \text{ cm}^{-1}$  renseigne sur le mode de coordination monodentate <sup>[77,78]</sup> vis-à-vis des métaux du feuillet inorganique.

Les résultats de la micro-analyse sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Dénomination	Conditions de synthèse	Formule chimique	d (Å)
<b>Co/Ru(dcbpy)<sub>3</sub></b>	r=0,5 80°C, pH = 7 eau-EtOH (1:1)	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,71</sub> (Ru(dcbpy)(Hdcbpy) <sub>2</sub> ) <sub>0,15</sub> · 1,9H <sub>2</sub> O	17,1

Les réactions d'insertion effectuées avec Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) donnent actuellement des résultats insatisfaisants dans la mesure où nous n'obtenons pas de structure lamellaire.

Ces résultats étant très récents, nous n'avons pas pu aller plus loin dans la caractérisation de ces nouvelles phases.

### **B.2.f. Greffage des complexes et [Ru(bpy)<sub>2</sub>(44'H<sub>4</sub>dmpbpy)]Cl<sub>2</sub> [Ru(bpy)<sub>2</sub>(55'H<sub>4</sub>dmpbpy)]Cl<sub>2</sub>**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II sur le greffage des complexes salen chiraux sulfonates (travail d'E. Delahaye), comparé à celui des complexes de salen dicarboxylates, la fonction de greffage joue un rôle important de par son affinité avec le feuillet inorganique et de par sa position sur le complexe. Ainsi, dans le cas des complexes salen la fonction carboxylate semble apporter une stabilité supplémentaire par rapport à la fonction sulfonate. En revanche, dans le cas des complexes de phthalocyanine, avec les fonctions carboxylates l'échange se passe moins bien qu'avec des fonctions sulfonates, à tel point que nous n'avons obtenu aucun résultat satisfaisant avec les phthalocyanines carboxylates. Dans ce dernier chapitre sur l'insertion-greffage des complexes ruthénium polypyridine, vues les difficultés rencontrées avec les fonctions carboxylates, nous nous sommes intéressés aux complexes de ruthénium polypyridine avec des fonctions d'accroche phosphonates. Pour ces complexes le greffage dans des structures lamellaires du type  $\gamma$ -ZrP a été réalisé par F. Odobel et son équipe.<sup>[64]</sup> De plus le greffage des complexes de ruthénium visant à synthétiser des matériaux hybrides luminescents, le groupe méthylène présent entre la fonction phosphonate et les cycles pyridyl va permettre de réduire un éventuel transfert électronique avec les feuillets inorganiques.

### B.2.f.1. Réaction d'échange par voie directe

Les tentatives de greffage des deux complexes par voie directe se sont avérées peu satisfaisantes avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$  comme avec  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ .

Les réactions de greffage effectuées avec  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$  en dépit de la variation de nombreux paramètres de réaction ne mènent pas au matériau désiré. A température ambiante et pour un temps court (5-8h) on observe une absence de réaction. En revanche, le changement de température (55°C) et l'allongement du temps de réaction (15h) conduit à un composé lamellaire pour lequel la distance interlamellaire est évaluée à  $d = 5,7 \text{ \AA}$ . Cette distance est très faible par rapport à ce qui est attendu pour le greffage d'un tel complexe, en revanche elle est en adéquation avec le greffage d'ions chlorures, que nous avons déjà évoqué lors du greffage du chlorure d'aluminium phthalocyanine **AlPcTsCl** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ . Cela conduit donc à la formation de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})$ .

Lors des essais effectués avec  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ , le constat est identique: soit il y a absence de réaction, soit il y a formation d'un composé lamellaire pour lequel la distance interlamellaire est évaluée à  $8,8 \text{ \AA}$ . Cette distance est également faible pour le greffage du complexe, il y a donc formation d'un matériau qui ne résulte pas cette fois du greffage des ions chlorures, puisque  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  est répertorié comme un composé non lamellaire. En revanche, cette phase à  $d = 8,8 \text{ \AA}$  rappelle celle que nous obtenions déjà lors du greffage de  $\text{CuPcTs}^{4-}$  (pureté 50%) dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ . Du fait de la faible pureté de  $\text{CuPcTs}^{4-}$ , nous l'attribuons soit au greffage d'une impureté soit à une réorganisation structurale des couches inorganiques. A la lumière du résultat obtenu maintenant avec un complexe de ruthénium pour lequel la pureté est acquise, nous pensons que cette phase à  $d = 8,8 \text{ \AA}$  découle probablement d'une réorganisation structurale des feuillet inorganiques.

### B.2.f.2. Réaction d'échange par voie indirecte dans $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$

Les complexes sont solubilisés dans l'eau, le pH de la solution est ajusté à  $\text{pH} = 7-8$ . Il faut en effet veiller à ne déprotonner qu'une seule fois chaque groupement acide phosphonique afin d'éviter des soucis liés à la neutralisation du feuillet inorganique ( $\text{pK}_{a1} = 1,0$  et  $\text{pK}_{a2} = 12,0$ ). Le mélange réactionnel est complété avec un volume d'éthanol pour un ratio eau-EtOH (1:1), la température est maintenue à 80°C pour un temps de réaction fixé à 24 heures et pour un rapport molaire  $r = 1$  soit environ 400 mg de complexe sec. En effet ces complexes sont fortement hygroscopiques, des erreurs peuvent donc survenir au niveau du rapport molaire fixé notamment dans la quantité effective de complexe solubilisée d'où la nécessité de bien les sécher d'abord à l'étuve puis dans un dessiccateur sous vide. Les matériaux hybrides sont ainsi obtenus par dispersion de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  dans une solution de complexe dans les conditions citées plus haut. Dans le cas des deux complexes, des poudres de couleur orange sont obtenues et analysées par diffraction de rayon X (fig.III.20).

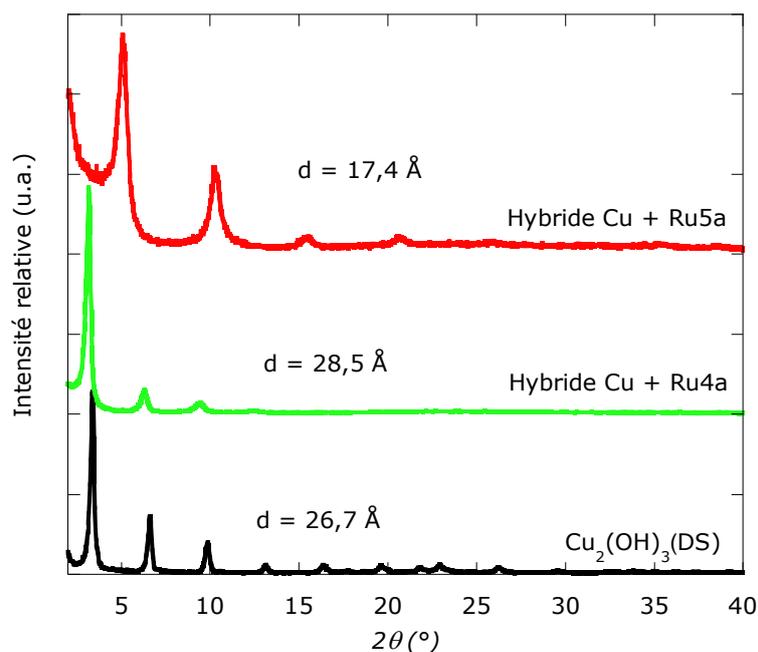


Fig.III.20. Diagramme RX des composés hybrides obtenus par réaction de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  avec **Ru4a** et **Ru5a**.

Les diffractogrammes RX montrent que contrairement à tous les essais de greffage des complexes de ruthénium effectués jusque là, ces composés sont monophasiques et bien cristallisés. D'autre part le caractère lamellaire est bien conservé. Pour l'insertion du complexe **Ru5a**, la distance interlamellaire est de  $d = 17,4 \text{ \AA}$  ce qui est compatible avec un greffage de **Ru5a** simultanément sur deux feuillettes. Le complexe joue ainsi le rôle connecteur entre les couches inorganiques. Dans le cas du complexe **Ru4a**, la distance interlamellaire est de  $d = 28,5 \text{ \AA}$  ce qui implique une organisation de l'espace interlamellaire en double couche avec un enchevêtrement des complexes, avec les deux fonctions phosphonates greffées sur un même feuillet. Par ailleurs, nous verrons plus loin que dans le cas de **Ru4a**, l'échange n'est que partiel, il reste des molécules de dodécylsulfate, nous avons donc affaire ici à un composé coinséré (Fig.III.21).

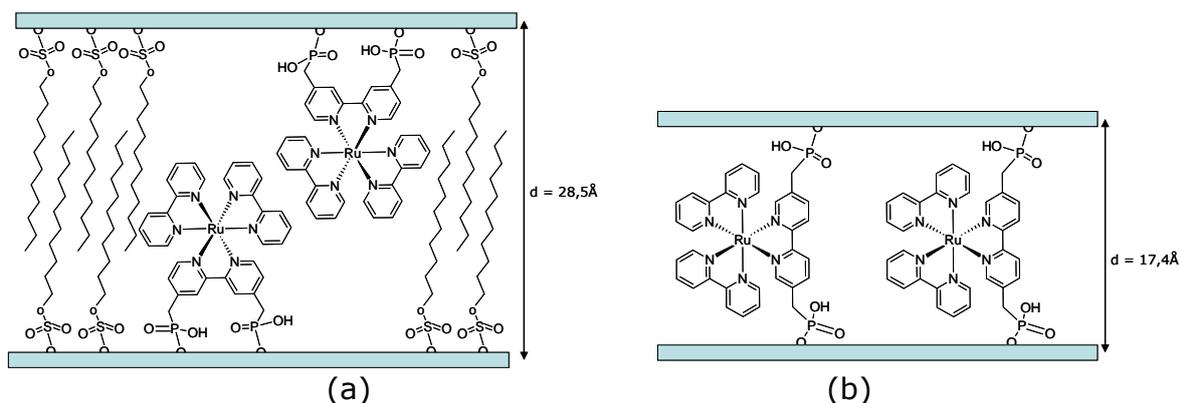


Fig.III.21. Représentation structurale du mode d'insertion-greffage (a) de **Ru4a** (espace lamellaire organisé en double couche) et (b) **Ru5a** (espace lamellaire organisé en monocouche) dans les hydroxydes lamellaires de cuivre.

### B.2.f.3. Réaction d'échange par voie indirecte dans $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$

La réaction d'échange anionique dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  a été réalisée avec les mêmes paramètres de réaction que ceux utilisés pour l'insertion dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ . Une poudre verdâtre est obtenue pour le greffage du complexe **Ru5a** et une poudre orange-marron est obtenue avec le complexe **Ru4a**. Les diffractogrammes enregistrés pour ces deux composés sont représentés ci-dessous (Fig.III.22).

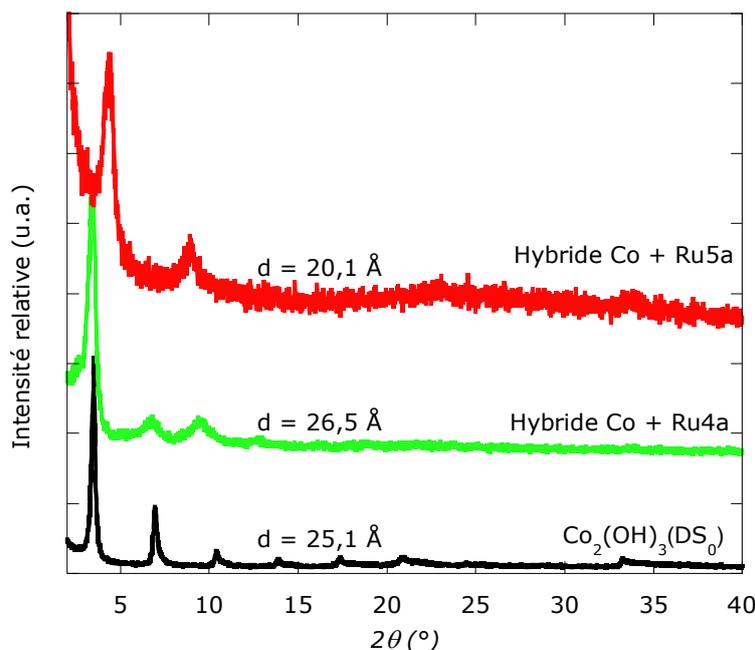


Fig.III.21. Diagrammes RX des composés hybrides obtenus par réaction de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  avec **Ru4a** et **Ru5a**.

Les hybrides obtenus sont lamellaires et monophasiques. Lors du greffage du complexe **Ru4a**, la distance interlamellaire obtenue augmente légèrement par rapport à celle du composé de départ ( $d = 25,1 \text{ \AA}$ ), l'hypothèse d'un greffage par alternance sur chaque feuillet inorganique et donc une organisation de l'espace interlamellaire en double couche est la plus plausible. Là encore, nous verrons plus loin que le composé est en fait un composé coinséré. En revanche, comme observé dans les feuillets inorganiques à base de cuivre, la distance de  $20,1 \text{ \AA}$  observée pour l'insertion-greffage du composé **Ru5a** suggère plutôt une configuration du complexe **Ru5a** en connecteur entre les couches inorganiques.

### B.2.f.4. Spectroscopie infrarouge

Les mesures en spectroscopie IR réalisées sur les hybrides obtenus (Fig.III.22) renseignent sur la présence ou non du complexe et sur le caractère total ou partiel de l'insertion-greffage.

Dans les complexes comme dans les hybrides, les bandes d'élongation et de déformations des molécules d'eau apparaissent respectivement à  $\nu = 3440 \text{ cm}^{-1}$  et à  $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des hybrides obtenus à partir de **Ru4a**, on observe à  $\nu = 2921 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 2852 \text{ cm}^{-1}$  deux bandes fines et intenses attribuables aux vibrations antisymétriques et symétrique des  $-\text{CH}_2$  propres aux chaînes dodécylsulfate ou dodécylsulfonates présentes dans les matériaux lamellaires de départ. Ceci suggère donc qu'avec ce complexe l'échange n'est que partiel.

En revanche, ces bandes sont absentes des spectres des composés obtenus avec **Ru5a**, ce qui montre que dans ce cas, l'échange est total.

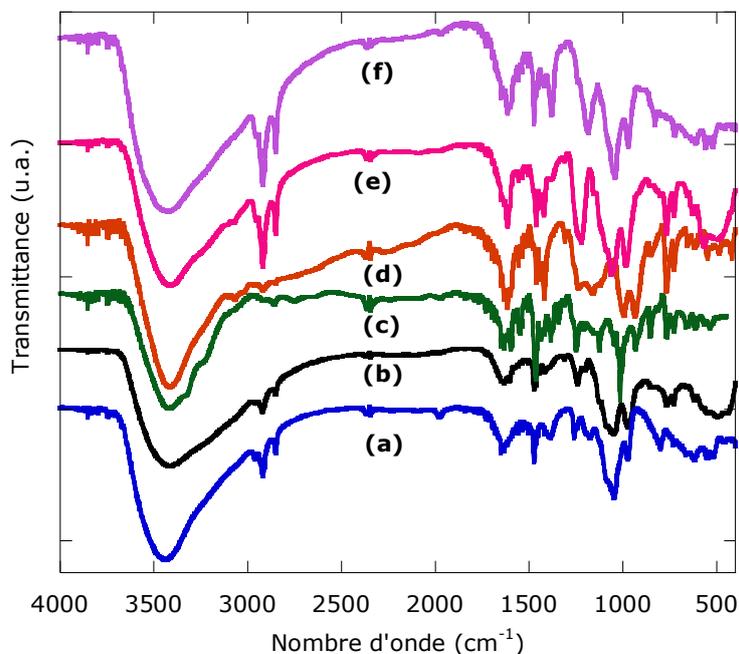


Fig. III.22. Spectres IR des hybrides obtenus par greffage des complexes de ruthénium dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt. (a) **Ru5a** dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$  (b) **Ru5a** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (c) **Ru5a** (d) **Ru4a** (e) **Ru4a** dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (f) **Ru4a** dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DS}_0)$ .

Les spectres des composés hybrides montrent par ailleurs des bandes caractéristiques des complexes **Ru4a** et **Ru5a**, signe du succès de l'insertion-greffage. Entre  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ , on observe des vibrations d'élongation attribuables aux ligands bipyridine, notamment les liaisons C=N qui apparaissent à  $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$  et les vibrations propres aux C=C aromatiques qui apparaissent à  $\nu = 1472 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 1390 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[64]</sup>

Les bandes de vibration des groupes fonctionnels phosphonates sont répertoriées entre  $\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$  et réparties en trois principales bandes d'absorption attribuées aux vibrations P=O, P-OM et P-OH. La bande de vibration de la liaison -P=O est observée dans les complexes seuls à  $\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$  (fine) pour **Ru5a** et à  $\nu = 1236 \text{ cm}^{-1}$  (moins bien définie) pour **Ru4a**.<sup>[79]</sup> Dans les hybrides totalement insérés (c'est à dire avec **Ru5a**), cette bande d'absorption est également visible autour  $\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$ . Dans les hybrides partiellement insérés (c'est à dire avec **Ru4a**), une bande d'absorption intense est visible dans cette zone, du fait de la présence simultanée de groupes  $-\text{SO}_3$  ou  $-\text{OSO}_3$  liés aux longues chaînes alkyles.

Dans les complexes seuls deux bandes d'absorption sont visibles à  $\nu = 996 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 936 \text{ cm}^{-1}$  pour **Ru4a** et à  $\nu = 995 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 932 \text{ cm}^{-1}$  pour **Ru5a**. Ces

bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons P-OH.<sup>[80]</sup> Lors de la déprotonation et donc de la liaison avec un métal, il y a déplacement de ce doublet vers des fréquences plus élevées autour de  $1050\text{ cm}^{-1}$  pour P-OM, et autour de  $975\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison P-OH non déprotonée.<sup>[81]</sup> Les principales bandes d'absorption IR des complexes phosphonates et des hybrides synthétisés sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tab.III.1).

	$V_{(-CH_2)}$	$V_{(C=N)}, V_{(C=C)}$	$V_{(-P=O)}$	$V_{(-P-OM)}$	$V_{(-P-OH)}$
<b>Ru4a</b>		1601, 1465 et 1422	1236		996, 936
<b>Ru5a</b>		1604, 1472 et 1389	1245		995, 932
<b>Cu/Ru4a</b>	2852	1617, 1464 et 1424	1225	1061	985
<b>Co/Ru4a</b>	29921	1611, 1474 et 1383	1186	1044	972
<b>Cu/Ru5a</b>		1610, 1472 et 1419	1243	1050	973
<b>Co/Ru5a</b>		1608, 1474 et 1387	1257	1048	977

Tab.III.1. Principales bandes d'absorption IR des hybrides à base de complexes de ruthénium phosphonate.

### B.2.f.5. Bilan

Les analyses élémentaires effectuées sur les composés hybrides obtenus par réaction entre **Ru4a** ou **Ru5a** et les hydroxydes lamellaires de cuivre ou de cobalt permettent de proposer les formules rassemblées dans le tableau III.2, en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Dénomination	Conditions de synthèse	Formule chimique	d (Å)
<b>Co-Ru4a/DS<sub>0</sub></b>	r=1, 80°C, pH = 7 eau-EtOH (3:2)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,38}(\text{Ru4a})_{0,13}(\text{DS}_0)_{0,36} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,5
<b>Co-Ru5a</b>	r=1, 80°C, pH = 7 eau-EtOH (1:1)	$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,88}(\text{Ru5a})_{0,06} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20,1
<b>Cu-Ru4a/DS</b>	r=1, 80°C, pH = 7 eau-EtOH	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,4}(\text{Ru4a})_{0,17}(\text{DS})_{0,26} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	28,5
<b>Cu-Ru5a</b>	r=1, 80°C, pH = 7 eau-EtOH	$\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,83}(\text{Ru4a})_{0,09} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17,4

Tab.III.2. Bilan récapitulatif des matériaux hybrides obtenus par insertion greffage de **Ru4a** et **Ru5a** dans les hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre. (V.I.: voie indirecte)

Il est à noter que, dans tous les cas, le taux d'insertion est assez faible. Ceci est peut-être lié à la forme, plutôt qu'à la taille des molécules, si on compare aux

taux d'insertion obtenus avec les complexes salen et les complexes de phthalocyanine.

### B.2.f.6. Analyse thermique

Les analyses de stabilité thermique des composés hybrides synthétisés ont été réalisées sous air jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/minute

Les courbes d'analyse thermogravimétrique montrent une décomposition thermique en quatre étapes pour les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt fonctionnalisés partiellement par **Ru4a** (Fig.III.23).

La première étape indique une perte de masse entre 25°C et 125°C de l'ordre de 8%. Cette perte de masse est liée à la perte des molécules d'eau en surface et coordonnées au matériau, comme pour tous les matériaux hybrides que nous avons décrit jusqu'à présent. Cette perte est en accord avec la formule chimique déduite de l'analyse élémentaire qui estime à environ 6,5% la masse d'eau présente. La deuxième étape de dégradation indique une perte de masse de l'ordre de 20% entre 200°C et 315°C selon un processus exothermique. Cette perte de masse est attribuée à la dégradation des chaînes dodécylsulfates dont le pourcentage massique est estimé à 26% dans la formule chimique

Enfin, les troisième et quatrième étapes entre 320°C et 660°C indiquent une perte de masse de l'ordre de 18,5% (17,5% selon la formule chimique du matériau) correspondant à la dégradation du complexe de ruthénium couplée au clivage des liaisons C-P.<sup>[82]</sup> Les groupes phosphonates vont s'auto condenser pour former des ponts anhydrides qui se dégradent à température plus élevée autour de T = 600°C.<sup>[83,84]</sup>

Pour **Co-Ru5a** et **Cu-Ru5a**, pour lesquels l'insertion est totale, la décomposition thermique a lieu de façon similaire, mais sans l'étape de dégradation des chaînes dodécylsulfates ou dodécylsulfonates.

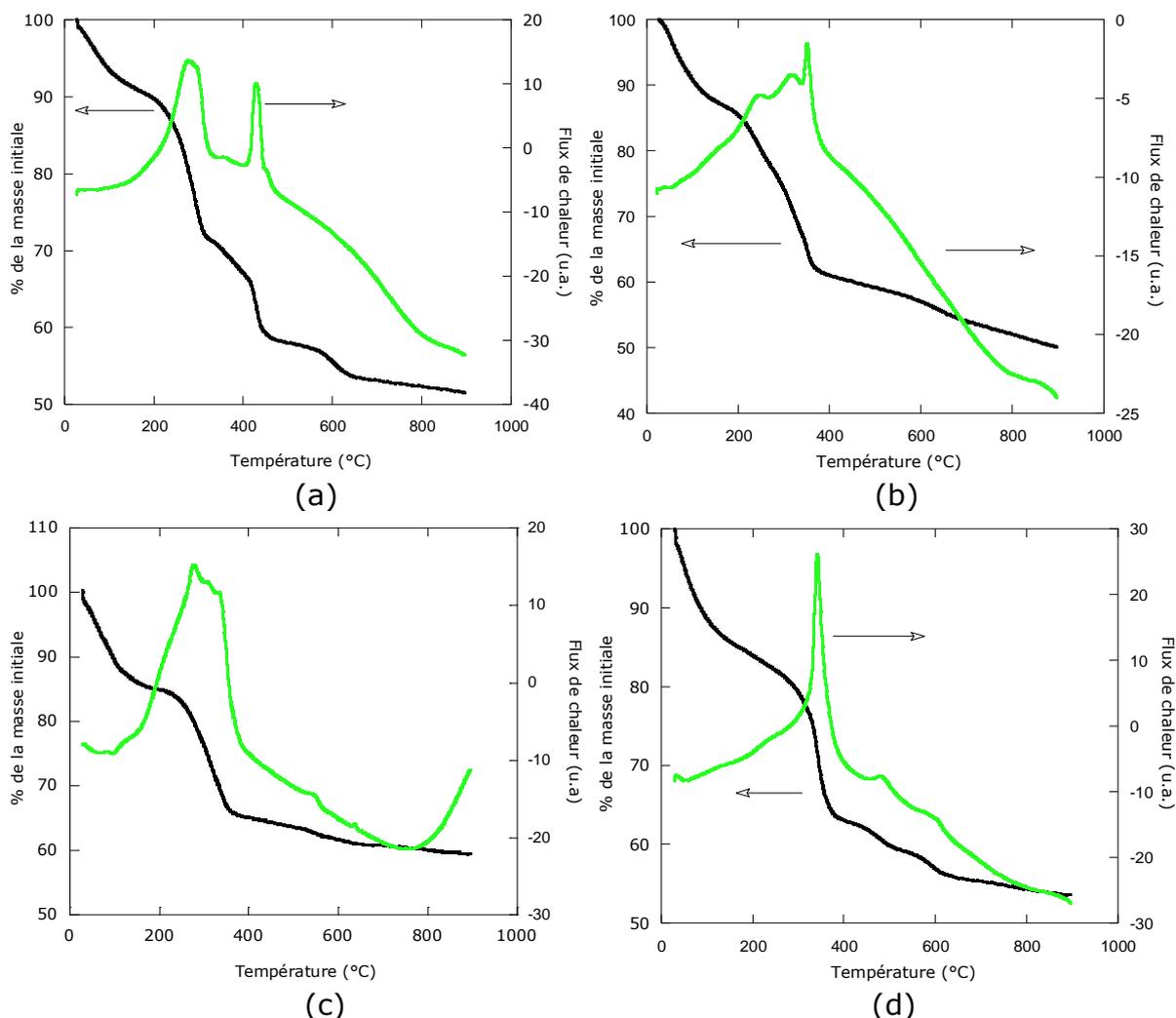


Fig.III.23. Courbes d'analyse thermogravimétrique (noir) et d'analyse thermodifférentielle (verte). a) **Cu-Ru4a/DS** b) **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>**. c) **Cu-Ru5a**. d) **Co-Ru5a**.

### B.2.f.7. Spectroscopie UV-visible

Les mesures d'absorption UV-visible ont été effectuées en milieu aqueux pour les complexes, puis, pour pouvoir comparer avec les spectres des composés hybrides, d'autres mesures ont été effectuées en phase solide par transmission à l'aide des pastilles des composés à étudier dilués avec du KBr. La figure III.24 présente les spectres UV-vis obtenus en phase aqueuse et en phase solide pour les complexes **Ru4a** et **Ru5a**. La bande observée à  $\lambda = 288$  nm est attribuable à une transition  $\pi - \pi^*$  des ligands bipyridines, tandis que celle observée à plus basse énergie,  $\lambda = 465$  nm, est attribuée au transfert de charge du ruthénium vers le ligand bipyridine ( $d-\pi^*$ ).<sup>[42,3]</sup> En solution comme en phase solide, la structuration des bandes est relativement proche. Cependant, en phase solide, le signal est large et l'intensité de la transition électronique à haute énergie en solution chute considérablement. L'origine de cette baisse d'intensité n'est pas clairement élucidée dans la littérature.

Les spectres UV-visible des hybrides obtenus avec les complexes **Ru4a** ou **Ru5a** présentent des transitions électroniques similaires à celles observées pour le complexe en phase solide. D'autre part, les spectres UV des hybrides **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** et **Co-Ru5a** (fig.III.24c) présentent à 589 nm et 633 nm deux signaux d'absorption peu intenses, puis deux autres plus larges à  $\lambda = 1230\text{nm}$  et  $\lambda = 1575\text{ nm}$ . Ces signaux sont attribuables aux métaux du feuillet inorganique. Ainsi, les signaux à 589 nm et à 1230 nm sont attribués aux transitions électroniques des ions Co(II) haut spin en géométrie octaédrique ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  et  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ) ; tandis que les signaux visibles à 633 nm et 1575 nm concernent les transitions électroniques dans les ions Co(II) en géométrie tétraédrique ( ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  et  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ ).<sup>[85]</sup>

L'hybride **Cu-Ru4a/DS** présente un épaulement visible à  $\lambda = 680\text{ nm}$ . Cette transition peut être attribuée à la transition "interdite"  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  attendue pour un ion Cu(II) en géométrie octaédrique.

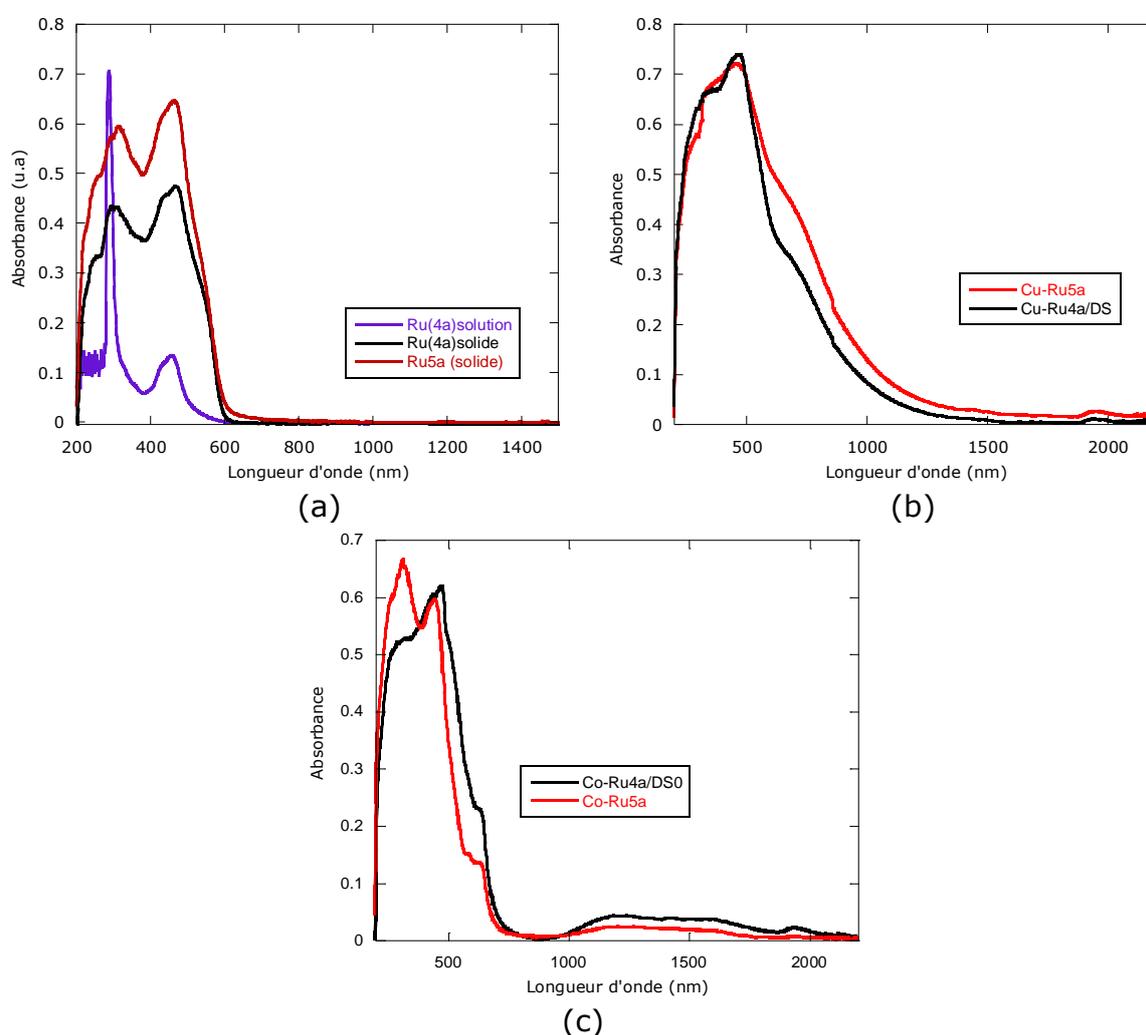


Fig.III.24. Spectres UV-visible a) **Ru4a** en solution et en phase solide, **Ru5a** en phase solide. b) **Cu-Ru4a/DS** (noir) **Cu-Ru5a** (rouge). c) **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** (noir) **Cu-Ru5a** (rouge)

### B.3. Étude des propriétés physiques des hybrides obtenus

#### B.3.a. Propriétés magnétiques

##### B.3.a.1 Propriétés magnétiques de Cu-Ru5a et de Cu-Ru4a/DS

La figure III.25 représente l'évolution du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Cu-Ru5a** et **Cu-Ru4a/DS**. Les courbes présentent une diminution régulière du produit  $\chi T$  entre  $T = 300$  K et  $T = 1,8$  K, ce qui est le signe d'interactions antiferromagnétiques dominantes.

Les valeurs de constantes de Curie sont  $0,78$  emu·K/mol pour **Cu-Ru5a** et  $1,14$  emu·K/mol pour **Cu-Ru4a/DS**. Pour **Cu-Ru4a/DS** la valeur obtenue est un peu élevée par rapport à celle attendue ( $C = 0,82$  emu·K/mol pour deux ions Cu(II) en considérant  $g = 2,1$ ). Une explication à ce stade serait une déshydratation importante du composé entre la détermination de sa formule chimique et son analyse magnétique.

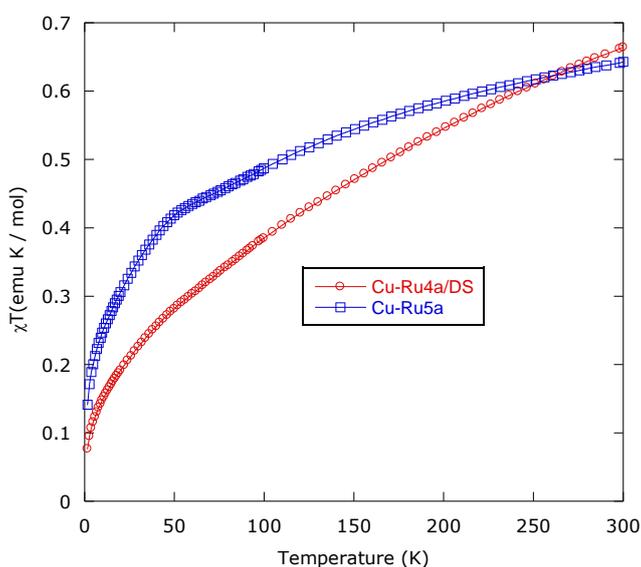


Fig.III.25. Courbes du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour **Cu-Ru5a** et **Cu-Ru4a/DS**.

Les mesures de susceptibilité en champ alternatif (champ de  $0,35$  mT oscillant à une fréquence de  $100$  Hz) indiquent des comportements identiques pour **Cu-Ru5a** et **Cu-Ru4a/DS** (fig.III.26). La susceptibilité en phase  $\chi'$  augmente de manière régulière quand la température diminue. Parallèlement, le signal en quadrature de phase  $\chi''$  reste nul. Ce comportement indique l'absence d'ordre magnétique jusqu'à  $1,8$  K.

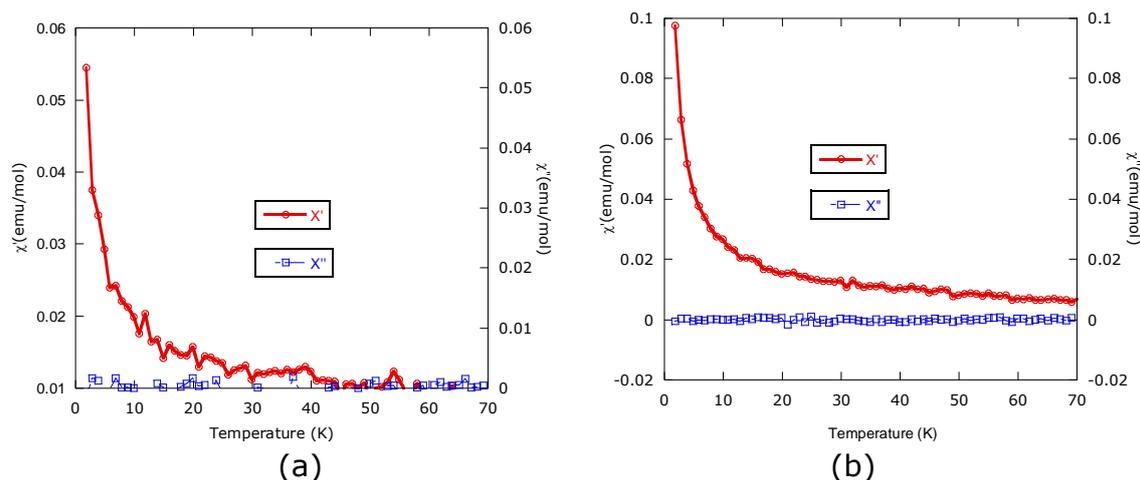


Fig.III.26. Courbes de susceptibilité en champ alternatif (0.35mT, 100Hz) de a) **CuRu4a/DS**. b) **Cu-Ru5a**.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ réalisées entre -5 T et +5T à 1,8 K (fig.III.27) montrent qu'il n'y a pas d'ouverture de cycle d'hystérèse. Les courbes  $M = f(H)$  présentent une forme sigmoïde, et sont proches de la saturation à haut champ. Cependant les valeurs de l'aimantation à haut champ (0,32  $\mu_B$  et 0,18  $\mu_B$  pour **Cu-Ru5a** et **Cu-Ru4a/DS** respectivement) sont beaucoup plus faibles que les valeurs attendues pour l'alignement complet des moments magnétiques en présence (pour deux ions Cu(II), on attend une valeur à saturation d'environ  $2\mu_B$ ). L'allure de ces courbes, ainsi que cette faible valeur à saturation confirment donc que les composés **Cu-Ru5a** et **Cu-Ru4a/DS** présentent de fortes interactions antiferromagnétiques, sans ordre magnétique.

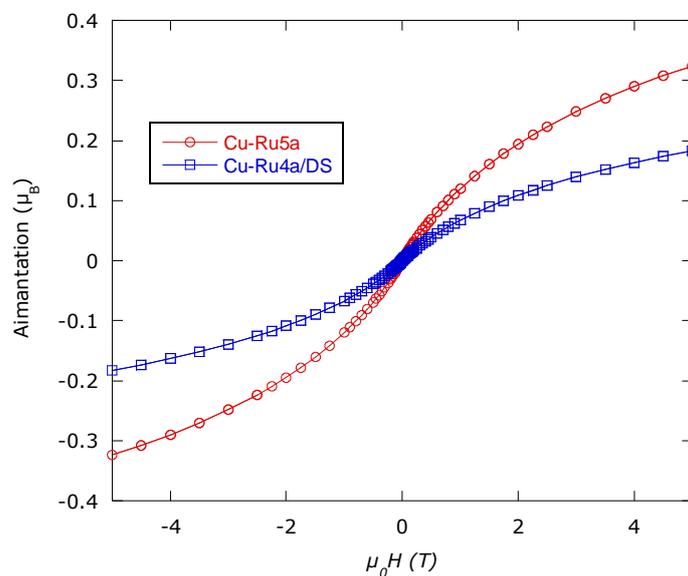


Fig.III.27. Courbes d'aimantation en fonction du champ à 1,8K de **CuRu4a/DS** et **Cu-Ru5a**.

### B.3.a.2 Propriétés magnétiques de Co-Ru5a et de Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>

Les composés hybrides **Co-Ru5a** et **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** ont un comportement magnétique similaire, différent en revanche de celui des hybrides **Cu-Ru4a/DS** et **Cu-Ru5a**. Les constantes de Curie déterminées à partir de la loi de Curie-Weiss (pour  $T > 150$  K) sont en accord avec ce qui est attendu pour des composés présentant un mélange de cobalt(II) en site octaédrique et en site tétraédrique ( $C = 5,75$  emu·K/mol pour **Co-Ru5a** et  $C = 5,41$  emu·K/mol pour **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>**)

La courbe  $\chi T = f(T)$  pour le composé **Co-Ru5a** montre que le produit  $\chi T$  diminue très légèrement de la température ambiante (5,3 emu·K/mol) jusqu'à atteindre un minimum à environ 90 K (5,0 emu·K/mol) (fig.III.28). Ceci traduit l'action du couplage spin-orbite et/ou la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques. En dessous de ce minimum,  $\chi T$  augmente rapidement, signe d'une mise en ordre magnétique, ici ferrimagnétique, correspondant à l'alignement anti-parallèle des moments de spin des ions cobalt(II) en site octaédrique et ceux des ions cobalt(II) en site tétraédrique.

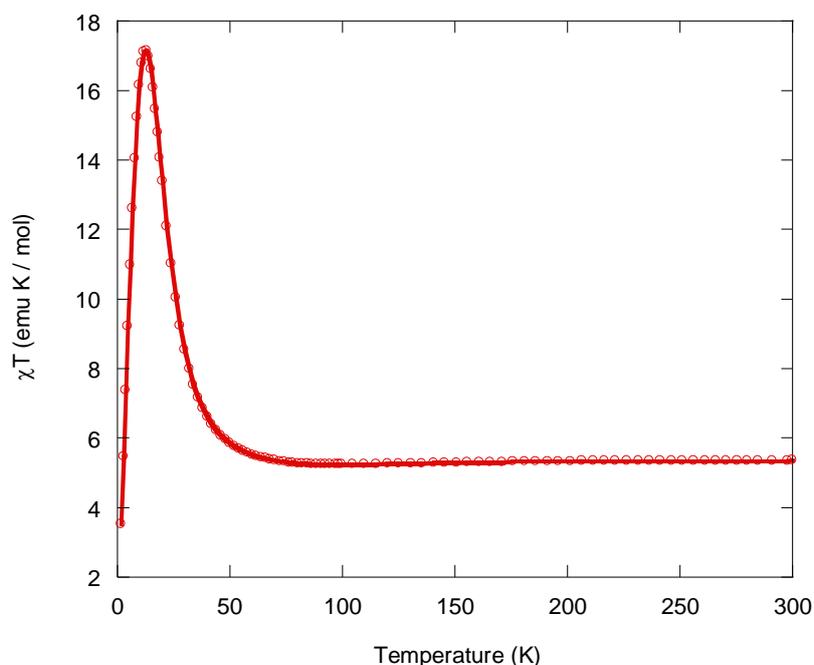


Fig.III.28. Produit  $\chi T$  en fonction de  $T$  pour **Co-Ru5a**.

Les températures de mise en ordre magnétique sont déterminées à partir des mesures de susceptibilité sous champ magnétique alternatif (fig.III.29.a). Ces mesures montrent la présence d'un maximum en  $\chi'$  (susceptibilité en phase), signe de la mise en ordre du composé, à une température de 7,8K. La courbe  $\chi''$  (susceptibilité en quadrature de phase) correspondante présente également un maximum. Ce comportement indique d'une mise en ordre de type ferromagnétique (aucune dépendance en fréquence n'a été mesurée).

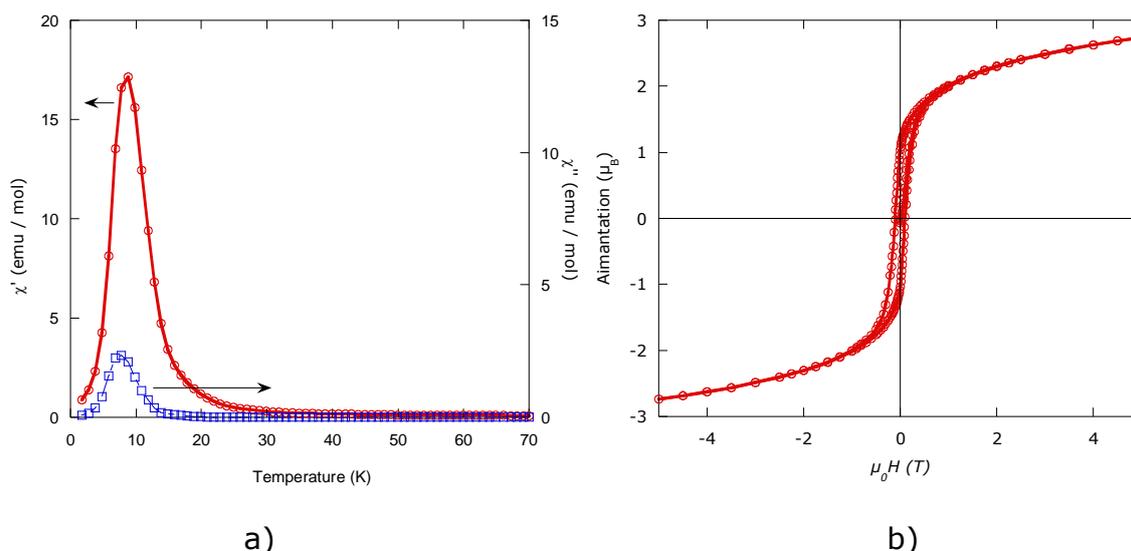


Fig.III.29. a) Susceptibilité en champ alternatif de **Co-Ru5a** (0.35mT, 100Hz)  
b). Courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K de **Co-Ru5a**.

Enfin la mesure de l'aimantation en fonction du champ entre -5 T et 5 T à 1,8 K (fig.III.29.b) montre l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. On détermine l'aimantation rémanente du matériau  $M_r = 1,04 \mu_B$ ; le champ coercitif  $\mu_0 H_c = 0,1$  T. Enfin, La valeur de l'aimantation à haut champ ( $M_{5T} = 2,74 \mu_B$ ) confirme l'alignement antiparallèle des moments portés par les ions cobalt(II) en sites octaédriques et tétraédriques.

Pour le composé **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** l'allure des différentes courbes est similaire à celle observée pour **Co-Ru5a**, le matériau s'ordonne à  $T_N = 8,6$ K. La courbe d'aimantation indique un moment à saturation  $M_s(5T) = 2,11 \mu_B$  et un champ rémanent  $M_r = 0,89 \mu_B$ . Le champ coercitif est estimé à  $\mu_0 H_s = 0,18$ T. En définitive comme pour **Co-Ru5a**, **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** présente un comportement de type ferrimagnétique.

### B.3.b. Étude de la photoluminescence en fonction de la température

Ces mesures ont été réalisées par P. Gilliot et M. Gallart au département d'optique non linéaire de l'IPCMS. L'étude photophysique a été faite à l'état solide. Pour cela les produits ont été dilués dans du KBr (5% en complexe) et compressés sous forme de pastilles. L'idée était ici d'une part d'étudier la luminescence des composés hybrides obtenus, et d'autre part d'essayer de mettre en évidence une éventuelle synergie entre la luminescence des complexes de ruthénium et la mise en ordre magnétique des composés hybrides à base d'hydroxyde de cobalt.

Une première étude des complexes **Ru4a** et **Ru5a** a été réalisée entre 3K et 50K. Les spectres d'émission obtenus montrent bien que ces complexes luminescent lorsqu'ils sont excités à 325 nm. Ces spectres présentent une structure vibronique en accord avec d'autres études réalisées sur des complexes de ce type.<sup>[86,87]</sup> L'état excité le plus bas (triplet <sup>3</sup>TCML) est responsable de la luminescence observée,<sup>[88,89]</sup> les niveaux d'énergie correspondants sont  $A_2$ , E,

$A_1$ .<sup>[87]</sup> Au niveau des spectres de luminescence, on observe une augmentation de l'intensité couplée à un déplacement du maximum d'intensité vers les hautes énergies à mesure que la température augmente jusqu'à une température seuil ( $T = 40\text{K}$  ici). Cette constatation avait déjà été faite pour des complexes de ruthénium en symétrie  $D_3$  (ce qui constitue une approximation pour **Ru4a** et **Ru5a** qui sont de symétrie plus faible). L'état émissif  $d\pi^*$  est en fait constitué de plusieurs niveaux d'énergie, dont le plus bas est le niveau  $A_1$  (dans l'approximation d'une symétrie  $D_3$ ). A basse température, ce niveau  $A_1$  est le seul peuplé. Mais les règles de sélection font que la désactivation radiative de ce niveau vers le niveau fondamental est interdite. En revanche, l'augmentation de température de 3K à 50K permet lors de l'irradiation de peupler les niveaux énergétiques  $E$  et  $A_2$  supérieurs, qui eux peuvent se désactiver de manière radiative vers le niveau fondamental, d'où l'augmentation de l'intensité d'émission et le décalage vers les hautes énergies lorsque la température diminue.<sup>[86]</sup>

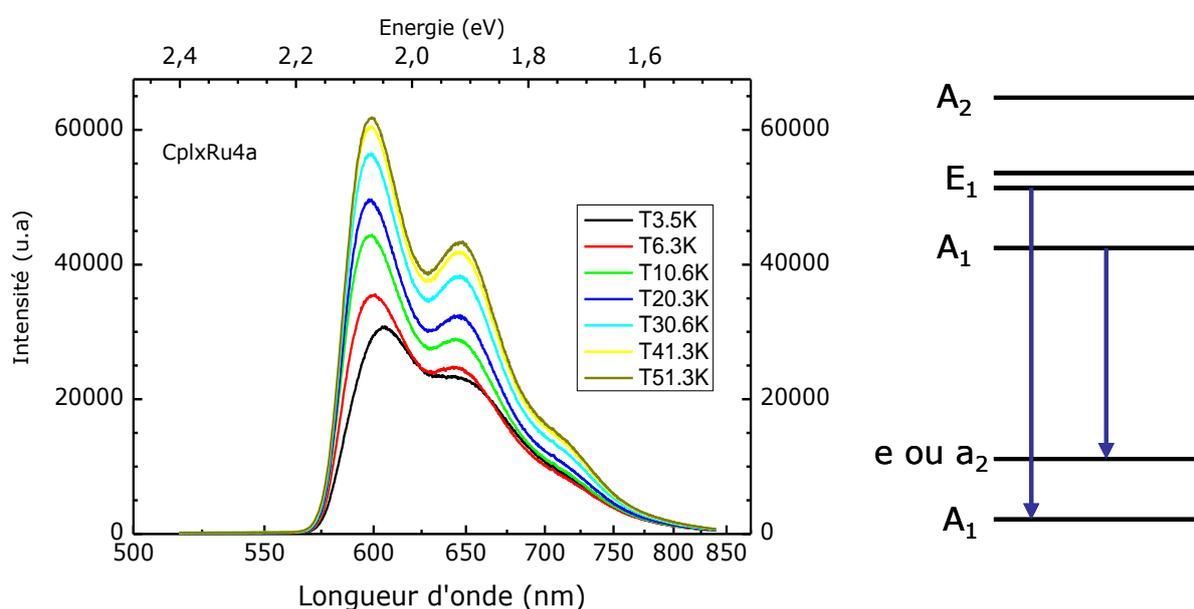


Fig.III.30. Spectre d'émission de **Ru4a** en fonction de la température ( $\lambda_{exc} = 325\text{ nm}$ ) et diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans le processus de luminescence.<sup>[87]</sup>

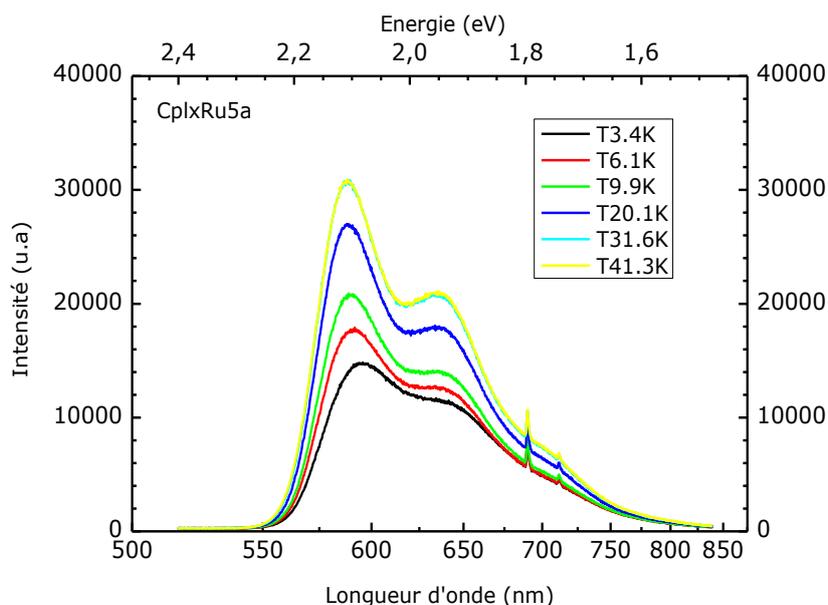
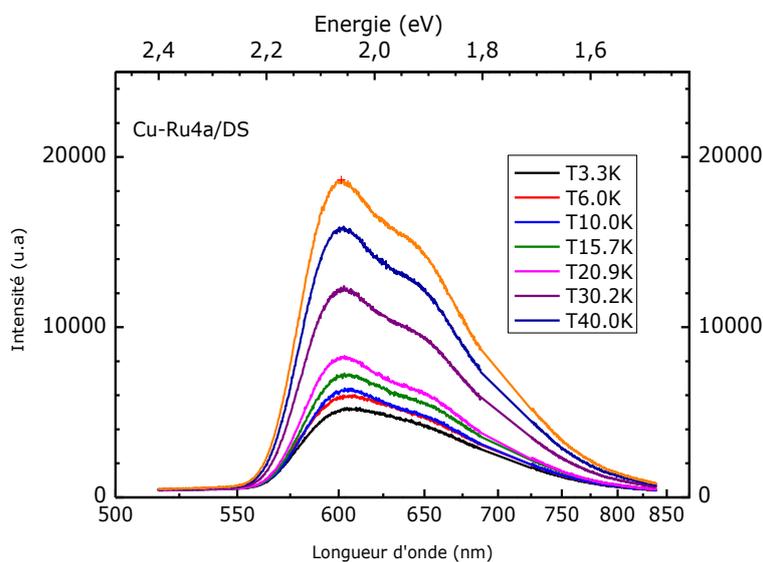
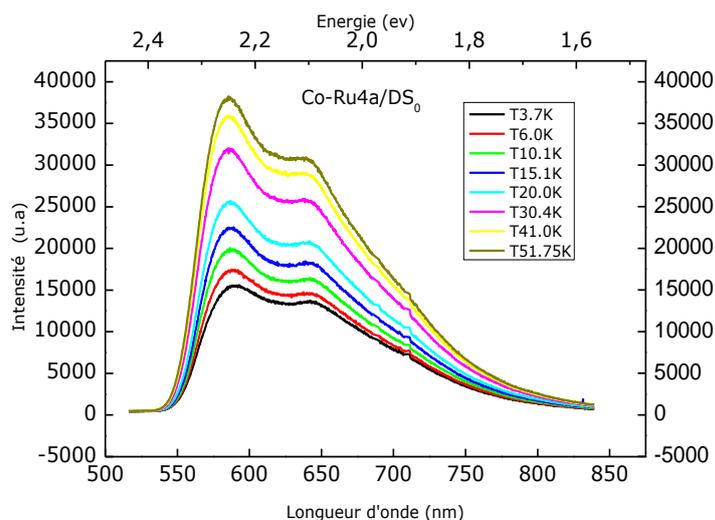


Fig.III.31. Spectre d'émission de **Ru5a** en fonction de la température ( $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ ).

Dans le cas des hybrides obtenus avec le complexe **Ru4a**, on observe également une structure vibrationnelle du signal de luminescence, identique à celle observée pour le complexe seul. Cela confirme que le complexe est bien présent au sein de l'hybride et n'a pas subi d'altération particulière. Par ailleurs, ce résultat montre que nous avons ainsi réussi à obtenir un matériau multifonctionnel par cette approche, le composé hybride au cobalt étant à la fois un aimant ( $T_N = 8,8 \text{ K}$ ,  $\mu_0 H_C = 0,19 \text{ T}$  à  $1,8 \text{ K}$ ), et un composé luminescent.



(a)



(b)

Fig. III.32. Spectres d'émission en fonction de la température ( $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ ) de a) **Cu-Ru4a/DS** et de b) **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>**.

Malheureusement, aucune influence de la mise en ordre magnétique du matériau sur sa luminescence n'a pu être mise en évidence (on ne détecte aucune évolution particulière du spectre au passage de la température d'ordre). Cependant, il faut noter que les mesures ont été réalisées en champ nul. Il est prévu de les refaire en imposant un champ extérieur afin de pouvoir atteindre une aimantation plus conséquente.

Enfin, si cette absence d'influence est décevante, elle n'est finalement pas si inattendue au vu des résultats obtenus dans les chapitres précédents. En effet, il a certes été montré que la luminescence à basse température d'un complexe de type ruthénium polypyridine était modifiée par application d'un champ magnétique extérieur (l'application d'un champ magnétique ayant en fait le même effet qu'une augmentation de température, détaillée plus haut).<sup>[87]</sup> Mais les champs nécessaires à une influence notable sont assez élevés (de l'ordre de 7 T), bien plus élevés que les champs internes présent au sein des hydroxydes lamellaires magnétiquement ordonnés (de l'ordre de quelque centaines de gauss comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents).

## C. Conclusion

Nous avons donc réussi à greffer des complexes de ruthénium dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt. Nous avons montré que le choix du type de fonction de greffage était ici primordial.

Nous avons pu noter les difficultés inhérentes à l'insertion des complexes de ruthénium fonctionnalisés par des groupes carboxyliques. En effet, si la synthèse de ces complexes reste abordable, les réactions de greffage vont être influencées par la position, la flexibilité et le nombre de fonctions susceptibles de participer à la réaction d'échange anionique. Enfin l'effet du contre-ion a également été mis en évidence. Seul le complexe hexacarboxylate a pu être greffé dans l'hydroxyde

lamellaire de cobalt. Par manque de temps nous n'avons pas pu aller plus loin dans la caractérisation de ce composé.

Avec les complexes de ruthénium fonctionnalisés par des groupes phosphonates, nous apportons de la flexibilité grâce aux  $-CH_2$  présents entre les groupes phosphonates et les cycles pyridines. De plus nous avons pu varier la position des fonctions de greffage sur le complexe. Nous obtenons ainsi des hybrides totalement échangés avec un complexe dont la fonction de greffage se situe en position 5,5' des bipyridines, et des hybrides partiellement échangés avec un complexe dont la fonction de greffage se situe en position 4,4' des bipyridines confirmant ainsi l'influence de la position lors de la réaction d'échange.

Les composés **Co-Ru5a** et **Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** présentent un ordre ferrimagnétique à faible température (respectivement  $T_N = 7,8K$  et  $T_N = 8,6K$ ). Par ailleurs, la multifonctionnalité de ces matériaux est confirmée par les mesures de luminescence.

Nous avons donc synthétisé des aimants luminescents à partir de précurseurs respectivement magnétiques et luminescents. La synergie n'a certes pas été mise en évidence mais la coexistence des propriétés de départ est bien effective.

- 
- <sup>1</sup> J. M. Rueff, J. F. Nierengarten, P. Gilliot, A. Demessence, O. Cregut, M. Drillon, P. Rabu, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2933.
- <sup>2</sup> A. Demessence, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2006.
- <sup>3</sup> A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 84 (1988) 85.
- <sup>4</sup> V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 97.
- <sup>5</sup> V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.*, 96 (1996) 759.
- <sup>6</sup> N. C. Fletcher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2002) 1831.
- <sup>7</sup> D. P. Rillema, D. S. Jones, H. A. Levy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 849.
- <sup>8</sup> H. C. Stynes, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2304.
- <sup>9</sup> W. W. Brandt, G. S. Smith, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1313.
- <sup>10</sup> P. Ceroni, G. Bergamini, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 8516.
- <sup>11</sup> G. McLendon, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7811.
- <sup>12</sup> G. Faher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *Nature*, 339 (1989) 111.
- <sup>13</sup> A. M. Everest, S. A. Wallin, E. D. A. Stemp, J. M. Nocek, A. G. Mauk, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4337.
- <sup>14</sup> J. T. Hazzard, T. L. Poulos, G. Tollin, *Biochemistry*, 26 (1987) 2836.
- <sup>15</sup> G. Engstrom, R. Rajagukguk, A. J. Saunders, C. N. Patel, S. Rajagukguk, T. Merben-Zahradnik, K. Xiao, G. J. Pielak, B. Trumpower, C. A. Yu, L. Yu, B. Durham, F. Millett, *Biochemistry*, 42 (2003) 2816.
- <sup>16</sup> F. Millett, B. Durham, *Biochemistry*, 41 (2002) 11315.
- <sup>17</sup> J. Luo, K. B. Reddy, A. S. Salameh, J. F. Wishart, S. S. Isied, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2321.
- <sup>18</sup> X-J. Yang, F. Drepper, B. Whu, W. Haechnel, C. Janiak, *Dalton Trans.*, (2005) 256.
- <sup>19</sup> K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.*, 236 (1999) 209.
- <sup>20</sup> E. Ruba, J. R. Hart, J. K. Barton, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 4570.
- <sup>21</sup> C. Adachi, T. Tsuitsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 799.
- <sup>22</sup> J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539.

- <sup>23</sup> G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, 357 (1992) 477.
- <sup>24</sup> P. L. Burns, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature*, 356 (1992) 47.
- <sup>25</sup> N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, 365 (1993) 628.
- <sup>26</sup> G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 36.
- <sup>27</sup> J. Kiod, M. Kimura, K. Nagai, *Science*, 267 (1995) 1332.
- <sup>28</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- <sup>29</sup> J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules*, 28 (1995) 1966.
- <sup>30</sup> H. Dehn, G. Gritzner, V. Gutmann, *Mikrochim. Acta*, 3 (1967) 422.
- <sup>31</sup> J.-K. Lee, D. S Yoo, E. S. Andy, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 1686.
- <sup>32</sup> D. M. Roundhill, *Photochemistry and photophysics of metal complexes*, Plenum Press, New York, 1994.
- <sup>33</sup> P. McCord, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1991) 91.
- <sup>34</sup> M. Ferreira, J. H. Cheung, M. F. Rubner, *Thin Solid films*, 244 (1994) 806.
- <sup>35</sup> H. Rudman, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 115.
- <sup>36</sup> H. Rudman, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 4918.
- <sup>37</sup> H. Xia, C. Zhang, S. Qiu, P. Lu, J. Zhang, Y. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 290.
- <sup>38</sup> M. K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382.
- <sup>39</sup> M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 6841.
- <sup>40</sup> G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 6852.
- <sup>41</sup> A. A. Marti, J. L. Colon, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 2830.
- <sup>42</sup> F. Odobel, D. Massiot, B. S. Harisson, K. S. Shanze, *Langmuir*, 19 (2003) 30.
- <sup>43</sup> C. Ferragina, R. Di Rocco, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 63 (2009) 1.

- <sup>44</sup> C. Ferragina, R. Di Rocco, P. Giannoccaro, L. Petrilli, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 34.
- <sup>45</sup> A. A. Hanna, A. F. Ali, A. E. Gad, *Phosphorous Research Bulletin*, 23 (2009) 83.
- <sup>46</sup> S. Shi, J. Zhou, R. Zong, J. Ye, *Journal of Luminescence*, 122-123 (2007) 218.
- <sup>47</sup> E. P. Giannelis, D. G. Nocera, T. J. Pinnavia, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 203.
- <sup>48</sup> P. K. Ghosh, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5519.
- <sup>49</sup> R. A. Schoonheydt, P. de Pauw, D. Vliers, F. C. Schryver, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5113.
- <sup>50</sup> V. Joshi, P. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5604.
- <sup>51</sup> R. Clément, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6998.
- <sup>52</sup> O. Poizat, C. Sourisseau, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3007.
- <sup>53</sup> U. Costantino, F. Marmottini, M. Curini, O. Rosati, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 333.
- <sup>54</sup> A. Díaz, A. David, R. Pérez, M. L. González, A. Báez, S. E. Wark, P. Zhang, A. Clearfield, J. L. Colón, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2465.
- <sup>55</sup> D. Wang, R. Yu, X. Xing, Y. Chen, Z. Guo, N. Kumada, N. Kinomura, M. Takano, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 751.
- <sup>56</sup> M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Griffith, R. H. Lane, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1003.
- <sup>57</sup> T. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 3031.
- <sup>58</sup> J. Kawamata, H. Yamaki, R. Ohshige, R. Seike, S. Tani, Y. Ogata, A. Yamagishi, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 321 (2008) 65.
- <sup>59</sup> M. E. Hagerman, S. J. Salamone, R. W. Herbst, A. L. Payeur, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 443.
- <sup>60</sup> M. Ogawa, M. Inagaki, N. Kodama, K. Kuroda, C. Kato, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 3819.
- <sup>61</sup> W. De Wilde, G. Peeters, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2306.
- <sup>62</sup> M. Ogawa, M. Tsujimura, K. Kuroda, *Langmuir*, 16 (2000) 4202.
- <sup>63</sup> D. Yan, J. Lu, M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, (2009) 6358.
- <sup>64</sup> F. Odobel, B. Bujoli, D. Massiot, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 163.

- <sup>65</sup> A. R. Oki, R. J. Morgan, *Synth. Commun.*, 25 (1995) 4093.
- <sup>66</sup> B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3334.
- <sup>67</sup> E. Terpetshnig, H. Szmecinski, H. Malak, J. R. Lakowicz, *Biophys. J.*, 68 (1995) 342.
- <sup>68</sup> S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2247.
- <sup>69</sup> P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeerudin, P. Comte, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1998) 3686.
- <sup>70</sup> S. M. Zakeeruddin, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta*, 296 (1999) 250.
- <sup>71</sup> E. Eskilinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 2745.
- <sup>72</sup> C. Carpanese, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, 2010.
- <sup>73</sup> I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6073.
- <sup>74</sup> S. G. Yan, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6867.
- <sup>75</sup> S. Gould, G. F. Strouse, T. J. Meyer, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2942.
- <sup>76</sup> G. Mara Freire, M. S. S. Catarina Neves, M. Isabel Marrucho, A. P. Coutinho, M. Ana Fernandes, *J. Phys. Chem.*, 114 (2010) 3744.
- <sup>77</sup> K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York (1986).
- <sup>78</sup> C. Dendrinou-Samara, G. Tsotsou, L. V. Ekateriniadou, A. H. Kortsaris, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. A. Kyriakidis, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.*, 71 (1998) 171.
- <sup>79</sup> E. Podstawka, A. Kudelski, P. Kafarski, L.M. Proniewicz, *Surface Science*, 601 (2007) 4586.
- <sup>80</sup> G. Ilia, V. Parvulescu, A. Popa, S. Iliescu, *J. Opt. Adv. Mater.*, 10 (2008) 3398.
- <sup>81</sup> B. C. Barja, J. Herszage, M. dos Santos Afonso, *Polyhedron*, 20 (2001) 1821.
- <sup>82</sup> R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, J. Roziere, S. Roualdes, *Macromolecules*, 43 (2010) 5269.
- <sup>83</sup> G. David, C. Boyer, R. Tayouo, S. Seabrook, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Woodward, M. Destarac, *Macromol. Chem. Phys.*, 208 (2010) 75.

<sup>84</sup> D. D. Jiang, Q. Yao, M. A. McKinney, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, 63 (1999) 423.

<sup>85</sup> E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, P. Rabu, G. Rogez, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 10577.

<sup>86</sup> D. C. Baker, G. A. Crosby, *Chem. Phys.*, 4 (1974) 428.

<sup>87</sup> G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 231.

<sup>88</sup> F. E. Lytle, D. H. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 253.

<sup>89</sup> J. V. Houtten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4853.



## Conclusion générale

Nous avons montré au cours de ce travail de thèse qu'il était possible d'insérer des complexes de phthalocyanines, des complexes de ligands à base de Schiff et des complexes polypyridines de ruthénium dans les hydroxydes lamellaires de cobalt et de cuivre.

Avec l'insertion des phthalocyanines, le défi était d'abord d'ordre structural dans la mesure où c'est la première fois que de tels complexes sont intercalés dans les hydroxydes simples lamellaires de manière reproductible et sans formation de phases parasites. L'étude des propriétés magnétiques a montré que ces matériaux présentent un ordre de type ferrimagnétique, à très faible température  $T < 1,8\text{K}$  pour les composés **CuMPc**, et sous une température  $T_N = 5.7\text{K}$  pour les composés **CoMPc**. Pour ces composés **CoMPc**, la température d'ordre ne dépend pas du métal complexé par la phthalocyanine insérée. Ceci montre que l'interaction entre les couches inorganiques est de nature purement dipolaire. Dans le cas de l'hydroxyde de cobalt fonctionnalisé par la phthalocyanine de cuivre, une étude RPE a permis de déterminer la valeur du champ interne qui apparaît dans le matériau hybride dans sa phase ordonnée, environ 100 G.

Des mesures d'électrochimie ont permis de montrer que les systèmes hybrides synthétisés possédaient les mêmes propriétés de catalyse de réduction de l'oxygène que les phthalocyanines seules, ce qui suggère que les phthalocyanines de l'espace interlamellaires restent accessibles par le dioxygène (même si cela reste encore à quantifier précisément). Enfin l'étude des propriétés de conduction des  $\text{MPcTs}^{4-}$  a montré que les matériaux hybrides obtenus sont très fortement isolants. Des travaux sont actuellement en cours pour essayer d'introduire des porteurs de charges par dopage des phthalocyanines.<sup>[1]</sup>

Dans le cas des complexes ligands à base de Schiff, nous avons en partie résolu le problème rencontré par E. Delahaye (hydrolyse de la fonction imine suivie de l'insertion-greffage de l'aldéhyde) lors des tentatives de greffages de certains complexes de salen fonctionnalisés par des sulfonates en remplaçant ces derniers par des fonctions carboxylates (même si toutes les difficultés n'ont pas été complètement levées). Une série de composés isostructuraux a été obtenue avec chaque type de complexes, dans les hydroxydes de cuivre et dans les hydroxydes de cobalt. Nous avons notamment pu obtenir les premiers systèmes hydroxydes lamellaires simples fonctionnalisés par des complexes de métaux de transition au degré d'oxydation +III. Les mesures magnétiques montrent que les composés **Co-SPC-M**, **Co-SED-M**, **Co-SCD-M**, **Co-SBD-M**, s'ordonnent de manière ferrimagnétique à des températures de 6,8 à 12,8K. L'étude RPE du composé **Co-SED-Cu** montre l'existence d'un champ interne d'environ 200 G. Cependant, à la différence des composés hybrides avec les phthalocyanines, il y a ici de légères

différences de températures d'ordre selon la nature de l'ion métallique inséré, pour un même ligand. Ceci suggère qu'il y a donc que le couplage magnétique entre les couches, s'il reste essentiellement de nature dipolaire, comporte probablement une contribution due à l'échange.

L'insertion des complexes chiraux **SCD-M** a permis de synthétiser des composés hybrides chiraux. Dans les composés à base de cobalt, nous obtenons des aimants chiraux. En revanche, les tests en catalyse énantiosélective, indiquent l'inactivité du système hybride dans la réaction d'époxydation du styrène, probablement du fait de la faible accessibilité du centre catalytique inséré. Enfin, les mesures de luminescence effectuées sur **Co-SBD-ALCl** ou **Cu-SBD-ALCl**, montrent un quenching complet de la luminescence.

La synthèse des systèmes hybrides fonctionnalisés par des complexes polypyridines de ruthénium s'est avérée particulièrement « complexes ». En effet nous avons réussi à contourner certaines difficultés rencontrées, soit en passant des fonctions carboxylates aux fonctions d'accroches méthyl-phosphonates, soit en passant des complexes bi-fonctionnalisés aux complexes hexa-fonctionnalisés. Les matériaux hybrides fonctionnalisés que nous avons obtenus présentent une aimantation spontanée à  $T_N = 9K$ .

Les mesures de luminescence montrent que le matériau fluoresce, soit une coexistence du magnétisme avec la fluorescence. Malheureusement, l'étude en température et à champ nul n'indique pas de modification de la luminescence lors de la mise en ordre magnétique du matériau.

Au cours de cette thèse nous avons notamment développé une nouvelle voie de synthèse dans le domaine des hydroxydes simples lamellaires. Cette voie de synthèse, dite « indirecte », nécessite la synthèse d'un composé intermédiaire pré-intercalé,  $Cu_2(OH)_3(DS)$  ou  $Co_2(OH)_3(DS_0)$ . Cette voie de synthèse permet notamment d'insérer des molécules encombrées, ou relativement hydrophobes. Elle permet ainsi de travailler à des températures relativement élevées ( $T > 60^\circ C$ ). D'une manière générale, cette méthode a permis d'obtenir des composés avec une meilleure cristallinité que ceux obtenus par la voie directe (quand ceux-ci ont pu être obtenus par les deux méthodes). Enfin, il est apparu que l'on formait moins d'oxydes parasites lors de la réaction d'insertion par voie indirecte, même pour des durées de réaction relativement longues et des températures relativement élevées.

Enfin un résultat intéressant obtenu par l'utilisation de cette synthèse indirecte est. qu'il est possible de contrôler le taux d'insertion, du moins dans une certaine mesure. On peut ainsi obtenir des composés co-insérés (échange partiel) ou totalement échangés. Avec les **CoMPcDS<sub>0</sub>** nous avons même montré qu'il était possible dans une approche étape par étape d'augmenter continuellement le taux de phthalocyanines entre les feuillets inorganiques jusqu'à atteindre l'échange total à partir du composé co-inséré.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses.

Il sera tout d'abord intéressant d'étudier de manière plus précise ce contrôle du taux d'insertion offert par la voie de synthèse indirecte.

Par ailleurs, il nous semble utile de contrôler encore plus précisément le mécanisme d'élaboration des matériaux hybrides lamellaires. Pour cela, la technique LBL déjà utilisée dans les hydroxydes doubles lamellaires,<sup>[2]</sup> nous semble très appropriée dans la mesure où elle permettrait d'exercer un contrôle plus strict sur les sous réseaux organique et inorganique du matériau. Ce travail se déroulerait en deux étapes, la première étape concernerait l'exfoliation des hydroxydes lamellaires de métaux de transition en monocouche inorganique. La deuxième serait de réussir à ordonner des ligands organiques ou complexes de métaux sur ces monocouches avant de construire un réseau complet.

Avec pour objectif de greffer in-situ le complexe polypyridine de ruthénium, nous avons montré qu'il était possible de greffer un ligand précurseur de ces complexes à savoir la bipyridine dicarboxylate (5,5-dcbpy) dans l'hydroxyde lamellaire de cobalt. L'étude détaillée (notamment la disponibilité du site de coordination) de ce composé réserve à notre sens des orientations de recherches intéressantes, puisque l'éventuelle disponibilité de ce site de coordination (confirmée uniquement pour l'instant en analyse élémentaire) permettrait de coordonner bon nombre de métaux aux propriétés physiques variées, et donc par là de réaliser un capteur magnétique.

La multifonctionnalité présente quant à elle encore de beaux jours devant elle, avec ces matériaux, dans la mesure où il serait intéressant (avec l'expérience acquise du greffage des phthalocyanines) d'essayer le greffage des complexes bis-phthalocyanines de terres rares (molécules aimants aux propriétés magnétiques intéressantes).<sup>[3,4]</sup> La transition de spin avec par exemple des complexes phénanthroline de fer (III), tout comme l'ONL restent des propriétés qu'il est encore possible d'apporter aux hydroxydes simples lamellaires.

<sup>1</sup> R. Bourzami, thèse en cours (dir. Pr. P. Turek).

<sup>2</sup> D. Yan, J. Lu, M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, (2009) 6358.

<sup>3</sup> N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, Sy. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 8694.

<sup>4</sup> N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2931.

## Annexe

### A. Techniques de caractérisation

#### A.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des éléments principaux et des métaux ont été faites par des laboratoires externes. Les analyses carbone, hydrogène et azote ont été effectuées en parallèle par le service de microanalyse de l'Institut de Chimie de Strasbourg, et par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Le dosage des métaux et du soufre a été effectué exclusivement au service central d'analyse du CNRS.

#### A.2. Analyses thermo gravimétrique (ATG) et thermo différentielle (ATD)

Les enregistrements des courbes d'ATG-ATD ont été réalisés de manière couplée sur un appareil Texas Instrument de type SDT Q600 entre 25 et 900°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C par minute, sous flux d'air, dans un creuset en platine (logiciel de traitement : TA Instrument Universal Analysis 2000).

#### A.3. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes RX ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8-Advance ( $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur SolX, discriminant en énergie (il permet de s'affranchir de la fluorescence X de certains éléments).

Les diffractogrammes de la figure I.7 ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D500 ( $\text{CoK}_{\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ ).

#### A.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infra-rouge ont été réalisées sur des pastilles KBr (dilution environ 1%). Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur spectromètre IR Digilab FTS 3000 Excalibur (logiciel : Digilab Merlin 3.4; laser He-Ne; détecteur MCT (Cryogenic Mercury CadmiumTellurid) et source : standard céramique)

#### A.5. Spectroscopie UV-visible

Les spectres des poudres (pastilles dans KBr, diluées à environ 2%) ont été mesurés en transmission entre deux plaques de quartz sur un spectromètre UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 950 équipé d'une sphère d'intégration (PTFE)

de 150 mm de diamètre (logiciel UV Winlab). Les conditions de mesures sont : gamme spectrale de 2500 à 200nm, avec une vitesse moyenne de 300 nm/min, fentes fixes de 2 nm entre 200 et 860 nm, et variables entre 860 et 2500 nm, pas de mesure 1 nm.

### **A.6. Spectroscopie de fluorescence à température variable**

Ces mesures ont été réalisées par le Dr. Pierre Gilliot et le Dr. Mathieu Gallart (IPCMS-DON).

On excite l'échantillon avec une lumière de longueur d'onde connue obtenu à l'aide d'un laser He-Cd ( $\lambda = 325$  nm). On focalise ce faisceau d'excitation sur l'échantillon (avec une lentille). Le signal de photoluminescence est alors récupéré à 90 degrés via une lentille de collection et dispersé par un spectromètre à réseau. Les spectres sont enregistrés avec une camera à transfert de charge (CCD) refroidie à l'azote liquide.

### **A.7. Dichroïsme circulaire**

Les spectres de dichroïsme circulaires ont été mesurés à température ambiante sur des poudres diluées dans KBr (dilution moins de 1%) à l'aide d'un spectromètre Jasco 810 (Un « blanc » a été réalisé sur une pastille de KBr).

### **A.8. RMN en solution**

Les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$  RMN) ont été réalisées sur un spectromètres Bruker AVANCE 300 (300 MHz) dans un solvant deutéré, précisé pour chaque composé. Les spectres sont calibrés par rapport au signal du solvant non-deuté.

### **A.9. Microscopie électronique à balayage**

Les photographies MEB des échantillons présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 6700F équipé d'un système d'analyse élémentaire par EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy).

### **A.10. Magnétomètre à Squid**

Les mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique ont été effectuées au laboratoire, à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) « MPMS XL (Quantum Design Inc) » qui permet de faire des mesures sur une gamme allant de 1,8 à 400 K sur un intervalle de champ magnétique de + à -5 T. Les mesures à température variable ont été réalisées faites en mode RSO (Reciprocating Sample Option) sous un champ statique de

5000 G. Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées en mode DC (Direct Current). Les mesures en champ alternatif ont été réalisées en champ statique nul, sous un champ oscillant de 0.35 mT (100Hz).

Les composés mesurés en fin de thèse l'ont été sur un magnétomètre Squid-VSM (Vibrating Sample Magnetometer à détection squid) (Quantum Design) avec des paramètres identiques (les champs magnétiques accessibles sont alors de +7 à -7 T).

Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et de l'échantillon (estimé à  $\chi_{\text{dia}} = -M/2 \times 10^{-6}$  emu/mol, où M est la masse molaire de l'échantillon).

### **A.11. Résonance Paramagnétique électronique**

Les mesures RPE ont été réalisées au laboratoire POMAM (Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS-Université de Strasbourg) avec l'aide du Pr. Philippe Turek, du Dr. Sylvie Choua, du Dr. Bertrand Vilenon, et de M. Maxime Bernard. Les mesures ont été effectuées en bande X (9,8 GHz) sur un spectromètre ESP300E (Bruker) équipé d'une cavité rectangulaire TE102. Les mesures à température variable ont été réalisées avec un cryostat ESR900 à flux continu d'hélium (Oxford Instruments). Le champ statique est contrôlé par une sonde Hall alors que la fréquence de la microonde est enregistrée à l'aide d'un fréquencemètre (HP 5350 B).

### **A.12. Chromatographie chirale en phase gazeuse**

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz (IPCMS-DMO). Les chromatogrammes ont été enregistrés par un appareil Hewlett Packard Serie 5890 Série II équipé d'une colonne semi-capillaire chirale (HP-1, methylsilicon gum, 10 m x 0,53 mm x 2,65  $\mu\text{m}$ . Température de l'injecteur 200°C, température du détecteur : 250°C.

### **A.13. Mesures électrochimiques**

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002 CNRS-Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, en collaboration avec le Dr. Christine Mousty. Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab 100 dans une cellule à trois électrodes comportant une électrode de travail en carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm), un fil de platine est utilisé comme contre-électrode et une électrode Ag/AgCl saturé en KCl sert d'électrode de référence. La cellule est dégazée à l'argon pendant 30 min avant chaque mesure. Pour les mesures en présence d'oxygène, la solution est saturée en O<sub>2</sub> par bullage pendant 15 min. Avant chaque utilisation, l'électrode de travail est polie avec de l'alumine (0,05  $\mu\text{m}$ ) puis rincée dans un mélange eau distillée/éthanol aux ultra-sons pendant 5 min.

## B. Synthèses

### B.1. Synthèse des hydroxydes lamellaires de départ

**$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot 1,04\text{H}_2\text{O}$**  :<sup>[1]</sup> dans un bécher on prépare 100 mL d'une solution de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3,99g ; 0,02 mol) que l'on chauffe jusqu'à 60°C sous bullage d'argon. Cette solution est ensuite dosée par 150 mL d'une solution aqueuse de NaOH (1,2 g, 0,03 mol). L'addition doit se faire avec un débit tel que les 150 mL de solution aqueuse doivent être totalement ajoutés au bout de 15 à 20 minutes. Le bullage sous argon est maintenu, l'agitation également. Une fois l'addition de la base terminée, on filtre le mélange réactionnel et on obtient un solide verdâtre (vert clair) que l'on sèche sous vide après lavage à l'eau, éthanol, acétone. (r = 87%).

Anal(%) pour  $\text{C}_2\text{H}_{8,08}\text{O}_{6,04}\text{Cu}_2$  (MM = 255,81 g/mol). Mes (Calc): C : 9,43 (9,38) ; H : 3,23 (3,16) ; Cu : 49,68 (49,68).

**$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,27}(\text{OAc})_{0,73} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$**  :<sup>[3]</sup> le mode opératoire est semblable au précédent.  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4,98g ; 0,02 mol) est dissout dans 100 mL d'eau et chauffé jusqu'à 70°C. Cette solution est ensuite dosée avec 150 mL d'un mélange de 30 mL d'une solution de NaOH à 1 M (1,2 g, 0,03 mol), 60 mL d'éthanol, et 60 mL d'eau. Le dosage se fait sous bullage d'argon pendant 1h. Lorsque l'ajout de la solution basique est terminé, le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 minutes. Puis on filtre sur un entonnoir en verre fritté et on recueille un solide bleu qu'on lave à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone. (r = 82%).

Anal(%) pour  $\text{C}_{1,46}\text{H}_{6,86}\text{O}_{6,43}\text{Co}_2$  (MM = 247,26 g/mol). Mes (calc): C : 7,05 (7,08) ; H : 3,56 (3,58) ; Co : 47,6 (49,72).

**$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$**  :<sup>[2]</sup> dans un bicol de 100 mL, on solubilise du dodécylsulfate de sodium (0,58g, 2mmoles) avec 50 mL d'un mélange eau-éthanol (30/20). Dans cette solution on disperse  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,26g, 1mmole). Après 24h d'agitation sous argon, le mélange réactionnel est filtré et le précipité obtenu est lavé à l'eau, à l'éthanol et enfin à l'acétone, jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Le solide obtenu est séché sous vide. (r = 70%)

Anal(%) pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{O}_{7,5}\text{S}_4\text{Cu}_2$  (MM = 452,41 g/mol). Mes (calc): C : 31,85 (31,86) ; H : 6,36 (6,41) ; Cu : 27,6 (28,1).

**Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>)** :<sup>[3]</sup> dans un bicol de 100 mL, on met en suspension Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (0,25g ; 1mmole) dans 20 mL d'eau et on ajoute du dodécyle sulfonate de sodium (0,27g, 1mmole) dissous dans 10mL d'eau. Le mélange réactionnel vire au bleu-ciel. Après 48h d'agitation sous argon, le mélange réactionnel est filtré et le précipité obtenu est lavé à l'eau, à l'éthanol et enfin à l'acétone, jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Le solide obtenu est vert et séché sous vide. (r = 61%).

Anal(%) pour C<sub>6</sub>H<sub>20,46</sub>O<sub>7,23</sub>S<sub>0,5</sub>Co<sub>2</sub> (MM = 342,2 g/mol). Mes (calc) : C : 20,94 (21,07) ; H : 5,45 (5,97) ; Co : 34,48 (34,48).

## B.2. Synthèse des composés du chapitre I

Les phthalocyanines métallées tétrasulfonates de sodium ont été synthétisées selon la méthode de Weber et Bush, à l'exception de ZnPcTs pour lequel nous avons remplacé le nitrobenzène par le sulfolane.<sup>[4]</sup>

**CoCuPc** : dans 60 mL d'eau, on dissout CuPcTsNa<sub>4</sub> à 83% (0,15g ; 0,15 mmol) le pH de la solution est ajusté (pH = 8) à l'aide d'une solution à 0,2 M en HCl. La solution est dégazée et on y disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (236mg, 1mmol). Le mélange réactionnel est porté à 65°C, maintenu sous argon et sous agitation pendant 24 heures de réaction. Après centrifugation (4 cycles de 8000 tr/min pendant 10 minutes), on recueille un solide bleu que l'on lave à l'éthanol, puis à l'acétone.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,24</sub>(CuPcTS<sub>0</sub>)<sub>0,19</sub>·3,8H<sub>2</sub>O :  
Co<sub>2</sub>Cu<sub>0,19</sub>C<sub>6,08</sub>H<sub>5,52</sub>N<sub>1,52</sub>S<sub>0,76</sub>O<sub>5,52</sub>·3,8H<sub>2</sub>O (MM = 418,7 g/mol). Mes (calc) : Co : 28,18 (28,2), Cu : 2,91 (2,97), C : 18,06 (18,0), H : 2,76 (3,2), N : 4,9 (5,24), S : 5,02 (4,98).

**CoNiPc** : dans 60 mL d'eau on dissout NiPcTsNa<sub>4</sub> (245 mg, 0,25 mmol) ; le pH de la solution est ajusté à pH=8. La solution est placée sous agitation et sous bullage d'argon. On disperse ensuite Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (236mg, 1mmol) dans le mélange réactionnel. Au bout de 15 heures de réaction à 65°C on filtre le mélange réactionnel. La poudre bleue est séchée.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,2</sub>(NiPcTs)<sub>0,2</sub>·3,5H<sub>2</sub>O :  
Co<sub>2</sub>Ni<sub>0,2</sub>C<sub>6,4</sub>H<sub>5,6</sub>N<sub>1,6</sub>S<sub>0,8</sub>O<sub>5,6</sub>·3,5 H<sub>2</sub>O (M = 412,8 g/mol). Mes (calc) : Co : 28,16 (28,55), Ni : 2,71 (2,84), C : 18,81 (18,62), H : 2,77 (3,08), N : 5,86 (5,43), S : 4,05 (6,21).

**CoCoPc** : dans un ballon de 60 mL on dissout CoPcTsNa<sub>4</sub> (245 mg, 0,25 mmol) dans 60 mL d'eau. On ajuste le pH avec une solution de HCl à 0,2 M. La solution obtenue à pH = 8 est maintenue sous bullage d'argon. On disperse enfin une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (236mg, 1mmol) dans le mélange réactionnel. Le mélange réactionnel est maintenu sous argon et sous agitation à 65°C pendant 15 heures. On obtient après filtration une poudre bleue.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,2</sub>(CoPcTs)<sub>0,2</sub>·4,3H<sub>2</sub>O :

Co<sub>2,2</sub>C<sub>6,4</sub>H<sub>5,6</sub>N<sub>1,6</sub>S<sub>0,8</sub>O<sub>5,6</sub>·4,3 H<sub>2</sub>O (M = 427,3 g/mol). Mes (calc) : Co : 30,99 (30,34), C : 17,85 (17,99), H : 2,94 (3,35), N : 4,71 (5,24), S : 4,50 (6,00).

**CoAlCIPc** : dans 60 mL d'eau, on dissout AlCIPcTsNa<sub>4</sub> (0,25g, 0,25 mmol) le pH de la solution est ajusté (pH = 8) à l'aide d'une solution de HCl à 0,2 M. La solution est dégazée et on y disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (236mg, 1mmol). Le mélange réactionnel est porté à 65°C, maintenu sous argon et sous agitation pendant 15 heures de réaction. On recueille par filtration un solide bleu que l'on lave à l'éthanol, puis à l'acétone avant de le mettre à sécher sous vide dans un dessiccateur.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,44</sub>(AlCIPcTs)<sub>0,14</sub>·3H<sub>2</sub>O :

Co<sub>2</sub>Al<sub>0,14</sub>C<sub>4,48</sub>H<sub>5,12</sub>N<sub>1,12</sub>S<sub>0,56</sub>O<sub>5,12</sub>·3H<sub>2</sub>O (MM = 374,96 g/mol). Mes (calc); Co : 31,47 (31,47), Al : 0,96 (0,99), C : 14,47 (14,1), H : 4,32 (4,06), N : 3,07 (3,7), S : 4,05 (4,7).

**CoZnPc** : dans 60 mL d'eau, on dissout ZnPcTsNa<sub>4</sub> (0,25g ; 0,25 mmol) le pH de la solution est ajusté (pH = 8) à l'aide d'une solution à 0,2 M en HCl. La solution est dégazée et on y disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (236mg, 1mmol). Le mélange réactionnel est porté à 65°C, maintenu sous argon et sous agitation pendant 15 heures de réaction. On recueille par filtration un solide bleu que l'on lave à l'éthanol, puis à l'acétone avant de le mettre à sécher sous vide dans un dessiccateur.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,44</sub>(ZnPcTs)<sub>0,14</sub>·5,2H<sub>2</sub>O :

Co<sub>2</sub>Zn<sub>0,14</sub>C<sub>4,48</sub>H<sub>5,12</sub>N<sub>1,12</sub>S<sub>0,56</sub>O<sub>5,12</sub>·5,2H<sub>2</sub>O (MM = 397,0 g/mol). Mes (calc) : Co : 29,78 (29,72), Zn : 0,83 (2,3), C : 13,65 (13,54), H : 2,74 (3,90), N : 3,88 (3,95), S : 4,98 (4,51).

**CuCuPc** : dans un ballon de 250 mL, on prépare 50mL d'une solution de CuPcTsNa<sub>4</sub> à 83% (450mg, 0,46mmol) à pH = 8. On disperse (0,23g, 0,51 mmol) de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) et le volume réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée par un ballon d'argon, à reflux, pendant 24 heures. Un solide bleu recueilli par filtration est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(CuPcTs)<sub>0,25</sub>·4,6H<sub>2</sub>O :

Cu<sub>2,25</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>1</sub>O<sub>6</sub>·4,6H<sub>2</sub>O (MM = 484,1 g/mol). Mes (calc); Cu : 29,6 (29,54), C : 20,44 (19,85), H : 2,8 (3,16), N : 5,5 (5,79), S : 6,3 (6,62).

**CuCoPc** : dans un ballon de 250 mL, on prépare 50mL d'une solution de  $\text{CoPcTsNa}_4$  (450mg, 0,46mmol) à pH = 8. On disperse (0,23g, 0,51 mmol) de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et le volume réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée par un ballon d'argon, à reflux, pendant 24 heures. Un solide bleu recueilli par filtration est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,23}(\text{CoPcTs})_{0,19} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Cu}_2\text{Co}_{0,19}\text{C}_{6,08}\text{H}_{5,51}\text{N}_{1,52}\text{S}_{0,76}\text{O}_{5,51} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (MM = 395,9 g/mol). Mes (calc) : Cu : 32,38 (32,10), Co: 2,56 (2,83), C : 18,82 (18,45), H : 2,59 (2,68), N : 4,89 (5,38), S : 5,18 (6,16).

**CuNiPc** : dans un ballon de 250 mL, on prépare 50mL d'une solution de  $\text{NiPcTsNa}_4$  (450mg, 0,46 mmol) à pH = 8. On disperse (0,23g, 0,51 mmol) de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et le volume réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée par un ballon d'argon, à reflux, pendant 24 heures. Un solide bleu-vert recueilli par filtration est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,2}(\text{NiPcTs})_{0,2} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Cu}_2\text{Ni}_{0,2}\text{C}_{6,4}\text{H}_{5,6}\text{N}_{1,6}\text{S}_{0,8}\text{O}_{5,6} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  (MM = 400,4 g/mol) Mes (calc) : Cu : 31,7 (31,74), Ni : 2,8 (2,93), C : 19,18 (19,20), H : 3,06 (2,57), N : 5,05 (5,60), S : 5,28 (6,41).

**CuZnPc**. Dans un ballon de 250 mL, on prépare 50ml d'une solution de  $\text{NiPcTsNa}_4$  (450mg ; 0,46 mmol) à pH = 8. On disperse (0,23g, 0,51 mmol) de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  et le volume réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée par un ballon d'argon, à reflux, pendant 24 heures. Un solide vert recueilli par filtration est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,2}(\text{ZnPcTs})_{0,2} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0,2}\text{C}_{6,4}\text{H}_{5,6}\text{N}_{1,6}\text{S}_{0,8}\text{O}_{5,6} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (MM = 400,4 g/mol) Mes (calc) : Cu : 30,93 (30,93), Zn : 1,19 (3,26), C : 19,20 (19,21), H : 3,06 (2,57), N : 5,6 (5,58), S : 5,28 (6,38).

**CuCuPc/DS** : dans un bicol de 250 mL, on dissout  $\text{CuPcTsNa}_4$  (0,45g, 0,46mmole) dans 100 mL d'eau le pH de la solution est ajusté à pH = 8. On y disperse  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (0,26g, 0,54 mmole) et on rajoute 50mL d'éthanol. Le tout est porté à 60°C pendant 24 heures. On filtre et on obtient un solide bleu-vert.

Anal(%) pour  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,34}(\text{DS})_{0,54}(\text{CuPcTs})_{0,03} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Cu}_{2,03}\text{C}_{7,44}\text{H}_{17,2}\text{N}_{0,24}\text{S}_{0,66}\text{O}_{5,86} \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$  (MM = 385,5 g/mol). Mes (calc) : Cu : 33,47 (33,46), C : 23,53 (23,18), H : 5,12 (5,41), N : 0,73 (0,87), S : 5,15 (5,49).

**CuNiPc/DS** : dans un bicol de 250 mL, on dissout NiPcTsNa<sub>4</sub> (0,45g, 0,46 mmole) dans 100 mL d'eau le pH de la solution est ajusté à pH = 8. On y disperse Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) (0,26g, 0,54 mmole) et on rajoute 50mL d'éthanol. Le tout est porté à 60°C pendant 24 heures. On filtre et on obtient un solide bleu-vert.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3,11</sub>(NiPcTs)<sub>0,11</sub>(DS)<sub>0,45</sub>·1,8H<sub>2</sub>O:

Cu<sub>2</sub>Ni<sub>0,11</sub>C<sub>8,92</sub>H<sub>15,68</sub>N<sub>0,88</sub>S<sub>0,89</sub>O<sub>6,23</sub>·1,8H<sub>2</sub>O (MM = 426,55 g/mol). Mes (calc) : Cu : 29,8 (29,79), Ni : 1,9 (1,58), C : 21,76 (21,8), H : 4,25 (4,44), N : 3,01 (3,02), S : 5,56 (6,00).

**CuCoPc/DS** : dans un bicol de 250 mL, on dissout CoPcTsNa<sub>4</sub> (0,45g, 0,46 mmole) dans 100 mL d'eau le pH de la solution est ajusté à pH = 8. On y disperse Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) (0,26g, 0,54 mmole) et on rajoute 50 mL d'éthanol. Le tout est porté à 60°C pendant 24 heures. On filtre et on obtient un solide bleu-ciel.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3,47</sub>(CoPcTs)<sub>0,02</sub>(DS)<sub>0,45</sub>·H<sub>2</sub>O:

Cu<sub>2</sub>Co<sub>0,02</sub>C<sub>6,04</sub>H<sub>14,96</sub>N<sub>0,16</sub>S<sub>0,53</sub>O<sub>5,51</sub>·H<sub>2</sub>O (MM = 338,0 g/mol). Mes (calc) : Cu : 37,60 (37,6), Co : 0,33 (0,33), C : 21,12 (21,35), H : 4,91 (4,94), N : 0,63 (0,63), S : 5,02 (4,98).

**CoCuPc/DS<sub>0</sub>** : on disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,44</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,56</sub> (0,25 g, 0,81 mmol) dans 65 mL d'un mélange eau-méthanol. On ajoute une solution à 6,25mM (pH = 8) de CuPcTsNa<sub>4</sub> (250 mg, 0,25 mmol) à 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée pendant 24 heures, sous argon et sous agitation. Le solide bleu-vert est obtenu par centrifugation : 4 cycles (8000 tr/min pendant 10 minutes).

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,42</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,39</sub>(CuPcTs)<sub>0,05</sub>·2,64H<sub>2</sub>O:

Co<sub>2</sub>Cu<sub>0,05</sub>C<sub>6,28</sub>H<sub>13,77</sub>N<sub>0,4</sub>S<sub>0,59</sub>O<sub>5,19</sub>·2,64H<sub>2</sub>O (MM = 363,2 g/mol) Mes (calc) : Co : 32,49 (32,45), Cu : 1,04 (0,85), C : 20,45 (20,46), H : 4,60 (5,25), N : 1,50 (1,50), S : 4,52 (5,12).

**CoNiPc/DS<sub>0</sub>** : on disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,44</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,56</sub> (0,25 g, 0,81 mmol) dans 65 mL d'un mélange eau-méthanol. On ajoute une solution à 6,25mM (pH = 8) de NiPcTsNa<sub>4</sub> (250 mg, 0,25 mmol) à 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée pendant 24 heures, sous argon et sous agitation. Le solide est recueilli par filtration sous vide suivi d'un lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,43</sub>(NiPcTs)<sub>0,045</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,39</sub>·3H<sub>2</sub>O:

Co<sub>2</sub>Ni<sub>0,045</sub>C<sub>6,12</sub>H<sub>13,72</sub>N<sub>0,36</sub>S<sub>0,57</sub>O<sub>5,53</sub>·3H<sub>2</sub>O (MM = 369,1 g/mol) Mes (calc); Co : 31,97 (31,97), Ni : 0,71 (0,72), C : 20,49 (20,00), H : 5,25 (5,4), N : 1,36 (1,37), S : 4,90 (4,9).

**CoCoPc/DS<sub>0</sub>** : on disperse Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,44</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,56</sub> (0,25 g, 0,81 mmol) dans 65 mL d'un mélange eau-méthanol. On ajoute une solution à 6,25mM (pH = 8) de CoPcTsNa<sub>4</sub> (250 mg ; 0,25 mmol) à 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère contrôlée pendant 24 heures, sous argon et sous agitation. Le solide est recueilli par filtration sous vide suivi d'un lavage à l'eau et à l'éthanol.

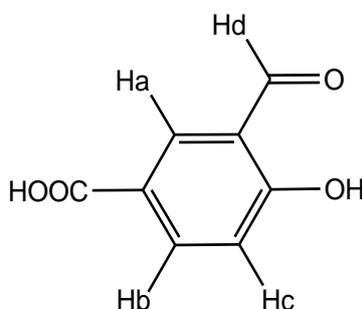
Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,4</sub>(CoPcTs)<sub>0,03</sub>(DS<sub>0</sub>)<sub>0,5</sub>·2H<sub>2</sub>O:

Co<sub>2</sub>Co<sub>0,03</sub>C<sub>6,96</sub>H<sub>16,26</sub>N<sub>0,24</sub>S<sub>0,62</sub>O<sub>5,76</sub>·2H<sub>2</sub>O (MM = 363,82 g/mol) Mes (calc) : Co : 32,89 (32,88), C : 22,66 (22,7), H : 5,37 (5,65), N : 0,87 (0,85), S : 5,41 (5,37).

### B.3. Synthèse des composés du chapitre II.

#### B.3.a. Synthèse des ligands

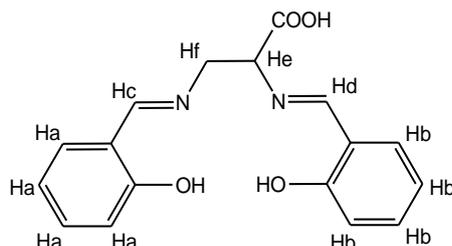
**AFB-H** : ce composé est obtenu par la méthode de V. Béreau.<sup>5</sup> Dans un bicol de 500 mL, l'acide para hydroxybenzoïque (15g ; 108 mmol) est mis en suspension dans 40 mL d'acide trifluoroacétique. Parallèlement, l'hexaméthylène tétraamine (15,3g ; 109 mmol) est solubilisé sous bullage d'argon dans l'acide trifluoroacétique. Cette solution est en suite ajoutée goutte à goutte sous atmosphère contrôlée d'argon à la suspension d'acide para hydroxybenzoïque. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 2h et le mélange réactionnel devient jaune translucide. La solution est refroidie à température ambiante, puis traitée avec 300 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 4M et mise sous agitation. Au bout de 3h d'agitation, il y a formation d'un précipité jaunâtre. Le solide est recueilli par filtration sous vide suivi de plusieurs lavages à l'eau (1L). r = 40%.



<sup>1</sup>H RMN (300 MHz DMSO-d<sub>6</sub>): 7,06 ppm (1H<sub>c</sub>, d, J = 8,82 Hz), 8,0 ppm (1H<sub>b</sub>, dd, J<sub>1</sub> = 2,43 Hz, J<sub>2</sub> = 8,82 Hz), 8,21 ppm (1H<sub>a</sub>, d, J = 2,22 Hz), 10,28 ppm (1H<sub>d</sub>, s).

Anal(%) C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·0,2H<sub>2</sub>O (MM = 169,73 g/mol); Mes (calc) C : 56,72 (56,75) ; H : 3,88 (3,76).

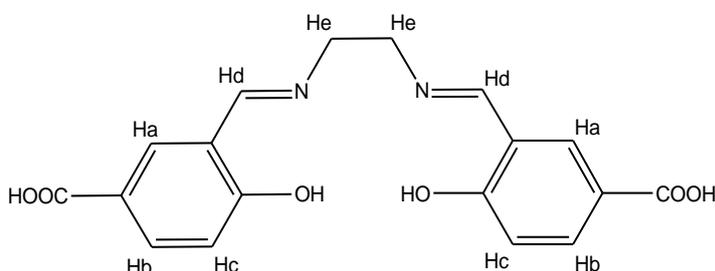
**SPC-Na** : dans un ballon de 500 mL contenant des pierres ponce, un volume de salicylaldehyde (10mL ; 95,64 mmol) est solubilisé dans 30 mL d'éthanol. Dans un bécher, on dissout une quantité de soude NaOH (3,83g ; 95,64 mmol), et d'acide DL-2,3-diaminopropanoïque mono hydrochlorure (6,74g ; 47,82 mmol) dans 100 mL d'éthanol. La solution translucide obtenue est ajoutée goutte à goutte à la solution de salicylaldehyde, il se forme un précipité jaunâtre à mesure que l'ajout se fait. Au terme de l'ajout, le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant une 1h puis refroidi à température ambiante. On filtre le mélange réactionnel et le solide est lavé à l'éthanol. Le filtrat recueilli est évaporé à sec et on obtient un solide orange. En cas de présence d'impuretés salicylaldehyde, un lavage à l'éther est efficace.  $r = 65\%$ .



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz MeOD- $d_4$ ): 3,88-3,98 ppm (1He, m), 4,13-4,17 ppm (2Hf, m), 6,75-6,82 ppm (4Ha, d), 7,23-7,38 ppm (4Hb, m), 8,41 ppm (1Hc, s), 8,52 ppm (1Hd, s).

Anal(%)  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1,3}(\text{EtOH})_{0,35}$ , (MM = 372,67 g/mol). Mes (calc) : C : 57,02 (57,04) ; H : 5,00 (5,01), N : 7,57 (7,51).

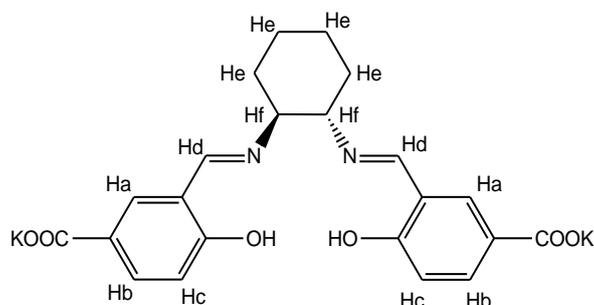
**SED-H<sub>2</sub>** : l'acide formylhydroxybenzoïque (1,08g ; 6,5 mmol), est dissout dans 30 mL d'éthanol (on peut être amené à rajouter de l'éthanol en cas de solution trouble). On rajoute goutte à goutte à cette solution, 30mL d'une solution éthanolique d'éthylènediamine (217 $\mu\text{L}$  ; 3,25 mmol) ; le mélange réactionnel trouble aussitôt avec la formation d'un précipité jaune-orangé. Au terme de l'ajout, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une heure puis refroidi à température ambiante. Le composé souhaité est obtenu par filtration sous vide et lavage à l'éthanol.  $r = 50\%$ .



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz DMSO- $d_6$ ): 3,94 ppm (4He, s), 6,83-6,87 ppm (2Hc, d,  $J = 8,82$  Hz), 7,82-7,86 ppm (2Hb, dd,  $J_1 = 2,22$  Hz,  $J_2 = 8,61$  Hz), 8,03-8,05 ppm (2Ha, d,  $J = 2,01$  Hz), 8,71 ppm (2Hd, s).

Anal(%)  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0,84}$ , (MM = 371,3 g/mol); C : 58,22 (58,22) ; H : 4,87 (4,76), N : 8,12 (7,54).

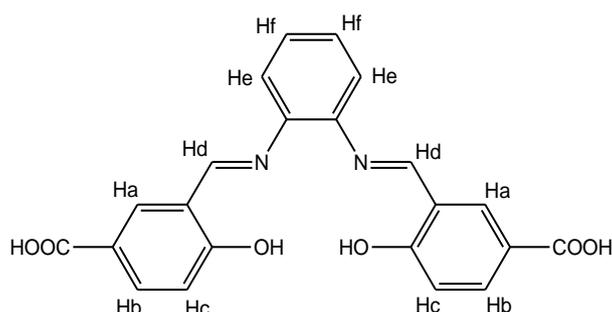
**SCD-K<sub>2</sub>** : dans un ballon de 250 mL on dissout le mono-tartrate de potassium-(R,R)-cyclohexanediamine (2,64g ; 10 mmol dans 60 mL d'un mélange eau-MeOH (1:1) en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,76g ; 20 mmol). On ajoute goutte à goutte à cette solution, 60 mL d'une solution éthanolique du composé AFB (3,32g ; 20 mmol). Un précipité se forme. Au terme de l'ajout le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1h puis refroidi à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sous vide. Le filtrat recueilli est évaporé à sec et recristallisé dans l'éthanol. r = 91%.



<sup>1</sup>H RMN (300 MHz DMSO-d<sub>6</sub>): 1,45-1,9 ppm (8He, m), 3,49 ppm (2Hf, s), 7,69-7,74 ppm (2Hb, dd, J<sub>1</sub> = 1,98 Hz, J<sub>2</sub> = 8,37 Hz), 7,79-7,8 ppm (2Hd, d, J = 1,77 Hz), 8,48 ppm (2Ha, s).

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>K<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2,75</sub>, (MM = 535,72 g/mol) C : 49,29 (49,32), H : 4,35 (4,76), N : 5,18 (5,23).

**SBD-H<sub>2</sub>** : on dissout l'ortho-phénylènediamine (0,36g ; 3,3 mmol) dans 30 mL de méthanol. On ajoute à cette solution, 40 mL d'une solution méthanolique du composé AFB (1,1g ; 6,6 mmol), il y a formation d'un précipité. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 2h. Le volume réactionnel est réduit au 1/3 par évaporation, puis le solide recueilli par filtration est lavé à l'éthanol et à l'éther. r = 57%.



<sup>1</sup>H RMN (300 MHz DMSO-d<sub>6</sub>): 7,01-7,05 ppm (2Hc, d, J = 8,82 Hz), 7,41-7,45 ppm (2Hf, m), 7,50-7,54 ppm (2He, m), 7,93-7,97 ppm (2Hd, m), 8,33-8,35 ppm (2H, m), 9,06 ppm (2Ha, s).

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·0,82H<sub>2</sub>O, (MM = 418,98 g/mol). Mes (calc); C : 62,99 (63,06) ; H : 4,42 (4,76), N : 7,34 (6,68).

### B.3.b. Synthèse des complexes SPC-H-M (M = Cu, Ni, Zn)

**SPC-H-Cu** : une solution méthanolique (60 mL) de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,1g ; 5,5 mmol) est ajoutée goutte à goutte à 60 mL d'une solution méthanolique de SPC-Na (1,84g ; 5,5 mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 70°C pendant 1h. Puis un solide précipite par ajout de 100 mL d'eau au mélange réactionnel. Le complexe (marron) désiré est recueilli par filtration.  $r = 90\%$

Anal(%)  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,79}$ , (MM = 405,86 g/mol). Mes (calc) : C : 50,37 (50,3), H : 3,8 (4,3), N : 6,9 (6,9).

**SPC-H-Ni** : ce complexe est obtenu avec le même mode opératoire. Le sel de métal utilisé est  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le complexe orange est obtenu avec un rendement  $r = 49\%$ .

Anal(%)  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ , (MM = 368,97 g/mol). Mes (calc) : C : 55,3 (55,06) ; H : 3,8 (3,76), N : 7,59 (7,53).

**SPC-H-Zn** : ce complexe est obtenu avec le même mode opératoire. Le sel de métal utilisé est  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Anal(%)  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 2,7\text{DMF}$ , (MM = 610,35 g/mol). Mes (calc) : C : 51,19 (51,3) ; H : 5,27 (5,4), N : 10,72 (10,78).

### B.3.c. Synthèse des complexes SED-H<sub>2</sub>-M (M = Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Zn)

**SED-H<sub>2</sub>-Co** : dans un bécher, on dissout partiellement SED-H<sub>2</sub> (0,17g ; 0,42 mmol) dans 40 mL de DMF. Dans un autre bécher, on solubilise  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (84mg ; 0,42 mmol) dans 40 ml de DMF. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension de ligand, le mélange réactionnel devient bleu translucide. Un solide précipite par ajout dans le milieu réactionnel de 100 mL de méthanol. Le complexe est recueilli sous forme de poudre marron par filtration sous vide.  $r = 65\%$

Anal(%)  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co} \cdot 2,7\text{DMF}$ , (MM = 610,35 g/mol). Mes (calc) : C : 51,19 (51,3), H : 5,27 (5,4), N : 10,72 (10,78).

**SED-H<sub>2</sub>-Cu** : la synthèse est effectuée de la même façon à partir de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Un solide vert est recueilli.

Anal(%)  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu} \cdot 1,51\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 444,91 g/mol). Mes (calc) : C : 48,6 (48,59) ; H : 3,7 (3,82), N : 7,01 (6,29).

**SED-H<sub>2</sub>-Zn** : ce complexe est synthétisé de la même façon à partir de Zn(OAc)<sub>2</sub>. Il est obtenu sous forme d'une poudre jaune. r = 45%

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni·2,7DMF, (MM = 610,35 g/mol). Mes (calc) : C : 51,19 (51,3) ; H : 5,27 (3,4), N : 10,72 (10,78).

**SED-H<sub>2</sub>-Ni** : ce complexe est synthétisé à partir de Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Le ligand SED-H<sub>2</sub> (0,18g ; 0,5 mmol) est solubilisé dans l'eau avec quelques gouttes de soude. Une solution aqueuse de Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,14g ; 0,54 mmol) est ajoutée sous agitation à la solution de ligand. Un solide orange précipite. Après 30 min d'agitation à température ambiante, le précipité est recueilli par filtration puis séché sous vide. r = 45%.

Anal(%) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni·1,88H<sub>2</sub>O, (MM = 446,67 g/mol). Mes (calc) : C : 48,4 (48,4) ; H : 4,34 (3,98), N : 7,09 (6,27).

**SED-H<sub>2</sub>-FeCl** : dans un ballon de 250 mL on met en suspension le ligand SED-H<sub>2</sub> (0,6g ; 1,68 mmol) dans 80 mL d'éthanol absolu en présence de 467µL de triéthylamine. Parallèlement dans un bécher, une quantité de FeCl<sub>3</sub> anhydre (0,27g ; 1,68 mmol) est solubilisée avec 35 mL d'éthanol. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à la suspension du ligand sous atmosphère contrôlée. Le mélange réactionnel passe du jaune au rouge pourpre avec une solubilisation du complexe formé dans l'éthanol. Après 2h de reflux sous argon, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis réduit de moitié par évaporation sous vide. Le complexe désiré est obtenu par précipitation à l'éther. r = 84,2%.

Anal(%) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>FeCl·0,5H<sub>2</sub>O, (MM = 454,48 g/mol). Mes (calc) : C : 47,55 (47,57) ; H : 4,4 (3,3), N : 6,9 (6,16).

**SED-H<sub>2</sub>-MnCl** : dans un ballon de 100 mL on met en suspension le ligand SED-H<sub>2</sub> (0,22g ; 0,62 mmol) dans 50 mL de méthanol sec. Parallèlement on dissout Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,15g ; 0,62 mmol) dans 10 mL de méthanol sec. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la solution de ligand. Le mélange réactionnel jaune, vire au jaune vert. Ensuite, 3mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl est rajoutée au milieu réactionnel. Après 4 heures de réaction à 80°C, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. Un solide vert-marron est recueilli (après lavage à l'eau et au méthanol) par filtration et séché sous vide. r = 64,2%.

Anal(%) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl·0,53H<sub>2</sub>O, (MM = 454,10 g/mol). Mes (calc) : C : 47,58 (47,6) ; H : 3,95 (3,32), N : 6,44 (6,17).

### B.3.d. Synthèse des complexes SCD-K<sub>2</sub>-M (M = Co, Mn, Al)

**SCD-K<sub>2</sub>-MnCl** : dans un bécher, le sel de métal Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,77g ; 3,12 mmol) est solubilisé avec 20 mL d'eau. Ensuite dans un autre bécher, le ligand SCD-K<sub>2</sub> (1,26g ; 3,12 mmol) est dissous dans 20 mL d'eau. Aussitôt dissout, l'ajout goutte à goutte de la solution de sel de métal sur la solution de ligand doit commencer afin d'éviter l'hydrolyse du ligand en milieu aqueux. Le milieu réactionnel précipite aussitôt que l'ajout débute et passe du jaune translucide vers un précipité jaune vert. Au terme de l'ajout de la solution de sel de métal, 3 mL d'une solution saturée en NaCl sont rajoutés au milieu réactionnel. Après 2h d'agitation à température ambiante, un changement de couleur est de nouveau observé du jaune-vert vers le marron (oxydation du manganèse). Le mélange réactionnel est maintenu 2h de nouveau sans agitation puis filtré sous vide et le solide recueilli est lavé à l'eau puis à l'éthanol. r = 41%

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl·8H<sub>2</sub>O, (MM = 636,6 g/mol). Mes (calc) : C : 41,6 (41,5) ; H : 5,7 (5,6), N : 4,62 (4,36).

**SCD-K<sub>2</sub>-AlCl** : dans un ballon de 100 mL le ligand SCD-K<sub>2</sub> (0,5g ; 1,03 mmol) est solubilisé avec 40 mL de méthanol anhydre. On ajoute à cette solution à la micropipette 670µL de Al(Et)<sub>2</sub>Cl. Le mélange précipite aussitôt et est maintenu sous agitation pendant 2h sous atmosphère inerte. Le solide jaune est recueilli par filtration sous vide et lavé au méthanol. r = 84,6%.

**SCD-K<sub>2</sub>-Co** : dans un ballon de 100 mL le ligand SCD-K<sub>2</sub> (0,5g ; 1,03 mmol) est solubilisé avec 40 mL de méthanol. Une solution aqueuse contenant 20 mL de Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,26g ; 1,03 mmol) est alors ajoutée goutte à goutte. Le mélange précipite aussitôt et est maintenu sous agitation pendant 2h. Le solide marron est recueilli par filtration sous vide et lavé au méthanol. r = 90,1%.

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co·6,37H<sub>2</sub>O, (MM = 579,87 g/mol). Mes (calc) : C : 45,6 (45,56), H : 5,16 (5,3), N : 4,88 (4,36).

### B.3.e. Synthèse des complexes SBD-H<sub>2</sub>-M (M = Co, Mn, Al)

**SBD-H<sub>2</sub>-MnCl** : ce complexe est synthétisé à partir de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Le ligand SBD-H<sub>2</sub> (0,72g ; 1,8 mmol) est solubilisé dans 20 mL d'eau avec quelques gouttes de soude. 10 mL d'une solution aqueuse de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,44g ; 1,8 mmol) est ajoutée sous agitation à la solution de ligand. Un solide marron précipite et on rajoute 3 mL d'une solution saturée en NaCl. Après 2h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est de nouveau maintenu 2h sans agitation. Le précipité marron est recueilli par filtration puis séché sous vide. r = 45%.

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl·4,5H<sub>2</sub>O, (MM = 573,60 g/mol). Mes (calc) : C : 46,09 (46,06) ; H : 4,30 (4,00), N : 5,20 (4,88).

**SBD-H<sub>2</sub>-AlCl** : dans un ballon de 100 mL on met en suspension dans 30 mL d'éthanol anhydre le ligand SBD-H<sub>2</sub> (0,4g ; 0,99 mmol). On ajoute à la micropipette Al(Et)<sub>2</sub>Cl (670µL ; 1,30 mmol) et le mélange réactionnel devient translucide après 2h d'agitation à température ambiante sous atmosphère inerte. Le volume réactionnel est évaporé au  $\frac{3}{4}$  sous vide et le composé précipite par trituration à l'éther diéthylique. r = 97%.

Anal(%) C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AlCl·5,4H<sub>2</sub>O, (MM = 561,87 g/mol). Mes (calc) : C : 47,01 (46,03) ; H : 4,47 (4,41), N : 5,06 (4,98).

**SBD-H<sub>2</sub>-Co** : dans un bécher, on dissout le ligand SBD-H<sub>2</sub> (0,17g ; 0,42 mmol) dans 40 mL de DMF. Dans un autre bécher, on solubilise Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (84mg ; 0,42 mmol) dans 40 ml de DMF. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension de ligand, le mélange réactionnel précipite aussitôt. L'ajout dans le milieu réactionnel de 100 mL de méthanol améliore la précipitation du complexe. Le complexe est recueilli sous forme de poudre verdâtre par filtration sous vide. r = 77%

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co·0,9DMF·4,3H<sub>2</sub>O, (MM = 604,89 g/mol). Mes (calc) : C : 49,11 (49,04) ; H : 3,64 (4,07), N : 6,74 (6,71).

### **B.3.f. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SPC-M (M = Cu, Ni)**

**Co-SPC-Ni** : dans un ballon bicol de 100 mL, le complexe SPC-H-Ni (0,24g ; 0,65 mmol) est mis en suspension dans 40 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O (74 mg ; 0,33 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 20 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 60°C pendant 15h. Une poudre verdâtre est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide. r = 71%.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,55</sub>(C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ni)<sub>0,45</sub>·3H<sub>2</sub>O:  
Co<sub>2</sub>Ni<sub>0,45</sub>C<sub>7,65</sub>H<sub>9,55</sub>N<sub>0,9</sub>O<sub>5,35</sub>·3H<sub>2</sub>O, (MM = 396,2 g/mol). Mes (calc) : C : 23,62 (23,2), H : 3,24 (3,88), N : 2,93 (3,2), Co : 29,83 (29,78), Ni : 4,33 (6,67).

**Co-SPC-Cu** : dans un ballon bicol de 100 mL, le complexe SPC-H-Cu (0,5g ; 1,34 mmol) est mis en suspension dans 40 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (148 mg ; 0,66 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 20 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 60°C pendant 15h. Une poudre bleu-claire est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.  $r = 71\%$ .

Anal(%) pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,57}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu})_{0,43}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Co}_2\text{Cu}_{0,43}\text{C}_{7,31}\text{H}_{9,16}\text{N}_{0,86}\text{O}_{5,29}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 365,96 g/mol). Mes (calc) : C : 24,47 (24,02), H : 3,50 (3,43), N : 2,87 (3,3), Co : 32,29 (32,29), Cu : 6,83 (7,47).

**Cu-SPC-Ni** : dans un ballon bicol de 250 mL, le complexe SPC-H-Ni (0,5g ; 1,34 mmol) est mis en suspension dans 50 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (0,29g ; 0,67 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 100 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 24h. Une poudre orange est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.

Anal(%) pour  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,56}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni})_{0,44}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Cu}_2\text{Ni}_{0,44}\text{C}_{7,48}\text{H}_{9,28}\text{N}_{0,88}\text{O}_{5,32}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 390,33 g/mol). Mes (calc) : C : 24,43 (23,01) ; H : 2,90 (3,54), N : 2,82 (3,15), Ni : 6,59 (6,61), Cu : 32,56 (32,56).

**Cu-SPC-Ni/DS** : dans un ballon bicol de 250 mL, le complexe SPC-H-Ni (0,5g ; 1,34 mmol) est mis en suspension dans 100 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$  (0,29g ; 0,67 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 24h. Une poudre orange est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.

Anal(%) pour  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,3}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni})_{0,3}(\text{DS})_{0,4}\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Cu}_2\text{Ni}_{0,3}\text{C}_{9,9}\text{H}_{17,2}\text{N}_{0,6}\text{O}_{6,1}\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 411,43 g/mol). Mes (calc) : C : 28,93 (28,9) ; H : 4,59 (4,5), N : 2,08 (2,04), Cu : 30,89 (30,89), Ni : 3,59 (4,27).

### B.3.g. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SED-M (M = Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Zn)

**Co-SED-Cu** : dans un ballon bicol de 100 mL, le complexe SED-H<sub>2</sub>-Cu (0,21g ; 0,5 mmol) est mis en suspension dans 35 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) (0,21g ; 0,48 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 35 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 5h. Une poudre bleu-ciel est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide. r = 92%.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,2</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cu)<sub>0,4</sub>·2,8H<sub>2</sub>O:

Anal(%) Co<sub>2</sub>Cu<sub>0,4</sub>C<sub>7,2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>0,8</sub>O<sub>5,6</sub>·2,8H<sub>2</sub>O, (MM = 392,7 g/mol). Mes (calc) : C : 22,1 (22,02) ; H : 3,48 (3,56), N : 2,89 (2,85), Cu : 6,21 (6,47), Co : 30,20 (30,04).

Les autres composés isostructuraux dans les plans inorganiques d'hydroxydes de cobalt sont obtenus selon un mode opératoire similaire.

**Co-SED-Ni** : r = 80%

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,2</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni)<sub>0,4</sub>·2,9H<sub>2</sub>O, (MM = 389,12 g/mol). Mes (calc) : C : 22,3 (22, 2) ; H : 3,57 (3,55), N : 2,87 (2,87), Ni : 5,26 (6,01), Co : 30,59 (30,32).

**Co-SED-Co** : r = 80%

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2,64</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,7</sub>·6,42H<sub>2</sub>O, (MM = 561,83 g/mol). Mes (calc) : C : 26,83 (26,55), H : 3,85 (4,2), N : 3,43 (3,44), Co : 28,23 (28,24).

**Co-SED-FeCl** : r = 62%

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>FeCl)<sub>0,48</sub>·4H<sub>2</sub>O, (MM = 486,37 g/mol). Mes (calc) : C : 21,56 (21,33), H : 3,46 (3,55), N : 2,80 (2,76), Fe : 3,97 (5,5), Co : 24,55 (24,26).

**Co-SED-MnCl** : r = 71%.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2,45</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,78</sub>·7,7H<sub>2</sub>O, (MM = 622,03 g/mol). Mes (calc) : C : 27,47 (27,1) ; H : 3,97 (4,37), N : 3,38 (3,59), Mn : 5,64 (6,89), Co : 18,35 (18,96).

**Cu-SED-Cu** : dans un ballon bicol de 100 mL, le complexe SED-H<sub>2</sub>-Cu (0,21g ; 0,5 mmol) est mis en suspension dans 35 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) (0,22g ; 0,48 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 35 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 2h. Une poudre bleu-ciel est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide. r = 76%.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cu)<sub>0,5</sub>·3,2H<sub>2</sub>O, (MM = 465,48 g/mol). Mes (calc) : C : 25,14 (25,08) ; H : 3,40 (3,39), N : 2,94 (3,24), Cu : 34,13 (34,13).

Les autres composés isostructuraux dans les plans inorganiques d'hydroxydes de cobalt sont obtenus selon un mode opératoire similaire.

**Cu-SED-Ni** : r = 76%.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3,25</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni)<sub>0,38</sub>·1,1H<sub>2</sub>O, (MM = 365,46 g/mol). Mes (calc) : C : 22,83 (22,72), H : 2,99 (2,82), N : 2,86 (2,94), Ni : 5,42 (6,42), Cu : 35,63 (35,63).

**Cu-SED-Co** : r = 66%.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2,24</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,88</sub>·4,7H<sub>2</sub>O, (MM = 611,43 g/mol). Mes (calc) : C : 31,09 (31,10) ; H : 3,90 (3,63), N : 4,1 (4,03), Co : 8,12 (8,49), Cu : 20,78 (20,78).

**Cu-SED-MnCl** : r = 66%.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2,73</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,64</sub>·3H<sub>2</sub>O (MM = 486,68 g/mol). Mes (calc); C : 27,93 (27,53) ; H : 3,58 (3,3), N : 4,02 (3,57), Mn : 6,19 (6,99), Cu : 26,12 (26,11).

**Cu-SED-Zn** : r = 66%

Anal(%) pour Cu<sub>1,32</sub>Zn<sub>0,68</sub>(OH)<sub>2,72</sub>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Zn)<sub>0,64</sub>·3,4H<sub>2</sub>O (MM = 501,63 g/mol). Mes (calc) : C : 27,52 (27,58) ; H : 3,32 (3,42), N : 4,12 (3,57), Zn : 17,19 (17,2), Cu : 16,73 (16,72).

### B.3.h. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SCD-M (M = Mn, Co)

**Co-SCD(RR)-MnCl** : dans un ballon bicol, on met en suspension le « complexe ligand » (RR)-SCD-K<sub>2</sub>-MnCl (0,25g ; 0,5 mmol) dans 35 mL d'eau. Le pH de la suspension est ajusté jusqu'à une valeur pH = 11 avec une solution de soude à 0,2 M, puis le pH est ramené à pH = 8 avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 M. Ensuite une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) (0,21g ; 0,48 mmol) est dispersée dans la solution obtenue ; le volume réactionnel est complété avec 35 mL d'éthanol, puis porté à 80 °C sous argon pendant 5h. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, puis filtré sous vide. Le solide marron obtenu est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,26</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,37</sub>·4H<sub>2</sub>O, (MM = 418,64 g/mol). Mes (calc) : C : 23,83 (23,35), H : 4,36 (4,27), N : 1,94 (2,47), Co : 28,19 (28,18), Mn : 3,99 (4,85).

**Co-SCD(SS)-MnCl** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (SS)-SCD-K<sub>2</sub>-MnCl.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,42</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,3</sub>·6H<sub>2</sub>O, (MM = 502,43 g/mol). Mes (calc) : C : 28,77 (28,92), H : 4,03 (4,32), N : 2,93 (3,06), Co : 23,31 (23,48), Mn : 3,85 (3,93).

**Co-SCD(RR)-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (RR)-SCD-K<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,12</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,44</sub>·4,5H<sub>2</sub>O, (MM= 459,3 g/mol). Mes (calc) : C : 25,74 (25,78), H : 4,17 (3,78), N : 2,50 (2,50), Co : 30,97 (30,95).

**Co-SCD(SS)-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (SS)-SCD-K<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,56</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,21</sub>·4H<sub>2</sub>O (MM= 459,3 g/mol). Mes (calc) : C : 25,74 (25,78), H : 4,17 (3,78), N : 2,50 (2,50), Co : 30,97 (30,95).

**Cu-SCD(RR)-MnCl** : dans un ballon bicol de 250 mL, on met en suspension le « complexe ligand » (RR)-SCD-K<sub>2</sub>-MnCl (0,25g ; 0,5 mmol) dans 50 mL d'eau. Le pH de la suspension est ajusté jusqu'à une valeur pH = 11 avec une solution de soude à 0,2 M, puis le pH est ramené à pH = 8 avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 M. Ensuite une poudre de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) (0,22g ; 0,5 mmol) est dispersée dans la solution obtenue ; le volume réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol, puis porté à 80 °C sous argon pendant 24h. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, puis filtré sous vide. Le solide marron obtenu est lavé à l'eau et à l'éthanol, puis séché sous vide.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2.26</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0.87</sub>·3H<sub>2</sub>O, (MM = 653,47 g/mol). Mes (calc) : C : 35,22 (35,18), H : 4,07 (3,66), N : 3,53 (3,7), Cu : 19,44 (19,44), Mn : 7,33 (7,31).

**Cu-SCD(SS)-MnCl** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (SS)-SCD-K<sub>2</sub>-MnCl.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3.17</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0.42</sub>·5,3H<sub>2</sub>O (MM = 467,84 g/mol). Mes (calc) : Cu : 27,12 (27,17), Mn : 4,86 (4,87), C : 29,92 (23,44), H : 3,97 (4,56), N : 2,77 (2,47).

**Cu-SCD(RR)-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (RR)-SCD-K<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3.24</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0.3</sub>(DS)<sub>0.16</sub>·2,6H<sub>2</sub>O, (MM = 410,45 g/mol). Mes (calc) : C : 25,04 (24,93), H : 3,77 (4,3), N : 2,37 (2,04), Cu : 30,97 (30,96), Co : 3,54 (4,03).

**Cu-SCD(SS)-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe (SS)-SCD-K<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3.1</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0.45</sub>·4H<sub>2</sub>O, (MM = 447,96 g/mol). Mes (calc) : C : 26,66 (26,54), H : 3,90 (4,1), N : 2,41 (2,81), Co : 6,16 (5,91), Cu : 28,37 (28,37).

### B.3.i. Synthèse des matériaux hybrides Co/Cu-SBD-M (M = Mn, Co, Al)

**Co-SBD-AlCl** : dans un ballon bicol de 250 mL, le complexe SBD-H<sub>2</sub>-AlCl (0,23g ; 0,5 mmol) est mis en suspension dans 35 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) (0,21g ; 0,48 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 35 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 15h. Une poudre orange est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2,95</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AlCl)<sub>0,53</sub>·5,4H<sub>2</sub>O, (MM = 494,0 g/mol). Mes (calc) : C : 27,91 (28,05), H : 4,32 (4,06), N : 3,63 (2,98), Al : 2,89 (2,87), Co : 23,89 (23,89).

**Co-SBD-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe SBD-H<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2,84</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,58</sub>·9H<sub>2</sub>O, (MM = 593,08 g/mol). Mes (calc) : C : 25,85 (25,84) ; H : 3,69 (4,7), N : 2,54 (2,74), Co : 29,97 (30,05).

**Co-SBD-MnCl** : dans un ballon bicol de 250 mL, le complexe SBD-H<sub>2</sub>-MnCl (0,25g ; 0,5 mmol) est mis en suspension dans 50 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS<sub>0</sub>) (0,21g ; 0,48 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 15h. Une poudre marron est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,08</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,46</sub>·3,6H<sub>2</sub>O, (MM = 460,84 g/mol). Mes (calc) : C : 27,91 (26,37) ; H : 3,98 (3,42), N : 2,70 (2,79), Mn : 4,27 (5,48), Co : 25,53 (25,61).

**Cu-SBD-MnCl** : dans un ballon bicol de 250 mL, le complexe SBD-H<sub>2</sub>-MnCl (0,25g ; 0,5 mmol) est mis en suspension dans 50 mL d'eau et solubilisé par ajustement du pH de la suspension à pH = 8 à l'aide d'une solution de soude à 0,2 M. Une poudre de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS) (0,22g ; 0,48 mmol) est dispersée dans cette solution. Le mélange réactionnel est complété avec 50 mL d'éthanol puis maintenu sous argon et sous agitation à 80°C pendant 15h. Une poudre marron est recueillie par filtration du mélange réactionnel puis séchée sous vide.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2,67</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>MnCl)<sub>0,67</sub>·2,6H<sub>2</sub>O, (MM = 547,5 g/mol). Mes (calc) : C : 32,00 (32,1) ; H : 3,36 (2,9), N : 3,78 (3,4), Mn : 5,08 (6,67), Cu : 23,21 (23,21).

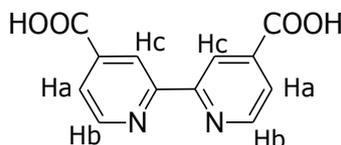
**Cu-SBD-Co** : le mode opératoire est identique, à partir du complexe SBD-H<sub>2</sub>-Co.

Anal(%) pour Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2,67</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co)<sub>0,67</sub>·2,6H<sub>2</sub>O, (MM = 540,59 g/mol). Mes (calc) : C : 29,01 (29,33), H : 3,27 (3,7), N : 3,23 (3,1), Co : 8,00 (6,54), Cu : 23,51 (23,51).

## B.4. Synthèse des composés du chapitre III.

### B.4.a. Synthèse des ligands et des complexes de ruthénium

**dcbpy** :<sup>[6]</sup> Ce ligand est obtenu par oxydation de la diméthylbipyridine par le dichromate de potassium. Dans 125 mL d'acide sulfurique à 98% on ajoute sous agitation la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (5,0 g ; 20,5 mmol). A ce mélange on ajoute à l'aide d'une spatule et en petite quantité de sorte à contrôler la température du milieu réactionnel ( $60 < T < 80^{\circ}\text{C}$ ) le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (24g ; 81,5 mmol). Au terme de l'ajout, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à  $40^{\circ}\text{C}$ . La solution est ensuite transférée dans un grand bécher contenant 800 mL d'un mélange eau-glace. On filtre le mélange et on lave à l'eau le solide jaunâtre recueilli. Ce solide jaunâtre est purifié en le dissolvant dans 170 mL d'acide nitrique à 50% (reflux pendant 4 heures). Au terme du reflux, le mélange est de nouveau transféré dans un litre d'un mélange eau-glace. Le solide obtenu est ensuite lavé à l'eau (5 x 50 mL) puis à l'acétone (2 x 50 mL). Le solide obtenu est blanc.  $r = 94\%$ .



$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz DMSO- $d_6$ ): 7,6-7,66 ppm (2Hb, m); 8,16 ppm (2Hc, s), 8,55-8,56 ppm (2Ha, d).

**Ru(bpy) $_2$ Cl $_2$**  :<sup>[7]</sup> Ru(bpy) $_2$ Cl $_2$  est obtenu en dissolvant RuCl $_3$ .xH $_2$ O (5g ; 17,3 mmol), LiCl (4,97 g ; 117 mmol), et la bipyridine (5,5 g ; 35,2 mmol) dans 40 mL de DMF (séché au préalable sur Na $_2$ SO $_4$ ). Le mélange est porté à reflux sous argon pendant 15 heures, puis refroidi à température ambiante. On rajoute 200 mL d'acétone et on laisse à  $18^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. On filtre le précipité formé pour recueillir une poudre violette.  $r = 83\%$ .

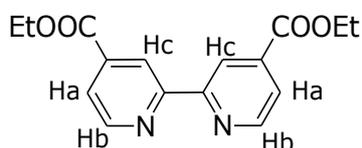
**Ru(bpy) $_2$ (dcbpy)(PF $_6$ ) $_2$**  :<sup>[8]</sup> est obtenu en dissolvant Ru(bpy) $_2$ Cl $_2$  (0,8 g ; 1,64 mmol), NaHCO $_3$  (0,8 g ; 9,6 mmoles) et l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique dans 60 mL d'un mélange méthanol -eau (4:1 en volume). Le mélange est porté à reflux pendant 8 à 10 heures. Au terme du chauffage, la solution est refroidie à température ambiante pendant deux heures ; puis avec un pH-mètre on ajuste le pH à 4,4 à l'aide d'une solution concentrée d'acide sulfurique à 2M. Le mélange réactionnel précipite, on filtre le précipité obtenu, et on lave avec du méthanol. On recueille le filtrat que l'on traite avec NaPF $_6$  (10g ; 60 mmol) dissous dans 50 mL d'eau le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace et précipité, on filtre et on recueille un solide rouge orangé.  $r = 82\%$ .

Anal(%) C $_{32}$ H $_{24}$ P $_2$ F $_6$ O $_4$ N $_6$ Ru, (MM = 934,17,59 g/mol). Mes (calc) : C : 41,14 (41,14), H : 2,6 (2,56), N : 8,96 (8,99), Ru : 9,52 (10,82), P : 5,19 (6,63).

**Ru(bpy)<sub>2</sub>(dcbpy)(Cl)<sub>2</sub>**:<sup>[9]</sup> une solution aqueuse de NaOH 2M (3 mL) est ajoutée à une suspension de H<sub>2</sub>bpdc (0,24 g ; 1,1 mmol) dans 30 mL d'eau. Une solution de HCl (2M) est ajoutée jusqu'à la disparition du précipité. Le bis(2,2'-bipyridine)dichlororuthénium (II) (0,4 g ; 1 mmol) est ajouté à cette solution et le mélange résultant est chauffé à reflux pendant 3 heures. La solution violette devient rouge au bout d'une heure et demie. La solution est filtrée à chaud et le filtrat rouge est concentré par évaporation sous pression réduite. La solution restante (5 mL) est purifiée par chromatographie sur colonne (Sephadex LH-20, 30 x 2 cm, éluant : eau). La bande rouge observée est collectée et évaporée à sec pour donner un solide rouge. Ce dernier est recristallisé dans l'éthanol pour donner des cristaux de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>dcbpy)]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

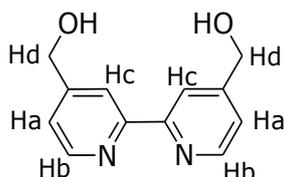
**Ru(H<sub>2</sub>dcbpy)(Hdcbpy)<sub>2</sub>**:<sup>[10,11]</sup> le complexe est obtenu par voie hydrothermale. Il s'agit de mettre dans une autoclave un équivalent de RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O et trois équivalents de H<sub>2</sub>dcbpy. Après 4h de réaction à T = 200°C, suivi d'un refroidissement contrôlé (10°C/h) jusqu'à température ambiante, le composé est recueilli par filtration et lavage au méthanol.

**4,4'-diéthoxycarbonyl-2,2'-bipyridine (1)**:<sup>[12]</sup> à une suspension de 4-4'-dicarboxypyridine (5,0 g ; 20,5 mmoles) dans 400 mL d'éthanol absolu, 5 mL d'acide sulfurique sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 80 heures pour obtenir une solution limpide, qui est refroidie à température ambiante. 400 mL d'eau sont ensuite ajoutés et l'éthanol éliminé sous vide. Le pH est ajusté à 7 par ajout d'une solution de NaOH, et le précipité résultant a été filtré et lavé à l'eau à pH = 7, puis séché pour donner le solide (5,5 g). r = 90%.



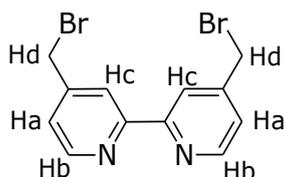
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz CDCl<sub>3</sub>) : 1,44 ppm (6H (CH<sub>3</sub>), t, J = 7,2Hz), 4,43-4,5 ppm (4H (CH<sub>2</sub>), q, J = 7,2Hz), 7,9-7,93 ppm (2Hb, dd, J<sub>1</sub> = 1,53Hz, J<sub>2</sub> = 5,04Hz); 8,86-8,89 ppm (2Ha, dd), 8,55-8,56 ppm (2Hc, m).

**4,4'-Bis(hydroxyméthyl)-2,2'-bipyridine (2)** :<sup>[12]</sup> à une suspension du diester précédemment synthétisé (3,0g ; 10,0 mmol) dans 200 mL d'éthanol absolu est rajouté en une portion  $\text{NaBH}_4$  (8,2 g). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures puis refroidi jusqu'à température ambiante, et une solution saturée en chlorure d'ammonium est rajoutée afin de décomposer l'excès de  $\text{NaBH}_4$ . Le solvant est éliminé par évaporation sous vide. Le précipité est dissous dans un minimum d'eau. La solution résultante est extraite avec l'acétate d'éthyle (5 x 200 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis le solvant est évaporé pour donner le produit désiré sous forme de solide (1,7 g).  $r = 79\%$ .



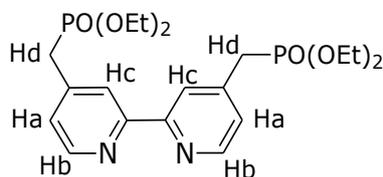
$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) : 1,44 ppm (6H ( $\text{CH}_2$ ), t,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 4,43-4,5 ppm (4H ( $\text{CH}_2$ ), q,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 7,9-7,93 ppm (2Hb, dd,  $J_1 = 1,53\text{Hz}$ ,  $J_2 = 5,04\text{Hz}$ ); 8,86-8,89 ppm (2Ha, dd), 8,55-8,56 ppm (2Hc, m).

**4,4'-Bis(bromométhyl)-2,2'-bipyridine (3)** :<sup>[12]</sup> la bipyridine (2) (0,90 g ; 4,2 mmol) est dissoute dans une mélange de 48% de HBr (20 mL) et d'acide sulfurique concentré (6,7 mL). La solution résultante est chauffée à reflux pendant 6 heures puis refroidie jusqu'à température ambiante, et 40mL d'eau y sont ajoutés. Le pH est ajusté 7 par ajout d'une solution de NaOH, et le précipité formé filtré, lavé à l'eau (pH = 7), et séché sous vide. Le produit est dissous dans 40 mL de chloroforme et filtré. La solution est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée à sec pour donner le produit attendu sous forme de poudre blanche (1,2 g).  $r = 85\%$ .



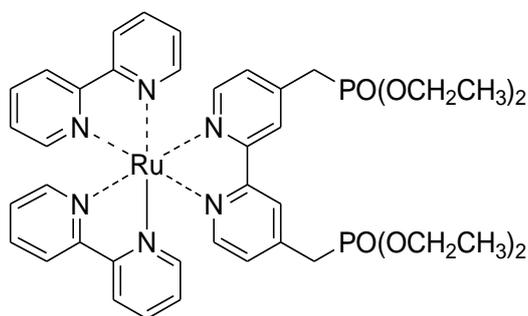
$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) : 4,5 ppm (4Hd ( $\text{CH}_2$ ), s), 7,28 ppm (2Ha, s); 8,49 ppm (2Hc, d), 8,7 ppm (2Hb, m).

**4,4'-Bis(diéthylmethylphosphonate)-2,2'-bipyridine (4)** :<sup>[12]</sup> une solution du composé (3) (1,5 g ; 4,4 mmol) dans 10 mL de chloroforme et 15 mL de diéthylphosphite est portée à reflux pendant 3 heures sous atmosphère inerte. L'excès de phosphite est enlevé sous pression réduite et le résidu purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant acétate d'éthyle/méthanol : 80/20) pour donner le produit (4) (1,6 g). r = 80%.



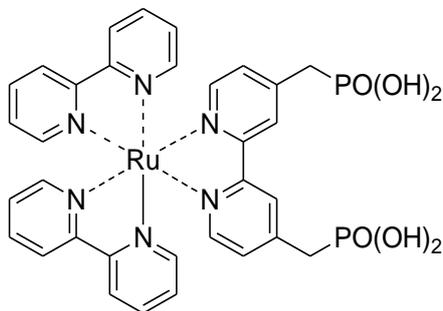
<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz CDCl<sub>3</sub>) : 1,24-1,31 ppm (12H (CH<sub>3</sub>), t, J = 7,02 Hz), 3,22 ppm (4Hd, d, J = 22 Hz), 4,02-4,12 ppm (8H (CH<sub>2</sub>), J = 7Hz), 7,37 ppm (2Ha, m); 8,42 ppm (2Hc, s), 8,7 ppm (2Hb, d, J = 7,02 Hz).

**[Ru(bpy)<sub>2</sub>(4,4'-(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub>bpy)]Cl<sub>2</sub> (5)** :<sup>[12]</sup> une solution du composé (4) (0,13 g ; 0,29 mmol) et du *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (0,1g ; 0,18 mmol) dans 40 mL de DMF est portée à reflux sous atmosphère inerte et dans le noir pendant 5 heures. Le mélange réactionnel est évaporé à sec et le résidu purifié par chromatographie sur colonne sephadex LH20. L'éluion au méthanol permet d'obtenir le produit désiré sous forme de poudre orangée (0,13 g). r = 72%.



<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz D<sub>2</sub>O) : 0,8 ppm (12H attendus 6 observés, (CH<sub>3</sub>), t, J = 7 Hz), 2,7 ppm (4H, (CH<sub>2</sub>P), d, J = 22 Hz), 3,37 ppm (8H attendus 4 observés, (CH<sub>2</sub>), J = 7Hz), 7,24 (4H, m), 7,5 (2H, s), 7,8 (10H, m), 8,3 (6H, m). (la RMN montre une hydrolyse partielle des fonctions esters, classique pour ce type de composé)

**[Ru(bpy)<sub>2</sub>(4,4'-(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>bpy)]Cl<sub>2</sub> (6)** :<sup>[12]</sup> une solution du complexe (5) (0,10 g ; 0,013 mmol) dans 20 mL d'une solution aqueuse de HCl à 18% est chauffée à reflux pendant 8 heures. Le solvant est évaporé et le solide résultant séché sous vide pour donner le complexe (6) (80 mg). r = 90%.



<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz D<sub>2</sub>O) : 2,75 ppm (4H, (CH<sub>2</sub>P), d, J = 22 Hz), 7,24 (4H, m), 7,5 (2H, s), 7,8 (10H, m), 8,3 (6H, m).

Le composé **[Ru(bpy)<sub>2</sub>(5,5'-(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>bpy)]Cl<sub>2</sub> (7)** est obtenu par le même procédé à partir de 5,5'-dcbpy.

#### B.4.b. Synthèse des matériaux hybrides

**Co-55'dcbpy** : dans un ballon bicol de 100 mL on met en suspension le ligand 5,5'-dcbpy (0,24g ; 1mmol) dans 35 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution de NaOH 0,2M jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>DS<sub>0</sub> (0,21g ; 0,5 mmol), le volume réactionnel est complété avec 35 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide verdâtre est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,54</sub>(5,5'dcbpy)<sub>0,23</sub>·3,5H<sub>2</sub>O, (MM= 305,78 g/mol). Mes (calc); C : 10,80 (10,30), H : 2,67 (4,2), N : 1,79 (2,01), Co : 38,59 (38,59).

**Co-Ru(Hdcbpy)<sub>3</sub>** : dans un ballon bicol de 250 mL on met en suspension le complexe Ru(Hdcbpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>dcbpy) (0,28g ; 0,34 mmol) dans 45 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution à 0,2 M de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>DS<sub>0</sub> (0,21g ; 0,5 mmol), le volume réactionnel est complété avec 30 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide orange est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3,71</sub>(Ru(dcbpy)(Hdcbpy)<sub>2</sub>)<sub>0,15</sub>·1,9H<sub>2</sub>O, (MM = 339,63 g/mol). Mes (calc); C : 18,58 (19,09), H : 3,11 (3,12), N : 3,20 (3,71), les analyses des métaux sont en cours.

**CoRu5a** : dans un ballon bicol de 100 mL on met en suspension le complexe Ru5a (0,42g ; 0,5 mmol) dans 30 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution à 0,2 M de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}_0$  (0,1g ; 0,25 mmol), le volume réactionnel est complété avec 30 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide verdâtre est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,56}(\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{RuP}_2)_{0,06}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (MM= 349,83 g/mol). Mes (calc); C : 6,60 (6,59), H : 3,88 (5,26), N : 2,05 (1,44), Ru : 1,74 (1,73), P : 2,77 (2,53), Co : 33,73 (32,02).

**Co-Ru4a/DS<sub>0</sub>** : dans un ballon bicol de 250 mL on met en suspension le complexe Ru4a (0,30g ; 0,36 mmol) dans 60 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution à 0,2 M de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}_0$  (0,2g ; 0,5 mmol), le volume réactionnel est complété avec 40 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide orange est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,4}(\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{RuP}_2)_{0,17}(\text{DS}_0)_{0,26}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , (MM= 418,07 g/mol). Mes (calc) : C : 24,52 (24,36), H : 4,52 (4,88), N : 2,83 (2,61), Ru : 3,12 (3,14), P : 2,56 (1,93), Co : 28,27 (28,22).

**Cu-Ru5a** : dans un ballon bicol de 250 mL on met en suspension le complexe Ru5a (0,42g ; 0,5 mmol) dans 75 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution à 0,2 M de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  (0,22g ; 0,5 mmol), le volume réactionnel est complété avec 75 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide orange est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,83}(\text{Ru5a})_{0,09}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 335,0 g/mol). Mes (calc) : C : 6,91 (9,75), H : 2,8 (4,2), N : 2,74 (2,13), Ru : 2,51 (2,56), P : 2,24 (1,57), Cu : 37,94 (37,94).

**CuRu4a/DS** : dans un ballon bicol de 250 mL on met en suspension le complexe Ru5a (0,42g ; 0,5 mmol) dans 100 mL d'eau. Le ligand est solubilisé à l'aide d'une solution à 0,2 M de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 8. Ensuite, on disperse dans cette solution  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  (0,22g ; 0,5 mmol), le volume réactionnel est complété avec 75 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, et sous argon durant 15h à 80°C. Un solide orange est recueilli après filtration sous vide et lavage à l'eau et à l'éthanol.

Anal(%) pour  $\text{Cu}_2(\text{OH})_{3,4}(\text{Ru4a})_{0,17}(\text{DS})_{0,26}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , (MM = 417,36 g/mol). Mes (calc); C : 24,38 (24,17), H : 4,27 (4,02), N : 2,52 (3,3), Ru : 4,06 (3,99), P : 3,05 (2,44), Cu : 30,54 (30,45).

- 
- <sup>1</sup> N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli, P. Porta, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 252.
- <sup>2</sup> V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 169.
- <sup>3</sup> V. Laget, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1998.
- <sup>4</sup> J. H. Weber, D. H. Bush, *Inorg. Chem.*, 4 (1982) 469.
- <sup>5</sup> V. Bereau, V. Jubera, P. Arnaud, A. Kaiba, P. Guionneau, J. P. Sutter, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 2070.
- <sup>6</sup> A. R. Oki, R. J. Morgan, *Synth. Commun.*, 25 (1995) 4093.
- <sup>7</sup> B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3334.
- <sup>8</sup> E. Terpetshnig, H. Szmecinski, H. Malak, J. R. Lakowicz, *Biophys. J.*, 68 (1995) 342.
- <sup>9</sup> S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2247.
- <sup>10</sup> E. Eskilinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 2745.
- <sup>11</sup> C. Carpanese, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, 2010.
- <sup>12</sup> I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6073.