



# THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Strasbourg**

Spécialité : Physique et Chimie-Physique

Présentée par

**Riadh BOURZAMI**

Soutenue le 20 janvier 2014

Propriétés magnétiques de matériaux hybrides lamellaires incluant des phthalocyanines métallées - Essais en vue d'un couplage entre le magnétisme et la conductivité

Membres du jury

Rapporteurs externes

Dr. C. DUBOC

Université de Grenoble

Dr. J-P SUTTER

Université de Toulouse

Examineur

Pr. A. DINIA

Université de Strasbourg

Directeur de thèse

Pr. P. TUREK

Université de Strasbourg

---

Invités

Dr. G. ROGEZ

Université de Strasbourg

Dr. N. PARIZEL

Université de Strasbourg



## *Remerciements*

La liste des personnes que je souhaite remercier ici est longue, et de réussir à exprimer toute ma gratitude envers ces personnes avec les mots justes me semble aujourd'hui bien délicat.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de bénéficier des connaissances et des compétences de mes trois encadrants, je remercie spécialement Dr. Guillaume ROGEZ que grâce à lui j'ai fait mes premiers pas en chimie, et qui m'a fait profiter de son savoir-faire, et j'adresse mes remerciements chaleureux à Dr. Nathalie PARIZEL qui a été une personne toujours à mon écoute.

Je remercie mon directeur de thèse, Pr. Philippe TUREK de m'accepter au sein de son laboratoire, et de m'avoir encadré au cours de cette thèse. Qui n'était jamais à court d'idées, ni défaitistes.

Je n'oublie surtout pas, les personnes qui m'ont aidé de près dans mes travaux, Dr. Pierre Rabu, Dr. Bertrant VILENO, Dr. Sylvie CHOUA, Dr. Jean-Paul GUISSSELBRECHT, et Maxime BERNARD.

Je tiens également à remercier tous les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie Dr. Carole. DUBOC, Dr. J-P. SUTTER, d'accepté le rôle de rapporteurs. Je remercie vivement Pr. Aziz DINIA d'avoir bien voulu présider le jury de thèse.

Une pensée pour mes anciens collègues de travail, Christophe BURG, Séraphin EYELE-MEZUI, Khalif BENZID, Khalissa MERAHI, avec qui j'ai passé des agréables moments.

A ma famille, j'exprime mon profond respect, et mon grand amour, tout particulièrement à mes parents, qui ont fourni beaucoup d'effort et m'ont montré l'exemple, grâce à eux j'ai pu parvenir à ce stade, je remercie ma femme pour sa patience et compréhension envers mon manque de disponibilité.

Je remercie aussi le service de la direction de la coopération et des échanges inter-universitaires algérien, de m'avoir suivi pédagogiquement, durant les six ans de la formation à l'étranger.

Enfin je remercie tous qui m'ont aidé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce travail.



# *Table des matières*

Introduction générale.....	1
Liste d'abréviation.....	4

## *Chapitre 1 : partie bibliographique*

I. Introduction : Qu'est-ce qu'un matériau hybride organique-inorganique?.....	5
I.1. Historique.....	5
I.2. Description.....	5
I.3. Composés lamellaires.....	6
II. Hydroxydes simples lamellaires (HSL).....	8
II.1. HSL de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .....	9
II.2. HSL de cobalt $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .....	11
II.3. HSL de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$ .....	12
III. Propriétés des phtalocyanines métallées.....	14
III. Propriétés et applications des phtalocyanines.....	14
III.1. Propriétés optiques.....	14
III.1.1. Structure électronique.....	14
III.1.2. Optique non linéaire.....	16
III.2. Propriétés thermiques.....	16
III.3. Applications des phtalocyanines.....	16
III.3.1. Application en Biologie.....	16
III.3.2 Application en couches minces.....	16
III.3.3. Application en électronique.....	17
III.3.4. Application en catalyse.....	17
III.4. Propriétés conductrices des phtalocyanines.....	17

IV. Dopage des phtalocyanines et des composés d'insertion par les halogènes.....	18
IV.1. Dopage des phtalocyanines par l'iode.....	18
IV.2. Dopage des phtalocyanines par le brome.....	20
V. Exemples de composés lamellaires rencontrés dans la littérature.....	21
V.1. Exemples de composés lamellaires présentant un couplage magnétisme conductivité	21
V.2. Composé hybride lamellaire magnétique à base de phtalocyanines métallées.....	22
VI. Mécanisme de couplage magnétique dans les systèmes lamellaires.....	23
VI.1. Théorème Mermin-Wagner, introduction de l'interaction dipolaire.....	24
VI.2. Modèle de M. Drillon, P. Panissod.....	25
VI.3. Résonance paramagnétique électronique.....	27
<i>Bibliographie</i> .....	30

## ***Chapitre 2 : Synthèse des hydroxydes simples lamellaires***

I. Introduction.....	37
II. Synthèse de la partie organique.....	37
II.1. Phtalocyanines de métaux de transition fonctionnalisées par des groupements sulfonates.....	37
II.2. Synthèse de la phtalocyanine de lithium tétrasulfonatée.....	38
III. Synthèse de la partie inorganique.....	40
III.1. $Zn_5(OH)_8(OAc)_2$ lamellaire.....	40
III.2. $Co_2(OH)_{3.27}(OAc)_{0.73} \cdot 1.7H_2O$ lamellaire.....	40
III.3. $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot 1.04H_2O$ lamellaire.....	41
IV. Insertion des phtalocyanines dans les lamellaires inorganiques.....	41
IV.1. Insertion des chaînes alkyles sulfates.....	41
IV.2. Synthèse des hydroxydes lamellaires de zinc fonctionnalisés par des phtalocyanines de cuivre ou de cobalt.....	42

V. phénomène d'agrégation.....	46
VI. Facteurs influant sur l'agrégation des phtalocyanines.....	46
VI.1. Facteurs liés à la structure chimique.....	47
VI.1.1. Métal complexé.....	47
VI.1.2. Substituants.....	48
VI.2. Facteurs liés à l'environnement extérieur.....	48
VI.2.1. Solvant.....	48
VI.2.1. pH de la solution.....	49
VI.2.3. Ajout d'un sel.....	50
VII. Agrégation et monomérisation de CuPcTsNa <sub>4</sub> .....	51
VII.1. Etude par spectroscopie UV-Visible.....	51
VII.2. Etude par spectrométrie RPE.....	51
VIII. Agrégation et monomérisation de CoPcTsNa <sub>4</sub> .....	53
VIII. 1. Etude par spectroscopie UV-Visible.....	53
Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques optiques de la CoPcTsNa <sub>4</sub> .....	54
VIII.2. Etude par spectrométrie de RPE.....	54
IX. Conclusion sur l'agrégation des MPcTsNa <sub>4</sub> .....	56
<i>Bibliographie</i> .....	58

### ***Chapitre 3 : Propriétés magnétiques des HSL fonctionnalisés par des phtalocyanines métallées***

I. Introduction.....	62
II. Méthodologie et choix des composés à étudier magnétiquement.....	62
III. Etudes du comportement magnétique des HSL.....	63
III.1. Etudes du comportement magnétique des HSL par SQUID .....	63

III.1.1. Etudes du comportement magnétique des phtalocyanines insérées dans des feuillets lamellaires de zinc diamagnétique.....	63
III.1.2. Etudes du comportement magnétique des composés de type CuMPc.....	64
III.1.3. Conclusion sur le comportement magnétique des composés CuMPc.....	66
III.1.4. Etudes du comportement magnétique des composés de type CoMPc (M=Cu, Co, Ni, Zn) .....	67
III.1.5. Conclusion du comportement magnétique des CoMPc.....	70
III.2. Etudes du comportement magnétique des HLS par RPE .....	70
III.2.1. Etudes du comportement magnétique des composés MCuPc (M=Zn, Cu, Co) par la RPE en bande X.....	70
III.2.1.1. Résultats de RPE du composé ZnCuPc.....	71
III.2.1.2. Résultats de RPE du composé CuNiPc.....	72
III.2.1.3. Résultats de RPE du composé CuCuPc.....	73
III.2.1.4. Résultats de RPE du composé CoNiPc.....	75
III.2.1.5. Résultats de RPE du composé CoCuPc.....	76
III.2.1.6. Simulation des spectres RPE en bande X.....	77
III.2.2. Etudes du comportement magnétique des composés MCuPc (M=Zn, Cu, Co) par la RPE en bande Q.....	81
III.3. Etudes du comportement magnétique des composés de formule MCoPc (M=Zn, Cu, Co) par la RPE (en bande X et en bande Q).....	86
III.3.1. Les études de RPE sur le composé ZnCoPc.....	87
III.3.1.1. Les études de RPE sur le composé ZnCoPc en bande X.....	87
III.3.1.2. Les études de RPE sur le composé ZnCoPc en bande Q.....	90
III.3.2. Les études de RPE sur le composé CuCoPc.....	91
III.3.2.1. Les études de RPE sur le composé CuCoPc en bande X.....	91
III.3.2.2. Les études de RPE sur le composé CuCoPc en bande Q.....	93
III.3.3. Etudes RPE sur le composé CoCoPc.....	94
III.3.3.1. Etudes RPE sur le composé CoCoPc en bande X.....	94



III.3.3.2. Les études de RPE sur le composé CoCoPc en bande Q.....	95
III.4. Discussion.....	96
<i>Bibliographie</i> .....	97

### ***Chapitre 4 : Essais de dopage des phtalocyanines***

I. Introduction : pourquoi doper les phtalocyanines ? .....	99
II. Dopage des phtalocyanines non insérées.....	99
II.1. Dopage par l'iode.....	99
II.1.1. Dopage sous vapeur d'iode.....	100
II.1.2. Dopages dans l'eau.....	100
II.1.3. Dopage dans un solvant organique .....	101
II.1.4. Résultats généraux du dopage par l'iode .....	102
II.2. Dopage par le brome.....	102
II.2.1. Motivations pour utiliser le brome comme dopant .....	102
II.2.2. Dopage des phtalocyanines par le brome.....	103
III. Effet des halogènes sur les lamellaires inorganiques.....	104
IV. Conclusion des travaux sur le dopage des phtalocyanines.....	105
V. Electrochimie.....	105
V.1. Electrochimie sur les phtalocyanines isolées.....	105
V.1.1. CuPcTsNa <sub>4</sub> dans l'eau .....	106
V.1.1. CuPcTsNa <sub>4</sub> dans un solvant organique.....	106
V.1.2. Voltampérométrie de la CuPcTsNa <sub>4</sub> dans un solvant organique .....	106
V.1.2.2. Réduction chimique et spectro-électrochimique de la CuPcTsNa <sub>4</sub> .....	109
V.1.3. CoPcTsNa <sub>4</sub> dans un solvant organique.....	112
V.1.3.1. Voltammétrie cyclique de la CoPcTsNa <sub>4</sub> dans un solvant organique.....	112
V.1.3.2. Réduction/oxydation chimique et électrochimique de la CoPcTsNa <sub>4</sub> .....	115
V.1.3.3. Première réduction de la CoPcTsNa <sub>4</sub> .....	115
V.1.3.4. Première oxydation de la CoPcTsNa <sub>4</sub> .....	117

V.1.3.5. Deuxième oxydation de la $\text{CoPcTsNa}_4$ .....	119
V.1.4. Optimisation des paramètres d'oxydation et de réduction chimique.....	120
VI. Conclusion et suite des travaux d'électrochimie sur les phtalocyanines.....	121
<i>Bibliographie</i> .....	122
Conclusion et perspectives.....	124

## *Table des abréviations*

HDL : hydroxide double lamellaire.

HSL : hydroxide simple lamellaire.

DS : dodécyl sulfate.

Pc: phtalocyanine.

Ac : acétate.

Ts: tetra-sulfonate.

Ds : di-sulfate.

MLCT : métal ligand charge transfert.

LMCT : ligand métal charge transfert.

2D, 3D: deux dimensions, trois dimensions.

HOMO : highest occupied orbital.

LUMO : lowest occupied molecular orbital.

ZFS : zéro field splitting (éclatement en champ nul).

RPE : résonance paramagnétique nucléaire.

IR : spectroscopie infra-rouge.

RMN : résonance Magnétique nucléaire.

DRX : diffraction des rayons X.

Et : éthanol.

Py : pyridine.

DMF : diméthylformamide.

DMSO : diméthylsulfoxyde.

BEDT-TTF : (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene).

TEAP : tétraéthylamonium perchlorate.

KPF<sub>6</sub> : potassium hexafluorophosphate.

TA : température.



## ***Introduction générale***

Les composés hybrides inorganiques-organiques représentent une des classes de matériaux susceptibles de combiner les propriétés de leurs deux sous-réseaux au sein d'un même édifice. L'assemblage contrôlé de deux composants à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels, au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent co-exister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés physiques et par là conduire éventuellement à de nouvelles applications. Les composés lamellaires (oxalates, phosphonates ou oxydes de métaux de transition lamellaires, composés de type  $MPS_3$ , hydroxydes doubles lamellaires (HDL)...) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux. L'équipe du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, DCMI de l'IPCMS, s'intéresse particulièrement aux hydroxydes simples lamellaires (HSL) de métaux de transition de formule générale  $M_2(OH)_3X$  (avec  $M(II) = Co, Cu, Ni$ , et  $X^- = NO_3^-, CH_3CO_2^-, Cl^-$ ). Ces composés possèdent une structure de type brucite ou botallackite [1]. Dans cette thèse nous avons travaillé sur trois types d'hybrides lamellaires déjà préalablement synthétisés, à base d'hydroxy-acétate de cuivre, de cobalt ou de zinc. Leurs structures seront détaillées dans le premier chapitre consacré à la bibliographie. Par réaction d'échange anionique, dans certains cas à l'aide d'une pré-insertion pour augmenter la distance entre plans, différents types de molécules organiques ou complexes de métaux de transition peuvent être insérés dans ces composés [2, 3].

Nous nous sommes intéressés à l'étude des composés obtenus par insertion de phtalocyanines métallées tétrasulfonate,  $MPcTsNa_4$ . Les raisons de ce choix seront données dans le premier chapitre, où seront présentées les propriétés des  $MPc$  et leurs applications. Cette étude fait suite à la thèse de Séraphin Eyele-Mezui. Dans cette thèse, a été notamment obtenue une série de composés hybrides formés d'hydroxydes simples lamellaires fonctionnalisés par des complexes de phtalocyanines tétrasulfonates [3]. Notre travail nous a donc amené à resynthétiser les composés précédemment décrits, et à étendre la famille de composés obtenus.

Cette thèse a été réalisée entre deux laboratoires, l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (Département de Chimie des Matériaux Inorganiques), et le laboratoire des Propriétés Optiques et Magnétiques des Architectures Moléculaires, POMAM à l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Le premier objectif était de comprendre comment des feuillets inorganiques à deux dimensions pouvaient s'ordonner avec un ordre ferrimagnétique autour de 6 K. Un modèle théorique existe qui met en place un champ dipolaire résultant de la divergence de la longueur de corrélation des spins des plans mais aucune expérimentation n'avait, jusqu'à ce jour, permis de quantifier le champ dipolaire de façon rigoureuse sur des hybrides lamellaires [4]. Nous avons considéré que la RPE était un outil parfaitement adapté puisqu'il est possible d'insérer des complexes de métaux de transition entre les plans et que ceux-ci sont des sondes en RPE permettant de détecter les champs locaux. L'idée est simple mais sa mise en œuvre a nécessité plusieurs travaux en aval. Pour être sûrs de nos conclusions, nous avons entrepris une étude comparative des composés hybrides organiques-inorganiques en utilisant tour à tour des systèmes pour lesquels soit la partie organique, soit la partie inorganique était diamagnétique, donc silencieuse en RPE. Cette stratégie a comme finalité de séparer les signatures RPE des feuillets de ceux des molécules insérées pour décortiquer le mécanisme conduisant au magnétisme des composés hybrides lamellaires. Pour satisfaire cette démarche, il a fallu refaire des composés hybrides qui avaient déjà été synthétisés précédemment [3] puis nous avons, avec les mêmes outils d'insertion-greffage, élaboré de nouveaux hybrides dont la matrice inorganique était diamagnétique. Les travaux originaux de synthèse sont présentés dans le deuxième chapitre. Une fois l'ensemble des échantillons à notre disposition nous avons entrepris de compléter les études magnétiques réalisées par SQUID par des études RPE en bande X et en bande Q. En effet, les spectres obtenus en bande X manquaient de résolution pour suivre les paramètres pertinents en fonction de la température. L'ensemble des résultats expérimentaux a finalement permis d'écarter la possibilité d'interaction d'échange entre les plans magnétiques et de calculer la valeur du champ dipolaire au voisinage de  $T_C$ . Les mesures magnétiques par SQUID et par RPE, les résultats et la discussion sont regroupés dans le troisième chapitre.

Le deuxième objectif était de profiter de la facilité avec laquelle les propriétés des matériaux hybrides sont *a priori* modulables en changeant le métal coordonné. L'idée était de coupler le magnétisme des HSL à la conductivité de la CoPc ou de la CuPc, et éventuellement, de la LiPc. Nous avons essayé de synthétiser une LiPc tétrasulfonate car il est reporté que la conductivité des LiPc est la meilleure des MPc. Nous sommes parvenus à l'obtenir sous forme de trace, puis le temps nous a manqué pour poursuivre efficacement dans cette voie. Les essais de synthèse sont présentés dans le deuxième chapitre. A la fin des synthèses des différents composés hybrides et après leur caractérisation, nous nous sommes

rendu compte que les MPc insérées formaient, dans certains cas, des agrégats qui pouvaient être gênants lors des études de magnétisme et de dopage. Le chapitre 2 se termine donc par des considérations sur les agrégats des MPc. Concernant la volonté de rendre les MPc conductrices, nous avons tenté de doper les CuPc et les CoPc pour obtenir des anions ou des cations. Nous décrivons dans le quatrième et dernier chapitre, les différents essais aussi bien chimiques qu'électrochimiques.

Cette thèse nous a confrontés à plusieurs domaines, synthèse, magnétisme, dopage et pour chacun, des perspectives intéressantes nous sont apparues. Par faute de temps nous n'avons pas pu donner suite mais nous exposons quelques éléments de réflexion dans la conclusion.

### ***Bibliographie***

- [1] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu et M. Drillon, vol. 40, pp. 1031-1058, 2011.
- [2] V. Laget, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1998.
- [3] S. Eyele-Mezui, thèse de doctorat, Université de Stasbourg, 2011.
- [4] M. Drillon et P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 188, pp. 93-99, 1998.





# **Chapitre 1**

## **Partie bibliographique**



## I. Introduction : Qu'est-ce qu'un matériau hybride organique-inorganique?

### I.1. Historique

Il y a déjà deux mille ans, des civilisations anciennes utilisaient des matériaux hybrides (organique-inorganique). Les pigments des dessins sur les murs des temples Mayas en sont des exemples. L'investissement académique sur les matériaux hybrides débute avec la formation de gels de silice (J.b.Van Helmont, 1640 et J.J. Ebelman, 1844), se poursuit par la naissance de la chimie organique du silicium (J.J. Berzelius, 1824) puis par l'industrialisation des silicones par Dow-Corning (1940) (figure 1).

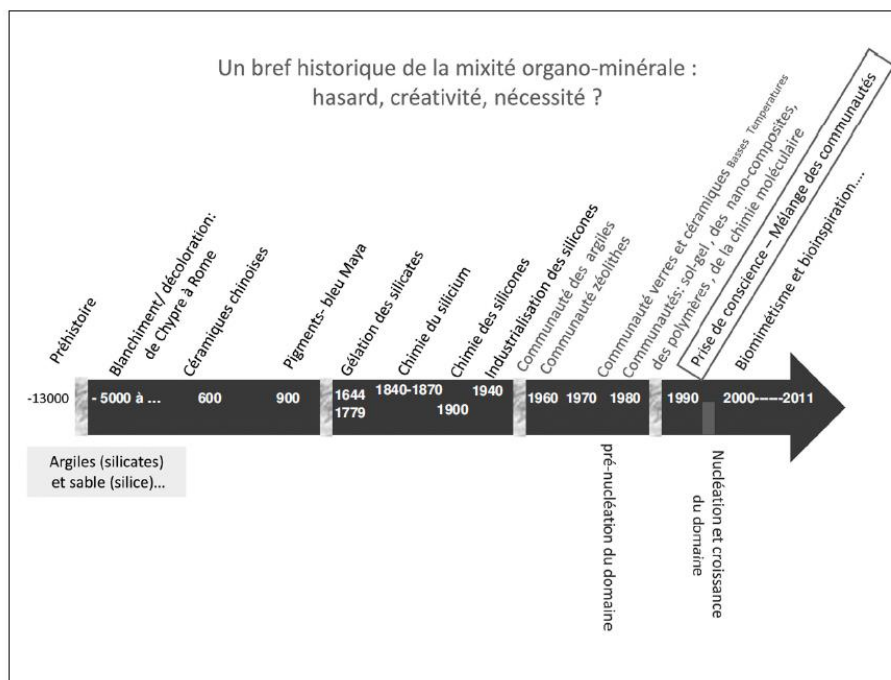


Figure 1: repères temporels concernant les matériaux hybrides [1]

De nos jours, les matériaux hybrides occupent une part très importante de notre quotidien. Le développement de nouveaux matériaux dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, est nécessaire pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est vite apparu envisageable de développer des systèmes aux propriétés exceptionnelles en couplant des composantes organiques et inorganiques au sein d'un même nono objet, tout en essayant d'obtenir une facilité de mise en œuvre.

### I.2. Description

L'assemblage contrôlé de deux composants, organique et inorganique, à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes plurifonctionnels au sein

desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés. En effet, la synergie entre les propriétés des matériaux inorganiques : optiques, magnétiques, électriques, etc. et les propriétés physico-chimiques des matériaux organiques ouvre un large champ d'applications pour ces objets [2, 3]. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique [4, 5], les systèmes catalytiques [6, 7], le domaine médical ou pharmaceutique [8, 9]. La nature des liaisons entre les deux sous réseaux, organique et inorganique, conduit à distinguer deux types de structuration [16] :

- Matériaux hybrides de type I : les deux sous-réseaux sont liés par des liaisons faibles, de type liaisons d'hydrogène ou de Van der Waals.

- Matériaux hybrides de type II : les deux sous-réseaux sont liés par des liaisons fortes, de type iono-covalent.

La notion de matériaux hybrides est de plus en plus utilisée. Cette notion regroupe une multitude de matériaux qui peuvent prendre, selon l'application visée, différentes formes. Parmi les polymères hybrides il y a, par exemple, des copolymères où l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère inorganique, et l'autre bloc est un polymère purement organique [10, 11]. Nous pouvons également citer les matériaux poreux méso et nanométriques [12, 13] et les matériaux lamellaires [14, 15].

Actuellement, il existe quatre grandes voies d'élaboration des matériaux hybrides :

- 1- Par dispersion de nano composantes minérales préformées dans une matrice de polymère organique ou en construisant le réseau hôte organique autour de la composante minérale.
- 2- Par croissance simultanée des deux composantes organique et minérale. Le degré d'homogénéité de ces matériaux est contrôlé en ajustant les cinétiques de croissance des différentes composantes.
- 3- Par optimisation des interactions supramoléculaires (liaisons de Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques) ou en créant des liaisons chimiques fortes de nature covalente ou iono-covalente entre les entités minérales et organiques.
- 4- Par insertion, ou intercalation de moléculaires organiques dans un réseau hôte minéral préformé, lamellaire ou poreux.

### ***1.3. Composés lamellaires***

Dans le cadre de la dernière méthode nous nous intéressons plus particulièrement aux composés lamellaires. La famille des composés lamellaires peut être scindée en trois sous

familles qui regroupent ceux à charge négative, ceux à charge positive, et les neutres. Le tableau 1 résume les principales familles de composés lamellaires selon cette classification.

Feuillets négatifs	Feuillets neutres	Feuillets positifs
<p><b>Smectites et silicates</b></p> $\text{Na}_{0.6}[\text{Li}_{0.6}\text{Mg}_{0.54}]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH}_3\text{F})_4$ <p><b>Hectorite</b></p> $\text{Ca}_{0.35}[\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7}]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ <p>Montmorillonite</p> <p><b>Titanates et niobates</b></p> $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9, \text{KTiNbO}_5$ $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{(m-3)}\text{NbO}_{2(n+1)}] \quad 3 \leq n \leq 7$ <p><b>Phosphates</b></p> $\text{HM}^{\text{III}}(\text{O}_3\text{PR})_{2-x}\text{H}_2\text{O}$ <p>M=Fe, Bi, Al, Ln R=phényl, n-alkyl</p> <p><b>Oxalates</b></p> $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_n^{n-} [\text{XR}_4]_n^+$ <p>M<sup>II</sup>, M<sup>III</sup> = métaux de transition X = N, P; R = phenyl, n-alkyl</p>	<p><b>Chalcogénures</b></p> $\text{MS}_2, \text{MSe}_2$ <p>M=Tl, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W</p> $\text{MPS}_3, \text{MPSe}_3$ <p>M=Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In</p> $\text{AMS}_2$ <p>M=Ti, V, Cr, Mn, Fe A=groupe I</p> <p><b>Oxydes métalliques</b></p> $\text{M}_x\text{O}_y$ <p>MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-nH<sub>2</sub>O</p> <p><b>Oxyhalogénures métalliques</b></p> $\text{MOCl}, \text{MOBr}$ <p>M=Fe, Cr, V</p> <p><b>Phosphonates</b></p> $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_3\text{Pr})_x\text{-xH}_2\text{O}$ <p>M=Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd</p> <p>R=phenyl, -,alkyl, t-butyl</p> $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_4\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ $\text{M}^{\text{IV}}(\text{O}_3\text{PR})_2$ <p>M=Zr, Ce, Ti, Sn, Th R=phenyl, n-alkyl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br...</p> <p><b>Phosphates</b></p> $\text{MOPO}_4 \text{ M}=\text{V}, \text{Ti}$	<p><b>Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)</b></p> $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{q+} (\text{X}^{n-})_{q/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ <p>M<sup>2+</sup> métaux divalents M<sup>3+</sup> métaux trivalentes X= X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></p> <p><b>Hydrotalcite</b></p> $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ <p>M<sup>II</sup>=Zn, Cu, Mn, Co... M<sup>III</sup>=Al, Cr, Mn, Fe, Ga... A<sup>m-</sup>= anion organique ou inorganique</p>

<p><b>Hydroxydes simples lamellaires</b></p> $M^{II}_2(OH)_3(X).mH_2O$ <p>M=métaux divalents</p> <p>X=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></p>
---

**Tableau 1: Classification des matériaux hybrides lamellaires selon C. Sanchez [16]**

La cohésion structurale au sein des feuillets est assurée par des liaisons de type covalent ou iono-covalent entre les atomes. Les plans attenants sont en interaction faible les uns par rapport aux autres. Suivant la nature chimique des groupements de surface, les interactions sont soit électrostatiques, soit de Van der Waals ou sont des liaisons hydrogène. Ces interactions de faible intensité, qui lient les feuillets entre eux, confèrent la possibilité d'intercaler facilement différentes espèces moléculaires ou macromoléculaires [2, 17].

Parmi ces composés lamellaires, le groupe de recherche du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, UMR7504 / CNRS-Unistra), s'intéresse tout particulièrement aux composés hybrides réalisés à partir d'hydroxydes simples lamellaires, HSL, de métaux de transition de formule générale  $M_2(OH)_3X$ . M est un métal de transition divalent et X une molécule possédant une fonction d'accrochage carboxylate, sulfonate ou phosphonate insérée *via* une réaction d'échange anionique. Dans cette thèse, nous travaillerons sur des composés hybrides de formule générale  $M_2(OH)_{4-x}(M'PcTs)_{x/4}$  où  $M'PcTsNa_4$  représente une phtalocyanine métallée avec quatre groupements sulfonate permettant l'accrochage entre deux plans.

Dans ce premier chapitre nous apportons des données bibliographiques qui situent l'état de l'art concernant la partie inorganique que sont les HSL de cuivre, de cobalt et de zinc. Nous présentons les propriétés des phtalocyanines métallées qui ont motivé le choix de leur insertion dans les HSL. Par ailleurs, comme l'un des principaux objectifs de cette thèse est de valider expérimentalement un modèle magnétique pour nos composés hybrides, nous faisons un bref exposé des points qui nous semblent importants en magnétisme moléculaire et nous détaillons plus le modèle théorique sur lequel nous nous sommes basés. Nous précisons enfin sur quels paramètres de la résonance paramagnétique électronique, RPE, qui nous nous sommes appuyés pour la mise en évidence des interactions responsables du magnétisme des matériaux étudiés.

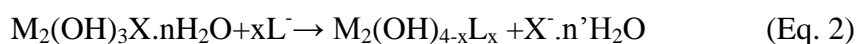
## II. Hydroxydes simples lamellaires (HSL)

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux hydroxydes simples lamellaires de formule générale  $M^{II}_2(OH)_3(X).nH_2O$ . M étant un métal divalent comme Co, Cu ou Zn et X<sup>-</sup> un anion organique comme que NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Ces HSL peuvent être synthétisés en milieu aqueux par réaction directe, ou par échange anionique, ou encore par hydrolyse et polymérisation en milieu polyol [18]. La synthèse des hydroxydes de métaux de transition de départ (composés hydroxy-acétate ou hydroxy-nitrate) employée pendant cette thèse est régie par l'équation 1 suivante :



Les anions X se lient aux feuillets d'une manière iono-covalente. Les conditions de synthèse sont détaillées dans l'annexe. Notons qu'il est nécessaire d'utiliser des conditions de température, d'atmosphère (réaction sous argon), pH, et vitesse d'ajout précises.

Les HSL sont bien adaptés aux échanges anioniques. Il est facile d'échanger l'anion X par des molécules portant des fonctions d'accrochage de type sulfonate, ou carboxylate, selon l'équation 2 suivante :



La substitution de X par différentes molécules permet d'une part, de moduler efficacement la distance inter-planaire et d'autre part, de sélectionner de nouvelles propriétés apportées par la partie organique insérée. Dans ce sens, P. Rabu, G. Rogez et al. ont réalisés plusieurs insertions de molécules organiques. Citons par exemple le cas de l'insertion de complexes de type salen dans des HSL de cuivre et de cobalt magnétique, qui a conduit à des aimants hybrides chiraux [19].

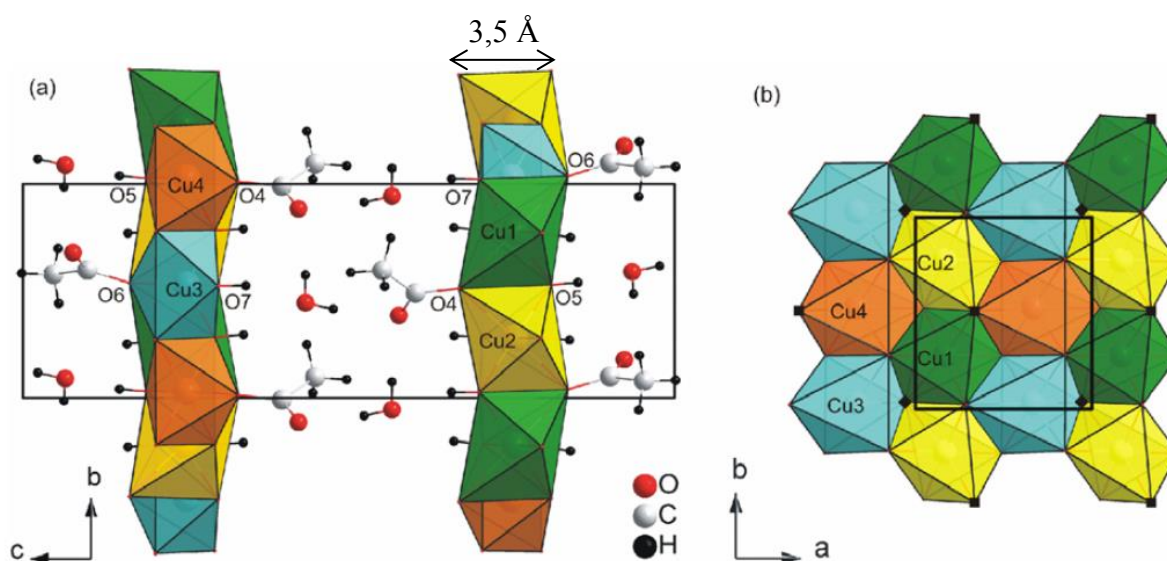
Dans le paragraphe suivant nous présentons les propriétés structurales des HSL de cuivre, de cobalt et de zinc, que nous avons principalement utilisé dans le cadre de cette thèse comme précurseurs aux composés hybrides dans lesquels seront insérées des phtalocyanines métallées.

### II.1. HSL de cuivre $Cu_2(OH)_3(OAc).mH_2O$

En 1989, Yamanaka et al. ont découvert que l'hydroxy-acétate de cuivre était un excellent échangeur d'anion [20], depuis cette équipe a étudié toute une série de HSL de cuivre et a montré que seul l'hydroxy-acétate de cuivre permet l'intercalation d'une molécule d'eau entre l'extrémité de deux acétates de couches adjacentes. D'autres groupes se sont

intéressés à ce composé pour différentes applications [21, 22, 23].

La structure de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{mH}_2\text{O}$  est similaire à celle de la botallackite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})$ ) [24] ainsi que l'ont décrite S. Švarcová et al. à partir d'une étude sur monocristal [25]. Les feuillets ondulés sont constitués d'ions Cu(II) en géométrie octaédrique distordue et l'espace inter-lamellaire est rempli de molécules d'eau et de molécules d'acétate. Ces dernières sont reliées au sommet des couches ondulées et leur position est alternée sur les deux côtés de la même couche ce qui est représenté, par exemple pour sites les O4 et O6 de la figure 2. L'épaisseur de la couche inorganique, composée d'atomes de cuivre en géométrie octaédrique, est  $e = 3,5 \text{ \AA}$  [26].



**Figure 2: Représentation schématique de la structure de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{OAc}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [25]**

Dans le tableau 2, nous résumons les propriétés structurales de quelques hydroxydes de cuivre de cuivre lamellaires.

	Système cristallin Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Ref.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Monoclinique $P2_1/m$	5,71	6,12	5,63	93,09	196,9	[27]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	Monoclinique $P2_1/m$	5,59	6,07	6,92	95,09	234	[28]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique $P2_1$	5,577	6,07 3	18,51	91,80	626,82	[25]

**Tableau 2: Propriétés structurales de quelques HSL de cuivre**



Des études relatives au comportement magnétique particulier de ces composés ont également été réalisées [29, 30, 19]. Dans le tableau 3 sont résumées les propriétés magnétiques de quelques HSL de cuivre.

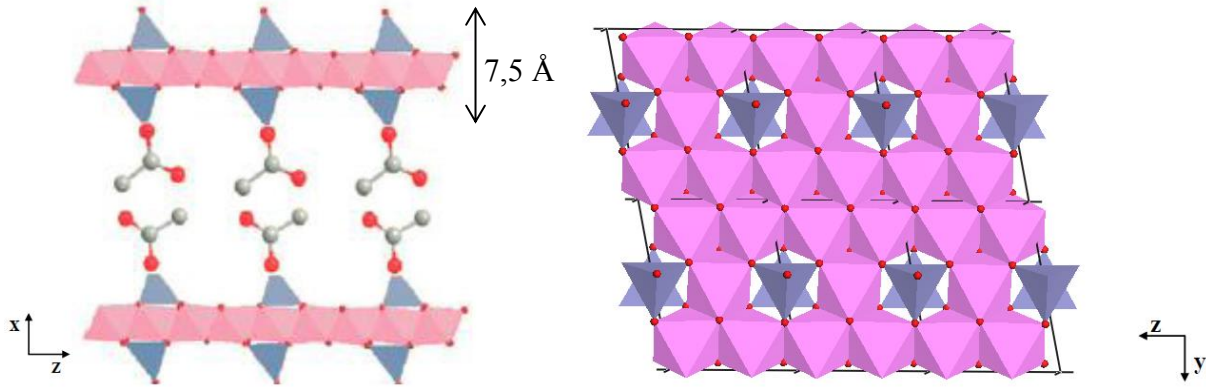
Composés	Distance interlamellaire (nm)	Comportement magnétique	Température d'ordre	Réf.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{OAc}$	0,94	2D-AF 3D- métamagnétique	$T_N=11\text{K}$	[30]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	0,57	3D-AF	$T_N=7,2\text{K}$	[19]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,94	2D-F/3D-AF	$T_N=9\text{K}$	[19]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)\cdot m\text{H}_2\text{O}$ $n=7-9-12$	2,36 - 2.83 – 3,52	2D-AF	/	[19]

Tableau 3: Propriétés magnétiques de quelques HSL de cuivre

## II.2. HSL de cobalt $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot m\text{H}_2\text{O}$

Les HSL de cobalt ont une structure de type brucite [31, 18]. Cette structure possède deux types de sites pour le cobalt. Une partie des ions cobalt sont hexacoordinés par des oxygènes, et forment des octaèdres liés entre eux par les arêtes. Par ailleurs il existe des lacunes octaédriques au sein des feuillets de cobalt en géométrie octaédrique. Elles sont compensées par des ions cobalt en symétrie tétraédrique, ce qui constitue la deuxième catégorie de site. Les acétates sont coordonnés aux ions cobalt de symétrie tétraédrique. La figure 3 montre un schéma structural du composé  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Cette structure a été établie par analogie avec celle, résolue, du composé  $\text{Co}_7(\text{OH})_{12}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

L'épaisseur des triples couches inorganiques du HSL composé d'atomes de cobalt en géométrie octaédrique et tétraédrique est :  $e = 7,5 \text{ \AA}$  [26].



**Figure 3: Représentation schématique de la structure de  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{OAc}$  [26]**

Dans le tableau 4 ci-dessous nous résumons les propriétés structurales de quelques HSL inorganiques de cobalt.

	Système cristallin Groupe d'espace	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> ) )	Réf.
$\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	Monoclinique $P2_1/m$	5,53	6,29	6,96	93,18	242,2	[32]
$\text{Co}_7(\text{OH})_{12}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Triclinique $P\bar{1}$	6,27	8,36	9,64	$(\alpha \beta \gamma)$ 96,61 98,23 100,67	486,8	[31]

**Tableau 4: Propriétés structurales de quelques HSL de cobalt**

Les HSL de cobalt présentent également des propriétés magnétiques intéressantes dont certaines sont données dans tableau 5.

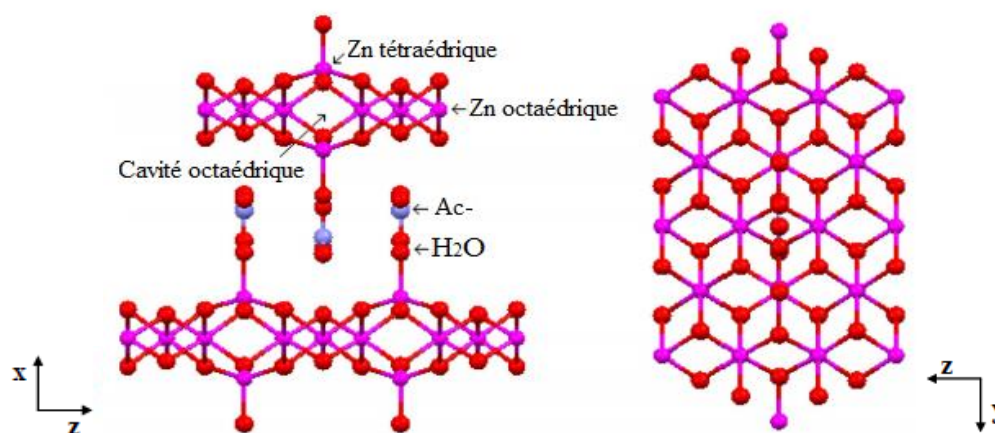
Composés	Distance interlamellaire (nm)	Comportement magnétique	Température d'ordre	Réf.
$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{OAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,69	3D-Ferri	$T_C = 12,6\text{K}$	[33]
$\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,91	3D-Ferri	$T_C = 7\text{K}$	[19]
$\text{Co}_2(\text{OH})_{3,2}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{0,8} \cdot m\text{H}_2\text{O}$	1,27	3D-Ferri	$T_C = 12,6\text{K}$	[19]

$\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$		3D-Ferri	22,7K	[19]
n= 7 - 9 - 10 - 12	2,35 – 2,49 – 2,55 – 2,74		18K	
			20,3K	
			19,1K	

Tableau 5: Propriétés magnétiques de quelques HSL de cobalt

### II.3. HSL de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$

Récemment, des études ont été effectuées afin d'élucider la structure de l'hydroxy acétate de de zinc. Cet HSL est un composé intermédiaire pour la synthèse de ZnO [34, 35]. Sa structure dérive de celle de l'hydroxy-nitrate de zinc  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$  [36]. G.G.C. Arizaga et al. [36] ont fait une étude détaillée des structures des hybrides lamellaires en prouvant que les feuillets de zinc adoptent une structure de type brucite (figure 4).

Figure 4: Structure du composé  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$  [36]

Dans le tableau 6 suivant nous résumons les propriétés structurales de quelques HLS de zinc.

	Système cristallin Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Réf.
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$	Monoclinique C2/m	19,48 0	6,23 8	5,517	93,28	669,2	[36]
$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	Monoclinique C2/c	28,10	6,31	14,83	121,56	2241,4 3	[37]
$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{bpdc})$	Monoclinique	35,22	6,26	14,88	112,58	3029,2	[38]

bpdC=biphenyldicarboxylate	C2/c					2	
----------------------------	------	--	--	--	--	---	--

**Tableau 6: Propriétés structurales de quelques HSL de zinc**

Le composé  $Zn_5(OH)_8(OAc)_2$  est diamagnétique.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons étudier des HSL dans lesquels seront insérées des phtalocyanines métallées tétrasulfonées. Nous rappelons que la synthèse de ces lamellaires ainsi que l'insertion des phtalocyanines de cuivre et de cobalt était le sujet de thèse de S.Eyele[33]. Dans cette thèse, nous avons synthétisé pour la première fois les HSL de zinc fonctionnalisés par des phtalocyanines. Les composés hybrides avec des HSL de zinc seront les composés de références dans l'étude des propriétés magnétiques des hybrides avec des HSL de Cu ou de Co dont la partie organique est faite de phtalocyanines métallées. Les protocoles de synthèse des composés hybrides sont présentés dans le deuxième chapitre et, les modes opératoires détaillés sont reportés dans l'annexe.

### ***III. Propriétés des phtalocyanines métallées***

Notre choix des phtalocyanines a été motivé par la gamme étendue des propriétés qu'elles peuvent présenter, en complément bien sûr de leur très grande stabilité chimique. En effet, hors du rôle de sonde paramagnétique qui nous servira à expliquer le magnétisme des composés hybrides, certaines propriétés de la molécule insérée peuvent se révéler intéressantes dans leur couplage au magnétisme provenant des feuillettes. Ce sont ces propriétés que nous allons présenter dans la suite ainsi que les applications essentielles qui en découlent.

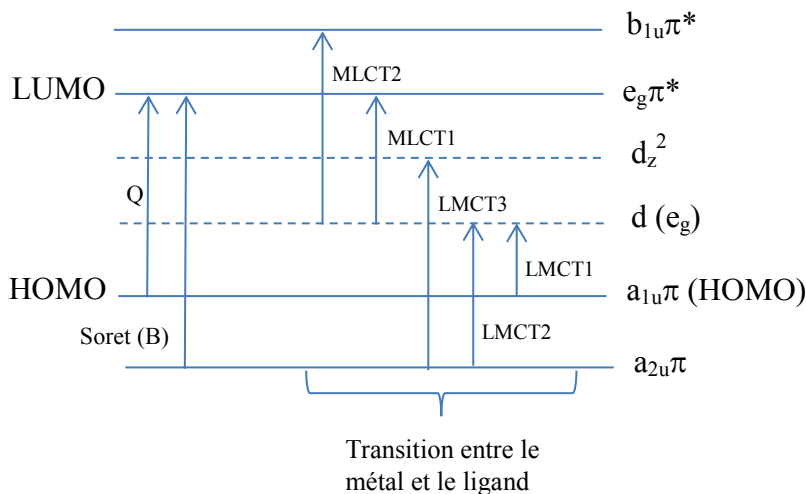
### ***III. Propriétés et applications des phtalocyanines***

#### ***III.1. Propriétés optiques***

##### ***III.1.1. Structure électronique***

Le ligand de base, la phtalocyanine non métallée, dans son état d'oxydation (-2), contient 32 atomes de carbone et 8 atomes d'azote. 40 électrons  $\pi$  sont distribués sur une surface de  $55.10^{-20} \text{ m}^2$ , avec une densité de  $7,5.10^{19}$  liaisons/ $\text{m}^2$  [41].

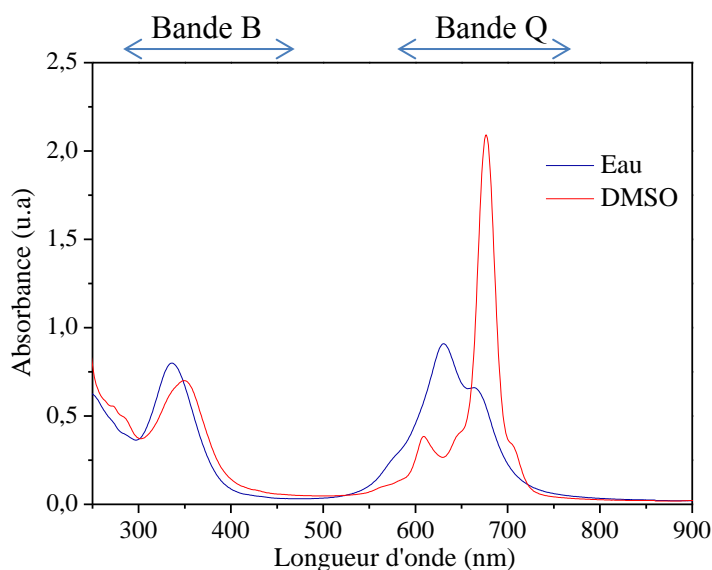
La figure 5 présente les niveaux d'énergie au voisinage de l'HOMO (highest occupied molecular orbital) et de la LUMO (lowest occupied molecular orbital) [42].



**Figure 5: Principales transitions énergétiques des phthalocyanines métallées dans une symétrie  $D_{4h}$**

Nous distinguons deux transitions majeures, la bande Q qui est relative aux transitions de la HOMO vers la LUMO, et la bande de Soret ou bande B, qui est due aux transitions des niveaux profonds vers la LUMO. Il existe également des transitions moins intenses entre le ligand et le métal complexé [43, p. 173], il s'agit du transfert de charge du ligand vers le métal, LMCT et du transfert de charge du métal vers le ligand, MLCT. D'autres bandes, elles plus énergétiques peuvent être détectées (N, L...) [44, 45].

La figure 6 montre le spectre UV-visible de la  $\text{CuPcTsNa}_4$  (4,4',4'',4''') à une concentration de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .



**Figure 6: Spectre UV-Visible de  $\text{CuPcTsNa}_4$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .**

Le spectre bleu est obtenu pour la phthalocyanine dans l'eau et en rouge, dans le

DMSO. Les deux bandes d'absorbance majoritaires sont la bande Q entre 550 et 750 nm, et la bande de Soret entre 300 et 430 nm.

Une bande supplémentaire, autour de 620 nm, qui apparaît sur le spectre fait dans l'eau, est due à la présence des agrégats (nous le montrons dans le chapitre 2).

Le tableau 7 présente les positions de  $\lambda_{\max}(\text{nm})$ , et le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$  en  $\text{L}/\text{mol}/\text{cm}$ ) de quelques phtalocyanines sulfonatéés.

Phtalocyanines	Solvant	Bande Q $\lambda(\text{nm})$ ( $\epsilon$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))		Bande de Soret $\lambda(\text{nm})$ ( $\epsilon$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))	Référence
		1)			
ZnPcTsNa <sub>4</sub>	DMSO	679 ( $8,4\cdot 10^4$ )	652 ( $1,2\cdot 10^4$ )	352 ( $4\cdot 10^4$ )	[46]
ZnPcTsNa <sub>4</sub>	eau	676 ( $3,3\cdot 10^4$ )	633 ( $3,4\cdot 10^4$ )	340 ( $2,1\cdot 10^4$ )	[46]
CoPcTsNa <sub>4</sub>	DMSO	680 ( $1,05\cdot 10^5$ )	605 ( $2,4\cdot 10^4$ )	330 ( $4,7\cdot 10^4$ )	Ce travail
CuPcTsNa <sub>4</sub>	DMSO	662 ( $4,2\cdot 10^4$ )	641 ( $1,1\cdot 10^4$ )	333 ( $2,8\cdot 10^4$ )	Ce travail

**Tableau 7: caractéristiques optiques des phtalocyanines tétrasulfonatéés**

Le changement du métal complexé et l'ajout de substituants décalent légèrement les bandes d'absorption [47, 48].

### ***III.1.2. Optique non linéaire***

Les phtalocyanines peuvent présenter des propriétés en optique non linéaire (ONL). Dini et al. ont comparé les parties imaginaires du troisième ordre des susceptibilités optiques de plusieurs composés organiques et ont montré que les Pc ont les valeurs les plus importantes [49, 50].

### ***III.2. Propriétés thermiques***

Parmi tous les molécules organiques, les phtalocyanines offrent une grande stabilité thermique. Des études par analyse thermo gravimétrique, ATG, montrent un début de perte de masse seulement au-dessus de 200°C et, pouvant aller jusqu'à 400°C pour certaines phtalocyanines substituées [51].

### ***III.3. Applications des phtalocyanines***

Les phtalocyanines étaient utilisées traditionnellement comme colorants bleus ou verts. Actuellement, grâce à leurs propriétés, on peut trouver des applications des phtalocyanines :

### ***III.3.1. Application en Biologie***

Les Pc, qui sont des composés de synthèse, ont une structure proche des porphyrines naturelles. Les porphyrines jouent un rôle important dans le corps humain dans lequel on les retrouve au niveau de l'hémoglobine, de certains cytochromes, de la vitamine B12, etc. Aucun rôle direct des phtalocyanines n'a été observé dans le corps humain. Depuis la dernière décennie une importante recherche est consacrée à l'utilisation de ces molécules de synthèse en biologie et en médecine comme par exemple dans le traitement des tumeurs [52, 53, 54].

Par ailleurs, les phtalocyanines tétrasulfonatéés, grâce à leur solubilité dans l'eau peuvent aussi être utilisées comme marqueurs colorés [55].

### ***III.3.2 Application en couches minces***

La stabilité des phtalocyanines à haute température a donné l'idée de la sublimer sous vide. La première sublimation a été faite durant les années 30 par Roberston lorsqu'il a étudié pour la première fois la cristallisation de la H<sub>2</sub>Pc [56]. Durant les années 90, la technique de dépôt en couche mince des phtalocyanines a connu un grand développement [57, 58, 59]. Des exemples de dépôt de monocouches sont détaillés dans le livre « Phthalocyanines : properties and applications » [60, pp. 308-341]. Il existe d'autres techniques de dépôt en partant de solutions comme le « Spin coated » [61, 62, 63], ou basées sur l'auto-assemblage [64, 65]. Cette maîtrise du dépôt en couches minces a ouvert la voie à des nouvelles applications comme la xérographie, l'effet photovoltaïque, la microélectronique...

### ***III.3.3. Application en électronique***

Les phtalocyanines sont utilisées dans la fabrication des transistors organiques à effet de champ [66, 67]. Le transport électronique *via* les phtalocyanines H<sub>2</sub>Pc et CoPc déposées sur des substrats de Cu et Co est étudié dans l'article de Takács et al. [68]. Schmaus et al. [69] observent de la magnétorésistance (GMR) sur un composé de MnPc déposé sur Co.

### ***III.3.4. Application en catalyse***

Les MPc sont également connues pour leur activité dans les réactions de catalyse homogène comme hétérogène [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. En étant immobilisées ou déposées sur une matrice polymère ou sur une résine, elles catalysent les réactions d'oxydation d'un bon nombre de polluants environnementaux comme les chlorophénols [78].

### III.3.5. Autres applications

Les phtalocyanines trouvent également une commercialisation dans le domaine des cristaux liquides [79], des colorants [80], de l'imprimerie [81], du stockage de l'énergie [82]. Il existe divers domaines d'application que nous ne pouvons pas tous détailler, comme l'enregistrement optique [83, 84, 85], les batteries [86, 87], et les détecteurs à gaz [88].

Parmi toutes les propriétés des phtalocyanines, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés conductrices. C'était une de nos motivations essentielles lors du choix de la molécule à insérer. Il faut noter que les composés lamellaires qui présentent un couplage entre le magnétisme et la conductivité sont rares. Jusqu'à maintenant, nous n'avons trouvé aucun hydroxyde simple lamellaire conducteur. Deux exemples des systèmes lamellaires sont reportés dans la littérature présentant un couplage entre le magnétisme et la conductivité. Ces articles seront étudiés à la fin de ce chapitre.

### III.4. Propriétés conductrices des phtalocyanines

Il est connu que les phtalocyanines peuvent posséder des propriétés conductrices intéressantes. La forme cristalline de cette molécule peut présenter un caractère semi-conducteur [89], avec des conductivités pouvant varier, à température ambiante, de  $10^{-15}$  à  $10^2$  S/cm pour quelques phtalocyanines dopées [90]. Les phtalocyanines non dopées possèdent généralement une faible conductivité ne dépassant pas  $10^{-6}$  S/cm, à part quelques exceptions comme LiPc [91],  $Tl_2Pc$  [92], AlPc [93],  $LuPc_2$  [94]. Le tableau 8 regroupe des valeurs de la conductivité intrinsèque relevées sur quelques phtalocyanines [95, p. 19].

Phtalocyanines <sup>1</sup>	Conductivité (S/cm)
$\beta$ -CoPc	$1.10^{-10}$
$\alpha$ -CuPc	$1.10^{-7}$
$\beta$ -CuPc	$1.10^{-14}$
$\alpha$ -NiPc	$7,1.10^{-9}$
$\beta$ -NiPc	$2,5.10^{-15}$
$\alpha$ -ZnPc	$2,1.10^{-8}$
$\beta$ -ZnPc	$2,3.10^{-12}$
FePc	$2.10^{-10}$

<sup>1</sup>  $\alpha$ ,  $\beta$  sont des formes cristallines différentes de la phtalocyanine



$\alpha$ -H <sub>2</sub> Pc	$1,3 \cdot 10^{-12}$
$\beta$ -H <sub>2</sub> Pc	$2,4 \cdot 10^{-15}$
PtPc	$10^{-5}$
LiPc'	$>10^{-4}$

**Tableau 8: valeurs de conductivité mesurées à température ambiante de quelques phtalocyanines [95, p. 19]**

En plus de leurs propriétés semi-conductrices, les phtalocyanines sont considérées comme des photoconducteurs, leur conductivité électrique augmente sous illumination [96]. Cette caractéristique a été largement exploitée en la xérographie [97] et dans le domaine photovoltaïque [98, 99, 100, 101]. Actuellement, des recherches sont toujours en cours pour l'utilisation des Pc dans la fabrication des cellules photovoltaïques [102, 103].

#### ***IV. Dopage des phtalocyanines et des composés d'insertion par les halogènes***

##### ***IV.1. Dopage des phtalocyanines par l'iode***

Ainsi qu'annoncé dans l'introduction, un des principaux objectifs de cette thèse est d'étudier les possibilités de doper les phtalocyanines avant de les insérer entre les HSL, ou de doper des composés hybrides formés d'hydroxydes simples lamellaires fonctionnalisés par des phtalocyanines. Il est en effet reporté dans la littérature que les Pc forment des bons conducteurs organiques lorsqu'elles sont dopées avec des halogènes comme principalement, l'iode et le brome [90, 104, 105]. Le groupe de recherche de B. M. Hoffman et al. a observé la formation des composés MPcI<sub>x</sub> et a étudié de façon approfondie ses propriétés structurales et conductrices [90, 106, 107].

B. N. Achar et P. K. Jayasree ont réussi à doper par l'iode des phtalocyanines de cuivre tétrasulfonatéés dont la conductivité augmente de  $2,76 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1,32 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ils ont mené des études par RPE et trouvent qu'après dopage le facteur de Landé reste constant et l'aimantation globale augmente. Leurs analyses par diffraction des rayons X, DRX, attestent que la structure cristalline se conserve après dopage [108]. S. M. Palmer et al. ont travaillé sur les FePcI, trouvant que ce composé cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres  $a=b=13,84\text{\AA}$  et  $c=6,77\text{\AA}$ . Ils observent également un autre type de structure (FePcCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans laquelle les phtalocyanines de fer sont reliées par des ponts (Fe-Cl-I-I-Cl-Fe)[105] (figure 7).

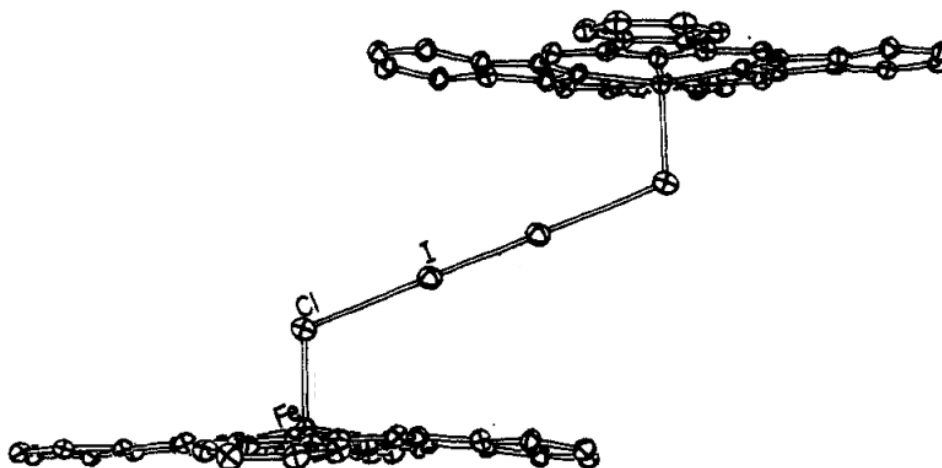


Figure 7: Vue de la structure de la molécule  $(\text{FePcCl}_2)\text{I}_2$  [105]

Par analogie, J. Janczak et al. ont proposé une structure cristalline détaillée d'une phthalocyanine de fer non substituée du composé  $(\text{FePcI}_2)\text{I}_2$ . Les noyaux de fer des phthalocyanines sont uniquement reliés par un pont di-iode [109] (Figure 8).

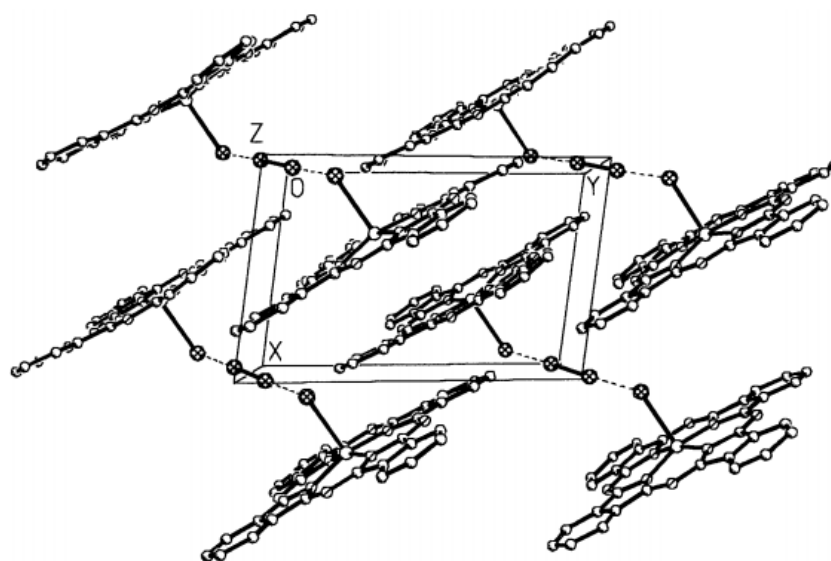
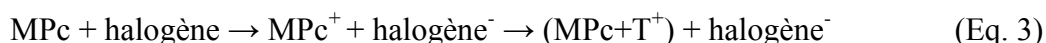


Figure 8: Vue de la structure cristalline du composé  $(\text{FePcI}_2)\text{I}_2$  [109]

Les modes opératoires du dopage des phthalocyanines sont variés. Il peut être fait par sublimation, par exposition des phases solides, soit des poudres soit des cristaux ou des couches minces déposées, à un courant d'iode [110] ou encore en phase liquide, dans une solution organique d'iode dans le chlorobenzène, dans le chloronaphtalène ou dans un mélange de ces deux solvants [108, 90].

#### ***IV.2. Dopage des phtalocyanines par le brome***

Un exemple de dopage par le brome est donné par A. Altindal et al. qui ont fabriqué des détecteurs à gaz à base de diverses phtalocyanines en couche mince. Ils observent que la conductivité augmente lorsque les phtalocyanines sont sous un flux de Cl<sub>2</sub> ou de Br<sub>2</sub> et expliquent le phénomène par la création de charges électriques libres, selon l'équation 3:



où T<sup>+</sup> est un trou. Ils montrent également que la conductivité diminue lorsqu'ils arrêtent le flux d'halogène, ce qui signifie que l'équation 3 est réversible et que les phtalocyanines reviennent à leur premier état de charge. Ils en concluent que le di-brome ne forme pas une structure cristalline avec les MPc mais qu'il est adsorbé [111].

Nous montrerons au chapitre 4 les protocoles, les modes opératoires et les difficultés relevées lors des essais de dopage des MPcTsNa<sub>4</sub> et des matériaux hybrides lamellaires dans lesquels sont insérées les phtalocyanines.

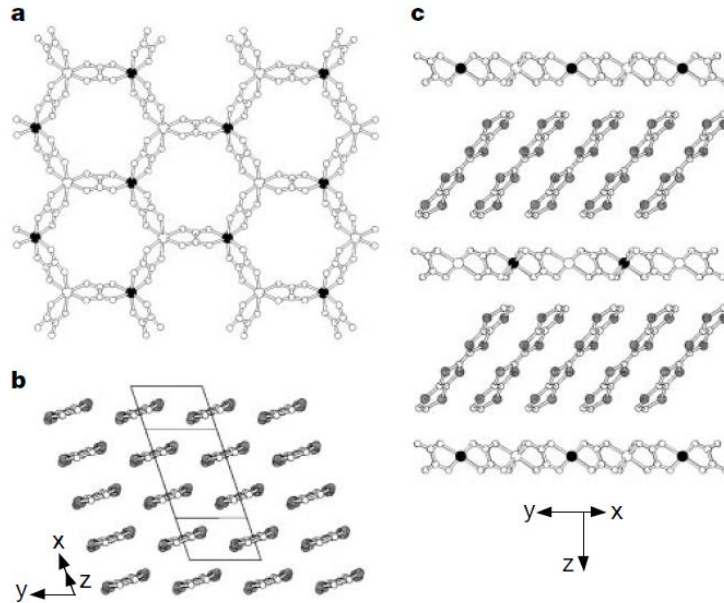
#### ***V. Exemples de composés lamellaires rencontrés dans la littérature.***

Dans ce paragraphe nous détaillons des exemples de composés lamellaires qui peuvent être comparés aux nôtres, soit du point de vue structural, soit du point de vue des perspectives.

##### ***V.1. Exemples de composés lamellaires présentant un couplage magnétisme conductivité***

Dans la littérature, nous n'avons trouvé que deux approches de synthèse de composés lamellaires conduisant à un couplage entre le magnétisme et la conductivité.

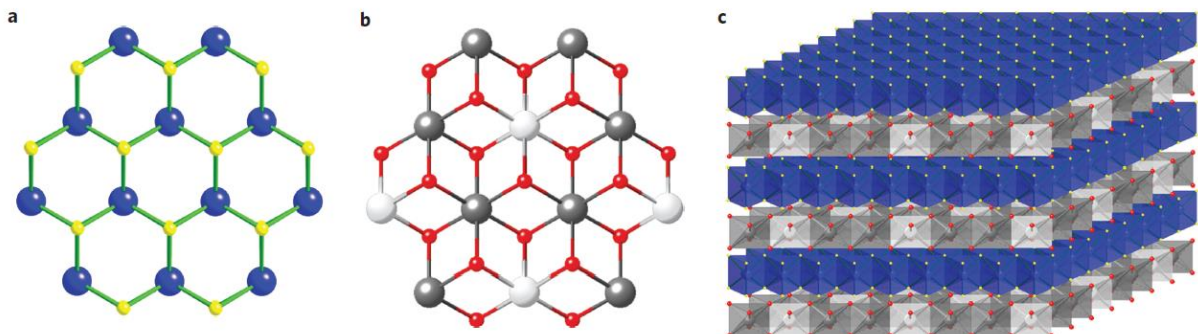
Le premier exemple rencontré provient de l'équipe de E. Coronado [113]. Dans ce composé, ils intercalent dans des oxalates bimétalliques ferromagnétiques [Mn<sub>II</sub>Cr<sub>III</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, des molécules de (BEDT-TTF)<sup>+0.34</sup>(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene), qui sont des bons conducteurs organiques. La figure 9 montre un schéma représentatif de la structure du composé décrit.



**Figure 9:** Représentation schématique du composé  $[\text{Mn}_{\text{II}}\text{Cr}_{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$   $(\text{BEDT-TTF})_3$ . a) vue de la couche inorganique  $[\text{Mn}_{\text{II}}\text{Cr}_{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ; b) couche organique BEDT-TTF; c) représentation du composé hybride en montrant l'alternance des couches organiques et les inorganiques [113].

Le composé hybride est un aimant en dessous d'une température de 5,5K et il présente une conductivité estimée à  $250 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante.

Une deuxième approche également établie par E. Coronado et son équipe [112] consiste à alterner des couches d'hydroxydes double lamellaire, HDL,  $[\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2]^{+0,33}$  présentant un comportement ferrimagnétique à  $T = 5,2\text{K}$  et des couches de  $[\text{TaS}_2]^{-0,33}$  ayant des propriétés supraconductrices en-dessous  $T = 4\text{K}$ .



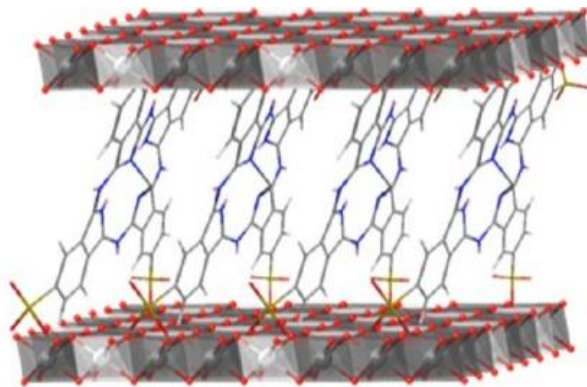
**Figure 10:** Représentation schématique du composé lamellaire, a) vue de la surface de  $[\text{TaS}_2]^{-0,33}$  (Ta: sphères bleues, S: sphères jaunes) ; b) vue de la couche de  $[\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2]^{+0,33}$  (Ni : sphères grises, Al : sphères blanches et O : sphères rouges) ; c) représentation schématique du composé hybride en montrant l'alternance des deux couches (organiques/inorganiques) [112].

Les mesures du magnétisme et de la conductivité sur le matériau final  $[\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2][\text{TaS}_2]$  indiquent une température de mise en ordre magnétique vers 4K, avec un comportement supraconducteur à une même température similaire à celle obtenue

pour  $[\text{TaS}_2]^{-0,33}$  seul. La figure 10 montre un schéma représentatif de la structure du composé.

## ***V.2. Composé hybride lamellaire magnétique à base de phtalocyanines métallées***

Parmi les exemples de matériaux lamellaires magnétiques proposés dans la littérature, seuls G. Abellan et al. en 2012, donc parallèlement à notre travail, [39] se sont intéressés à l'insertion d'une phtalocyanine de cuivre dans des HDL diamagnétiques de ZnAl et dans des HDL paramagnétiques de NiAl. Ils réalisent une comparaison des propriétés magnétiques étudiées par SQUID et par RPE des deux composés. Ils trouvent que le composé  $\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,01}(\text{CuPcTs})_{0,08}\cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$  est ferromagnétique grâce à l'interaction d'échange entre les atomes de Ni, avec une température de mise en ordre en-dessous de 4K. La figure 11 montre une représentation schématique de la structure du composé.



**Figure 9: représentation de la structure de HDL-CuPcTs [39]**

A part ce papier, de nombreux articles sur des HDL dans lesquels sont insérées des phtalocyanines sont publiés mais aucun ne présente de propriétés magnétiques [114, 115, 116].

Dans cette thèse nous avons essayé de remonter à l'origine des interactions responsables du comportement magnétique des matériaux lamellaires. Nous avons mené une étude comparative entre différents HSL. Comme nous avons interprété les résultats expérimentaux par un modèle théorique, nous prenons quelques lignes pour introduire les concepts reliant le magnétisme moléculaire à la basse dimensionnalité.

## ***VI. Mécanisme de couplage magnétique dans les systèmes lamellaires***

Les théories de champ moyen négligent les fluctuations et ne peuvent pas rendre compte des phénomènes qui se produisent au voisinage d'une transition. Ne prenant pas en

compte les corrélations de spin, elles s'avèrent peu pertinentes pour l'étude des systèmes magnétiques de basse dimensionnalité.

Plusieurs travaux ont été faits pour expliquer le comportement magnétique des composés lamellaires [19, 117, 118]. Leurs théories s'appuient sur la divergence à basse température de la longueur de corrélation de spins  $\xi$ , sous la forme :  $\xi = \xi_0(1-T_c/T)^{-\gamma}$ . La susceptibilité devient alors:

$$\chi T = C(1-T_c/T)^{-\gamma} = C(1-T_c/T)^{-\theta/T_c} \quad \text{avec} \quad \theta = \gamma T_c$$

où C est la constante de Curie,  $T_c$  la température de mise en ordre,  $\gamma$  une constante dimensionnelle caractéristique du système à étudier. Le comportement magnétique dépend du signe de  $\theta$  : le comportement est ferromagnétique pour  $\theta > 0$ , et antiferromagnétique si  $\theta < 0$ .

Par exemple, pour des composés lamellaires  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)$ , le produit  $\chi T$  vaut  $0.40(1-21.05/T)^{-1.36}$  [119] et pour  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , la valeur de  $\chi T$  est de  $1.297(1+11.09/T)^{-2.01}$  [120]. Dans la suite de ce paragraphe, nous essayons d'expliquer l'origine des interactions responsables du comportement magnétique des composés lamellaires.

### ***VI.1. Théorème Mermin-Wagner, introduction de l'interaction dipolaire***

En 1966, N. D. Mermin et H. Wagner ont montré qu'une brisure spontanée de la symétrie, ou transition, est impossible pour un système à deux dimensions. Ce théorème se traduit par le fait qu'un système magnétique à deux dimensions ne peut pas s'ordonner à part dans le cas des spins Ising vrais ou dans le cas de systèmes avec une forte anisotropie qui revient à des spins Ising effectifs. Nous montrons dans le tableau 9 les résultats des principaux modèles statistiques de systèmes magnétiques de différentes dimensions.

	1D	2D	3D
Ising	Désordre	Ordre à $T_c$	Ordre à $T_c$
XY	Désordre	Désordre	Ordre à $T_c$
Heisenberg	Désordre	Désordre	Ordre à $T_c$

**Tableau 9 : Résumé des résultats des principaux modèles statistiques sur la mise en ordre en fonction de la dimensionnalité**

Ce tableau nous montre que pour qu'il y ait une mise en ordre, il faut être soit à 3D quel que soit le modèle, soit à 2D avec le modèle d'Ising. Nous gardons cette possibilité en tête car certains des feuillettes que nous étudierons sont formés d'ions Co haut spin et il est connu que ceux-ci possèdent une forte anisotropie due au couplage spin-orbite. En effet si le

couplage spin-orbite est très fort devant le couplage Zeeman, on se retrouve dans le cas de spins effectifs Ising.

Pour les composés lamellaires, les interactions à 2D dans les feuillets inorganiques seules ne peuvent pas conduire à la mise en ordre magnétique, cela implique qu'une interaction non négligeable entre les couches magnétiques existe au voisinage de  $T_C$ . L'interaction d'échange ne peut pas jouer ce rôle car elle diminue rapidement en fonction de la distance entre les ions avec une dépendance en  $(1/r^n)$  où  $n=10$  à  $12$  [121]. L'interaction dipolaire semble alors être la seule qui puisse assurer cette fonction car il est connu que sa force est proportionnelle à  $(1/r^3)$ ,  $r$  étant la distance entre deux spins ou entre deux assemblées de spins.

Dans le cadre de la thématique des interactions d'échange dans le plan et des interactions dipolaires entre les plans, un modèle qui explique le comportement magnétique particulier des matériaux lamellaires a été établi par M. Drillon, et P. Panissod. Nous en présentons les principaux fondements et ce qui en découle dans le paragraphe suivant. Les conclusions de ce modèle seront, dans la suite de ce manuscrit, confrontées à nos résultats expérimentaux.

### ***VI.2. Modèle de M. Drillon, P. Panissod***

Pour des composés hybrides lamellaires magnétiques, qui présentent une température de mise en ordre, M. Drillon et P. Panissod [40] ont proposé un modèle que nous résumons ci-après.

M. Drillon, P. Panissod [40] considèrent les feuillets dans le plan (xy) comme étant constitués de carrés remplis de spins  $S=1/2$ . Dans l'état fondamental magnétique ( $T=0$  K), les spins proches sont couplés par une interaction d'échange ferromagnétique. La longueur de corrélation entre spins, notée  $\xi$ , est d'autant plus grande que la température est proche de 0. A très basse température, les carrés de spins corrélés entre eux par interaction d'échange, ont un côté qui est égal à la longueur de corrélation  $\xi$ . Chaque carré contient  $\xi^2$  spins et le spin total du carré est  $S=\xi^2/2$ . La figure 12 représente, dans un feuillet, l'alternance de blocs de spins up et de spins down.

La longueur de corrélation est reliée à constante d'échange  $J$  et à la valeur du spin  $S$ , par la relation :

$$\xi^2 = (JS/k_B T) \exp(4\pi JS^2/k_B T) \quad \text{avec} \quad k_B : \text{la constante de Boltzmann}$$

La constante de couplage est reliée à la susceptibilité par la relation :

$$\chi = (3\pi JS)^{-1} \exp(4\pi JS^2/k_B T)$$

A part à très basse température où la longueur de corrélation diverge,  $\xi$  sera généralement très petite devant la distance inter-lamellaire. M. Drillon et P. Panissod posent les postulats suivants :

i/ La longueur de corrélation dépend uniquement de la force de l'interaction d'échange. Elle ne dépend pas de la distance entre les plans et sa dépendance en température est la même que l'on considère un seul feuillet ou plusieurs.

ii/ Il n'y a pas d'interaction d'échange entre les feuillets. Seule l'interaction dipolaire entre les moments localisés dans différents plans est considérée. Dans ces conditions, l'interaction entre les feuillets est ferromagnétique si l'axe z est la direction facile, et elle est antiferromagnétique si l'axe facile est dans le plan de la couche. Les calculs suivants sont effectués dans le cas où Oz est l'axe facile.

iii/ L'orientation normale des spins par rapport à la surface de la feuille est privilégiée.

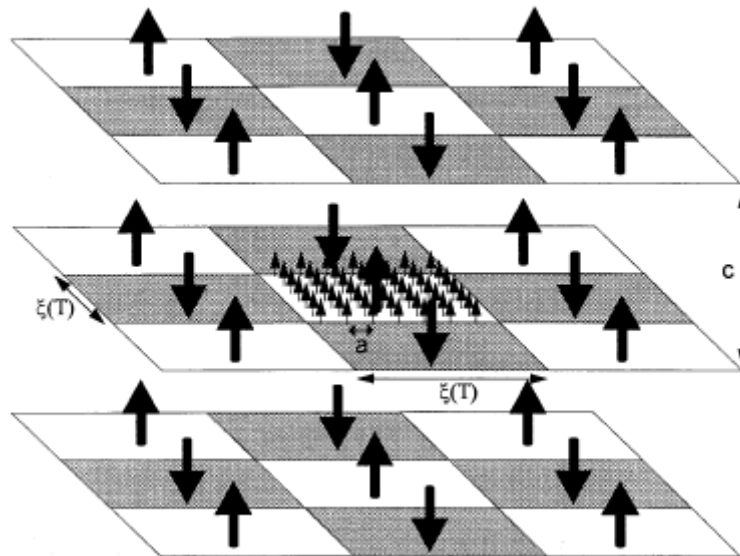


Figure 10: modélisation du système de spins dans un composé à plans magnétiques [40]

Le champ dipolaire est donné par la relation:

$$H_{dip} = \langle \mu_z \rangle \sum_{i \in cc} \sum_{j \in ac} [(1 - 3\cos^2(\theta_{ij})) / r_{ij}^3] = \lambda(\xi) \langle \mu_z \rangle$$

Le champ créé sur les moments du carré central cc est donné par la somme des champs dipolaires créés par tous les autres moments des autres couches ac.



Le terme d'interaction dipolaire  $\lambda(\xi)$  a été calculé numériquement en faisant varier la taille des microdomaines de 1 à 2500 spins ( $\xi = 1$  à 50). Le numéro des couches successives est noté L. Ainsi, pour L=1, les moments d'un domaine sont soumis au champ des deux plans premiers voisins. Quand  $L \rightarrow \infty$ ,  $\lambda(\xi)$  converge en donnant la variation du champ dipolaire total en fonction de  $\xi$ . L'évolution de  $\lambda(\xi)$  est représentée la figure 12 pour un rapport entre paramètres de maille  $c/a=3$  et pour un nombre croissant de couches  $L \sim 3\xi$ . Ces calculs montrent par ailleurs que le champ dipolaire est maximum pour des valeurs finies de  $\xi$ , typiquement quelques dizaines de mailles (i.e. quelques centaines de spins). Ainsi le champ dipolaire ne peut être efficace qu'à basse température ( $k/T < 1$ ), lorsque les interactions ferromagnétiques privilégient l'alignement des spins.

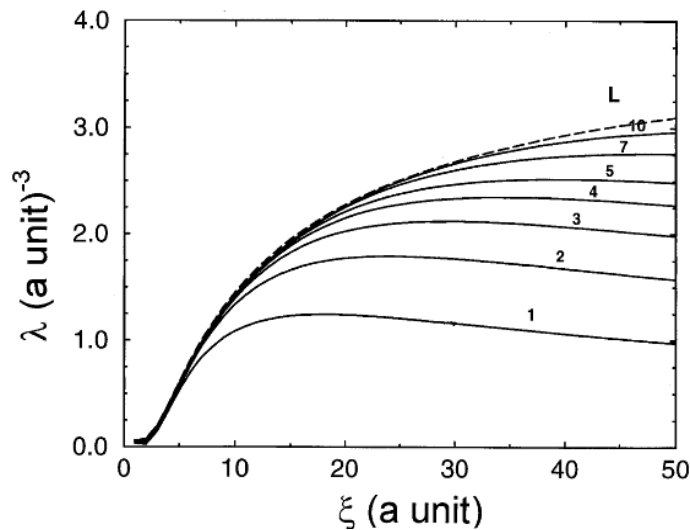


Figure 11 : évolution de l'interaction dipolaire  $\lambda(\xi)$  en fonction de la taille des microdomaines  $\xi$  et du nombre de couches L [40]

Dans un autre article M. Drillon et al. montre que la température de mise en ordre s'écrit en fonction du champ dipolaire [119] :

$$T_c = \xi \mu H_{Dip}(T) / 3k_B$$

Expérimentalement, nous avons exploité les résultats de SQUID afin de d'obtenir le comportement magnétique global des hybrides avec les températures de mise en ordre. Des études complémentaires en spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique, RPE, ont servi à étudier en détail les différents couplages au sein des HLS. Nous présentons dans le paragraphe suivant l'utilité de cette technique et les paramètres pertinents que nous en tirerons.

### VI.3. Résonance paramagnétique électronique

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur  $H$ , les  $(2S + 1)$  niveaux d'énergie d'un spin  $S$  chacun affecté du nombre quantique de spin  $m_s$  avec  $m_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$  se séparent. Pour un électron libre les niveaux sont  $\pm 1/2$ . L'absorption d'énergie,  $E=h\nu$ , d'une onde permet de passer d'un niveau à un autre. En bande X la fréquence est autour de 9,3 GHz et, en bande Q, autour de 33 GHz.

L'hamiltonien d'un spin électronique  $\vec{S}$  couplé à un champ magnétique  $\vec{H}$ , entouré de noyaux à spin non nul  $\vec{I}$ , est donné principalement par la somme de trois termes:

$$H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{Structure-hyperfine}} + H_{\text{ZFS}}$$

$H_{\text{Zeeman}} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S}$  : terme d'interaction des spins avec le champ magnétique externe, où  $g$  est le facteur de Landé.

$H_{\text{Structure-hyperfine}} = \vec{S} \vec{A} \vec{I}$  : ce terme traduit les interactions entre les spins électroniques, et les spins nucléaires, avec  $A$ , la constante hyperfine.

$H_{\text{ZFS}} = \vec{S} \vec{D} \vec{S}$  : terme d'éclatement à champ nul. Dans ce terme nous pouvons inclure les interactions dipolaires entre les moments magnétiques, et les interactions spin-orbite.  $D$  est la constante d'anisotropie.

La hiérarchie des interactions définit l'allure du spectre RPE. Selon la configuration des molécules, un terme pourra être négligé devant un autre. Par exemple, les phtalocyanines de cuivre isolées donneront un spectre à partir duquel on pourra déterminer les valeurs de  $g$ , de  $A_{\text{Cu}}$  et de  $A_{\text{N}}$ . Avec  $A_{\text{Cu}} > A_{\text{N}}$  car l'interaction hyperfine de l'électron non apparié est beaucoup plus intense avec le noyau de Cu(II) ( $d^9$ ) qu'avec ceux de N plus éloignés. Pour les phtalocyanines de cuivre agrégées, les interactions dipolaires dominent:  $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{Structure-hyperfine}}$ , par conséquent les pics associés aux transitions du couplage électron-noyau seront masqués par le couplage dipolaire et le spectre résultera en une raie unique sans résolution. Un autre exemple qui montre l'importance du rang des interactions et qui a été rencontré au cours de cette thèse est le cas des ions Co(II) ( $d^7$ ) de spin  $S=3/2$ . Ces Co de haut spin (HS) possèdent un fort couplage spin-orbite. On ne voit pas les raies de transitions entre les quatre états du fait de la forte anisotropie,  $D \gg kT$ , le spin effectif est alors  $S=1/2$ .

Les centres paramagnétiques des molécules sont généralement dans un environnement anisotrope et le facteur  $g$  et les constantes  $A$ , et  $D$  sont des tenseurs. L'hamiltonien du système, dans un repère cartésien  $[X, Y, Z]$  s'écrit [122]:

$$H = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} + \vec{S} \vec{D} \vec{S} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) + (D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2)$$

C'est ce que nous voyons par exemple sur le spectre de la phtalocyanine de cuivre isolée avec les composantes axiales du tenseur  $g$ :  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  et les composantes du couplage hyperfin  $A_{\perp}$  et  $A_{\parallel}$ . La molécule de PcCu est dans un plan  $(x,y)$  pour lequel  $g_x = g_y = g_{\perp}$ , et l'axe perpendiculaire au plan de la molécule est l'axe  $z$ ,  $g_z = g_{\parallel}$ . Comme le spin nucléaire du Cu est  $I=3/2$ , chaque raie correspondant à  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  est éclatée en quatre raies distantes de la valeur de  $A$  selon la règle  $(2I+1)$ . Il se trouve que dans le cas du cuivre,  $A_{\parallel} > A_{\perp}$  et les quatre raies sont bien visibles dans la partie à bas champ qui correspond aux composantes parallèles, mais elles sont comprises dans la largeur de raie de la partie perpendiculaire. Dans le cas de la CoPc isolée, comme le spin nucléaire du Co est  $I=7/2$ , nous observerons huit raies. Ces spectres sont présentés dans le chapitre 3.

Pour les études magnétiques sur des composés lamellaires, le modèle de M. Drillon et P. Panissod prévoit des interactions d'échange dans les feuillets inorganiques et des interactions dipolaires entre les feuillets. Dans ce cadre, le centre paramagnétique des phtalocyanines insérées dans l'espace interlamellaire servira de sonde magnétique dans le but de confirmer expérimentalement le modèle théorique. La RPE a joué un rôle principal dans l'estimation quantitative des interactions dipolaires entre les feuillets.

**Bibliographie**

- [1] C. Sanchez, « [http : // www.college-de-france.fr / media / clement-sanchez / UPL5460438176618849830\\_sanchez.pdf](http://www.college-de-france.fr/media/clement-sanchez/UPL5460438176618849830_sanchez.pdf) » college-de-france [En ligne].
- [2] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu et M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 1031-1058, 2011.
- [3] P. Gomez-Romero et C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Weinheim: Wiley-VCH, 2004 .
- [4] M. J. Shin, M. Kim, G. S. Lee, H. S. Ahn, S. N. Yi et D. H. Ha, *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 191-194, 2013.
- [5] N. Tessler, D. Pinner et P. Ho, *Opt. Mater*, vol. 17, pp. 155-160, 2001.
- [6] E. Rafiee et S. Eavani, *J. Mol Catal A-Chem*, vol. 380, pp. 18-27, 2013.
- [7] R. Sharma, S. Gulati et A. Pandey, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 397, pp. 21-31, 2013.
- [8] A. Doraiswamy, C. Jin, R. Narayan, P. Mageswaran, P. Mente, R. Modi, R. Auyeung, D. Chrisey, A. Ovsianikov et B. Chichkov, *Acta Biomater*, vol. 2, pp. 267-275 , 2006.
- [9] M. Messori, M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, L. Pasquali et S. Nannarone, *Polymer*, vol. 45, 805-813, 2004.
- [10] K. Zhang, L. Gao et Y. Chen, *Polymer*, vol. 51 , pp. 2809-2817 , 2010.
- [11] S. Li et M. Liu, *Electrochim. Acta* , vol. 48 , p. 4271–4276, 2003.
- [12] S. Seelan et A. Sinha, *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 238, pp. 201-209, 2003.
- [13] F. C. Skrobot, I. L. Rosa, A. P. A. Marques, P. R. Martins, J. Rocha, A. A. Valente et Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A-Chem* , vol. 237, pp. 86-92, 2005.
- [14] A. Carton, A. Mesbah, L. Aranda, P. Rabu et M. François, *Solid State Sci*, vol. 11, pp. 818-823, 2009.
- [15] S. Abdelouhab, M. François, E. Elkaim et P. Rabu, *Solid State Sci.*, vol. 7 , pp. 227-232, 2005.
- [16] C. Sanchez, *Materiaux hybrides*, Paris: Masson, 1996.
- [17] P. Gomez-Romero, V. Verney, S. Commereuc, I.-J. Chin et F. Leroux, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 349, pp. 127-133, 2010.
- [18] L. Poul, N. Jouini et F. Fievet, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 3123-3132, 2000.

- [19] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu et M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 1031-1058, 2011.
- [20] S. Yamanaka, T. Sako et M. Hattori, *Chem. Lett.*, pp. 1869-1872, 1989.
- [21] S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki et M. Hattori, *Solid State Ionics*, Vols. 53-56, pp. 527-533, 1992.
- [22] A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, A. A. G. Tomlinson, D. J. Jones et J. Rozière, *J. Mater. Chem.*, vol. 3, pp. 303-307, 1993.
- [23] S. Yamanaka, *Zeolites and microporous Crystals*, pp. 147-153, 1994.
- [24] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli et P. Porta, *J. Solid State Chem.*, vol. 131, pp. 252-262, 1997.
- [25] S. Švarcová, M. Klementová, P. Bezdička, W. Łasocha, M. Dušek et D. Hradil, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, p. 1051 – 1057, 2011.
- [26] V. Laget, «Matériaux magnétiques hybrides: Influence d'espaceurs organiques et des radicaux dans des sels basiques lamellaires de cuivre et de cobalt» Université Louis Pasteur (Strasbourg), Strasbourg, 1998.
- [27] F. C. Hawthorne, *Mineral. Mag.*, vol. 49, p. 87, 1985.
- [28] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 2, p. 484, 1963.
- [29] W. Fujita et K. Awaga, *Inorg. Chem.*, vol. 35, pp. 1915-1917, 1996.
- [30] P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick et M. Drillon, *Chem. Commun.*, pp. 1107-1108, 1996.
- [31] P. M. Forster, M. M. Tafoya et A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 65, p. 11, 2004.
- [32] P. Rabu, S. Angelov, P. Legoll, M. Belaiche et M. Drillon, *Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 2463, 1993.
- [33] S. Eyele-Mezui, «Complexes de métaux de transition organisés dans des nanostructures lamellaires hybrides fonctionnelles,» Strasbourg, Université de Strasbourg, Novembre 2011.
- [34] Y. Wang, Y. Li, Z. Zhou, X. Zu et Y. Deng, *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, pp. 5193-5202, 2011.
- [35] H. Morioka, H. Tagaya, J.-I. Kadokawa et K. Chiba, *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 18, pp. 995-998, 1999.
- [36] G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana et F. Wypych, *Solid State Ionics*, vol. 178, p.

- 1143–1162, 2007.
- [37] A. Carton, S. Abdelouhab, G. Renaudin, P. Rabu et M. François, *Solid State Sci.*, vol. 8, p. 958–963, 2006.
- [38] K. Kongshaug et H. Fjellvåg, *Solid State Chem.*, vol. 177, p. 1852, 2004.
- [39] G. Abellan, F. Busolo, E. Conrado, C. Marti-Gastaldo et A. Ribera, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 15756-15764, 2012.
- [40] M. Drillon et P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 188, pp. 93-99, 1998.
- [41] R. Pepinsky, *J. Appl. Phys.*, vol. 18, p. 601, 1947.
- [42] A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy et K. magnell, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, p. 7638, 1976.
- [43] C. Leznoff et A. B. P. Lever, *Phthalocyanines properties and applications*, vol. 1, VCH publishers, 1996.
- [44] K. L. Lee, N. H. Sabelli et P. R. Le Broton, *J. Phys. Chem.*, vol. 86, p. 3926, 1982.
- [45] L. Edwards, M. Gouterman et C. B. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, p. 7638, 1976.
- [46] B. Brozek-Pluska, A. Jarota, K. Kurczewski et H. Abramczyk, *J. Mol. Struc.*, Vols. 2924-926, p. 338, 2009.
- [47] S. U. Lee, J. C. Kim, H. Mizuseki et Y. Kawazoe, *Chem. Asian. J.*, vol. 5, pp. 1341-1346, 2010.
- [48] M. Durmus et T. Nyokong, *tetrahedron*, vol. 63, pp. 1385-1394, 2007.
- [49] D. Dini, M. Barthel et M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.*, p. 3759, 2001.
- [50] H. Mana, A. Al-Mull, S. Makhseed, M. Al-Sawah, et J. Samuel, *Opt. Mater*, vol. 32, pp. 108-114, 2009.
- [51] A. L. Ugur et F. Hacivelioglu, *Dyes Pigments*, vol. 79, pp. 14-23, 2008.
- [52] F. Lv, X. He, L. Wu et T. Liu, *Bioorg Med. Chem. Lett.*, vol. 23, pp. 1878-1882, 2013.
- [53] I. Tynga, N. Houreld et H. Abrahamse, *J. Photoch. Photobio. B*, vol. 120, pp. 171-176, 2013.
- [54] T.Horne, H. Abrahamse et M. J. Cronjé, *Photodiagn Photodyn*, vol. 9, pp. 215-224, 2012.
- [55] S. A. Engels, J. Ankerst, J. Johansson, K. Svanberg et S. Svanberg, *Laser Med. Sci.*, vol. 4, pp. 115-123, 1989.

- [56] J. M. Roberston, *J. Chem. Soc.*, p. 1195, 1935.
- [57] A. Maeda, N. Okumura, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, S. Ochiai, M. Ieda et T. Mizutani, *J. Cryst. Growth*, Vols. 201-202, pp. 1073-1076, 1999.
- [58] K. Walzer, T. Toccoli, A. Pallaoro, S. Iannotta, C. Wagner, T. Fritz et K. Leo, *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 2064-2069, 2006.
- [59] A. Debnath, S. Samanta, A. Singh, D. Aswal, S. Gupta, J. Yakhmi, S. Deshpande et C. S. A. Poswal, *Physica E*, vol. 41, pp. 154-163, 2008.
- [60] A. Schmidt, L. K. Chau, A. Back, N. R. Armstrong, C. C. Leznoff et A. B. P. Lever, *Phthalocyanines : properties and applications - chap.8-*, vol. 4, VCH Publisher, 1996.
- [61] B. M. Hassan, H. Li et Neil B. McKeown, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 39-45, 2000.
- [62] T. Komino, M. Matsuda et H. Tajima, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 688-691, 2009.
- [63] X. Li, S. Shen, Q. Zhou, H. Xu, D. Jiang et ., A. Lu, *Thin Solid Films*, vol. 324, pp. 274-276, 1998.
- [64] M. Xue, Z. Jiang, W. Li, G. Bi, J. Ou, F. Wang et C. Li, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 3373-3377, 2012.
- [65] D. J. Revell, I. Chambrier, M. J. Cook et D. A. Russell, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 31-37, 2000.
- [66] Z. Bao, A. J. Lovinger et A. Dodabalapur, *Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 42-44, 1997.
- [67] Z. Bao, A. J. Lovinger et A. Dodabalapur, *App. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 3066-3068, 1996.
- [68] A. F. Takács, F. Witt, S. Schmaus, T. Balashov, M. Bowen, E. Beaurepaire et W. Wulfhekel, *Phy. Rev. B*, vol. 78, pp. 233404-1, 2008.
- [69] S. Schmau, M. Bowen, A. bagrets, Y. Nahas, T. K. Yamada, A. Bork, E. Beaurepaire et F. Evers, *Nat. Nano.*, vol. 6, pp. 185-189, 2011.
- [70] W. Lu, B. Zhao, N. Li, Y. Yao et W. Chen, *React. Funct. Polym.*, vol. 70, p. 135, 2010.
- [71] A. P. Hong, S. D. Boyce et M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 533, 1989.
- [72] M. R. Hoffmann et A. P. Hong, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 64, p. 99, 1987.
- [73] S. D. Boyce, M. R. Hoffmann, A. P. Hong et L. M. Moberly, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 602, 1983.

- [74] S. L. Jain, J. K. Joseph, S. Singhal et B. Sain, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 268, p. 134, 2007.
- [75] S. Mangematin et A. B. Sorokin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, vol. 5, p. 674, 2001.
- [76] S. T. Fujiwara, Y. Gushikem et J. Braz., *Chem. Soc.*, vol. 10, p. 389, 1999.
- [77] O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets et G. N. Vorozhtsov, *J. Porphyrins phthalocyanines*, vol. 3, p. 592, 1999.
- [78] A. Sorokin et B. J. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1799, 1994.
- [79] C. Clarisse, C. Piechocki, M.-T. Riou et J. Simon, «Cristaux liquides électrochromes à base de phtalocyanine substituée». EP Brevet 0188941 A1, 1986.
- [80] Y. Ide, T. Kotani, T. Oshiba et O. Shiromaru, «Process for the production of  $\beta$  type copper phthalocyanine pigment and a use thereof». US Brevet 7255733 B2, 2007.
- [81] T. Fujii, H. Kitayama et S. Namba, «Phthalocyanine dye and use thereof for ink-jet printing». US Brevet 20070022903..
- [82] L. G. Scanlon, «lithium ion conducting channel via molecular assembly». US Brevet 6541161, 2003.
- [83] D. Birkett, *Chem. Ind.*, pp. 178-181, 2000.
- [84] G. Fuxi, *Chin. Bull. Sci.*, vol. 45, p. 572, 2000.
- [85] M. F. Dautartas, S. Y. Suh, S. R. Forrest, M. L. Kaplan et A. J. Lovinger, *Appl. Phys. A*, vol. 36, p. 71, 1985.
- [86] L. G. Scanlon, L. R. Lucente, W. A. Feld, G. Sandi, P. B. Balbuena, P. R. Alonso et A. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A1338-43, 2004.
- [87] Y. Zhang, P. R. Alonso, A. Martinez-Limia, L. G. Scalón et P. B. Belbuena, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 4659-4668, 2004.
- [88] M. K. Emmelius, G. Pawlowski et H. Vollman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 28, p. 1445, 1989.
- [89] M. Yudasaka, Y. Kuwae, K. Nakanishi et S. Kurita, *Thin solid films*, vol. 172, pp. 159-166, 1989.
- [90] C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers et T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, p. 6702, 1980.
- [91] B. Reusch, C. Zigler, T. G. Kwag, M. E. Kenney et W. Gopel, *Thin solid films*, vol. 299, pp. 63-66, 1997.



- [92] J. Janczak, R. Kubiak, A. Zaleski et J. Olejniczak, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 225, p. 72–75, 1994.
- [93] X. deng, W. W. PoterIII et T. P. Vaid, *Polyhedron*, vol. 24, pp. 3004-3011, 2005.
- [94] E. Yabaş, M. Sülü, F. Dumludağ, A. R. Özkaya, B. Salih et Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, vol. 42 , p. 196–206, 2012.
- [95] K. Kadish, K. Smith et R. Guillard, *The porphyrin handbook*, vol. 17, Academic Press, 2003.
- [96] M. C. Petty, *Thin Solid Films*, Vols. %1 sur %2210-211, pp. 417-426, 1992.
- [97] K. Y. Law, *Carbon*, vol. 37, p. 717, 1999.
- [98] M. Martin, J. J. André et J. Simon, *Nouv. J. Chim.*, vol. 5, p. 485, 1981.
- [99] R. O. Loutfy et J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, vol. 71, pp. 1211-1217, 1979.
- [100] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao et R. J. Ho, *Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 5218-5230, 1981.
- [101] P. Peumans, S. Uchida et S. R. Forrest, *Nature*, vol. 425, pp. 158-162, 2003.
- [102] Z. Sun, S. Fang, F. Li, LinXu, Y. Hu et J. Ren, *J. Photoch. Photobio. A*, vol. 252, pp. 25-30, 2013.
- [103] H. Huang, Z. Cao, X. H. Huang, Z. Cao, X. Li, L. Zhang, X. Liu, H. Zhao et S. Tan, *Synthetic Met.*, vol. 162, pp. 2316-2321, 2012.
- [104] M. Y. Ogawa, J. Martinsen, S. M. Palmer, J. L. Stanton, J. Tanaka, R. L. Greene, B. M. Hoffman et J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 1115, 1987.
- [105] S. M. Palmer, J. L. Stantion, N. Arendra, K. Jaggi, B. M. Hoffman, J. A. Ibers et L. H. Schwartzi, *Inorg. Chem.*, vol. 24, pp. 2040-2046, 1985.
- [106] J. Martinsen, S. M. Palmer, J. Tanaka et R. L. G. e. H. B. M., *Phys. Rev. B.* , vol. 30, pp. 6269-6276, 1984.
- [107] J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman et T. J. Marks., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, pp. 286-288, 1977.
- [108] B. N. Achar et P. K. Jayasree, *Can. J. Chem.* , vol. 77, pp. 1690-1696, 1999.
- [109] J. Janczak, R. Kubiak et F. Hahn, *Inorg. Chim. Acta* , vol. 287, pp. 101-104, 1999.
- [110] F. P. Xavier et G. J. Goldsmith., *Bull. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 283-287, 1995.
- [111] A. Altindal, Z. Z. Öztürk, S. Dabak et Ö. Bekaroğlu., *Sensor. Actuator. B*, vol. 77, pp.

- 389-394, 2001.
- [112] E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, E. Navarro-Moratalla, A. Ribera, S. J. Blundell et P. J. Baker, *Nature Chemistry*, vol. 2, p. 1031, 2010.
- [113] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia et V. Laukhin, *Nature*, vol. 408, pp. 447-449, 2000.
- [114] M. Chibwe, L. Ukrainczyk, S. A. Boyd et T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, vol. 113, pp. 249-256, 1996.
- [115] C. A. S. Barbosa, A. M. D. C. Ferreira, V. R. L. Constantino et A. C. V. Coelho, *J. Incl. Phenom.Mol.*, vol. 42, pp. 15-23, 2002.
- [116] V. I. Iliev, A. I. Ileva et L. D. Dimitrov, *App. Catal. A-Gen.*, vol. 126, pp. 333-340, 1995.
- [117] J. Souletie, P. Rabu, et M. Drillon, dans *Magnetism: Molecules to Materials*, vol. V, J. S. Miller et M. Drillon, Éd.s., Wiley VCH (Weinheim), 2005, pp. 347-377.
- [118] E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, M. Colapietro, G. Portalone, M. Drillon et P. Rabu, *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 10945-10952, 2008.
- [119] M. Drillon, P. Panissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov et P. Gülich, *Phys. Rev. B : Condens. Matter.*, vol. 65, p. 104404, 2002.
- [120] E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, M. Colapietro, G. Partalone, M. Drillon et P. Rabu, *Inorg. Chem.*, vol. 47, pp. 10945-10952, 2008.
- [121] D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 27, p. 881, 1963.
- [122] P. Bertrand, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*, EDP SCIENCE, 2010.

## **Chapitre 2**

### **Synthèse des hydroxydes simples lamellaires**



## ***Introduction***

Les hydroxydes simples lamellaires qui nous intéressent ont pour formule générale :  $M_2(OH)_3(OAc)$  où  $M = Co(II), Cu(II), Zn(II)$ . Le ligand acétate, OAc, peut être substitué par un grand nombre de molécules possédant une fonction d'accrochage de type sulfonate ou carboxylate, *via* des réactions d'échanges anioniques [1]. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire DDMI de l'IPCMS par Séraphin Eyele-Mezui [2] ont abouti à la synthèse et à l'insertion des phtalocyanines métallées de type  $MPcTsNa_4$  ( $M = Cu(II), Co(II), Ni(II)$ ) fonctionnalisées par des groupes sulfonates (Pc : Phtalocyanine, Ts : tétra-sulfonates).

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai été amené à reproduire la synthèse des composés hybrides HSL / phtalocyanine. Par ailleurs, j'ai été amené à réaliser la synthèse d'hydroxyde lamellaire de  $Zn(II)$ , fonctionnalisé par des phtalocyanines de  $Cu(II)$  et de  $Co(II)$ , ce qui n'avait jamais été fait mais qui était essentiel aux études comparatives que j'avais entreprises sur les propriétés magnétiques. Enfin, j'ai essayé de synthétiser la phtalocyanine tétrasulfonate de lithium  $LiPcTs$ , qui n'est pas décrite dans la littérature, mais qui paraissait intéressante au regard de la conductivité remarquable de la  $LiPc$ . Il était alors stimulant de synthétiser  $LiPcTs$  pour pouvoir ensuite l'insérer dans les feuillets. Dans ce chapitre nous montrons les protocoles de synthèse de la partie inorganique, des phtalocyanines, et leurs insertions dans les feuillets inorganiques. Les modes opératoires de chaque synthèse sont détaillés dans l'annexe de ce manuscrit.

## ***I. Synthèse de la partie organique***

### ***I.1. Phtalocyanines de métaux de transition fonctionnalisées par des groupements sulfonates***

Les premières phtalocyanines solubles dans l'eau ont été synthétisées en 1929, par A. G. Dandridge et al [3]. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons à la synthèse des phtalocyanines fonctionnalisées par des groupements sulfonates ( $MPcTsNa_4$ , avec  $M = Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)$ ) ce qui les rend solubles dans l'eau.

Plusieurs approches sont données dans la littérature sur la synthèse de cette molécule [4, 5, 6, 7, 8].

Nous avons adopté l'approche de Weber et Busch [9], afin d'obtenir des  $MPcTsNa_4$  ( $M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Al(II)...$ ). Cette approche consiste à faire réagir dans le

nitrobenzène chauffé à  $180^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$ , des sulfo-phthalates de sodium, de l'urée, un sel de métal et du molybdate d'ammonium comme catalyseur.

Cette méthode de synthèse offre un rendement intéressant pour les phtalocyanines de cuivre, cobalt et nickel ( $\approx 85\%$ ). Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire de chimie inorganique (DCMI-IPCMS) ont prouvé que ce rendement chute considérablement pour les phtalocyanines de zinc et d'aluminium et se situe plutôt aux alentours de ( $\approx 20\%$ ).

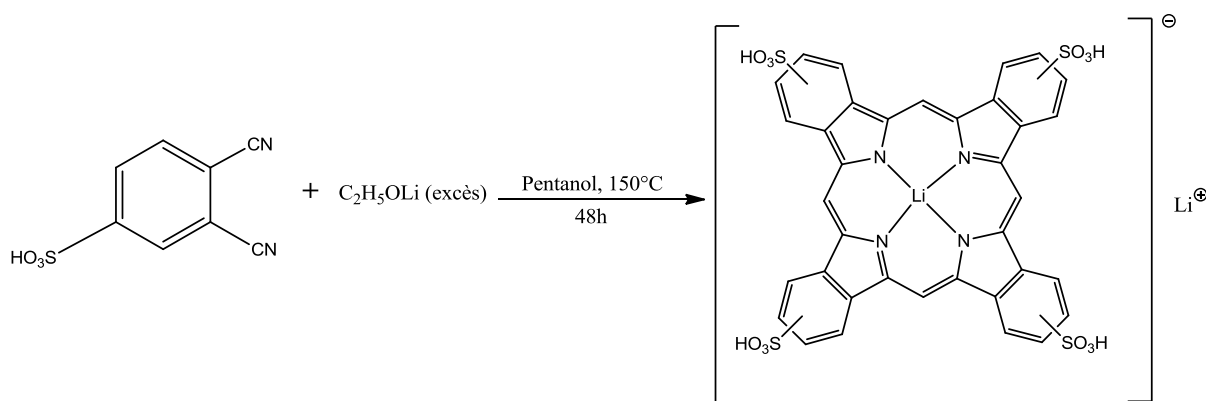
### ***1.2. Synthèse de la phtalocyanine de lithium tétrasulfonaté***

La phtalocyanine de dilithium a été synthétisée pour la première fois en 1938 par Barrett et al [10], par analogie à la phtalocyanine de sodium synthétisée deux ans avant [11, 12]. Depuis 1938 ce composé a trouvé des applications dans différents domaines. A titre d'exemple nous pouvons citer le stockage d'énergie des batteries Li-ion [13] en 2004 ou le stockage d'information [14]. La molécule de phtalocyanine de dilithium non substituée est synthétisée à partir des phtalonitriles mélangés avec le lithium métallique en excès dans le pentanol, à une température autour de  $150^{\circ}\text{C}$ .

L'analyse par diffraction des rayons X, prouve que la phtalocyanine de dilithium non substituée est composée d'un complexe anionique  $[\text{LiPc}^-]$  dont la charge est compensée par un cation  $\text{Li}^+$  [15].

Le radical de la phtalocyanine de lithium  $\text{LiPc}^{\bullet}$ , avec le radical de la AIPc [16], est considéré comme le meilleur semi-conducteur parmi tous les complexes de phtalocyanines. Sa conductivité, à température ambiante, peut atteindre, pour un monocristal,  $2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  [17]. Cette caractéristique nous a motivés pour essayer de synthétiser une phtalocyanine de lithium fonctionnalisée par des groupements sulfonates  $\text{Li}_2\text{PcTs}$ , espérant obtenir une nouvelle molécule soluble dans l'eau pour l'insérer par la suite dans des HSL magnétiques. Le but étant de coupler le magnétisme de la partie inorganique et la semi-conductivité de la partie organique.

Notre voie de synthèse consiste à adapter la méthode proposée par Barrett et al, en partant d'un phtalonitrile-sulfonate, selon le schéma réactionnel 1 ci-dessous.



**Schéma 1 : Schéma réactionnel de la synthèse de la phtalocyanine de dilithium à partir de phthalonitrile-sulfonate**

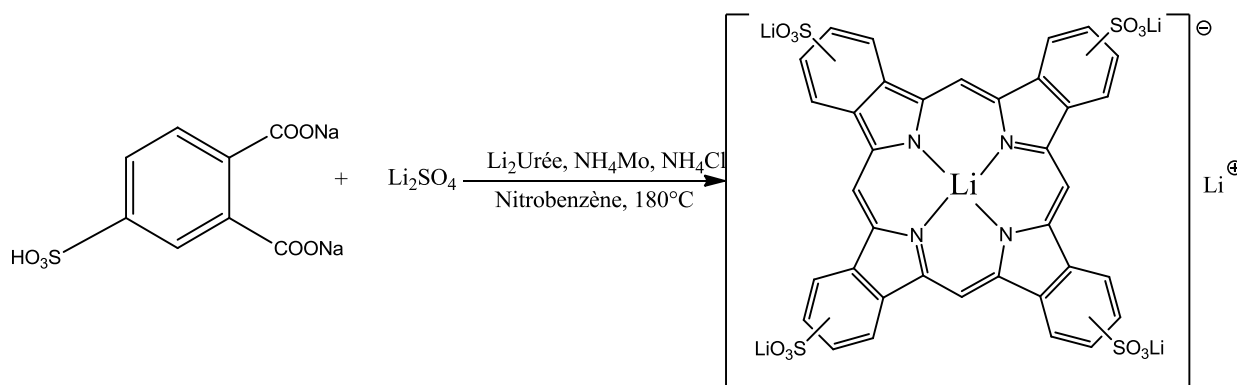
Les phthalonitriles sulfonates de départ sont synthétisés selon Negrimovsky et al [18], qui proposent plusieurs méthodes de synthèse, celle qui donne le rendement le plus élevé ( $\approx 80\%$ ), consiste à former un diazonium, à partir d'un amino-phthalonitrile, à une température entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $5^{\circ}\text{C}$ . La fonction diazonium est substituée à la même température par une chaîne de butyle xanthate. Ce dernier composé est ensuite chauffé entre  $60^{\circ}$  et  $70^{\circ}\text{C}$  dans de l'acide formique et oxydé par de l'eau oxygénée.

La RMN et la spectroscopie de masse confirment l'obtention du composé final. Cependant, contrairement à l'article de référence [18], nous rencontrons une grande difficulté au niveau du séchage des phthalonitriles sulfonates malgré nos essais de séchage sous vide en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (absorbant d'eau). Nous avons également essayé de les faire précipiter dans un mélange moins polaire d'éthanol et d'hexane, cependant nous obtenons toujours une huile après tous les essais.

La réaction de synthèse des phtalocyanines à partir des phthalonitriles a donné un composé de couleur verte claire, différente de la couleur bleue des phtalocyanines. L'IR et l'UV-visible nous informent que la cyclisation ne se réalise pas de façon à former correctement les phtalocyanines. Cela est probablement lié à l'existence des groupements sulfonates sur les phthalonitriles de départ.

Une deuxième approche de synthèse des phtalocyanines tétra-sulfonates inspirée de la méthode de Weber et Busch [9] consiste à faire réagir, dans le nitrobenzène, du sulfophthalate de sodium, avec du sulfate de lithium, à  $180^{\circ}\text{C}$ , en présence d'urée et de chlorure d'ammonium, avec comme catalyseur du molybdate d'ammonium (schéma 2).

Cette voie de synthèse n'a jamais été tentée pour la synthèse des phtalocyanines de lithium.



**Schéma 2 : Schéma réactionnel de la synthèse de la phtalocyanine de lithium en adaptant le mode opératoire de Weber et Busch**

La couleur vire d'un blanc jaunâtre à un bleu noirâtre au bout de deux heures, le solide est recueilli au bout de 6 h par filtration.

La première étape de purification est basée sur le principe de la dissolution (solubilisation avec LiOH), précipitation (par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique saturée en LiCl), et d'une filtration. Contrairement à l'article de référence [9], on utilise bien sûr LiCl et LiOH à la place de NaCl et NaOH. La deuxième étape consiste en un reflux dans l'éthanol afin d'éliminer le LiCl. Par DRX on vérifie l'absence des cristaux de LiCl dans le composé final de la phtalocyanine.

Les résultats des analyses du composé final par spectroscopie UV-visible, IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) et micro-analyse indiquent que les procédures suivies pour synthétiser la  $\text{Li}_2\text{PcTs}$  n'ont pas donné lieu au mieux qu'à des traces de produit. Ce travail pourra être poursuivi en collaboration avec un laboratoire spécialisé dans le domaine.

## ***II. Synthèse de la partie inorganique***

### ***II.1. $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$ lamellaire***

La partie inorganique  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$  lamellaire est synthétisée par titration, à température ambiante, d'une solution d'acétate de zinc par une solution de soude. Nous en avons présenté la structure dans la figure 4 du chapitre précédent d'après les travaux d'Arizaga et al [19].

### ***II.2. $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,27}(\text{OAc})_{0,73}1,7\text{H}_2\text{O}$ lamellaire***

La structure lamellaire des feuillettes de cobalt est obtenue par titration à  $70^\circ\text{C}$  d'une



solution d'acétate de cobalt par une solution de soude.

L'hydroxy-acétate de cobalt  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})$  peut être décrit comme un système lamellaire à structure similaire à celle de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$  formée d'une triple couche inorganique, structure brucite, qui a été détaillée dans la figure 3 du chapitre 1.

### ***II.3. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})1.04\text{H}_2\text{O}$ lamellaire***

La structure lamellaire des feuillets de cuivre est obtenue par titration à 60°C d'une solution d'acétate de cuivre par une solution de soude.

Les feuillets inorganiques de l'hydroxyde de cuivre adoptent une structure en monocouche constituée d'un empilement de plans ondulés d'hydroxyde de cuivre. Sa structure a également été donnée dans la figure 2 du chapitre 1.

### ***III. Insertion des phtalocyanines dans les lamellaires inorganiques***

Ce paragraphe décrit la synthèse des matériaux hybrides dont la partie organique est faite de phtalocyanines métallées. Dans le cadre de ce travail nous avons inséré les phtalocyanines  $\text{CuPcTsNa}_4$ ,  $\text{CoPcTsNa}_4$ ,  $\text{NiPcTsNa}_4$ ,  $\text{ZnPcTsNa}_4$ , dans les composés lamellaires hydroxydes simples de métaux de transition que nous avons synthétisés :  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{OAc}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{OAc}$ . Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons l'écriture abrégée de ces composés comme  $\text{MM}'\text{Pc}$  avec M est le métal de la partie inorganique et M' est le métal coordonné à la phtalocyanine organique. Par exemple  $\text{ZnCuPc}$ , représente le composé hybride pour lequel la  $\text{CuPcTsNa}_4$  est insérée dans les feuillets inorganiques de zinc.

Nous avons suivi la même méthode d'insertion pour tous les composés. Cette méthode consiste à passer par une voie intermédiaire d'intercalation des chaînes alkyles. Dans sa thèse, Séraphin Eyele [2] a prouvé que la cristallinité des composés est bien meilleure en suivant cette étape intermédiaire.

Dans la suite de ce chapitre nous montrons un exemple d'insertion de la  $\text{CuPcTsNa}_4$  dans l'hydroxyde lamellaire de zinc ( $\text{ZnCuPc}$ ), et pour finir nous résumerons les propriétés structurales de tous les composés hybrides obtenus.

#### ***III.1. Insertion des chaînes alkyles sulfates***

La distance inter-lamellaire s'accroît lors de l'insertion de chaînes alkyles sulfates *via* une réaction d'échange qui se déroule à température ambiante (schéma 3). Le composé

$Zn_5(OH)_8(DS)_2$  conserve la structure lamellaire brucite [20, 21]. ( $DS^-$  : dodécyl sulfonate).



**Schéma 3 : Représentation schématique de l'augmentation de la distance inter-lamellaire par des chaînes alkyles sulfates**

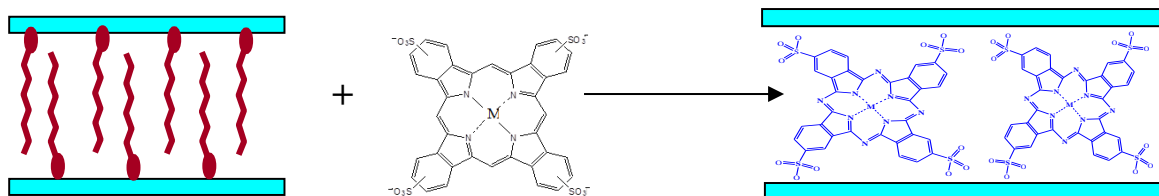
Les diagrammes RX du composé de départ et du composé fonctionnalisé par des chaînes dodécyl sulfonate sont présentés plus bas (figure 1). Il montre la conservation de la structure lamellaire avec une augmentation de la distance interlamellaire de 13,3 Å à 25,6 Å. Les pics de diffraction asymétriques à 33° et 59° correspondent aux familles de plans  $hk0$ . Ils sont similaires pour les deux composés, ce qui montre que les plans inorganiques ne sont pas modifiés. L'asymétrie des pics suggère un désordre turbostratique.

Le spectre IR du composé fonctionnalisé avec des chaînes dodécyl sulfonate (figure 3) montre la disparition des bandes de vibration des acétates à 1400 et 1550 $cm^{-1}$  et l'apparition des bandes de vibration des chaînes alkyles autour de 2900  $cm^{-1}$ .

### ***III.2. Synthèse des hydroxydes lamellaires de zinc fonctionnalisés par des phtalocyanines de cuivre ou de cobalt***

La contribution originale de cette thèse à la synthèse des matériaux hybrides lamellaires est l'insertion de la phtalocyanine de cuivre ou de cobalt dans des hydroxydes lamellaires de zinc. La formule générale en est :  $Zn_5(OH)_{10-4x}(MPcTs)_x$  avec ( $M=Cu, Co$ ). Ces deux composés constitueront dans la suite de ce travail des blancs pour l'étude des propriétés magnétiques des composés d'hydroxydes de cuivre et de cobalt.

Le schéma réactionnel 4 montre le mécanisme d'insertion.



**Schéma 4 : Représentation schématique de l'insertion de la phtalocyanine entre les feuillets d'hydroxyde de zinc**

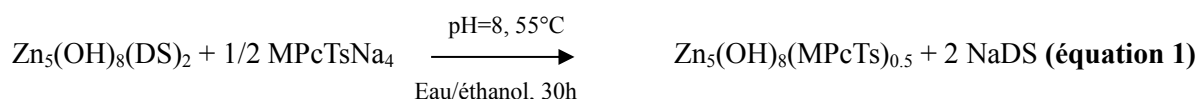
Parmi les paramètres susceptibles d'influer sur cette réaction, il y a le volume du milieu réactionnel, et donc la concentration de la  $MPcTsNa_4$ . En effet, si la concentration est

élevée, les phtalocyanines ont tendance à s'agréger, en revanche si le milieu est très dilué, l'efficacité de l'insertion est fortement diminuée. Les autres paramètres sont le pH, le rapport entre les réactifs, la température du milieu, et enfin la durée de la réaction.

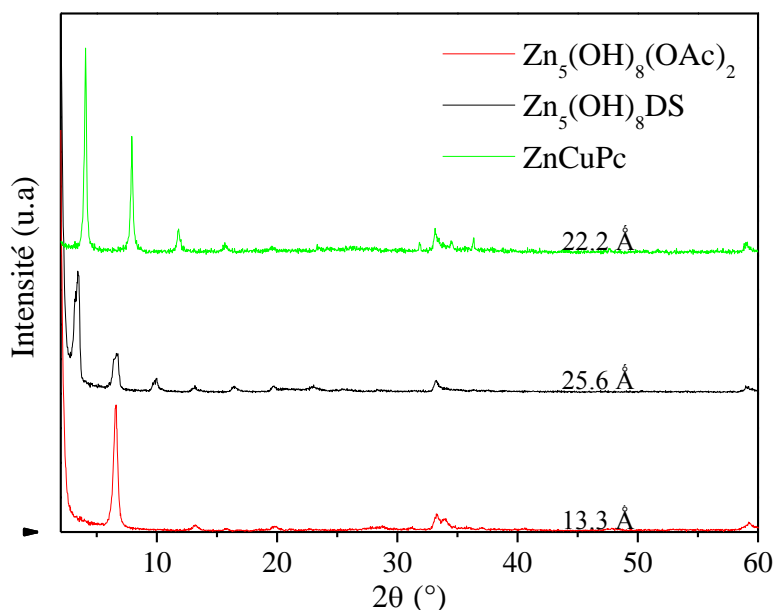
Dans sa thèse S. Eyele-Mezui [2] a prouvé qu'il n'est pas nécessaire d'être en excès de molécules à greffer. Le rapport « r » est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles de molécules à insérer mises en jeu et le nombre de moles de groupements échangeables. Pour la phtalocyanine, du fait de la présence de quatre fonctions de greffage, un rapport  $r = 1$  suffit pour une insertion totale. Ce rapport correspond ici à 0,5 mole de phtalocyanine pour une mole d'hydroxy acétate de zinc. Précisons qu'un volume d'éthanol est ajouté dans le milieu réactionnel pour faciliter le départ des ligands dodécylsulfonates.

La réaction d'échange a donc été menée pour un rapport molaire  $r = 1$ , par dispersion de  $Zn_5(OH)_8(DS)_2$  dans une solution de  $MPcTsNa_4$ . Le pH a été ajusté à 8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,2 M. La réaction se fait à 55°C pendant 30h.

Nous écrivons l'équation bilan de la réaction d'insertion comme suit (équation 1) :



La poudre bleue recueillie est analysée par DRX, IR, et microanalyse. La figure 1 montre une étude comparative des diffractogrammes du composé de départ  $Zn_5(OH)_8(OAc)_2$ , du composé avec insertion de chaînes alkyles sulfates  $Zn_5(OH)_8(DS)_2$ , et du composé dans lequel est finalement insérée la phtalocyanine  $Zn_5(OH)_{10-4x}(MPcTs)_{0.25x}$ .



**Figure 1: Analyse par diffraction des rayons X sur la poudre de composés à base d'hydroxyde de zinc**

L'hybride obtenu présente une bonne cristallinité (jusqu'à la cinquième harmonique 001 visible). Les diagrammes de diffraction de ZnCuPc et de ZnCoPc sont identiques, et montrent que nous avons bien conservé le caractère lamellaire. La présence des pics à  $33^\circ$  et  $59^\circ$  montre que la structure des feuillets inorganiques n'est pas modifiée. La distance inter-lamellaire pour les composés ZnMPc vaut  $22,2\text{\AA}$ .

M. Z. Hussein et al. [22] ont réussi à synthétiser des hydroxydes de zinc lamellaires où sont insérés de l'acide ellagique. La distance inter-lamellaire de ce composé est de  $10,4\text{\AA}$ , alors que la taille de l'acide est de  $12,4\text{\AA}$  et que l'épaisseur de la couche inorganique est de  $4,8\text{\AA}$ . Les auteurs en ont déduit que l'acide est incliné à  $22,5^\circ$ . Nous pouvons de la même façon estimer l'angle que font les plans moléculaires des MPc insérées dans les feuillets. La distance inter-lamellaire de l'hydroxyde de zinc avec des phtalocyanines insérées est de  $22,2\text{\AA}$ , si nous estimons la taille d'une phtalocyanine tétrasulfonagée à  $20\text{\AA}$  [23], on calcule que les phtalocyanines insérées sont inclinées d'un angle de  $63^\circ$  par rapport au plan des couches (figure 2). La figure 2 montre la structure finale de ZnMPc ( $M=\text{Cu}, \text{Co}$ ).



Figure 2 : Représentation schématique de la structure de ZnMPc

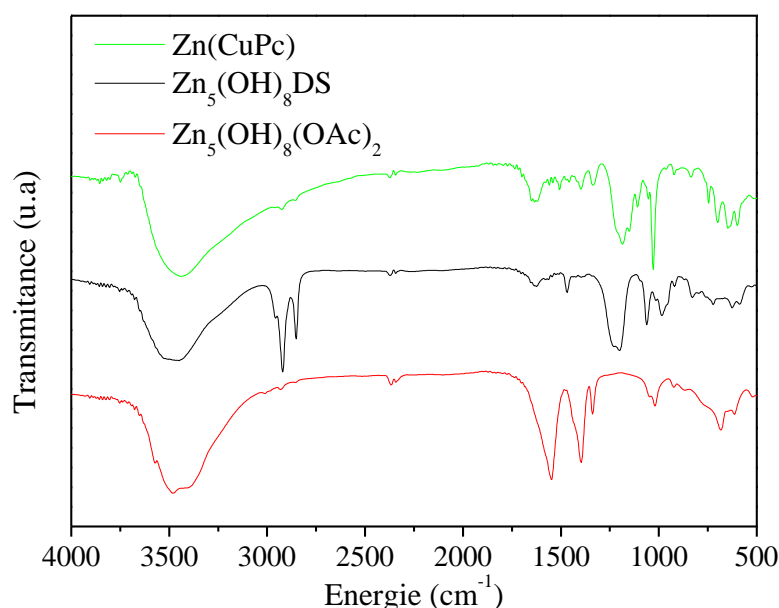


Figure 3: Spectres infra-rouge des différents hybrides de zinc

Les composés ont été étudiés par spectroscopie infra-rouge (figure 3).

Nous remarquons la disparition des bandes dues à la vibration des CH<sub>2</sub> des chaînes alkyles à 2924 et 2853 cm<sup>-1</sup> au profit de bandes caractéristiques de la phtalocyanine entre 1530 et 1300 cm<sup>-1</sup>. Dans le tableau 1 ci-après nous résumons les valeurs des fréquences de vibration de chaque liaison de la phtalocyanine insérée dans l'hydroxyde de zinc, en comparaison avec celles de la phtalocyanine non insérée.

Composé	$\nu(\text{OH})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{C}-\text{N})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{Isoindole}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$ (cm <sup>-1</sup> )
CuCuPc	3436	1625	1507	1402	1335	1188	1029
CuCoPc	3426	1629	1522	1405	1329	1189	1030
CuNiPc	3443	1623		1404	1331	1189	1030
CoCuPc	3447	1614	1502	1398	1334	1187	1029
CoCoPc	3434	1622	1522	1400	1330	1186	1029
CoNiPc	3433	1610	1478	1400	1331	1184	1029
ZnCuPc	3447	1614	1502	1398	1334	1187	1029
ZnCoPc	3434	1622	1522	1400	1330	1186	1029
<b>MPcTsNa<sub>4</sub></b>	3429	1632	1485	1395	1336	1190	1031

**Tableau 1 : Spectroscopie infrarouge des hybrides de cuivre et de cobalt**

L'ensemble des résultats obtenus sur les hybrides à base d'hydroxyde de cuivre de cobalt et de zinc et de phtalocyanines de cuivre cobalt nickel et zinc est résumé dans le tableau 2 ci-dessous.

Composé	Formule chimique (microanalyse)	Distance interlamellaire (Å)	Type de Structure	Réf
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> OAc	/	9,3	Monocouche	[24]
CuCuPc	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,12</sub> (CuPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,22</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	21,1	Monocouche	[2]
CuCoPc	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,23</sub> (CoPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,19</sub> ·2.5 H <sub>2</sub> O	20,7	Monocouche	[2]
CuNiPc	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (NiPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,2</sub> ·2.3 H <sub>2</sub> O	21,3	Monocouche	[2]
CuZnPc	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3,16</sub> (ZnPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,21</sub> ·2.5 H <sub>2</sub> O	21,3	Monocouche	[2]
Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> OAc	/	12,7	Triple couche	[25]
CoCuPc	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,24</sub> (CuPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,19</sub> ·3.8 H <sub>2</sub> O	22,2	Triple couche	[2]
CoCoPc	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (CoPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,2</sub> ·4.3 H <sub>2</sub> O	22,6	Triple couche	[2]
CoNiPc	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,2</sub> (NiPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,2</sub> ·3.5 H <sub>2</sub> O	22,3	Triple couche	[2]
CoZnPc	Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3,44</sub> (ZnPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,14</sub> ·5.0 H <sub>2</sub> O	22,5	Triple couche	[2]
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (OAc) <sub>2</sub>	/	13,3	Triple couche	[19]
ZnCoPc	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (CuPcTS <sub>0</sub> ) <sub>0,5</sub> ·6.5 H <sub>2</sub> O	21,6	Triplecouche	(ce travail)

ZnCuPc	$Zn_5(OH)_8(CuPcTS_0)_{0,5} \cdot 6,5 H_2O$	21,7	Triple couche	(ce travail)
--------	---	------	---------------	--------------

**Tableau 2 : Propriétés structurales des hybrides fonctionnalisés par des phtalocyanines**

Nous remarquons que les distances inter lamellaires sont semblables pour toutes les phtalocyanines insérées, avec une inclinaison estimée de l'ordre de 63°.

Nous venons de montrer dans ces paragraphes dédiés à la synthèse et à la caractérisation des parties inorganiques, organiques et des hybrides que nous avons obtenu les composés escomptés. Cependant il s'avère que dans les hybrides, les phtalocyanines de cuivre et de cobalt sont plus ou moins soumises au phénomène d'agrégation qui peut perturber leurs propriétés magnétiques développées dans le chapitre 3. Par ailleurs les phtalocyanines non insérées sont également sujettes à l'agrégation ce qui perturbe les mesures d'électrochimie reportées dans le chapitre 4. C'est pourquoi nous nous attardons sur ce phénomène d'agrégation dans les paragraphes suivants.

#### ***IV. phénomène d'agrégation***

Le phénomène d'agrégation de la phtalocyanine est connu depuis presque aussi longtemps que la découverte de la molécule elle-même, et ceci grâce aux travaux de Braun et Tcheriniac en 1907 [26]. Ils ont observé diverses colorations selon la nature du solvant, la température et la concentration de la solution et les ont attribuées à un phénomène d'agrégation, bien connu pour d'autres composés depuis 1888 [27].

L'agrégation des molécules de phtalocyanine est un phénomène complexe faisant intervenir des interactions coulombiennes, hydrophobiques, et des fortes interactions- $\pi$ . Dans la suite de ce paragraphe nous essaierons de résumer les facteurs majeurs qui influencent la formation d'agrégats, ceux liés à la structure chimique de la phtalocyanine tel que le métal complexé et le type des substituants, et ceux associés au milieu externe tel que le type du solvant utilisé, la température, le pH, etc...

#### ***V. Facteurs influant sur l'agrégation des phtalocyanines***

Nous distinguons deux types de facteurs qui jouent sur l'agrégation ceux liés à la structure chimique de la molécule et ceux liés l'environnement extérieur. Dans la suite de ce paragraphe nous passerons chaque point en revue.

## V.1. Facteurs liés à la structure chimique

### V.1.1. Métal complexé

Le site de coordination du métal généré par le macrocycle est constitué de quatre atomes d'azote. Les métaux du site pour lesquels la géométrie préférentielle est plan-carré, conduiront plus facilement à la formation d'agrégats. Une géométrie préférentielle différente ainsi que la facilité qu'a le métal à accepter d'autres molécules ou atomes dans sa sphère de coordination limitent l'agrégation. Les exemples de la SiPc [28] et de la FePc [29] montrent que le métal complexé peut établir des ponts de liaisons covalentes en formant un empilement.

La figure 4 montre le degré d'agrégation des tétracumyl-phénoxy phtalocyanines (MPcCP) pour différents métaux complexés, dans le même solvant, toluène, à la même température 65°C [30].

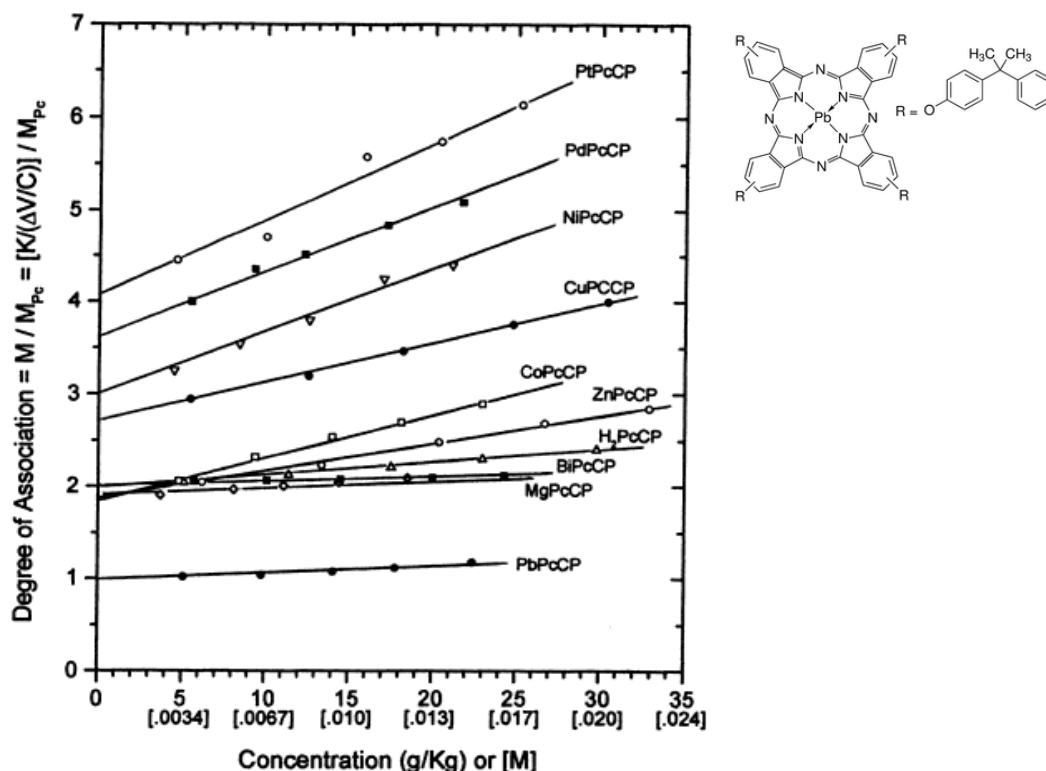


Figure 4: Dépendance du degré d'agrégation en fonction de la concentration pour différentes phtalocyanines dans le toluène à température ambiante [30]

Le degré d'agrégation est une fonction linéaire de la concentration des molécules. Par ailleurs, la tendance de la MPcCP à former des agrégats n'est pas la même pour tous les métaux complexés.

Dans le tableau 3 sont classés les métaux donnant des agrégations plus ou moins importantes pour des phtalocyanines possédant différents substituants et pour différents

solvants [31].

Substituants des MPcR / solvants	Tendance à l'agrégation en fonction du métal
R=( $\beta$ -SO <sub>3</sub> Na)/H <sub>2</sub> O	Cu(II)>Zn(II)>Co(II)
R=( $\beta$ -SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>4</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	VO>Zn(II)>Cu(II)
R=( $\beta$ -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>8</sub> / CHCl <sub>3</sub>	Zn(II)>Cu(II)
R=( $\beta$ -NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ( $\alpha$ -NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> / DMSO	Cu(II)≈Co(II)>Zn(II)
R=( $\beta$ -OCH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH) <sub>8</sub> / DMSO	Cu(II)>Zn(II)
R=( $\beta$ -7-helicene) <sub>4</sub> / 3EtOH:CHCl <sub>3</sub>	Ni(II)>Cu(II)
R=( $\beta$ -SO <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> R <sub>p</sub> ) <sub>4</sub> / Py	Zn(II)>Co(II)
R=( $\beta$ -tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Cu(II)>Ni(II)>VO

**Tableau 3 : tendance à former des agrégats pour différentes phthalocyanines [31]**

Nous remarquons que le nombre d'agrégats formés ne suit pas toujours le même ordre en ce qui concerne les métaux complexés mais dépend des substituants et du solvant.

### V.1.2. Substituants

Le tableau précédant (tableau 3) montre que le métal complexé n'est pas le seul paramètre chimique mis en jeu, les substituants et leurs fonctionnalités interviennent également. La connaissance des procédés d'insertion de différents substituants a permis de contrôler l'agrégation. Par exemple, les substituants portant une fonction alkyloxy sont des bons donneurs d'électrons créant des forces coulombiennes répulsives entre les molécules, ce qui limite la formation des agrégats [32, 33]. Un autre exemple est donné par le groupe de T. Wada qui a étudié la trifluoro-alkoxy phthalocyanine et il a montré sa très grande résistance à la formation des agrégats, même en phase solide [34, 35, 36].

En solution, les phthalocyanines peuvent former des agrégats de différentes manières, du fait des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ -stacking ou en établissant des ponts ou des liaisons directes entre macrocycles [37, 38, 39].

## V.2. Facteurs liés à l'environnement extérieur

### V.2.1. Solvant

Les phthalocyanines n'ont pas la même tendance à s'agréger selon le solvant organique.



Le tableau 4 [31] classe des solvants à température ambiante selon la facilité à former des agrégats pour quelques phthalocyanines.

Phtalocyanine	Substituants	tendance d'agrégation
CuPc	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub>	Eau > 20%formamide/eau > 25%urée/eau > 20%MeOH/eau > 20%EtOH/eau
CoPc	(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub>	Eau > 15%MeOH/eau > 15%EtOH/eau > 15%2-PrOH/eau
CuPc	(SO <sub>2</sub> NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> > C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> > THF
PtCuPc	(OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>8</sub>	CHCl <sub>3</sub> > C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> > C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> > CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> > THF=CCL <sub>4</sub>

**Tableau 4 : Tendance à la formation d'agrégats pour diverses phthalocyanines en fonction du solvant [31]**

Negri et al ont montré que pour des tétra-carboxy phthalocyanines de zinc solubles dans l'eau, l'ajout d'un solvant polaire tel que le DMF ou le DMSO diminue très considérablement l'agrégation [40]. Nous montrerons dans la suite de ce manuscrit (chapitre 4) que cette caractéristique est également valable pour les MPcTsNa<sub>4</sub>.

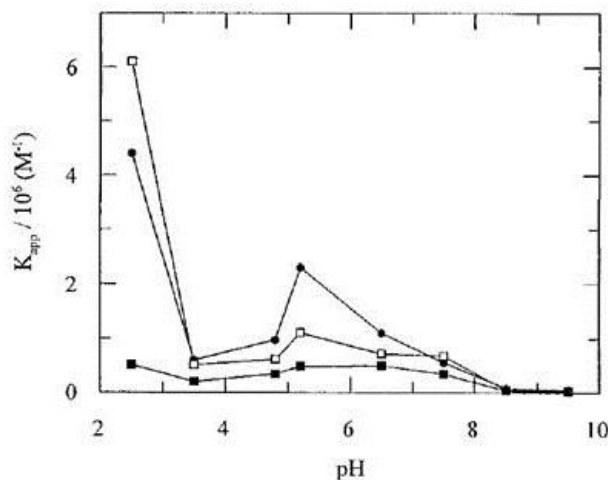
### V.2.1. pH de la solution

R. B. Ostler et al. [41] ont étudié la formation des dimères de phthalocyanines d'aluminium di-sulfonate, AlPcDs (Ds : di-sulfonates), en milieu aqueux en fonction du pH. Celui-ci est ajusté par ajout de HCl et de NaOH. Seule la forme monomère de cette AlPcDs est photo active et il est connu que son efficacité est réduite pour des valeurs de pH physiologiques, ce qui indiquerait qu'il y a une augmentation du nombre de dimères dans cette zone (pH~4,8 à 7,5). Deux types de dimères peuvent se former, ceux qui sont reliés entre eux par des ligands chlorés, L-Cl, apparaissant à des pH de valeurs inférieures à 3 par ajout de HCl, (ils absorbent principalement à  $\lambda=713$  nm) et ceux, liés par des ligands hydroxy, L-OH apparaissant aux pH plus élevés grâce à NaOH (et absorbant à  $\lambda=784$  nm). Ces deux catégories de dimères, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>—AlPcDs—Cl<sup>-</sup>—AlPcDs—H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et [H<sub>2</sub>O—AlPcDs—OH<sup>-</sup>—AlPcDs—H<sub>2</sub>O] possédant des bandes d'absorption distinctes, il est possible de suivre l'évolution de la constante apparente de dimérisation  $K_{app}$  en fonction du pH comme le montre la figure 5.  $K_{app}$  est déduite du spectre d'absorption à partir de la relation :

$$A = \frac{\epsilon_D C_T}{2} - \frac{\epsilon_D}{8K_{app}} \left[ \sqrt{(1 + 8K_{app} C_T) - 1} \right]$$

où  $A$  est l'absorption,  $\epsilon_D$  le coefficient d'extinction molaire des dimères à la longueur d'onde choisie et  $C_T$  la concentration de AlPcDs. Il résulte de cette étude que la tendance des AlPcDs

à former des dimères en solution aqueuse est davantage reliée à la force de la liaison Al-ligand qu'à l'énergie de liaison entre les dimères.



**Figure 5: variation de  $K_{app}$  en fonction du pH pour différentes  $\lambda$  du spectre d'absorption (●) : à 713 nm correspondant à des dimères à faibles pH, (□) : à 725 nm où les deux dimères absorbent et (■) : à 784 nm caractéristique des dimères à pH élevés [41].**

Au-delà de pH = 8,5, il n'y a plus de dimères, seules des AlPcS<sub>2</sub> isolées restent en solution.

### V.2.3. Ajout d'un sel

L'ajout d'un sel comme l'électrolyte utilisé pour les études en électrochimie, a également un effet sur la formation des agrégats de la phtalocyanine.

Dans le cas des phtalocyanines sulfonées, l'ajout d'un sel a comme effet de réduire la force répulsive entre les groupements sulfonates. Par ailleurs, les forces attractives  $\pi$ - $\pi$  sont moins effectives. Ces deux effets diminuent le nombre d'agrégats [31, p. 169].

Nous avons déjà mentionné dans le chapitre bibliographique que les phtalocyanines tétrasulfonées sont très solubles dans l'eau et forment très facilement et préférentiellement des agrégats [42].

Expérimentalement, nous étudions la tendance de CuPcTsNa<sub>4</sub> et de CoPcTsNa<sub>4</sub> à former des agrégats en solution aqueuse et dans des solvants organiques très polaires : DMSO, DMF. L'objectif de cette étude est de nous apporter des informations utiles par la suite, soit pour l'explication du comportement magnétique de la phtalocyanine insérée dans les lamellaires inorganiques (chapitre 3), soit pour leur étude en électrochimie (chapitre 4).

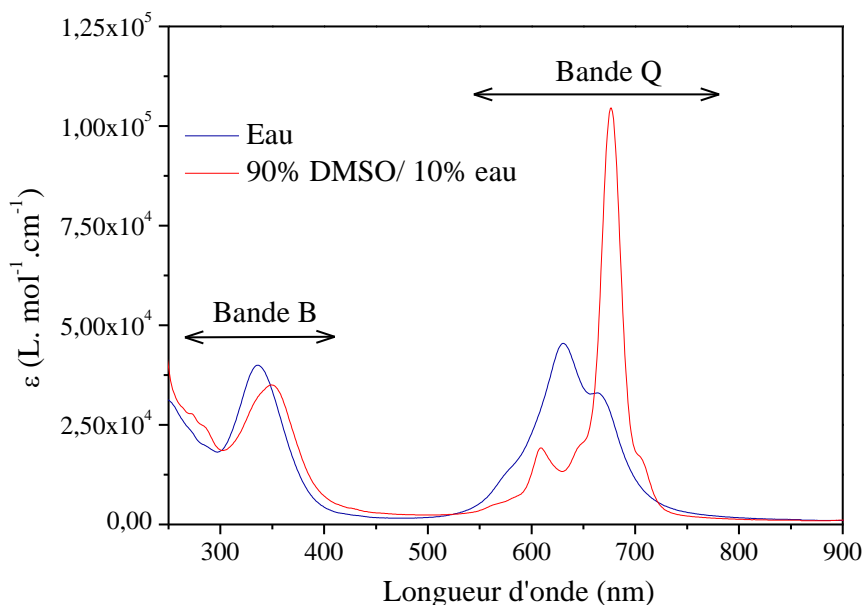
L'étude est menée par RPE pour les concentrations supérieures à 10<sup>-4</sup>M, et par spectroscopie UV-Visible pour les concentrations plus faibles que 10<sup>-4</sup>M. La stratégie consiste à comparer les spectres obtenus par RPE ou par UV-Visible à différentes

concentrations.

## VI. Agrégation et monomérisation de $\text{CuPcTsNa}_4$

### VI.1. Etude par spectroscopie UV-Visible

La figure 6 montre une comparaison entre les spectres UV-Visible de  $\text{CuPcTsNa}_4$  dans l'eau et dans 90% DMSO/ 10% eau à une concentration de  $10^{-5}\text{M}$ . Même à cette faible concentration, nous remarquons que la bande Q du spectre du composé dans l'eau est plus large, et qu'une sous bande supplémentaire apparaît autour de  $\lambda=635\text{ nm}$ . Cette sous bande est caractéristique de la présence des dimères de la phtalocyanine, nous remarquons son absence dans le mélange de DMSO [43, 44, 45]. Nous pouvons dire dans ce cas que nous formons majoritairement des monomères dans le mélange 90% DMSO/ 10% eau.

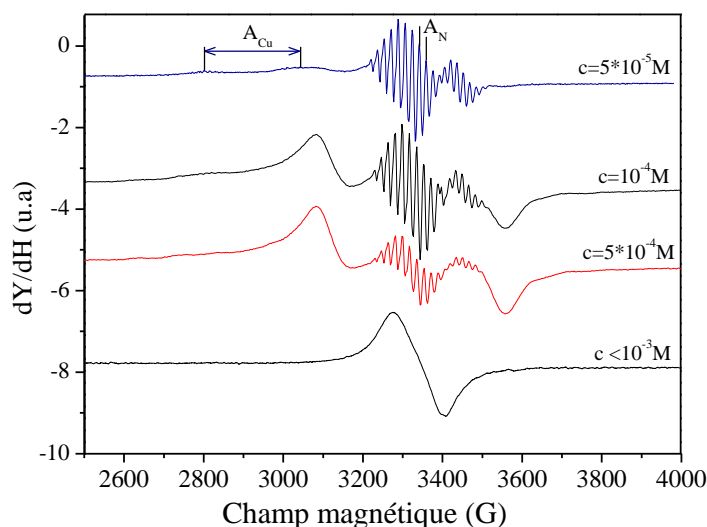


**Figure 6:** Comparaison des spectres UV-Visible de  $\text{CuPcTsNa}_4$  à  $10^{-5}\text{M}$ , à température ambiante solubilisée dans différents solvants (en bleu dans l'eau et en rouge dans 90% DMSO et 10% eau).

### VI.2. Etude par spectrométrie RPE

Pour les concentrations plus élevées que  $5.10^{-5}\text{M}$ , nous avons utilisé la RPE. La figure 7 compare les spectres RPE en bande X à 100 K, de  $\text{CuPcTsNa}_4$  à différentes concentrations dans l'eau. Cette étude est en bon accord avec les résultats de J. A. De Bolfo et al. [46] qui ont solubilisé une phtalocyanine de cuivre dans l'eau et ont ajouté progressivement du DMF (agent désagrégant). Ils ont constaté que les phtalocyanines, d'abord regroupées en agrégats,

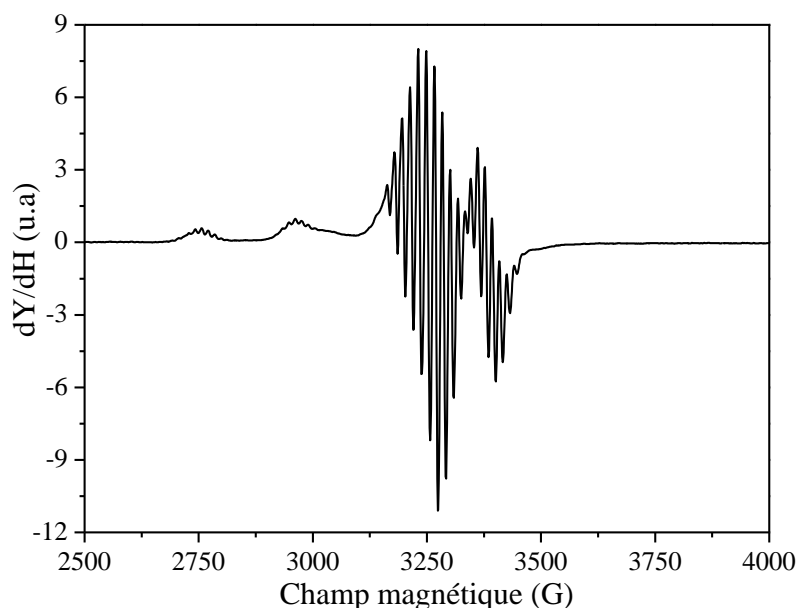
s'associaient ensuite en dimères pour finir en monomères dans le DMF pur.



**Figure 7: Comparaison des spectres RPE de CuPcTsNa<sub>4</sub> à différentes concentrations dans 10%eau/ 90%DMSO à 100 K**

A une concentration de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , apparaît la structure hyperfine caractéristique de l'interaction de l'électron non apparié avec les noyaux de cuivre. La constante hyperfine  $A_{\text{Cu}}$  lue sur le spectre est d'environ de 220 G, la constante super-hyperfine  $A_{\text{N}}$  due à l'interaction de l'électron avec les noyaux d'azote est beaucoup plus faible, environ 20 G. Ces structures hyperfines ne peuvent être visibles que dans le cas où les monomères sont majoritaires [47]. Les deux spectres réalisés à des concentrations de  $10^{-4} \text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  montrent, en plus du signal précédant, deux pics larges à la structure non résolue. Ces pics supplémentaires résultent de l'interaction dipolaire entre les électrons portés par des phtalocyanines suffisamment rapprochées au sein d'un dimère. Ainsi pour des concentrations comprises entre  $10^{-4} \text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , il existe un mélange de monomères et de dimères. Finalement à une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$ , l'interaction dipolaire entre les phtalocyanines rapprochée est dominante [48], ce qui indique la récupération majoritaire des agrégats.

Nous pouvons conclure que dans le DMSO/H<sub>2</sub>O, la formation des monomères est favorisée à des concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , une concentration qui est un peu faible pour poursuivre des études en électrochimie (électrolyse, spectro-électrochimie...). Cette constatation nous pousse à utiliser d'autres solvants afin de favoriser la formation des monomères. La figure 8 montre le spectre RPE en bande X à 100K de la CuPcTsNa<sub>4</sub> dans un mélange de 10% eau+90% DMF, à une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$ .



**Figure 8 : Spectre RPE de CuPcTsNa<sub>4</sub> dans un mélange 10%eau+90% DMF à 10<sup>-3</sup>M**

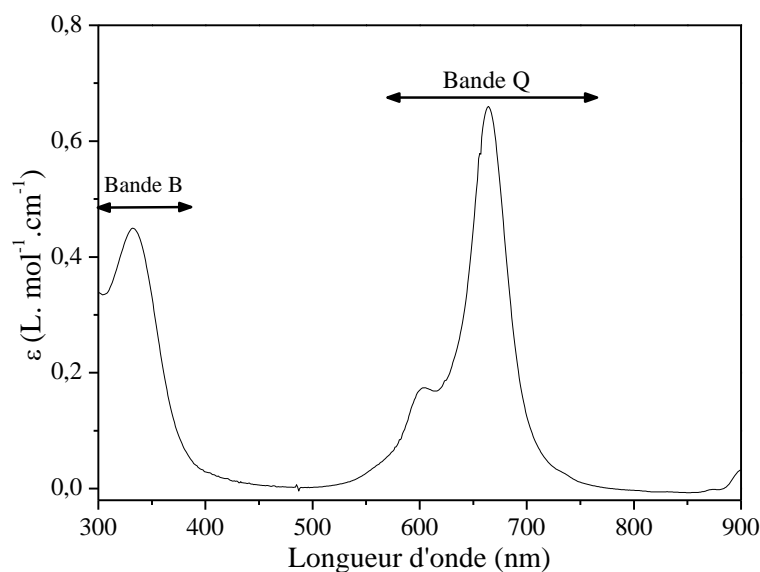
Le spectre obtenu est comparable à celui de CuPcTsNa<sub>4</sub> à 5.10<sup>-5</sup>M dans le DMSO. Les structures hyperfines et super-hyperfine sont bien résolues, indiquant la présence majoritaire des monomères. Par conséquent un tel mélange est effectivement plus favorable à la formation des monomères.

## ***VII. Agrégation et monomérisation de CoPcTsNa<sub>4</sub>***

### ***VII. 1. Etude par spectroscopie UV-Visible***

De la même façon que pour l'étude dans le domaine UV-Visible de CuPcTsNa<sub>4</sub>, nous attendons, pour CoPcTsNa<sub>4</sub>, une signature des dimères autour de  $\lambda=610$  nm [49]. La figure 9 ci-dessous montre les spectres UV-Visible de CoPcTsNa<sub>4</sub> à une concentration de 10<sup>-5</sup>M dans un mélange de 90% DMSO et 10% eau. Le spectre obtenu est comparable à celui obtenu pour des monomères de CoPcTsNa<sub>4</sub> [49, 50] (figure 9).

Pour mieux confirmer la présence majoritaire des monomères, le tableau 5 ci-après, montre une comparaison des coefficients d'extinction molaire, et les positions de  $\lambda_{\max}$ , de nos résultats avec celles obtenus dans la littérature.



**Figure 9 : Spectres UV-Visible de CoPcTsNa<sub>4</sub> à une concentration de 10<sup>-5</sup>M, et à température ambiante**

	$\lambda_{\max}$ (nm) $\varepsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm) $\varepsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Référence
CoPcTsNa <sub>4</sub> (90% DMSO/ 10% eau)	664 (8,24.10 <sup>4</sup> )	602 (2.10 <sup>4</sup> )	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO)	663 (5,01.10 <sup>5</sup> )	600 (1,4.10 <sup>4</sup> )	[51]
CoPcTsNa <sub>4</sub> (DMF)	676 (5,05.10 <sup>5</sup> )	608 (1,4.10 <sup>4</sup> )	[51]

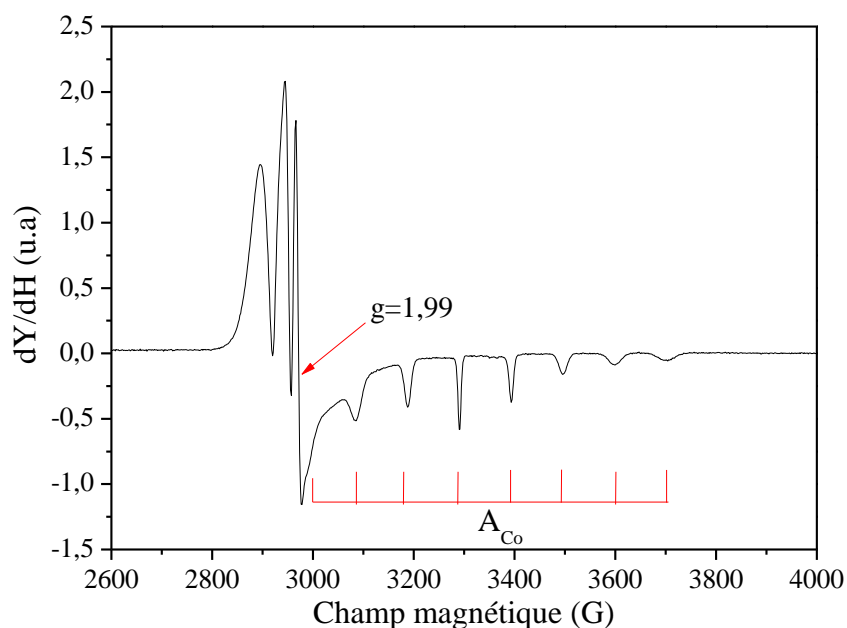
**Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques optiques de la CoPcTsNa<sub>4</sub>**

D'après le tableau précédant nous remarquons que les valeurs obtenues de  $\lambda_{\max}$  et de  $\varepsilon$  sur la CoPcTsNa<sub>4</sub> solubilisée dans 90% DMSO et 10% eau sont proches, La légère différence est expliquée par l'existence dans les 10% d'eau rajoutée quelques dimères en plus, mais cela n'empêche pas de confirmer la favorisation majoritaire de la monomères des phthalocyanines dans le solvant 10% eau/ 90%DMSO à 10<sup>-5</sup>M.

### **VII.2. Etude par spectrométrie de RPE**

Pour des concentrations plus élevées, nous rappelons que nous avons utilisé la RPE. La figure 10 montre un spectre de CoPcTsNa<sub>4</sub> en bande X, à T=100 K, dans le même solvant (90% DMSO+10% eau), à 10<sup>-3</sup>M. Les 8 raies à droite du spectre correspondent à la structure hyperfine due à l'interaction entre l'électron et le noyau de Co de spin I=7/2. Notons également la présence d'un artefact radicalaire centré à g=1,99 [52], la bonne résolution et le

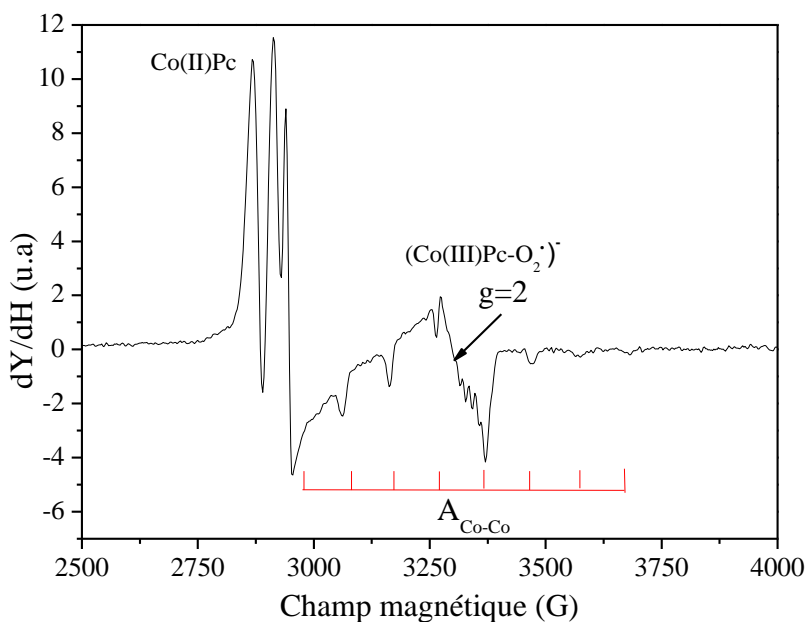
nombre de spins calculé à partir du spectre indiquent une forte présence des monomères.



**Figure 10 : Spectre RPE de CoPcTsNa<sub>4</sub> dans 90%DMSO/10%eau à 10<sup>-3</sup>M**

Nous rappelons également que, les dimères et les agrégats de la phthalocyanine de cobalt ne donnent pas de signature en RPE. On peut envisager une interaction antiferromagnétique entre les ions cobalt [53, 54]. Dans le cas où les CoPcTsNa<sub>4</sub> s'agrègent en augmentant la concentration, une baisse relative de l'intensité des pics devrait être observée, ce que nous n'avons pas observé expérimentalement entre 5.10<sup>-5</sup> et 10<sup>-3</sup>M.

Pour confirmer qu'à 10<sup>-3</sup>M, concentration adéquate pour faire une électrolyse par exemple, il y a principalement des molécules isolées de CoPcTsNa<sub>4</sub>, nous avons réalisé un spectre dans un mélange de 90% de DMF avec 10% et nous l'avons comparé à celui obtenu dans le mélange avec 90% de DMSO et 10% d'eau. Le spectre RPE en bande X, à 100 K est montré dans la figure 11.



**Figure 11 : Spectre de RPE de CoPcTsNa<sub>4</sub> à 10<sup>-3</sup>M dans 90%DMF/10%eau**

Le spectre dans le solvant (90%DMF/10% eau) est comparable à celui obtenu dans le solvant (90% DMSO-10% eau). On remarque néanmoins sur ce spectre un signal supplémentaire autour de  $g=2$  correspondant à la formation du complexe  $[\text{Co(III)Pc-O}_2^{\cdot-}]$  [55, 56]. En effet il est connu que les phtalocyanines de cobalt catalysent la réduction de l'oxygène de l'air [57, 58].

La même interaction avec l'oxygène est observée pour le cobalt des porphyrines. Les travaux de F. Ann Walker ont montré que l'interaction du cobalt de la porphyrine avec l'oxygène dépend fortement du solvant dans lequel elle est solubilisée, ceci peut expliquer l'absence de ce pic dans le spectre réalisé dans le mélange 90% DMSO/ 10% d'eau [59]. Nous verrons au chapitre 3 que cette signature est également visible sur les spectres de la CoPcTsNa<sub>4</sub> insérée dans des HLS (ZnCoPc).

### ***IX. Conclusion sur l'agrégation des MPcTsNa<sub>4</sub>***

En conclusion il a été montré que dans le DMF à une concentration de 10<sup>-3</sup>M, la CuPcTsNa<sub>4</sub> est majoritairement sous forme de molécules isolées. Par contre dans le DMSO, ces molécules isolées ne sont observées qu'en dessous d'une concentration de 5.10<sup>-5</sup>M. On remarque que les molécules de CoPcTsNa<sub>4</sub> s'agrègent moins facilement que celles de CuPcTsNa<sub>4</sub> [42], puisque nous arrivons à les isoler majoritairement à une concentration de 10<sup>-3</sup>M dans le DMSO. A cette même concentration, mais dans le DMF, les molécules isolées de



CoPcTsNa<sub>4</sub> interagissent avec l'oxygène, en formant le complexe [Co(III)Pc-O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Pour la suite de notre travail, nous avons travaillé sur des phtalocyanines diluées dans l'eau pour la synthèse (chapitre 2), dispersées en phase solide et insérées dans des HSL (chapitre 3), ou dans des mélanges de solvants constitué soit de 10 % d'eau avec 90 % de DMSO ou 90% de DMF pour les études en électrochimie (chapitre 4).

**Bibliographie**

- [1] E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, D. Foix, D. Gonbeau, P. Rabu et G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 16, pp. 2731-2740, 2012.
- [2] S. Eyele-Mezui, «thèse de l'UNISTRA» Université de Strasbourg, 2011.
- [3] A. G. Dandridge, H. A. E. Drescher et J. Thomas. Brevet GB322169, 1929.
- [4] A. Burczyk, A. Loupy, D. Bogdal et A. Petit, *Tetrahedron*, vol. 61, p. 179, 2005.
- [5] M. O. Liu, C. H. Tai, M. Z. Sain, A. T. Hu et F. I. Chou, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, vol. 165, p. 131, 2004.
- [6] Shaabani, N. Safari, A. Bazgir, F. Bahadoran, N. Sharifi et P. J. Jamaat, *Synth. Commun.*, vol. 33, p. 1717, 2003.
- [7] R. P. Linstead et F. T. Weiss, *J. Chem. Soc.*, p. 2975, 1950.
- [8] D. Villemin, M. Hammadi, M. Hachemi et N. Bar, *Molecules*, vol. 6, p. 831, 2001.
- [9] J. H. Weber et D. H. Bush, *Inorg. Chem.*, vol. 4, p. 469, 1982.
- [10] P. A. Barrett, D. Frye et R. linstead, *J. chem. Soc.*, pp. 1157-1163, 1938.
- [11] R. linstead et A. L. Lowe, *J. chem. Soc.*, p. 1022, 1934.
- [12] P. A. Barrett, C. E. Dent et R. linstead, *J. chem. Soc.*, p. 1719, 1936.
- [13] L. Scanlon, R. L. Lucente, W. Feld, G. Sandi, P. Balbuena, P.R.Alonso et A. Turner, *J. Electroche. Soc.*, vol. 151, p. 1338, 2004.
- [14] L. Scanlon, P. Balbuena, Y. Zhang, G. Sand, C. Back, W. Feld, J. Mack, M. Rottmayer et J. Riepenhoff, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 7688, 2006.
- [15] D. Grossie, W. Feld, L. Scanlon, G. Sandi et Z. Wawrzak, *Acta Cryst.*, vol. 62, p. 827, 2006.
- [16] X. deng, W. W. PoterIII et T. P. Vaid, *Polyhedron*, vol. 24, pp. 3004-3011, 2005.
- [17] P. Turek, P. Petit, J. J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud et M. Maitrot, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 5119–5122, 1987.
- [18] V. M. Neigrimovsky, V. M. Derkacheva, A. Luk'Yanets, A. Weitemeryer, D. Wöhrle et Schneider, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, vol. 104, p. 161, 1995.
- [19] G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana et F. Wypych, *Solid State Ionics*, vol. 178, p. 1143–1162, 2007.

- [20] J. Machado, N. Ravishankar et M.I Rajamathi, *Sciences*, vol. 12, pp. 1399-1403, 2010.
- [21] M. b. Hussein, M. Y. Ghotbi, A. H. Yahaya et M. Z. Abd-Rahman, *Solid State Sciences*, vol. 11, p. 368–375, 2009.
- [22] M. Z. Hussein, S. H. A. Ali, Z. Zainal et M. N. Hakim, *Int. J. Nanomed.*, vol. 6, pp. 1373-1383, 2011.
- [23] K. A. Carrado, J. E. Forman, R. E. Botto et R. E. Winans, *Chem. Mater.*, vol. 5, pp. 472-478, 1993.
- [24] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Menelli et P. Porta, *J. Solid State Chem.*, vol. 131, p. 252, 1997.
- [25] A. Demessence, « thèse de doctorat » université de louis pasteurs, (Strasbourg, 2006).
- [26] A. Braun et J. Tcheriniac, *J. Ann. Ber.*, vol. 40, p. 2709, 1907.
- [27] F. Stegner, *AnnPhysik. Chem.*, vol. 33, p. 577, 1888.
- [28] X.-M. Shen, X.-J. Jiang, C.-C. Huang, H.-H. Zhang et J.-D. Huang, *Tetrahedron*, vol. 66, pp. 9041-9048, 2010.
- [29] H. M. Neu, V. V. Zhdankin et V. N. Nemykin, *Tetrahedron Letters*, vol. 51, p. 6545–6548, 2010.
- [30] A. W. Snow et N. L. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, p. 4706, 1984.
- [31] K. Kadish, K. Smith et R. Guillard, *The porphyrin handbook*, vol. 17, Academic Press, 2003.
- [32] B. Rihter, M. Bohorquez, M. A. J. Rodreges et M. Kenney, *Photochem. Photobiol.*, vol. 55, p. 677, 1992.
- [33] M. Brewis, G. Clakson, M. Helliwell, A. M. Holder et N. Mckeown, *Chem. Eur. J.*, vol. 6, p. 4630, 2000.
- [34] T. Wada et H. Sasabe, *Proc. Spie Int. Soc.Opt. Eng.*, vol. 2143, p. 164, 1994.
- [35] M. Tian, T. Wada et H. Sasabe, *J. Heterocyclic Chem.*, vol. 34, p. 171, 1997.
- [36] M. Tian, S. Yanagi, K. Sasaki, T. Wada et H. Sasabe, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, p. 846, 1998.
- [37] W. A. Nevin, W. Liu, S. Greenberg, M. R. Hempstead, S. M. Marcuccio, M. M.Melnik, C. C. Leznoff et A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 891, 1987.
- [38] C. C. Leznoff, H. Lam, W. A. Nevin, N. Kobayashi, P. Janda et A. B. P. Lever, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 26, p. 1021, 1987.

- [39] M. R. Hempstead, A. B. P. Lever et C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.*, vol. 65, 1987.
- [40] R. M. Negri, A. Saltz, E. A. Roman, P. Aramendia et S. E. Braslavsky, *Photochem. Photobiol.*, vol. 53, p. 317, 1991.
- [41] R. B. Ostler, A. D. Scully, A. G. Taylor, I. R. Gould, T. A. Smith, A. Waite et D. Phillips, *Photochem. Photobiol.*, vol. 71, p. 397–404, 2000.
- [42] K. Kadish, R. Guilard et K. M. Smith, the porphyrin Handbook: phthalocyanines: properties and materials, vol. 17, Academic press, 2003, p. 152.
- [43] B. Brozek-Pluska, K. Kurczewski et H. Abramczyk, *J. Mol. Struct.*, pp. 338-346, 2009.
- [44] R. J. Blagrov et L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.*, vol. 25, p. 225, 1972.
- [45] N. M. Speirs, W. J. Ebenezer et A. C. Jones, *Photochem. Photobiol.*, vol. 76, pp. 247-251, 2002.
- [46] J. A. D. Bolfo, T. D. Smith, J. F. Boas et J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 481-494, 1976.
- [47] H. Moons, L. Lapok, A. loas, S. V. Doorslaer et S. M. Gorun, *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 8779-8789, 2010.
- [48] A. Kalkan, S. Guner et Z. A. Bayir, *Dyes Pigments*, vol. 74, pp. 636-641, 2007.
- [49] Y.-C. Yang, J. R. Ward et R. P. Seiders, *Inorg. Chem.*, vol. 24, pp. 1765-1769, 1985.
- [50] A. Koca, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 655, pp. 128-139, 2011.
- [51] L. D. Rollmann et R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, pp. 1455-1463, 1968.
- [52] C. Finazzo, S. V. Doorslaer et A. Schweiger, *J. Porphyrin. Phthalocyanine.*, vol. 7, pp. 89-96, 2003.
- [53] A.R. Harutyunyan, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 246, pp. 615-618, 1995.
- [54] J. Assour et W.K. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 207, 1965.
- [55] H. Yahiro, T. Naka, T. Kuramoto, K. Kurohagi, G. Okada et M. Shiotani, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 79, pp. 291-297, 2005.
- [56] H. Yahiro, T. Naka, T. Kuramoto, K. Kurohagi, G. Okada et M. Shiotani, *Microporous and mesoporous Materials*, vol. 79, pp. 291-297, 2005.
- [57] R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. A. Tanaka et L. T. Kubota, *Sensors and Actuators B*, vol. 114, p. 1019, 2006.
- [58] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann et S. Tyagi, *Transition Met. Chem.*, vol. 81, p. 81,

1990.

[59] F. Ann Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, pp. 4235-4244, 1970.



## **Chapitre 3**

# **Propriétés magnétiques des HSL fonctionnalisés par des phtalocyanines métallées**







## ***I. Introduction***

Dans ce chapitre, nous allons présenter successivement les résultats de l'étude des comportements magnétiques des composés hybrides lamellaires par les deux méthodes complémentaires que sont le SQUID et la RPE. Les résultats obtenus par SQUID permettent d'accéder au comportement magnétique global des composés hybrides sans en préciser les mécanismes sous-jacents. Ainsi nous montrerons que seuls les hybrides lamellaires dont les feuillets sont constitués d'ions Co présentent une mise en ordre en dessous d'une température critique aux alentours de 6,5 K.

Nous utiliserons les sondes paramagnétiques que constituent les  $\text{CuPcTsNa}_4$  et les  $\text{CoPcTsNa}_4$  insérées entre les feuillets pour étudier par RPE, en bande X et en bande Q, toute une collection de composés hybrides pour lesquels les parties organiques et inorganiques sont tour à tour diamagnétique et paramagnétique. Cette étude a pour finalité de déterminer la nature de l'interaction interplanaire qui permet d'obtenir une mise en ordre dans le cas particulier des hybrides à feuillets de cobalt.

Nous serons aidés dans nos réflexions par le modèle théorique de M. Drillon, et P. Panissod qui considèrent les fluctuations au voisinage de la température critique et la divergence de la longueur de corrélation qui rend compte de la formation de blocs de super-spins capables de créer, entres-eux, des champs dipolaires significatifs.

## ***II. Méthodologie et choix des composés à étudier magnétiquement***

Le protocole que nous avons suivi consiste à étudier les phtalocyanines ( $\text{CuPcTsNa}_4$ ,  $\text{CoPcTsNa}_4$ ) insérées tout d'abord dans des matrices inorganiques diamagnétiques de zinc ( $\text{ZnCuPc}$  et  $\text{ZnCoPc}$ ) afin d'observer leurs comportements dans un environnement lamellaire qui ne présente pas de propriétés magnétiques particulières. Ensuite nous avons étudié le cas symétrique où les feuillets sont magnétiques mais où la phtalocyanine insérée entre les plans est diamagnétique ( $\text{CoNiPc}$ ,  $\text{CuNiPc}$ ). Ces deux études préliminaires servent de référence à l'étude plus complexe du comportement magnétique des composés hybrides  $\text{CoCoPc}$ ,  $\text{CoCuPc}$ ,  $\text{CuCuPc}$  et  $\text{CuCoPc}$  pour lesquels à la fois les feuillets sont magnétiques et l'ion porté par la phtalocyanine est paramagnétique.

### ***III. Etudes du comportement magnétique des HSL***

Dans la suite de ce chapitre nous présenterons tout d'abord les résultats des études magnétiques réalisées par magnétométrie SQUID, puis ceux obtenus par RPE en bande X et en bande Q.

#### ***III.1. Etudes du comportement magnétique des HSL par SQUID***

##### ***III.1.1. Etudes du comportement magnétique des phtalocyanines insérées dans des feuillets lamellaires de zinc diamagnétique***

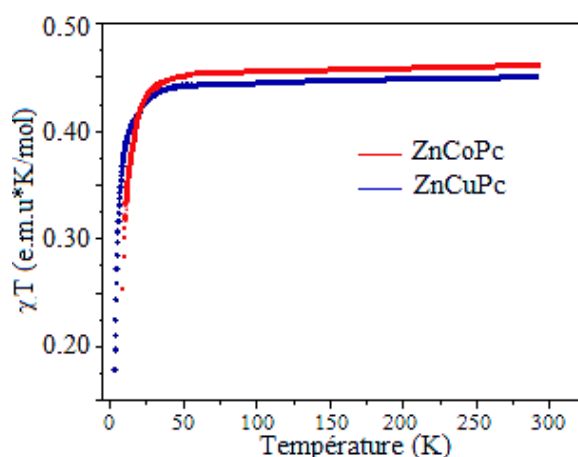
Les études par magnétométrie SQUID sont faites sur des échantillons de poudre. Nous attendons un comportement paramagnétique pour les phtalocyanines de cuivre et de cobalt insérées dans des feuillets magnétiques. Afin de vérifier le comportement magnétique nous étudions l'allure du produit  $\chi T$  en fonction de la température. La valeur théorique de  $\chi T$  pour des phtalocyanines de cuivre(II), et de cobalt(II) bas spin avec  $S=1/2$  est :

$$\chi T = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3K} J(J + 1)$$

*J* : moment magnétique global, qui est la somme du moment orbital et du moment de spin avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Pour les radicaux organiques, comme le spin porté par une phtalocyanine métallée de type  $\text{CoPcTsNa}_4$  ou  $\text{CuPcTsNa}_4$ , ou pour l'ion  $\text{Cu(II)}$  dont l'orbitale magnétique a un caractère *s*, on peut généralement négliger la contribution orbitale et  $J=S$ . La valeur théorique de  $\chi T$  est dans ce cas une constante égale à  $0.375 e.m.u \cdot K/mol$  (avec  $g = 2.0$ ). Il faut noter que ce n'est pas le cas pour l'ion  $\text{Co(II)}$  dans les feuillets magnétiques, comme révélé par le tenseur *g* anisotrope dont les valeurs principales sont éloignées de  $g=2.0$ , avec un fort couplage spin-orbite (cf. §III.2.1.4).

Expérimentalement, l'allure de  $\chi T$  en fonction de la température pour  $\text{CuPcTsNa}_4$  et  $\text{CoPcTsNa}_4$  insérées dans les feuillets diamagnétique de zinc, correspondant aux hybrides  $\text{ZnCuPc}$  et  $\text{ZnCoPc}$  tracé par la magnétométrie SQUID, montre un comportement paramagnétique dominant, avec une faible interaction antiferromagnétique intermoléculaire dont les effets sont visibles en dessous de 15 K (Figure 1). La valeur de  $\chi T$  sur le plateau est proche de la valeur de 0,375 attendue. Pour ce composé d'insertion entre feuillets diamagnétiques :  $\chi T = 0,39 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CuPcTsNa}_4$  et  $\chi T = 0,44 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $\text{CoPcTsNa}_4$ .



**Figure 1 :  $\chi T=f(T)$  pour des phtalocyanines insérées dans des feuillets de zinc diamagnétique ( $H=5000$  G)**

J. Demel et K. Lang ont modélisé la structure des porphyrines de zinc dans des HDL [1] et ont établi une structure totalement désordonnée des porphyrines dans l'espace inter lamellaire. Nous supposons dans un premier temps que c'est également le cas pour des phtalocyanines insérées dans des HLs. Nous verrons dans la suite de ce chapitre, que les phtalocyanines de cuivre insérées dans des feuillets de zinc, donnent un signal de RPE représentatif d'agrégats plutôt que de molécules isolées. Il est raisonnable de considérer que ce sont de tels agrégats de phtalocyanines qui sont à l'origine des faibles couplages antiferromagnétiques décelés à basse température.

### ***III.1.2. Etudes du comportement magnétique des composés de type CuMPc***

La figure 2 montre l'allure de  $\chi T$  en fonction de la température, réalisée par magnétométrie SQUID pour les différents hybrides, Le comportement des quatre composés, CuMPc ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) est identique. Nous ne distinguons pas de différence de comportement entre les composés dans lesquels sont insérée des phtalocyanines paramagnétiques et ceux dont les phtalocyanines sont diamagnétiques. 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'une interaction antiferromagnétique dominante. Les valeurs de  $\chi T$  obtenues pour les différents CuMPc sont de l'ordre de ce qui est attendu par la théorie en considérant  $C \sim 0.8$  emu·K/mol pour deux ions de Cu(II) de la couche inorganique [2].

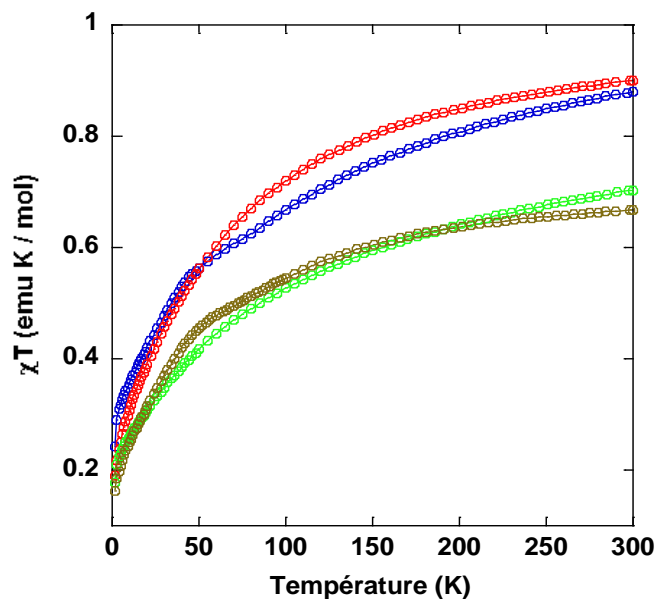


Figure 2 :  $\chi T=f(T)$  pour les composés hybrides CuMPc

CuCuPc (bleu), CuCoPc (rouge), CuNiPc (vert) Cu ZnPc (marron)

Des mesures de susceptibilité sous faible champ alternatif ont été effectuées en vue de déterminer de possibles mises en ordre. Nous avons tracé  $\chi'(T)$  et  $\chi''(T)$  en fonction de la température (figure 3). La technique consiste à faire osciller un champ magnétique alternatif de faible amplitude ( $H_0=0,35\text{mT}$ ) et à basse fréquence ( $\omega=100\text{Hz}$ ).  $\chi'(T)$  est la susceptibilité en phase et  $\chi''(T)$  celle en quadrature de phase.

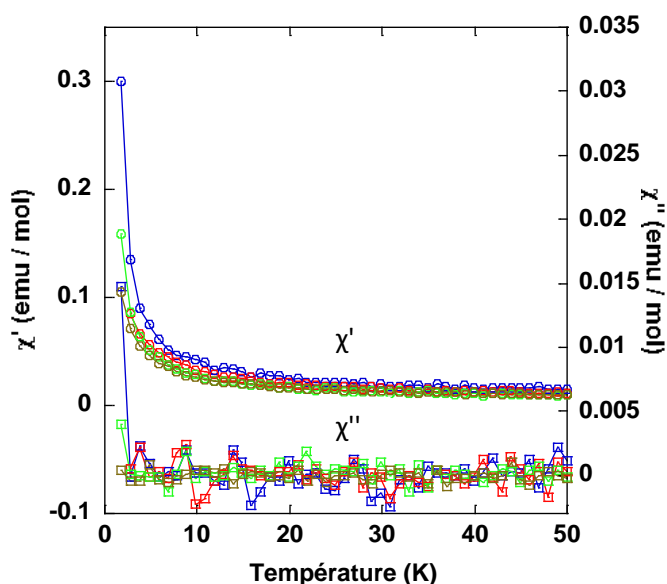
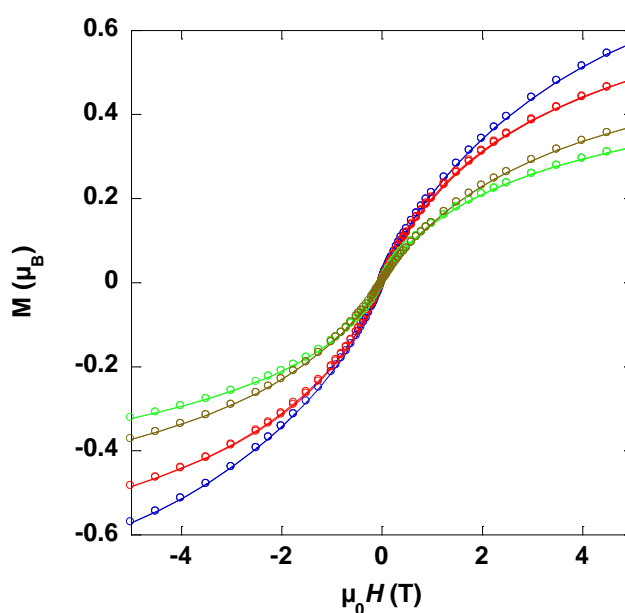


Figure 3 : susceptibilité en phase et en opposition de phase de composés

CuCuPc (bleu), CuCoPc (rouge), CuNiPc (vert) Cu ZnPc (marron)

Pour tous les composés hybrides CuMPc,  $\chi'(T)$  montre une augmentation régulière quand la température diminue.  $\chi''(T)$  est nulle jusqu'à 3 K avec une légère montée en dessous de 3K pour l'ensemble des composés. Il n'y a pas d'indication de mise en ordre jusqu'à la limite expérimentale de 1.8K.

La figure 4 représente la courbe d'hystérésis tracée à la température de  $T=1,8K$  pour ces mêmes composés CuMPc. Les courbes ont une forme sigmoïde pour lesquelles il n'y a pas d'ouverture de cycle et les valeurs au champ maximum appliqué (5 T) sont faibles comparativement aux valeurs attendues pour un alignement parallèle des moments magnétiques en tenant compte de la composition des systèmes qui devrait être comprise entre  $2 \mu_B$  et  $3 \mu_B$  (2 ions Cu dans les feuillets de cuivre).



**Figure 4 : Courbes d'hystérésis des composés CuMPc à 1.8 K**  
**CuCuPc (bleu), CuCoPc (rouge), CuNiPc (vert) Cu ZnPc (marron)**

### *III.1.3. Conclusion sur le comportement magnétique des composés CuMPc*

La loi de Curie-Weiss permettant de rendre compte phénoménologiquement de la présence d'interactions magnétiques est  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ . Les constantes de Curie reportées dans le tableau 1 ci-après, sont obtenues en traçant pour chacun des composés la courbe  $1/\chi = f(T)$ .  $M_{5T}$  est la valeur de l'aimantation à 5 T et  $\theta$  est la température de champ moyen négative dans le cas présent pour un comportement antiferromagnétique.

	C (emu.K /mol)	$\Theta$ (K)	$M_{5T}$ ( $\mu_B$ )
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$	0.79	-0.5	0.49
CuCuPc	1.02	-62.8	0.55
CuCoPc	0.90	-58.6	0.37
CuNiPc	1.03	-68.9	0.35
CuZnPc	0.81	-51.5	0.35

**Tableau 1 : Propriétés magnétiques des composés CuMPc**

Les constantes de Curie des composés CuMPc sont très proches les unes des autres. La similitude des résultats confirme que le métal porté par la phtalocyanine insérée dans l'espace inter-lamellaire n'influe pas sur les propriétés magnétiques de ces composés. Cela signifie qu'il n'y a pas d'interaction d'échange entre le métal de la phtalocyanine et les ions cuivre des feuillets. Nous approfondirons ce résultat dans la suite de ce chapitre grâce aux études RPE.

#### ***III.1.4. Etudes du comportement magnétique des composés de type CoMPc (M=Cu, Co, Ni, Zn)***

La figure 5 montre l'allure de  $\chi T$  en fonction de la température pour les composés hybrides de formule CoMPc. L'allure est quasi-identique pour tous. Le produit  $\chi T$  diminue de sa valeur à température ambiante pour atteindre un minimum au voisinage de 100 K. Les valeurs de la constante de Curie à température ambiante de l'ordre de  $6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  peuvent être interprétées comme résultant d'un mélange d'ions Co(II) de haut-spin en site tétraédrique ( $C_{\text{tétra}} \sim 2.2 - 2.8 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et en site octaédrique ( $C_{\text{octa}} \sim 3.2 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) auquel vient s'ajouter la contribution de la phtalocyanine insérée. La dépendance en température de  $\chi T$  peut être attribuée aux effets du couplage spin-orbite attendu pour les ions Co(II) dans les feuillets et/ou à des couplages antiferromagnétiques. En dessous du minimum à 100K,  $\chi T$  augmente rapidement et passe par un maximum indiquant la présence de couplages ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

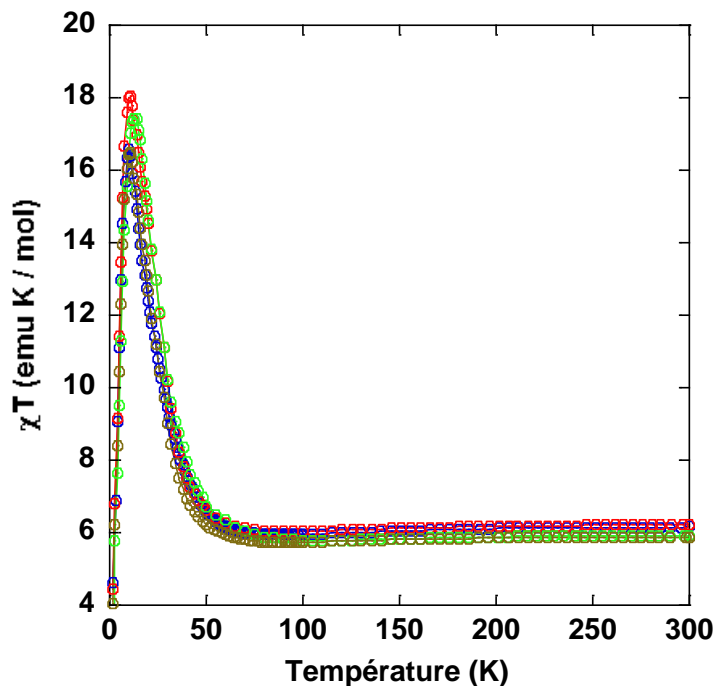
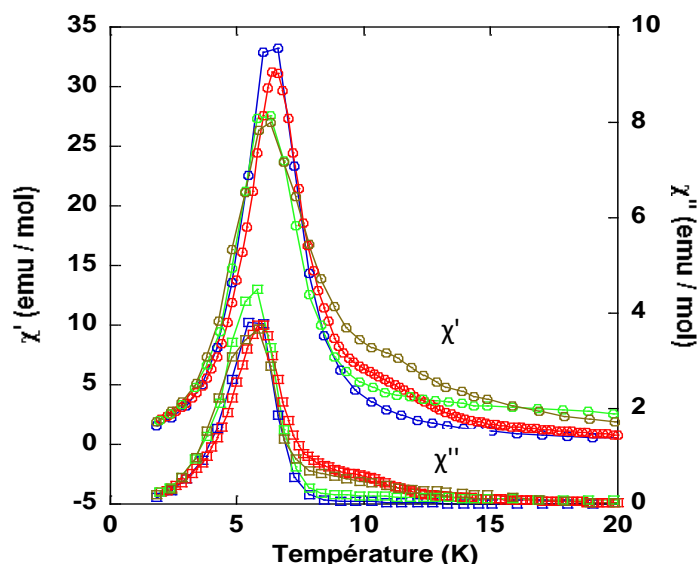


Figure 5 :  $\chi T=f(T)$  pour les composés CoMPc

**CoCuPc (bleu), CoCoPc (rouge), CoNiPc (vert), CoZnPc (marron)**

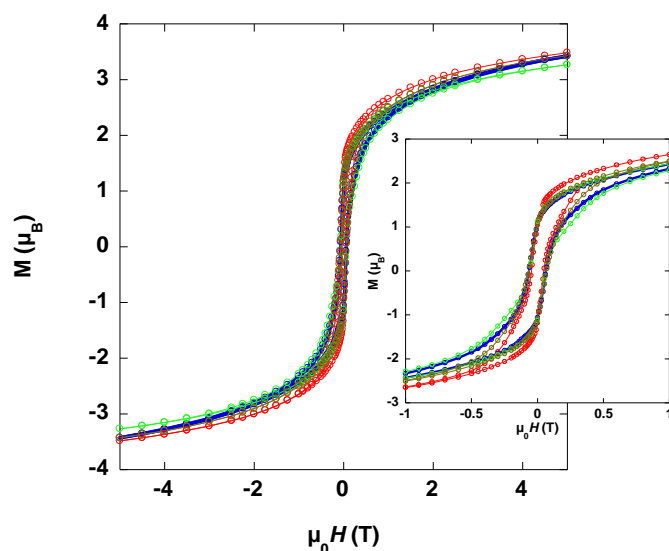
Les températures de mise en ordre magnétique sont déterminées à partir des mesures de susceptibilité sous champ magnétique alternatif. Ces mesures montrent la présence d'un maximum pour la susceptibilité en phase  $\chi'$  lié à la mise en ordre du composé à une température proche de 6,5 K. De façon plus précise on trouve  $T_N = 6,6$  K pour CoCuPc ; 6,4 K pour CoCoPc ; 6,3 K pour CoNiPc et 6,3 K pour CoZnPc (les températures de mise en ordre sont données avec une erreur de  $\Delta T=0.1$ K). La courbe de la susceptibilité en quadrature de phase  $\chi''$  en fonction de la température passe également par un maximum (figure 6).





**Figure 6 : Susceptibilité en phase et en opposition de phase des composés CoMPC  
CoCuPc (bleu), CoCoPcTsNa<sub>4</sub> (rouge), CoNiPc (vert), CoZnPc (marron)**

Enfin la mesure de l'aimantation en fonction du champ entre -5T et +5T à 1,8 K (Figure 7) montre l'ouverture des cycles d'hystérésis. Les valeurs de l'aimantation à haut champ sont inférieures aux valeurs calculées pour un alignement parallèle des moments des ions Co(II) qui résulterait en une aimantation à saturation de  $4 \mu_B$  à  $6 \mu_B$  pour deux ions à laquelle il faut ajouter le moment de la phtalocyanine insérée ( $1 \mu_B$ ). Ce résultat suggère un alignement antiparallèle des moments portés par les ions cobalt en site tétraédrique et ceux en site octaédrique, d'où l'hypothèse d'un état ordonné ferrimagnétique.



**Figure 7 : Cycle d'hystérésis des composés CoMPC  
CoCuPc (bleu), CoCoPc (rouge), CoNiPc (vert), CoZnPc (marron)**

Le tableau 2 ci-dessous résume les propriétés magnétiques des CoMPc.

	Ordre magnétique	C (K.emu/mol)	T <sub>N</sub> (K)	M (5T) (μ <sub>B</sub> )
Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (OAc)·(H <sub>2</sub> O)	Ferri	5,29	12,6	2,6
CoCuPc	Ferri	5,23	6,6	3,1
CoCoPc	Ferri	5,17	6,4	2,5
CoNiPc	Ferri	5,02	6,3	2,5
CoZnPc	Ferri	6,11	6,3	3,4

**Tableau 2: Propriétés magnétiques des composés CoMPc**

### *III.1.5. Conclusion sur le comportement magnétique des CoMPc*

Le mécanisme d'interaction magnétique proposé pour expliquer les propriétés des composés CoMPc est celui d'un couplage de nature ferrimagnétique au sein des couches inorganiques. L'insertion d'une phtalocyanine provoque une diminution de la température d'ordre par rapport au composé non substitué Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)·H<sub>2</sub>O pour lequel T<sub>C</sub> = 12,6 K. La température de mise en ordre étant reliée à la longueur de corrélation magnétique au sein des plans qui diverge à basse température [3, 4], nous pouvons supposer que la molécule insérée modifie d'une façon ou d'une autre la configuration des feuillettes. L'absence de dépendance de la température d'ordre selon le métal porté par la phtalocyanine insérée (paramagnétique ou diamagnétique) indique, comme pour le cas des hybrides CuMPc, qu'il n'y a pas d'interaction d'échange entre les MPc et les Co des plans.

En complément des mesures effectuées par magnétométrie SQUID, nous avons effectué une étude par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), afin d'essayer de préciser quantitativement la nature du couplage entre les couches qui permet d'obtenir la mise en ordre des hybrides CoMPc.

## *III.2. Etudes du comportement magnétique des HLS par RPE*

### *III.2.1. Etudes du comportement magnétique des composés MCuPc (M=Zn, Cu, Co) par RPE en bande X*

Les spectres RPE présentés dans cette partie sont obtenus pour des échantillons de poudre. Les composés hybrides lamellaires ne sont pas solubles.

En RPE en bande X et en bande Q, nous avons suivi la même stratégie que précédemment, qui consiste à étudier successivement les composés possédant une partie

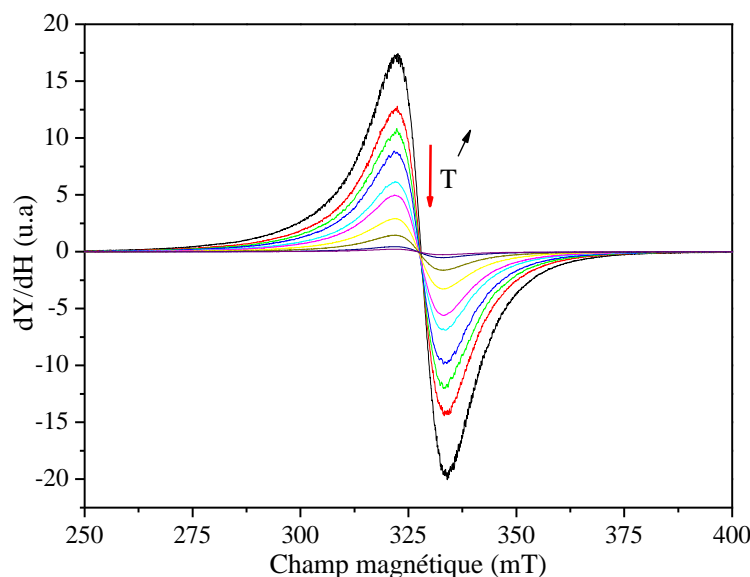
organique paramagnétique et une partie diamagnétique inorganique ZnCuPc, puis une partie inorganique paramagnétique et une partie diamagnétique organique NiPc. Nous étudierons finalement les hybrides dont le signal RPE est plus complexe, tels que CuCuPc et CoCuPc dans le paragraphe consacré aux hybrides MCuPc puis CuCoPc et CoCoPc pour les hybrides MCoPc.

En RPE en onde continue nous avons effectué des études en température et des simulations<sup>1</sup> des spectres en bande X et en bande Q. Dans la suite de ce chapitre nous présenterons séparément les résultats RPE de chaque composé afin de pouvoir comparer les différents comportements et conclure sur les diverses interactions rencontrées au sein des hybrides lamellaires présentant une mise en ordre magnétique.

### III.2.1.1. Résultats de RPE du composé ZnCuPc

Pour le composé ZnCuPc, nous rappelons que Zn est diamagnétique et donc silencieux en RPE, nous ne verrons alors que la signature de la phtalocyanine de cuivre (Figure 8).

Le composé ZnCuPc donne un signal de spin  $S = 1/2$ , et un  $g_{\text{central}} \approx 2,06$ .



**Figure 8 : Spectres RPE de poudre de ZnCuPc,  $\nu=9,39$  GHz pour des températures variant entre 4 K et la température ambiante**

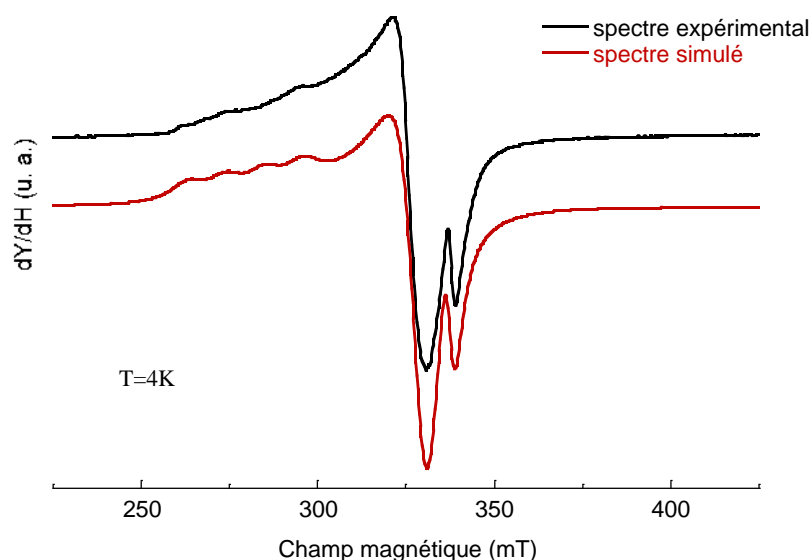
<sup>1</sup> Les simulations ont été effectuées en utilisant le logiciel « Easy-Spin<sup>®</sup> » sous Matlab ; <http://www.easyspin.org/>.

La largeur pic à pic est d'environ 12 mT. Le pic ne présente aucune structure particulière révélant la présence, au sein de l'échantillon, d'interactions entre les phtalocyanines. Nous confirmons ainsi que les phtalocyanines de cuivre dans la structure lamellaire ne sont pas suffisamment éloignées les unes des autres pour donner le signal d'une molécule isolée.

### III.2.1.2. Résultats de RPE du composé CuNiPc

En RPE nous ne verrons également que la signature de la partie inorganique du cuivre, puisque la partie phtalocyanine de nickel (II) bas spin est diamagnétique silencieuse en RPE (figure 9) [5].

Les paramètres de simulations  $g_{\perp} \approx 2,05$ ,  $g_{\parallel} \approx 2,40$ ,  $A_{\perp} \approx 24\text{MHz}$ ,  $A_{\parallel} \approx 358\text{MHz}$  sont ceux d'un ion de Cu(II) isolé de spin  $\frac{1}{2}$ . Le pic fin centré sur  $g = 1,99$  est attribué à une impureté radicalaire. Il est probable que ce radical soit porté par une phtalocyanine de nickel NiPc.



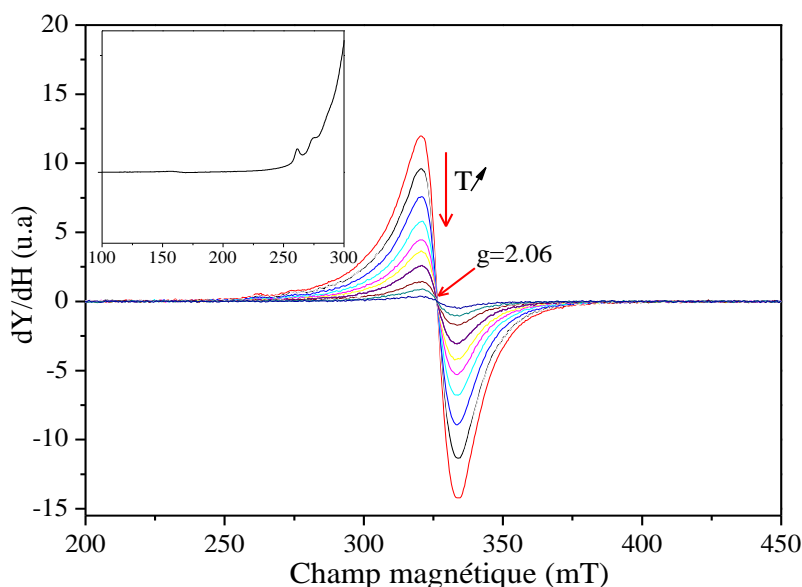
**Figure 9 : Spectre expérimental et simulation d'une poudre de CuNiPc à 4 K,  $\nu = 9,39\text{ GHz}$**

Le nombre de spins calculé à partir de la double intégrale du spectre est de l'ordre de  $6.10^{18}$  spins/mol, ce qui est très faible par rapport à celui attendu pour l'ensemble des noyaux

cuiivre de spin  $\frac{1}{2}$  présents dans les feuillets inorganiques qui serait plutôt de l'ordre de  $10^{23}$  spins/mol. Donc le spectre obtenu est attribué aux résidus de synthèse, des cuivres isolés dans notre échantillon.

### III.2.1.3. Résultats de RPE du composé CuCuPc

Les spectres RPE du composé CuCuPc en fonction de la température ne montrent pas de changement d'allure (figure 10).

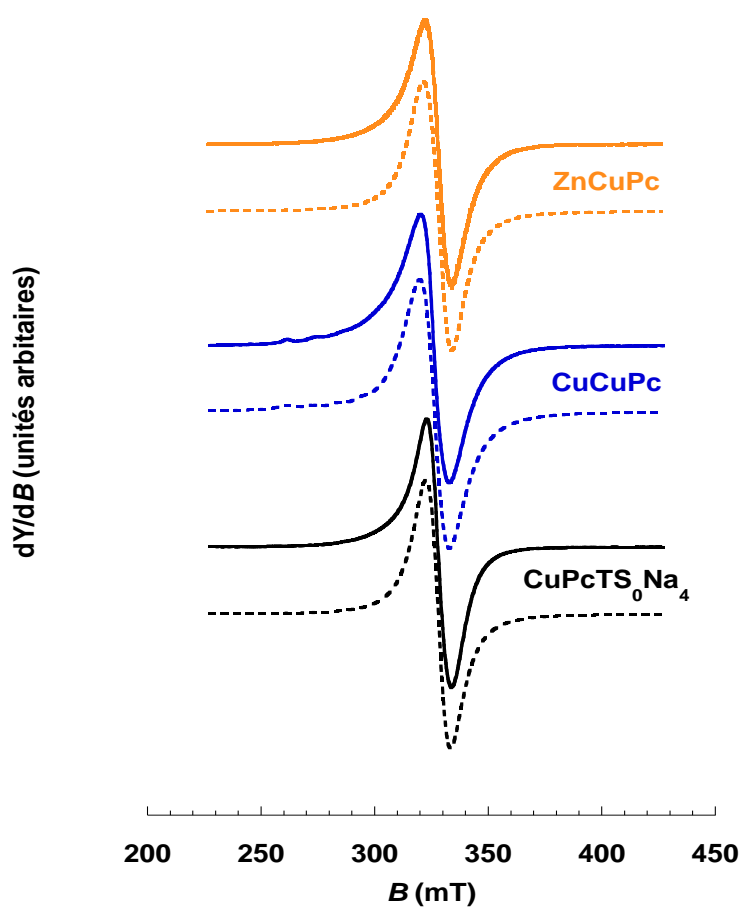


**Figure 10: Spectre de RPE en température de poudre de CuCuPc,  $\nu = 9,39$  GHz (T varie de la température ambiante à 4K)**

Le spectre RPE du composé CuCuPc est comparable à celui de ZnCuPc. Nous avons un spin  $S = \frac{1}{2}$ , et un  $g_{\text{central}} \approx 2,06$ , avec une même largeur pic à pic  $\Delta H \approx 12$  mT. La structure de faible intensité observée entre 250 mT et 300 mT et qui se superpose au pic principal est identique à ce que nous avons observé pour CuNiPc. De la même façon nous attribuons cette structure aux cuivres isolés résiduels dans notre échantillon. Le spectre de CuCuPc correspond à la superposition des spectres de CuNiPc et de ZnCuPc.

Dans la figure 11, sont représentés les spectres de poudre des phtalocyanines de cuivre tétrasulfonate natives ou insérées dans des feuillets de zinc et de cuivre. En bande X, nous avons simulé le pic par un tenseur axial, bien que la raie de la phtalocyanine apparaisse visuellement isotrope. Aux températures supérieures à 20 K, la simulation est tout aussi bonne avec une seule valeur de  $g=2,06$  ou avec deux valeurs proches de 2,04 et 2,08 de  $g_{\text{central}}$ . Si nous avons mis deux composantes, c'est pour suivre leur évolution car une asymétrie du pic

apparaît en deçà de 20K et deviendra significative pour l'hybride CoCuPc. Dans la littérature la légère asymétrie du spectre RPE de la phtalocyanine de cuivre a été relevée par le groupe de A. Kalkan *et al.* qui a noté que la partie d'amplitude positive du spectre sur une phtalocyanine de cuivre est moins étroite que sa partie d'amplitude négative, et donne les valeurs des deux composante de  $g$  :  $g_{//}=2,10$ , et  $g_{\perp}=2,06$  [6] donc avec un écart aussi peu conséquent que celui que nous avons observé. Il faut donc garder présent à l'esprit que ces deux valeurs données au tenseur  $g$  sont abusivement appelées composantes parallèle et perpendiculaire. Elles ne sont pas en accord avec les valeurs correspondant à une phtalocyanine de Cu isolée dans une configuration axiale. D'autres exemples reportés dans la littérature présentent des composantes significativement distinctes comme dans un article de H. Moons *et al.* où sont présentés des résultats RPE et des calculs DFT sur différentes phtalocyanines de cuivre. Ils trouvent que  $g_{//}=2,157$  et  $g_{\perp}=2,039$  pour CuPc dilué dans H<sub>2</sub>Pc (1 : 500) et  $g_{//}=2,165$  et  $g_{\perp}=2,036$  pour une fluoro-phtalocyanine. Avec de tels écarts, une réalité peut être accordée aux valeurs.

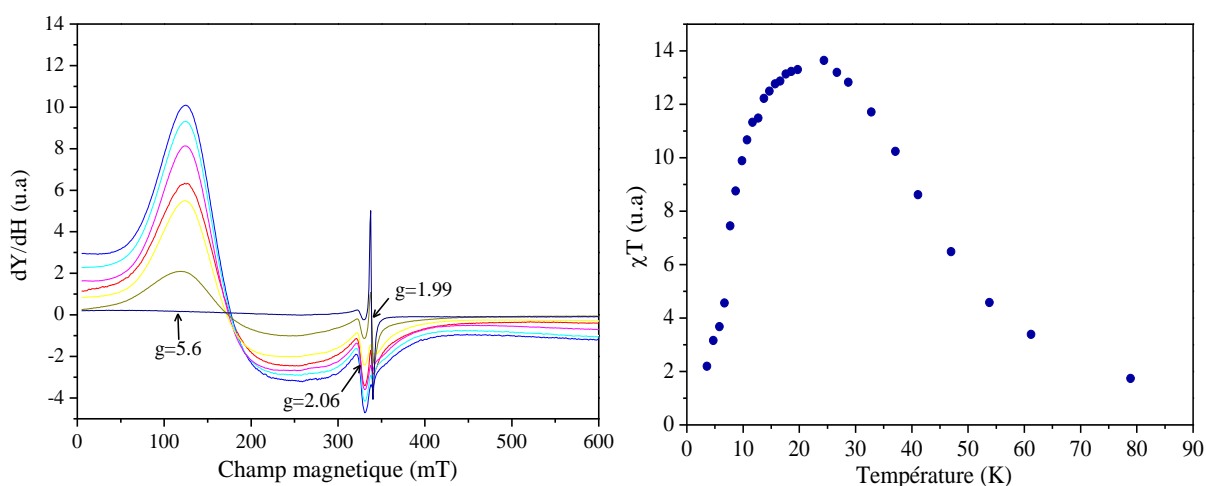


**Figure 11: Comparaison entre les spectres de poudre de CuPc non insérées et insérées dans des feuillets de Zn et de Cu à 4,3 K.  $\nu=9,39$  GHz**

### III.2.1.4. Résultats de RPE du composé CoNiPc

Comme nous l'avons déjà mentionné, la phtalocyanine de Nickel, NiPc (en géométrie plan carré) est diamagnétique, par conséquent nous ne verrons que la signature du cobalt (Figure 12 à gauche) sur le spectre de RPE du composé CoNiPc.

D'après la position du pic, nous pouvons dire que le spin du cobalt de la partie inorganique est  $S = 3/2$ , ce qui est habituellement reporté pour des ions Co(II) en site octaédrique. Nous signalons aussi l'existence d'un artefact radicalaire à  $g = 1,99$  qui est peut être dû à une phtalocyanine radicalaire, et qui représente en terme d'intensité au maximum 0,7% de l'intensité totale du spectre de CoNiPc.



**Figure 12 : A gauche spectres d'une poudre de CoNiPc en fonction de la température,  $\nu=9,39$  GHz, à droite  $\chi T=f(T)$**

Aucun changement d'allure du spectre n'est observé en fonction de la température. La courbe de  $\chi T=f(T)$  (figure 12 à droite) est représentative de la forte interaction spin-orbite du Co haut spin.

Le spectre du cobalt  $S=3/2$  peut être simulé en introduisant un terme d'éclatement en champ nul  $D$  inhérent au spin supérieur à  $1/2$ , et un tenseur  $g$  axial [7, 8]. La simulation du spectre RPE à 4K a donné les paramètres  $g_{//} \approx 1,96$  et  $g_{\perp} \approx 2,20$  ;  $D > 1 \text{ cm}^{-1}$ . Etant donné le manque de résolution du pic et sa largeur, on ne peut pas donner de signification physique univoque aux paramètres de cette simulation. Bien d'autres jeux de paramètres conviendraient tout aussi bien. L'intérêt de la simulation tient uniquement à la définition d'une référence pour les composés hybrides CoMPc présentés dans la figure 13.

### III.2.1.5. Résultats de RPE du composé CoCuPc

Les paramètres RPE issus de la simulation du spectre de CoNiPc se retrouvent dans la simulation de CoCuPc (figure 13).

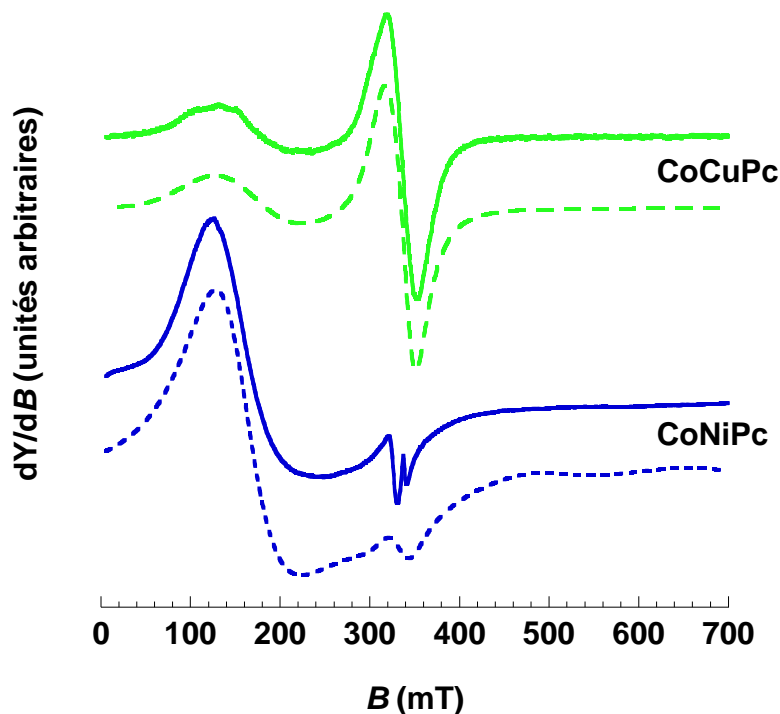


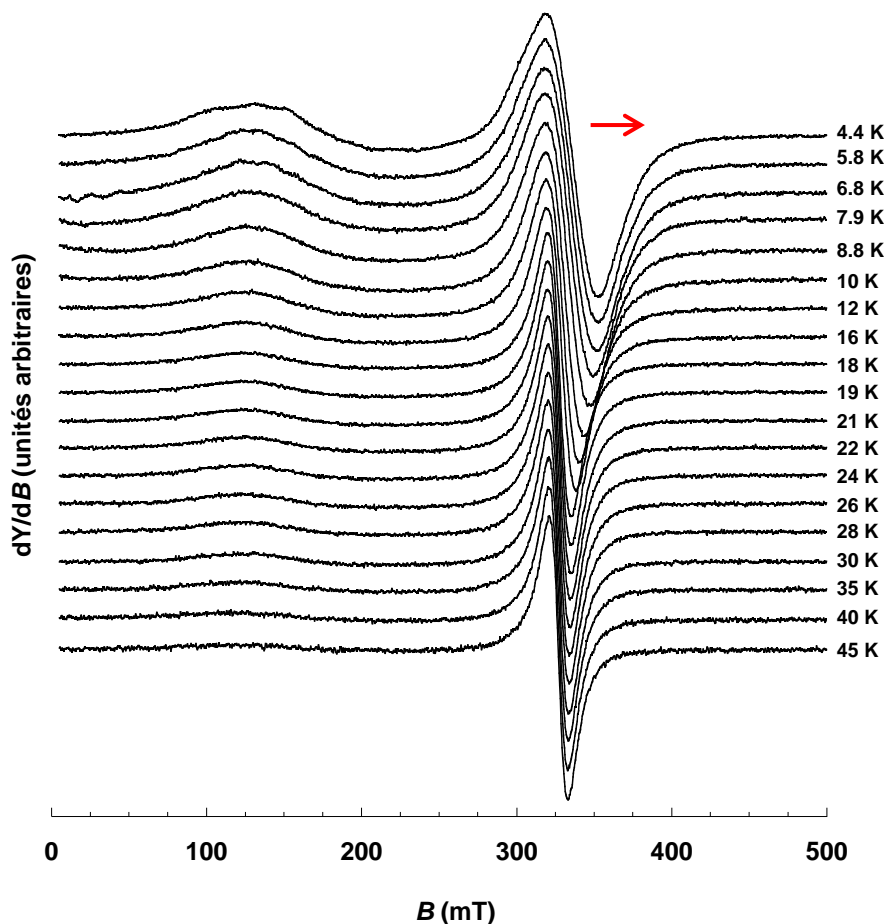
Figure 13 : comparaison des spectres expérimentaux en traits pleins, simulé, en pointillés, de CoNiPc et CoCuPc. La partie à bas champ est attribuée aux Co HS des feuillets.

$T=4,3K$ ;  $\nu=9,39$  GHz

Par ailleurs la partie centrée autour de  $g=2$ , pour le spectre de CoCuPc, correspond à ce que nous avons observé pour tous les spectres de poudre avec CuPc (figure 11). Le spectre de CoCuPc correspond bien à la simple superposition des deux spectres de ZnCuPc et de CoNiPc.

La figure 14 montre la dépendance en température des spectres du composé CoCuPc. Nous remarquons que la signature du cobalt haut spin (cobalt des feuillets inorganiques) ne se déplace pas en température. V. Laget et al. ont observé une raie comparable sur un HSL de cobalt dans lequel étaient insérés différents radicaux. Ils avaient attribué cette raie à une résonance ferromagnétique [4, 9].





**Figure 14 : Spectres RPE en bande X du composé hybride CoCuPc en fonction de la température,  $\nu=9,39$  GHz**

Nous ne pensons pas que c'est le cas ici, puisque nous l'observons même à des températures bien supérieures à la température de mise en ordre. Nous considérons que cette raie est due aux ions Co haut spin  $S=3/2$ , d'autant que les paramètres utilisés pour la simulation du spectre de CoNiPc conviennent également à cette partie du spectre de CoCuPc. Nous avons trouvé quasiment les mêmes paramètres de simulation, à savoir :  $g_{\parallel} \approx 1,95$  et  $g_{\perp} \approx 2,14$  ;  $D > 1 \text{ cm}^{-1}$ . La signature de la phtalocyanine de cuivre autour de  $g=2$ , s'élargit et se déplace significativement en dessous de 20 K. Ce déplacement en champ magnétique en fonction de la température n'a pas été observé sur les échantillons précédents. Il doit être attribué à un champ local qui se superpose au champ Zeeman.

#### ***III.2.1.6. Simulation des spectres RPE en bande X***

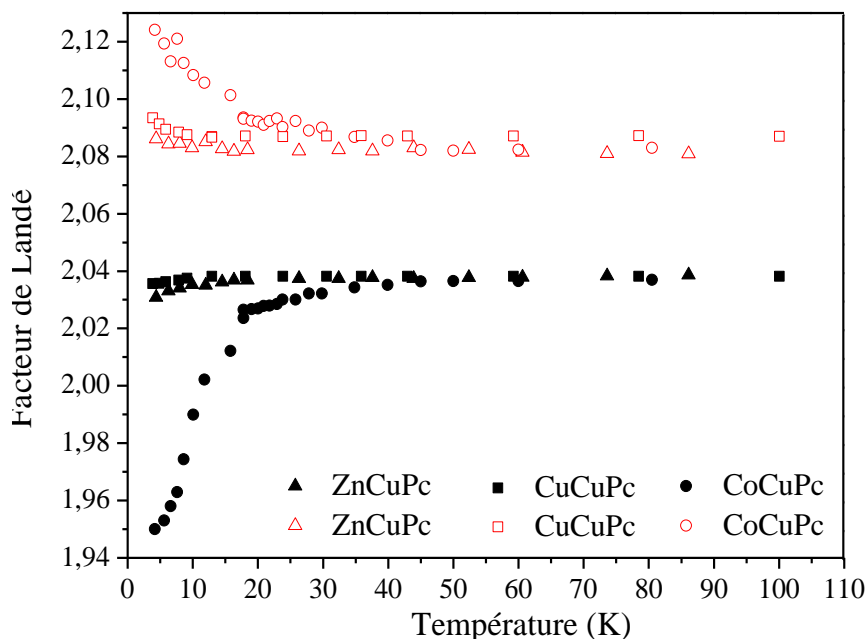
Dans le tableau 3, nous donnons les résultats des simulations des différents composés à 4.3K :

	T (K)	$\nu$ (GHz)	Paramètres pour $S = 1/2$	Paramètres pour $S = 3/2$
<b>CuPcTsNa<sub>4</sub></b>	4.3	9.3905	$g_{iso} = 2.050 \pm 0.002$ (ou $g_1 = 2,04; g_2 = 2,08$ ) $\Delta B_{pp} = 10 \pm 0,5$ mT	/
<b>CuCuPc</b>	4.3	9.3914	$g_{iso} = 2.050 \pm 0.002$ (ou $g_1 = 2,04; g_2 = 2,08$ ) $\Delta B_{pp} = 10 \pm 0,5$ mT	/
<b>CoCuPc</b>	4.3	9.3914	$g_1 = 2.128 \pm 0.002$ $g_2 = 1.950 \pm 0.002$ $\Delta B_{pp} = 24 \pm 2$ mT 64% de l'ensemble du signal	$g_1 = 2.200 \pm 0.080$ ; $g_2 = 2.000 \pm 0.100$ ; $D > 1$ cm <sup>-1</sup> $\Delta B_{pp} = 70 \pm 1$ mT 36% de l'ensemble du signal
	50	9.3923	$g_{iso} = 2.050 \pm 0.020$ (ou $g_1 = 2,04; g_2 = 2,08$ ) $\Delta B_{pp} = 11 \pm 1$ mT	/
<b>CoNiPc</b>	4.3	9.3910	/	$g_1 = 2.200 \pm 0.080$ ; $g_2 = 2.000 \pm 0.100$ ; $D > 1$ cm <sup>-1</sup> $\Delta B_{pp} = 70 \pm 1$ mT
<b>ZnCuPc</b>	4.3	9.4009	$g_{iso} = 2.050 \pm 0.002$ (ou $g_1 = 2,04; g_2 = 2,08$ ) $\Delta B_{pp} = 10 \pm 0,5$ mT	/

**Tableau 3 : paramètres RPE déduits des simulations des spectres en bande X, des composés hybrides dans lesquels sont insérées des phtalocyanine de cuivre**

Ce tableau montre clairement que seul l'hybride CoCuPc possède deux composantes du tenseur  $g$  significativement distinctes à 4,3 K. Nous avons suivi l'évolution en température des deux composantes de  $g$  pour tous les hybrides contenant des CuPc.

La figure 15 en montre la compilation:



**Figure 15 : Comparaison des valeurs de g de différents composés (en rouge les valeurs de  $g_1$ , en noire les valeurs de  $g_2$  de différents composés)**

Nous remarquons que la séparation des composantes de g, est bien plus significative aux basses températures, inférieures à 20 K, dans le cas de CoCuPc que pour les autres composés CuCuPc, et ZnCuPc.

A  $T > 50$  K les composantes de g, convergent vers les mêmes valeurs pour les trois composés.

Nous avons explicité dans le premier chapitre de ce manuscrit que le modèle de M. Drillon et P. Panissod, considère une interaction purement dipolaire dans l'axe perpendiculaire aux couches inorganiques. Nous avons voulu savoir si par un calcul simple on pouvait estimer, en première approximation, l'existence d'interactions d'échange. Nous avons calculé à différentes températures la grandeur  $G = (g_{//} - 2) / (g_{\perp} - 2)$ . Nous associons  $g_1$  à  $g_{//}$  et  $g_2$  à  $g_{\perp}$ . Lorsque cette grandeur est inférieure à 4, les interactions d'échange sont considérées comme négligeables [10]. Par exemple à 4,3 K,  $G \approx 2,5$  et à toutes les températures nous trouvons que  $G < 4$ , l'interaction étant purement dipolaire.

Nous pouvons écrire dans ce cas, le hamiltonien comme la somme du terme de Zeeman et un terme d'interaction dipolaire:

$$H = \mu_B [ (g_{\perp} (B_x J_x + B_y J_y) + g_{//} (B_z J_z)) + \delta A (3 \cos^2 \theta - 1) S_z I_z ]$$

$\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $S_z$ ,  $I_z$  sont les spins électronique et nucléaire respectivement,  $J_z$  la composante parallèle du moment angulaire, et  $\delta A$ , la composante dipolaire [11].

Dans l'hypothèse d'une interaction purement dipolaire, nous pouvons dire que les modifications du champ dipolaire sont liées à la mise en ordre magnétique.

La condition de résonance nous permet de calculer le champ de résonance, et par conséquent le champ dipolaire à chaque température

$$h\nu = g \mu_B H \text{ (à la résonance)} \Rightarrow H_{\text{résonance}} = h\nu / g \mu_B$$

$$\text{Avec : } H_{\text{dipolaire}} = H_{\text{résonance}} - H_0 \text{ (} H_0 \text{ non déplacé)}$$

- $g$  = facteur de Landé
- $\mu_B$  = magnéton de Bohr ( $\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ )
- $H$  = valeur du champ magnétique à la condition de résonance
- $h$  = constante de Planck ( $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )

Le champ dipolaire induit par la mise en ordre magnétique du composé CoCuPc est calculé pour différentes températures. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure 16 ci-dessous.

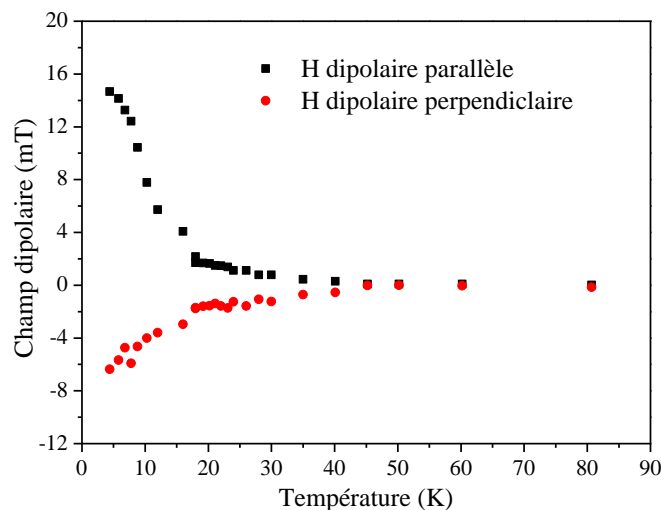


Figure 16: Composantes du facteur g en fonction de la température pour CuPcTsNa<sub>4</sub> insérée dans les feuillets de cobalt

$$\text{Nous déduisons à 4K que : } H_{\text{dipolaire}} = \begin{cases} H_{//} \approx 16mT \\ H_{\perp} \approx 7mT \end{cases}$$

Les spectres de RPE en fonction de la température pour une phtalocyanine de cuivre insérée dans des HLS manquent de résolution. Le suivi des composantes fictives d'un tenseur  $g$  'axial' nous a permis de suivre l'évolution des spectres. Bien que la légère asymétrie du spectre de poudre des phtalocyanine de cuivre apparaisse dans la littérature, les deux valeurs du facteur  $g$  n'ont pas de réelle signification. Afin d'avoir une meilleure résolution et de calculer le champ dipolaire à partir de paramètres ayant une réalité physique, une étude comparative, similaire à celle effectuée en bande X, a été réalisée en bande Q. Nous allons présenter les résultats dans le paragraphe suivant.

### *III.2.2. Etudes du comportement magnétique des composés $MCuPc$ ( $M=Zn, Cu, Co$ ) par la RPE en bande Q*

Comme ceux réalisés en bande X, les spectres en bande Q sont constitués de la partie à bas champ correspondant aux Co (HS) et de la partie centrée autour de  $g=2$  qui correspond à CuPc. La partie correspondant aux Co des feuillettes est la même pour tous les hybrides et ne change significativement ni de position ni de largeur avec la température. Dans ces conditions, nous nous focalisons sur la partie du spectre qui se réfère à la CuPc qui est notre sonde pour les champs locaux. Les figures 17a,b,c montrent la partie autour de  $g=2$  des spectres en bande Q des composés CuCuPc, CoCuPc, et ZnCuPc en fonction de la température.

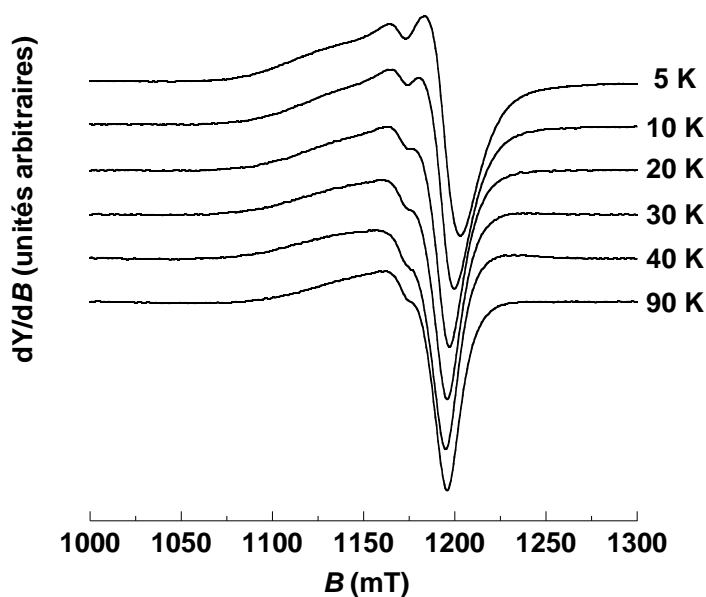


Figure 17a : spectre de poudre de CuCuPc en fonction de la température,  $\nu = 34$  GHz

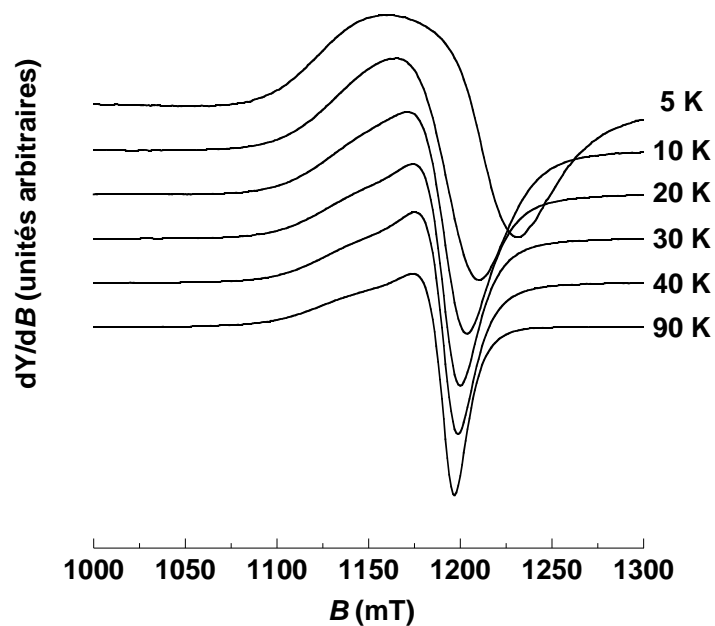


Figure 17b : spectre de poudre de CoCuPc en fonction de la température,  $\nu = 34$  GHz

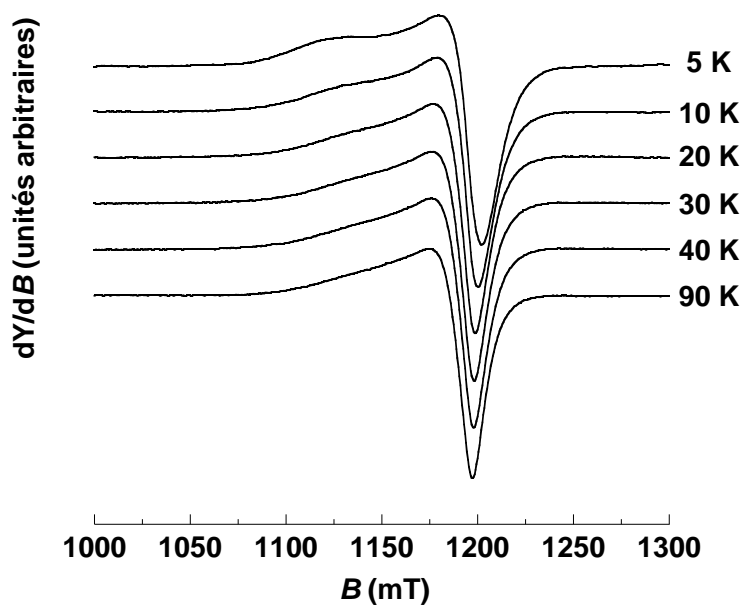


Figure 17c : spectre de poudre de ZnCuPc en fonction de la température,  $\nu = 34$  GHz

En vue de détailler les différences observées entre les hybrides, nous reportons, sur les figures 18a,b les spectres des trois hybrides et leurs simulations, à 90 et 5 K.

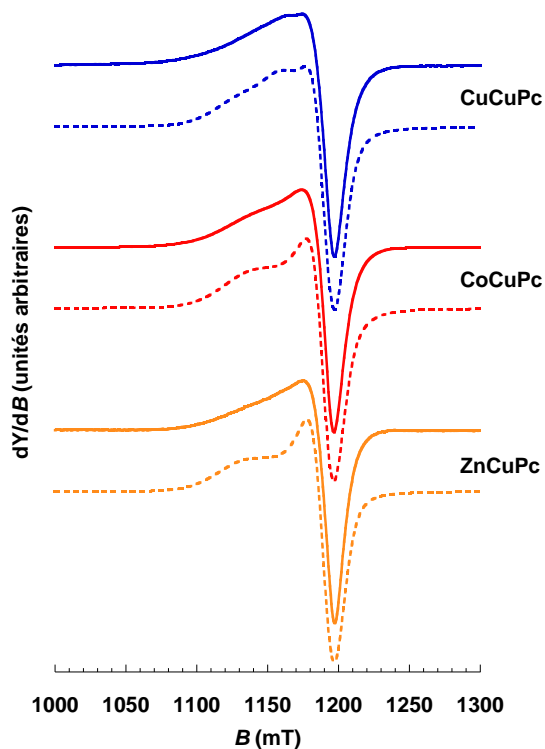


Figure 18a : spectres de poudre, expérimentaux en trait plein, et simulé en pointillés, des hybrides CuCuPc, CoCuPc et ZnCuPc à 90 K,  $\nu = 34$  GHz

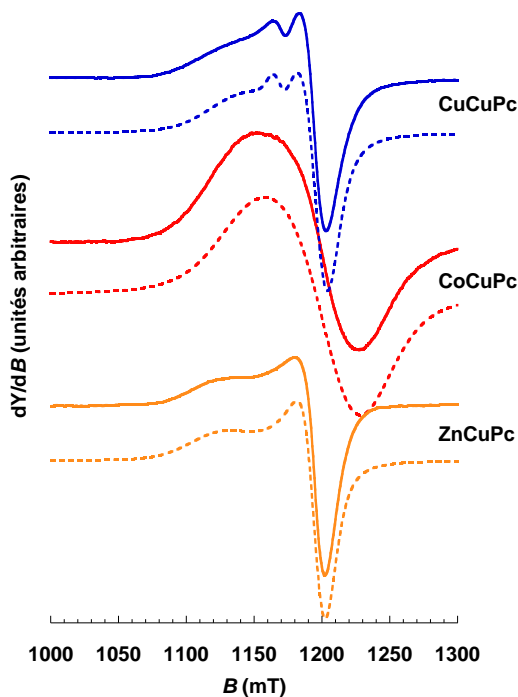


Figure 18b : spectres de poudre, expérimentaux en trait plein, et simulé en pointillés, des hybrides CuCuPc, CoCuPc et ZnCuPc à 5 K,  $\nu = 34$  GHz

Comme nous l'avons mentionné avant, nous remarquons que l'asymétrie des spectres est bien visible, le tableau 4 résume les conditions expérimentales et les paramètres issus de la simulation des spectres. A 90K, les spectres RPE en bande Q des trois composés sont similaires, ils ont l'allure des spectres d'un ion Cu(II) en symétrie planaire, avec un tenseur g axial, pour lesquels les valeurs du facteur g sont proches de celles reportées pour la molécule CuPcTsNa<sub>4</sub> isolée en solution [12, 13, 14].

L'épaulement à gauche des spectres est dû à la structure hyperfine non résolue du cuivre. Pour simuler cette structure, nous avons introduit un terme tenant compte ici de l'anisotropie du tenseur hyperfin,  $H_{strain}$ .

	T (K)	$\nu$ (GHz)	$g_{\perp}$	$g_{//}$	$H_{strain\perp}$ (mT)	$H_{strain//}$ (mT)	$\Delta H_{pp}$ (mT)
<b>CuPcTsNa<sub>4</sub></b>	TA	34.062380	2.040	2.147		31,0	7
<b>CuCuPc</b>	5	33.996006	2.038	2.145	12,8	50,0	11
	TA	34.072781	2.042	2.150	14,0	48,0	7
<b>CoCuPc</b>	5	33.940914	1.990	2.110			66
	TA	34.034321	2.047	2.145	12,8	48,0	12
<b>ZnCuPc</b>	5	34.043404	2.037	2.155	12,9	50,0	10
	TA	34.080181	2.043	2.153	14,0	50,0	7

**Tableau 4 : paramètres caractéristiques des spectres de RPE, enregistrés en bande Q, de composés dans lesquels sont insérées des phtalocyanines de cuivre**

À température ambiante, les spectre de CuCuPc, de CoCuPc et de ZnCuPc peuvent être simulés par des composantes du tenseur g très proches:  $g_{//} = 2.150 \pm 0.005$ ;  $g_{\perp} = 2.040 \pm 0.003$ . La largeur pic à pic est de  $(10 \pm 0,1 \text{ mT})$ .  $H_{strain//} = 50 \pm 2 \text{ mT}$ ;  $H_{strain\perp} = 13 \pm 1 \text{ mT}$ . Les deux composantes  $H_{strain}$  reflètent l'anisotropie de l'interaction hyperfine.  $H_{strain//} = (50 \pm 2) \text{ mT}$  est en bon accord avec ce qui trouvé pour la constante de couplage hyperfine  $A_{Cu//} = 17 \text{ mT}$  avec un noyau  $^{63}\text{Cu}$ . On retrouve  $H_{strain//} (50 \text{ mT}) \approx 3 \times A_{Cu//} (17 \text{ mT})$  [12, 13, 14].

En diminuant la température, les spectres de RPE en bande Q de CuCuPc et de ZnCuPc changent peu et restent semblables les uns aux autres. Le Zn des feuilletés étant diamagnétique, nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas d'interaction magnétique entre les ions cuivre du feuillet inorganique et la phtalocyanine insérée.



Par contre, le spectre en bande Q de CoCuPc subit une modification comme cela avait déjà été constaté en bande X en dessous de 20K. Il y a à la fois un élargissement conséquent, et un déplacement du champ résonant de l'ordre de 30 mT vers les hauts champs. Cela confirme que la phtalocyanine de Cu insérée dans des HSL de Co ressent un champ local en plus du champ Zeeman. Ce champ supplémentaire n'est pas ressenti entre les feuillets de Cu ou de Zn. Le déplacement de la position de résonance, lorsque l'on se rapproche de  $T_C$ , est expliqué par un champ dipolaire qui provient des interactions dipolaires entre des domaines d'alignement des spins dont la taille se met à diverger, comme attendu pour un système de basse dimensionnalité, ici 2D. La divergence de la longueur de corrélation spin-spin au voisinage de  $T_C$  résulte en des domaines de spin total (aimantation résultante) suffisamment élevé pour que l'interaction dipolaire domine le processus d'alignement des spins, i.e. la mise en ordre [15, 3].

Nous avons annoncé au début de ce paragraphe que l'étude du comportement magnétique en bande Q du composé CoCuPc est destinée entre autres à calculer le champ dipolaire avec plus de précision qu'en bande X. Par ailleurs, comme en bande Q les parties parallèle et perpendiculaire sont clairement séparées, on peut relever sans ambiguïté la position de  $g_{\perp}$  avec plus de précision de même que celle de  $g_{\parallel}$  qui est situé au centre du massif non résolu de l'interaction hyperfine. Comme le massif parallèle est plus large et moins intense que la partie perpendiculaire du spectre, nous avons tracé la valeur de  $g_{\perp}$  en fonction de la température sur la figure 19. L'évolution de la largeur pic à pic de la raie autour de  $g=2$  est également reportée sur la même figure.

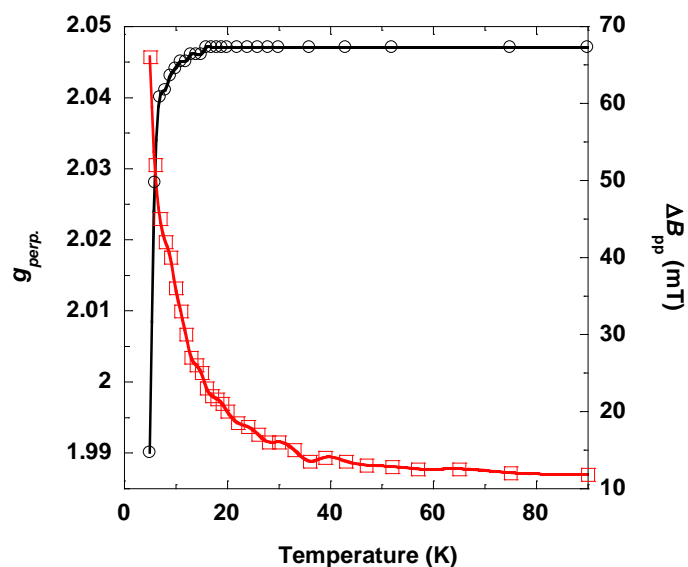


Figure 19 : En noir: dépendance de  $g_{\perp}$  en fonction de la température de la phtalocyanine sur le composé CoCuPc, en rouge : la dépendance de la largeur pic à pic avec la température

Nous remarquons que la variation est conséquente en dessous de 20K, cela est en bon accord avec la température de mise en ordre de ce composé. L'estimation du champ dipolaire sur ce composé est directement calculée à partir de la position de  $g_{\perp}$  entre 90 et 5 K. Nous estimons  $H_{dipolaire} \approx 30$  mT. Cette valeur diffère un peu de celle qui avait été estimée à partir des spectres de bande X ( $H_{//} \approx 16$  mT,  $H_{\perp} \approx 7$  mT). Nous apportons plus de crédit au calcul découlant des mesures de bande Q dans la mesure où la valeur de  $g_{\perp}$  en bande Q a ici une signification physique. L'estimation expérimentale du champ dipolaire entre les feuillets représente un travail original. La molécule paramagnétique de CuPc joue le rôle de sonde qui est sensible au champ local créé par le développement des corrélations magnétiques au sein des feuillets. Dans le cas développé ici le champ local est soustrait du champ Zeeman, et par conséquent la résonance s'obtient pour un champ appliqué plus intense. Un comportement similaire a déjà été observé dans le cas d'un hybride composé de plans de Co où un radical nitroxyde avait été introduit par insertion-greffage [4]. Les résultats que nous avons détaillés ici semblent en contradiction avec ceux reportés récemment sur un HDL [16]. Cependant, il s'avère que le manque de résolution de la RPE en bande X ne permet pas dans cette autre étude de suivre de manière précise l'évolution en température des composantes fictives du tenseur  $g$ . L'ordre de grandeur du champ dipolaire que nous avons donné ici est le même que celui trouvé dans l'article de V. Laget et al [4]. Cependant dans l'étude de V. Laget et al., les espèces radicalaires ressentaient bien un champ dipolaire mais étaient également impliquées dans des chemins d'interactions d'échange significatives avec à la fois les Co des feuillets et avec les autres radicaux insérés. Le décalage observé était de l'ordre de 20mT par rapport à la valeur de résonance. Dans notre étude, nous avons prouvé que de telles interactions d'échange entre CuPc et les ions des plans n'existaient pas. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un champ local purement dipolaire, créé entre deux feuillets inorganiques magnétiques, est quantifié sans ambiguïté.

### ***III.3. Etudes du comportement magnétique des composés de formule MCoPc (M=Zn, Cu, Co) par la RPE (en bande X et en bande Q)***

Du fait de la grande sensibilité de l'ion Co à son environnement, les spectres RPE des CoPc et des feuillets de Co peuvent être très variés [17, 18] comme nous allons le voir par la suite.

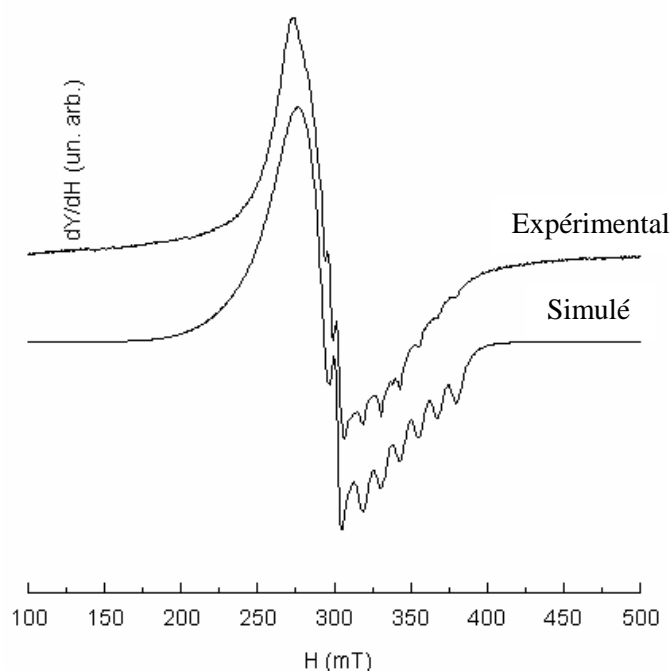
Initialement, nous voulions réaliser sur les composés hybrides MCoPc, le même type d'études comparatives que celles reportées sur les composés MCuPc (M=Zn, Cu, Co). Nous

avons donc commencé par enregistrer le spectre en bande X du composé ZnCoPc pour lequel nous attendions la signature exclusive de la phtalocyanine de cobalt dans un environnement lamellaire constitué de feuillets de Zn muets en RPE. Dès le début de cette étude, nous nous sommes rendus compte de deux phénomènes attribuables à l'ion Co : les agrégats de phtalocyanines de Co sont muets en RPE, nous ne verrons donc que des CoPc insérées et 'isolées' les unes des autres d'une part et, d'autre part, l'ion central Co de la Pc réagit avec l'oxygène de l'air. Ces deux particularités vont compliquer l'étude initialement prévue des composés hybrides ZnCoPc, CuCoPc et CoCoPc en bande X et Q en fonction de la température.

### *III.3.1. Les études par RPE du composé ZnCoPc*

#### *III.3.1.1. Les études par RPE du composé ZnCoPc en bande X*

Nous nous sommes affranchis, dans un premier temps, du problème de l'oxygène en travaillant sur une poudre de ZnCoPc qui avait été placée dans un tube sous vide secondaire dynamique. Le spectre en bande X, avec sa simulation, est présenté sur la figure 20.



**Figure 20 : Spectre expérimental de poudre de ZnCoPc à 4 K sous vide secondaire, en haut et sa simulation, en bas;  $\nu=9,39$  GHz**

Plusieurs remarques peuvent être faites relativement à ce spectre. Tout d'abord, bien que ce ne soit pas flagrant ici puisque nous montrons un spectre dont l'intensité est donnée en unité arbitraire, l'aire sous le pic est très faible comparée à celles que nous avons eues pour les spectres à base de CuPc. La faible intensité du spectre de CoPc s'explique par le fait que

les agrégats de CoPc sont muets en RPE comme nous l'avons décrit à la fin du chapitre II. Ainsi, le spectre que nous observons est celui des seules CoPc insérées qui sont assez éloignées des autres pour présenter la signature d'une molécule isolée, ce qui représente très peu d'entités. Une discussion quantitative sera abordée dans les paragraphes dédiés à CuCoPc et à CoCoPc. Le nombre de spins de CoPc pourra être comparé au nombre de spins des Cu isolés des feuillets de CuCoPc puisque nous avons montré, lors de l'étude de CuNiPc, que les ions Cu des feuillets étaient muets et que seuls des résidus de Cu donnent un signal. Par ailleurs la concentration en spins des CoPc insérées sera comparée au signal des ions Co des feuillets dans CoCoPc. Le spectre de poudre de ZnCoPc à 4K a été modélisé en partant d'un spin électronique  $S=1/2$  et d'un tenseur axial. La constante hyperfine de la partie parallèle ainsi que la composante parallèle de  $g$  se lisent sans ambiguïté sur le spectre :  $A_{Co//}=340\text{MHz}$  et  $g_{//}=1,997$ . La largeur de raie de la partie perpendiculaire est beaucoup plus grande, masquant la constante hyperfine  $A_{Co\perp}$ . Pour rendre compte de cette inhomogénéité, une largeur de raie différente a été introduite dans les deux orientations par le biais du paramètre noté  $H\text{Strain}_{\perp}$  qui représente une largeur due à une interaction hyperfine non résolue. Cette largeur importante de la partie perpendiculaire se superpose à la structure résolue de la partie parallèle du spectre. Enfin  $g_{\perp}$  est estimé à  $2,350\pm 0,020$ .

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 5.

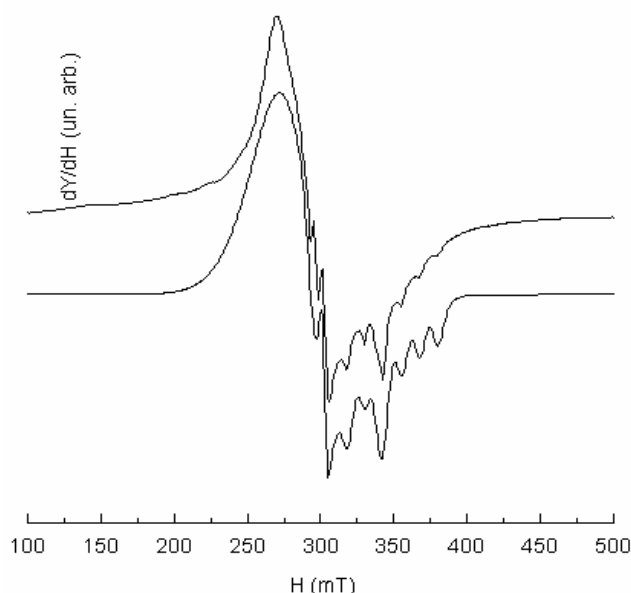
$g_{\perp}$	$H\text{Strain}_{\perp}$ mT	$g_{//}$	$A_{//}$ MHz	$lwpp$ mT
2,350	32	1,997	340	1

**Tableau 5: paramètres RPE issus de la simulation d'une poudre de ZnCoPc à 4K**

Il est à noter que tous les spectres des composés contenant CoPc montrent un pic supplémentaire à  $g=2,214$  ( $H=290\text{mT}$ ) avec une largeur de raie à mi-hauteur de 4 mT et qui représente 0,13% du signal. Nous ne savons pas à quoi attribuer ce pic mais sa présence est systématique.

Pour étudier l'interaction de l'oxygène avec CoPc, nous avons enregistré le spectre à 4K du composé ZnCoPc mis sous atmosphère d'oxygène. La figure 21 présente le spectre et sa simulation. Un pic supplémentaire apparaît autour de 340 mT. La simulation donne, pour ce pic supplémentaire, des résultats comparables à ceux trouvés dans la littérature [19]. Les auteurs donnent  $g_{\perp}=2,007$  et  $g_{//}=2,060$  avec  $A_{\perp}=39\text{MHz}$ . Nous trouvons  $g_{\perp}=1,974$ ,  $g_{//}=2,070$  et  $A_{\perp}=15\text{MHz}$ . Selon la littérature, nous pouvons l'attribuer à une interaction du cobalt de la

phtalocyanine avec l'oxygène conduisant à la formation du complexe  $[\text{Co(III)-O}_2]^{\cdot-}$ . Ceci a été observé pour la première fois en 1974 par S. A. Cockel sur des Cobalt(II) anydrases [19] et par la suite ce phénomène a également été observé sur plusieurs complexes organo-métalliques de cobalt. Nous citons à titre d'exemple des travaux portant sur des porphyrines [18], sur des cytochromes C [20], et sur des phtalocyanines insérées dans des zéolithes [21]. De façon concomitante à l'apparition de ce pic, nous observons une raie large à plus bas champ autour de 120 mT comme le montre la figure 22. Le spin du Co(II) porté par la phtalocyanine est initialement  $S=1/2$ . Lors de la liaison avec l' $\text{O}_2$ , la formation du complexe fait passer le Co(II) en Co(III), le spin passe alors de  $S=1/2$  à  $S=1$  ajoutant un terme d'éclatement en champ nul à la réponse de RPE.

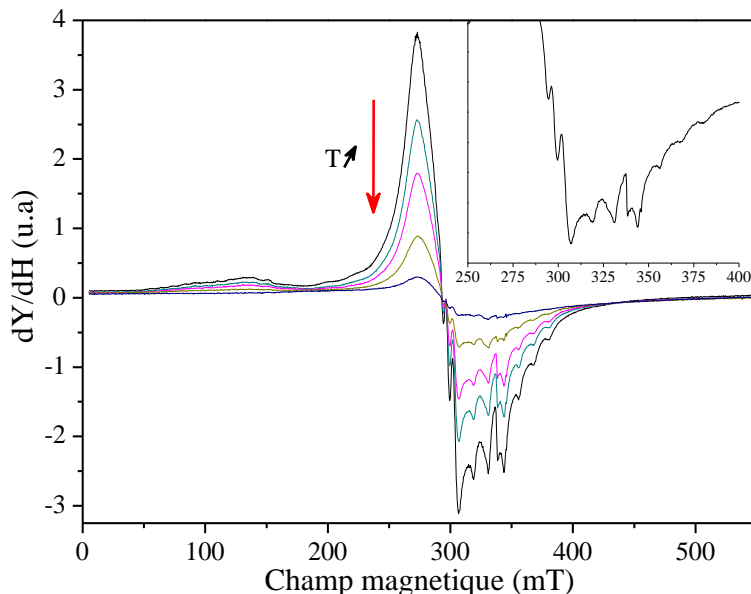


**Figure 21 : Interaction de la phtalocyanine de cobalt avec l'oxygène de l'air, en haut : spectre expérimental à 4K , en bas : simulation**

Si on remet sous vide secondaire l'échantillon initialement sous atmosphère d' $\text{O}_2$ , le pic à 340 mT ( $g=1,99$ ) disparaît à nouveau indiquant la réversibilité de la formation du complexe. Cela confirme l'hypothèse de l'interaction de la phtalocyanine de cobalt insérée dans des lamellaire de zinc avec l'oxygène de l'air mais, en parallèle, soulève la question de la nature de la liaison entre les deux espèces. Ce travail est poursuivi en collaboration avec C. Mousty (Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002 CNRS-Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand) quant aux possibilités catalytiques de la phtalocyanine de cobalt insérée dans des feuilletts inorganiques en présence d'oxygène [22, 23].

La question de l'évolution de ZnCoPc avec la température a été envisagée et la figure

22 montre la compilation des spectres. Le pic attribué à l'oxygène de l'air est visible mais moins intense que dans le cas où le composé était sous atmosphère d'O<sub>2</sub> exclusivement. Aucune modification notable en dehors de l'intensité n'est à signaler en fonction de la température.

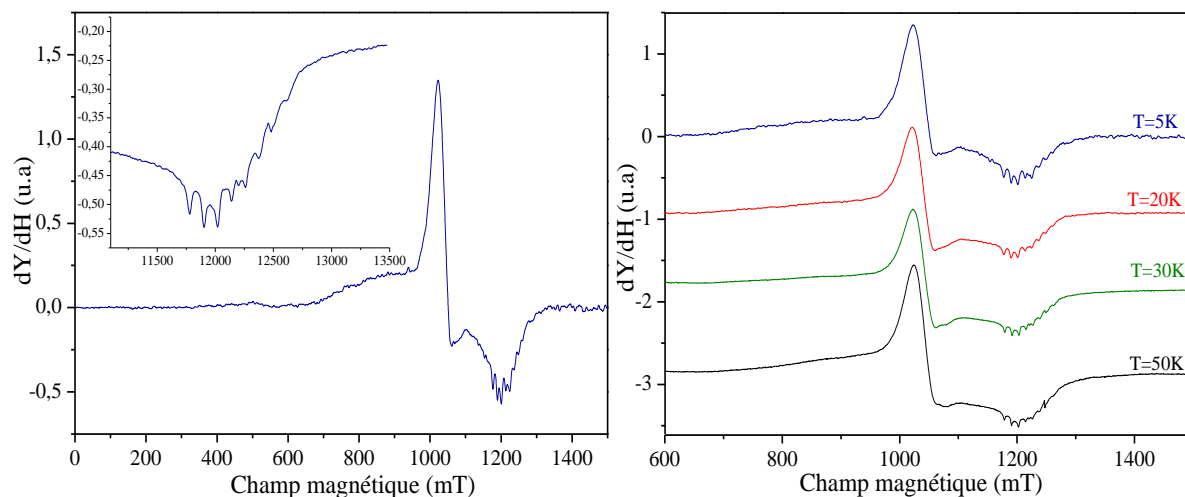


**Figure 22 : Spectres RPE de poudre de ZnCoPc,  $\nu=9,39$  GHz, en fonction de la température**

### *III.3.1.2. Les études de RPE sur le composé ZnCoPc en bande Q*

Des études en bande Q ont été effectuées sur le composé ZnCoPc. La figure 23 à gauche montre un spectre à 5K, où les huit raies de l'interaction hyperfine de la partie parallèle sont bien visibles, et la figure 23 à droite présente des spectres d'amplitude normalisée à différentes températures. Là non plus nous ne relevons pas de modification particulière en fonction de la température. Ceci est cohérent avec le fait que les feuillets de Zn ne se mettent jamais en ordre magnétique quelle que soit la température. Les mêmes paramètres RPE peuvent servir à la modélisation des spectres en bande X et en bande Q.

La bande Q permet de séparer les composantes parallèle et perpendiculaire mais n'a pas ici donné d'informations supplémentaires par rapport à la bande X (figure 21). Il est à noter que la quantité de poudre utilisée en bande Q est plus faible qu'en bande X, la sensibilité est donc plus faible qu'en bande X. Compte tenu du fait que seule une petite fraction de l'échantillon présente un signal RPE à cause de la présence d'agrégats, le rapport signal/bruit est défavorable, ce qui explique les distorsions parfois observées.



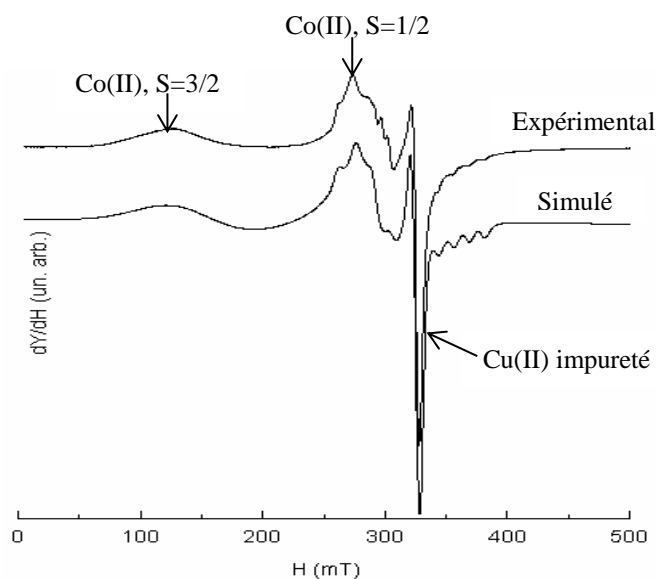
**Figure 23 : spectres de poudre de ZnCoPc avec à gauche, un zoom de la structure hyperfine de CoPc à 5 K et, à droite, l'évolution des spectres avec la température,  $\nu=34$  GHz**

### III.3.2. Les études de RPE sur le composé CuCoPc

#### III.3.2.1. Les études de RPE sur le composé CuCoPc en bande X

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les phtalocyanines de cobalt devaient nous servir de sondes paramagnétiques dans l'espace inter-lamellaire pour étudier les interactions entre les couches dans le cas où les feuillets sont magnétiques. Dans ce paragraphe nous décrivons une étude RPE en fonction de la température, effectuée en bande X et en bande Q, sur le composé antiferromagnétique CuCoPc.

La figure 24 décrit le spectre en bande X de la poudre de CuCoPc à 5 K avec sa simulation.



**Figure 114 : spectre expérimental, en haut, de la poudre de CuCoPc et sa simulation, en bas à 5K;  $\nu = 34$  GHz**

Nous observons, étonnamment, un signal à bas champ autour de 120 mT que nous avons modélisé comme un Co HS. Cette signature n'a jamais été relevée dans la littérature pour les CoPc mais elle a été observée pour certaines porphyrines de Co [24, 25] Le pic intense autour de 330 mT est attribué aux cuivres résiduels non coordonnés aux feuillets inorganiques (cette signature résiduelle a été observée pour les composés CuNiPc et CuCuPc). La structure autour de 300 mT est attribuée aux interactions hyperfines du cobalt de la phtalocyanine (montrée dans l'insert de la figure 22). Le tableau 6 montre les résultats de simulations.

Co Haut Spin S=3/2 22%		Co Bas Spin S=1/2 61%		Cu S=1/2 17%	
g	D cm <sup>-1</sup>	g	A ou HStrain	g	A MHz
2,400	>1	$g_{\perp} = 2,350$	$HStrain_{\perp} = 321,4 \text{ mT}$	$g_{\perp} = 2,070$	$A_{\perp} = 39$
2,000		$g_{\parallel} = 1,997$	$A_{Co_{\parallel}} = 336 \text{ MHz}$	$g_{\parallel} = 2,350$	$A_{\parallel} = 474$

**Tableau 6 : paramètres RPE issus de la simulation d'une poudre de CuCoPc à 4K**

La simulation a été faite à partir des paramètres RPE obtenus d'une part sur la CoPc insérée dans les feuillets de Zinc du paragraphe précédent, et d'autre part sur les Cu formant les feuillets tels qu'ils avaient été identifiés dans CuNiPc par exemple. Dans le cas de CuNiPc nous avons conclu que le signal observé correspondait à des Cu résiduels car, d'une part on y voyait la structure hyperfine du Cu, et d'autre part parce que le résultat du calcul du nombre de spins concernés était très faible. La simulation, dans le cas de CuCoPc, donne des proportions du même ordre de grandeur pour les ions Cu des feuillets et les ions Co de la phtalocyanine. Nous confirmons donc ici que la majorité des CoPc insérées sont agrégées entre les feuillets et que par conséquent leur spin total est nul. La CoPc se révèle alors être une mauvaise sonde pour les champs magnétiques environnants contrairement à la CuPc que nous avons étudiée précédemment.

La figure 25 présente des spectres de RPE en bande X en fonction de la température.



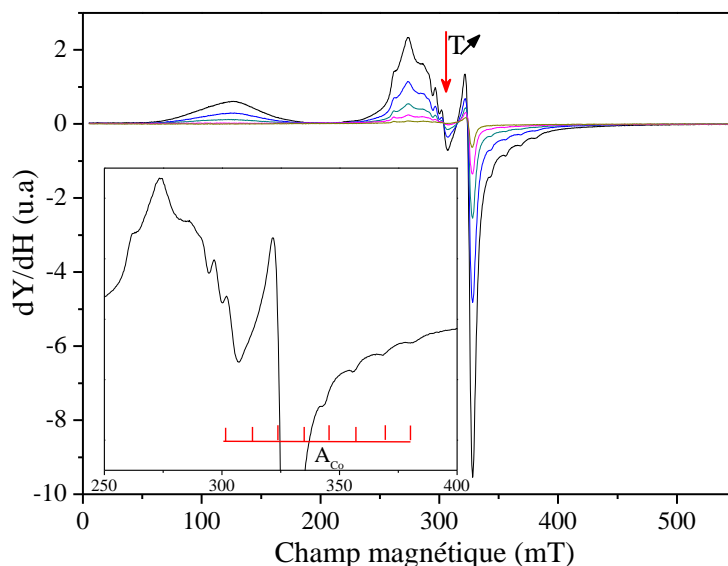


Figure 25 : spectres de poudre de CuCoPc en fonction de la température. Insert : détail de la structure hyperfine avec les noyaux de Co,  $\nu=9,39$  GHz

Pour ces composés l'interaction avec l'oxygène de l'air est difficilement observable à cause du signal du Cu qui se superpose à la structure hyperfine de CoPc.

### III.3.2.2. Les études de RPE sur le composé CuCoPc en bande Q

En bande Q, la séparation des différentes composantes étant meilleure, on confirme sans ambiguïté leur attribution. La figure 26 à gauche montre des spectres normalisés à différentes températures, aucune modification des spectres n'est visible. La figure 26 à droite montre un zoom de la partie centrale autour de 1150 mT.

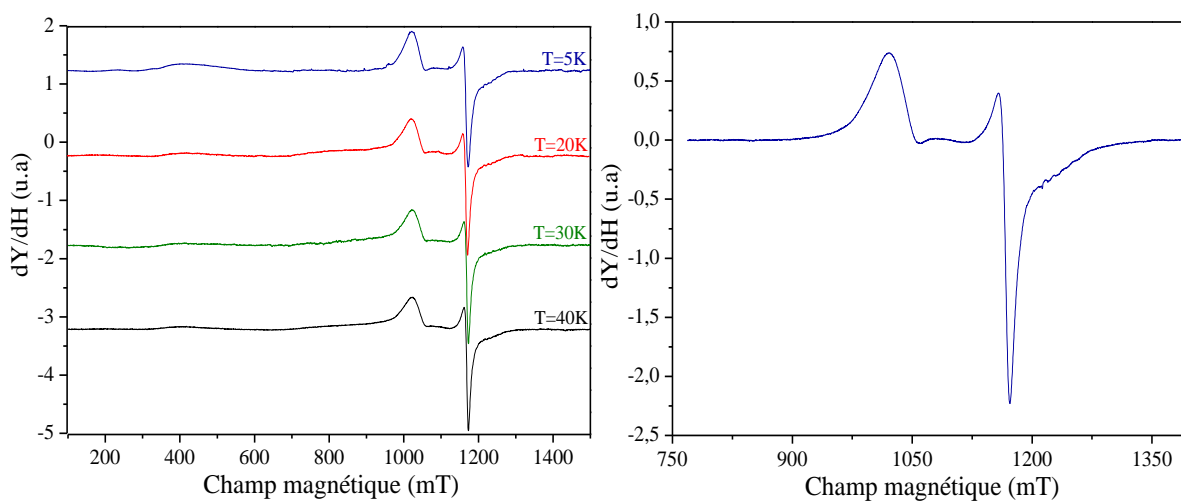


Figure 12 : spectres de poudre de CuCoPc en fonction de la température à gauche. A droite, détail de la partie du spectre centrée autour de  $g = 2$ ;  $\nu=34$  GHz

### ***III.3.3. Etudes RPE sur le composé CoCoPc***

#### ***III.3.3.1. Etudes RPE sur le composé CoCoPc en bande X***

Les composés de formule CoMPc sont ferrimagnétiques avec une température de mise en ordre autour de  $T_c=6,5$  K. Suite à ce que nous avons expliqué avec le modèle de M. Drillon et P. Panissod, nous attendons, comme avec la CuPc insérée dans des plans de Co, la manifestation d'une interaction dipolaire entre les couches inorganiques. Cependant la qualité de sonde de la CoPc insérée est discutable puisque nous avons montré avec les composés ZnCoPc et CuCoPc que la signature RPE de la CoPc insérée était rendue faible en raison de l'absence de signature des agrégats. Nous présentons néanmoins ici les résultats portant sur CoPc insérée entre les couches inorganiques de Co en vue de tester la valeur de sonde des quelques CoPc insérées et 'isolées' pour détecter la présence d'un champ dipolaire qui se superposerait au champ Zeeman.

La figure 27 présente des spectres enregistrés en bande X à différentes températures. Plusieurs composantes sont directement identifiables d'après les études réalisées en amont. La raie large autour de 130 mT qui ne change pas de position avec la température est attribuée à un Co haut spin ( $S=3/2$ ), il s'agit des Co des feuilletts. Contrairement à ce qui a été vu pour CuCoPc, ce pic à bas champ est très intense. Une raie est visible à plus bas champ et disparaît en dessous de 6 K. Cette raie semble pouvoir être celle de la résonance ferromagnétique. La résonance ferromagnétique a été précédemment observée autour de 10mT par V. Laget *et al.* pour des composés lamellaires à base d'hydroxyde de cobalt [4]. Enfin, entre 280 et 340 mT, nous observons le signal de CoPc insérée et 'isolée'. Aux basses températures, seule la partie perpendiculaire du signal de CoPc est visible et, au-delà de 50 K, en multipliant le signal par 5, la partie parallèle est détectée.

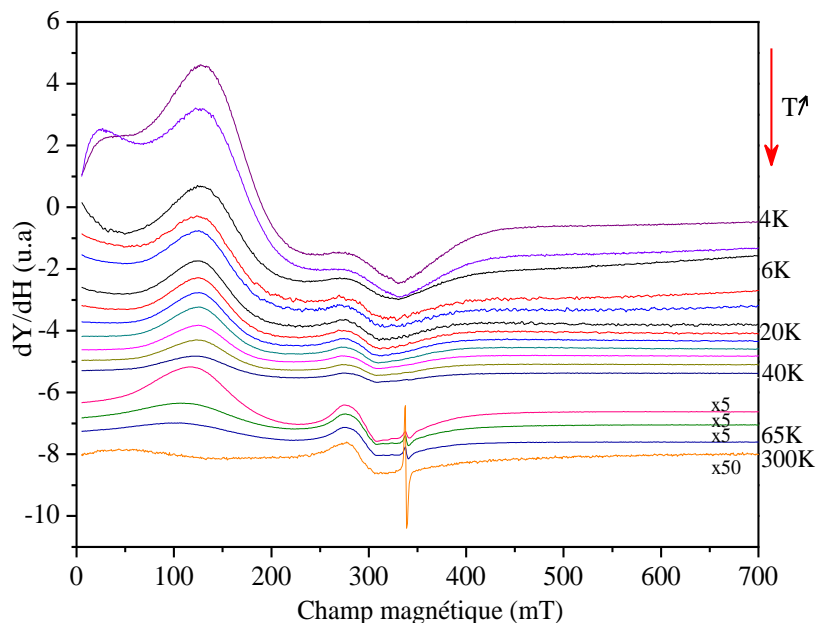


Figure 27: spectres de poudre de CoCoPc en fonction de la température,  $\nu=9,39$  GHz

Il apparaît illusoire au vu de ces spectres de détecter un déplacement de la raie associée à la CoPc aux basses températures. En effet nous rappelons ici que le spectre relatif aux Co haut-spin des feuillettes est très large et possède une partie d'amplitude négative qui se superpose au signal de CoPc.

### III.3.3.2. Les études de RPE sur le composé CoCoPc en bande Q

Pour essayer de séparer au mieux les différents signaux, nous avons enregistré les spectres de poudre du composé hybride CoCoPc en bande Q en fonction de la température afin d'y déceler ou non un déplacement de la composante perpendiculaire de CoPc insérée.

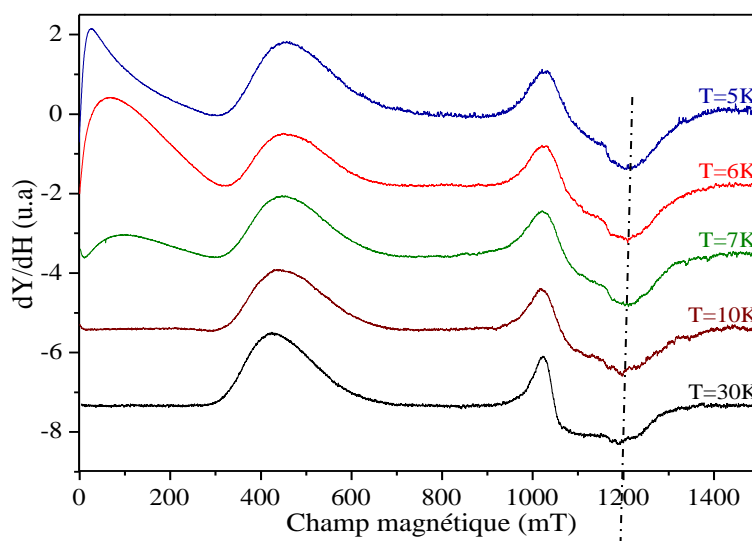


Figure 13 : spectres de poudre de CoCoPc en fonction de la température,  $\nu=34$  GHz

La figure 28 présente des spectres enregistrés en bande Q du composé CoCoPc en fonction de la température. L'intensité des spectres est normalisée, nous retrouvons la signature de la résonance ferromagnétique autour de 100 mT, la signature du cobalt haut spin  $S=3/2$  autour de 400 mT et, une signature de la phtalocyanine de cobalt autour de 1100 mT comparable à celle que nous avons observée pour le composé ZnCoPc. En dehors d'un élargissement des raies quand la température diminue, un déplacement des pics associés à CoPc ne peut être invoqué aussi clairement que dans le cas de CoCuPc.

### ***III.4. Discussion***

La première constatation qui a été faite est que la phtalocyanine de Co, insérée dans des feuillets de Zn, de Cu ou de Co possède une aimantation quasi nulle et, par conséquent ne constitue pas une bonne sonde RPE pour expérimenter les propriétés magnétiques des feuillets. A côté de cela, seul le composé CoCoPc présente un signal attribuable à une résonance ferromagnétique. Il est contradictoire d'avancer que CoPc insérée n'échange pas d'informations avec les feuillets de Co, et de dire par ailleurs que seule CoPc insérée permet de visualiser la résonance ferromagnétique des feuillets de Co. Certes seul le composé CoCoPc présente cette résonance ferromagnétique, mais celle-ci ne peut être attribuée à une interaction entre CoPc et les feuillets de Co. Il faut considérer que le signal de résonance ferromagnétique n'est pas observé pour les autres composés comprenant des feuillets de Co en raison d'un environnement différent des Co des feuillets selon la phtalocyanine insérée. Un léger changement de la sphère de coordination des ions Co des feuillets suffit pour éteindre le signal de résonance ferromagnétique. Par ailleurs, comme l'aimantation de CoPc insérée est très faible, il ne nous semble pas légitime d'associer les faibles déplacements de raie observés à la réalité d'un champ dipolaire venant des feuillets. Nous pouvons juste conclure en disant que la proportion de CoPc insérées et isolées n'est pas suffisante et qu'il faudrait peut-être insérer des CoPc avec une fonctionnalité telle qu'elle éviterait la formation d'agrégats.

### ***Bibliographie***

- [1] J. Demel, P. Kubat, I. Jirka, P. Kovár, M. Pospíšil et K. Lang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 16321–16328, 2010.
- [2] E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu et G. Rogez, *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 6106-6115, 2009,.
- [3] M. Drillon et P. Panissod, *J. Magn. And Magn. Mat.*, vol. 188, pp. 93-99, 1998.
- [4] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, P. Turek et R. Ziessel, *Adv.Mater.*, vol. 10, p. 1024, 1998.
- [5] S. Stoll et A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, vol. 178, pp. 42-55, 2006.
- [6] A. Kalkan, S. Güner et Z. A. Bayir, *Dyes Pigments*, vol. 74, pp. 636-641, 2007.
- [7] A. R. Marts, S. M. Greer, D. Whitehead, T. M. Woodruff, R. M. Breece, S. W. Shim, S. N. Oseback, E. T. Papish, F. E. Jacobsen, S. M. Cohen et D. L. Tierney, *Appl. Magn. Reson.*, vol. 40, pp. 501-511, 2011.
- [8] B. Bennett et R. C. Holz, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 1923-1933, 1997.
- [9] V. Laget et T. d. doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 1998.
- [10] K. Golcuk, A. Altun, S. Güner, M. Kumru et B. Aktas, *Spectrochim Acta Part A*, vol. 60, pp. 303-309, 2006.
- [11] J. Weil, J. Bolton et J. Wertz, *Electron paramagnetic resonance*, New York: John Wiley and Sons Inc., 1994.
- [12] L. D. Rollmann et R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, pp. 1455-1463, 1968.
- [13] C. Finazzo, C. Calle, S. Stoll, S. V. Doorslaer et A. Schweiger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 1942-1953, 2006.
- [14] H. Moons, Ł. Łapok, A. Loas, S. V. Doorslaer et S. M. Gorun, *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp.

8779-8789, 2010.

- [15] P. Panissod, i. M. M. Drillon, J. S. Miller et M. Drillon, *Molecules to Materials IV*, eds., Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [16] G. Abellan, F. Busolo, E. Conrado, C. M. Gastaldo et A. Ribera, *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 15756-15764, 2012.
- [17] K. Mizuno, S. Imamura et J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, vol. 23, pp. 3510-3514, 1984.
- [18] F. A. Wallker, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, pp. 4235-4244, 1970.
- [19] S. A. Cockel, *Biochem J.*, vol. 137, pp. 587-596, 1974.
- [20] L. C. Dickson et J. C. W. Chien, *Inorg. Chem.*, vol. 15, pp. 1111-1113, 1976.
- [21] H. Yahiro, T. Naka, T. Kuramoto, K. Kurohagi, G. Okada et M. Shiotani, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 79, pp. 291-297, 2005.
- [22] E. M. Perez-Bernal, R. Ruano-Casero et T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, vol. 11, p. 55, 1991.
- [23] M. Hassaein et W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, vol. 54, p. 3106, 1989.
- [24] D. SKrzypek, I. Madejska et J. Habdas, *Solid State Sci.*, vol. 9, pp. 295-302, 2007.
- [25] D. Skrzypek, I. Madjeska, J. Habdas et A. Dudkowiak, *J. Mol. Struct.*, vol. 876, pp. 177-185, 2008.
- [26] M. Drillon, P. Panissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov et P. Gutlich, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 104404, 2002.

# **Chapitre 4**

## **Essais de dopage des phtalocyanines**





### ***I. Introduction : pourquoi doper les phtalocyanines ?***

Dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux plurifonctionnels, nous allons essayer de doper les phtalocyanines de cuivre et de cobalt pour obtenir, soit les mono-anions et/ou les di-anions, soit les mono-cations et/ou di-cations. Cette première étape est bien sûr encore très éloignée du but qui serait de coupler les propriétés que sont la conductivité portée par la partie organique au magnétisme des plans inorganiques d'un composé hybride. Par ailleurs il faut rester vigilant sur le fait que les valeurs de conductivité données dans la littérature sont reportées pour une structure cristalline des phtalocyanines, alors qu'à notre connaissance aucune structure cristalline des  $\text{MPCtSNa}_4$  n'a été reportée dans la littérature. Quant aux phtalocyanines insérées dans des HSL, nous avons montré dans le chapitre 3 et, en analogie aux travaux de J. Damel et al [1], que les phtalocyanines ne forment pas une phase ordonnée dans l'espace inter-lamellaire. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire DCMI ont montré que les HSL dans lesquels sont insérées des phtalocyanines sont isolants. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il fallait commencer par essayer de doper les phtalocyanines de Cu et de Co. En effet la conductivité des phtalocyanines est bien meilleure lorsqu'elles sont dopées [2, 3, 4]. Les données bibliographiques sur le dopage des phtalocyanines ont inspiré nos tentatives de dopage des  $\text{CuPcTsNa}_4$  et  $\text{CoPcTsNa}_4$ . Nous avons commencé par essayer de doper la  $\text{CuPcTsNa}_4$ , ce qui semblait facile à réaliser. Pour vérifier l'efficacité du procédé nous avons effectué les spectres RPE des produits obtenus. Selon B. N. Achar et al. [3], nous nous attendions à obtenir une aimantation significativement plus importante après un dopage réussi. Ce qui n'a pas été le cas. Nous décrivons dans la suite du chapitre les différents essais de dopage qui ont suivis, les difficultés rencontrées et les résultats obtenus.

A la fin de ce manuscrit nous proposerons une autre façon de créer des charges sur les phtalocyanines par voie électrochimique. Nous espérons qu'au final les espèces ioniques seront suffisamment stables pour pouvoir être insérées dans les HLS magnétiques.

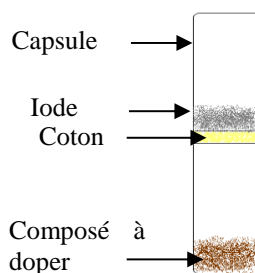
## II. Dopage des phtalocyanines non insérées

### II.1. Dopage par l'iode

Plusieurs voies de dopage sont reportées dans la littérature, tel que le dopage sous vapeur d'iode [5], le dopage dans des solvants organiques [3]. Pour notre objectif de doper des  $\text{MPcTsNa}_4$  nous nous sommes inspirés des méthodes décrites dans la littérature.

#### II.1.1. Dopage sous vapeur d'iode

Le dopage sous vapeur d'iode est réalisé dans une capsule fermée ayant un diamètre de 2mm (figure 1). L'iode est mis en excès de molarité d'un côté de la capsule séparée du composé à doper par un coton. La porosité du coton permet la diffusion de l'iode [5] induite par le gradient initial des pressions partielles jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'apparition d'une couleur orange-marron sur la paroi de la capsule atteste que la diffusion a bien eu lieu.



**Figure 1 : dopage sous vapeur d'iode.**

L'enregistrement de spectres RPE est réalisé après différentes périodes de diffusion des vapeurs d'iode. Aucun changement sur le signal RPE n'a été relevé indiquant que la vapeur d'iode n'a pas dopé les phtalocyanines de cuivre tétrasulfonaté  $\text{CuPcTsNa}_4$ .

Afin d'éliminer la possibilité que la quantité d'iode diffusée *via* le coton soit insuffisante, nous avons testé l'iode en excès dans un rapport (1:30) en contact direct avec la phtalocyanine. Malgré cela, aucune modification n'apparait sur le spectre même après 10 jours de contact direct. Par comparaison avec les données de la littérature, on peut supposer que les groupements sulfonates de la phtalocyanine jouent un rôle de protection et empêchent le dopage. L'idée de travailler dans un milieu plus dilué permet de vérifier cette hypothèse. Un essai en milieu liquide est réalisé en vue d'augmenter la probabilité de réaction avec le dopant. Divers milieux ont été expérimentés, en premier lieu une solution purement aqueuse

puis, nous avons travaillé dans une solution organique de chlorobenzène et pour finir dans du chloro-naphtalène.

### ***II.1.2. Dopages dans l'eau***

L'eau solubilise bien les dérivés  $\text{MPcTsNa}_4$  à  $10^{-3}\text{M}$ , mais l'iode à  $10^{-2}\text{M}$  n'y est pas soluble. Il est donc nécessaire de former le sel ( $\text{K}^+ + \text{I}_3^-$ ) en mélangeant les cristaux d'iode  $\text{I}_2$  avec l'iodure de potassium KI. Le mélange réactionnel est maintenu pendant différentes périodes (de 2 heures à 4 jours) puis placé dans un évaporateur rotatif. Les filtrats sont alors analysés par spectrométrie RPE.

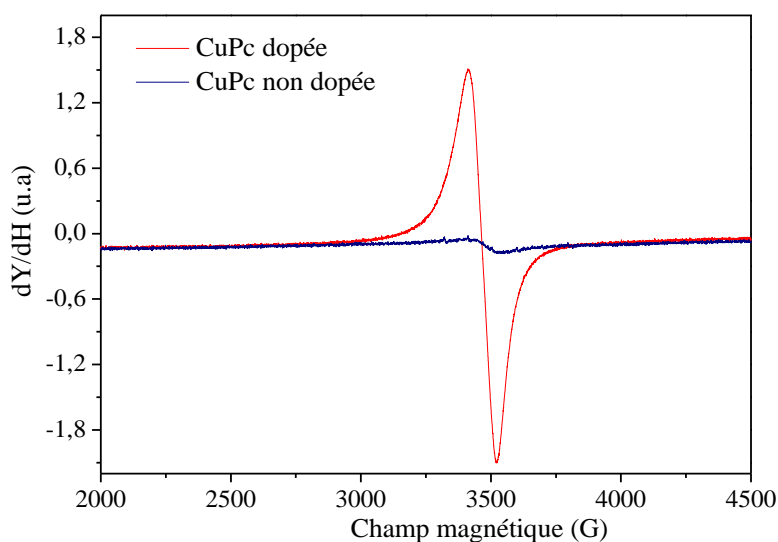
Les résultats ne sont pas ceux escomptés, à savoir une augmentation de l'amplitude du signal RPE. De plus nous ne notons aucune modification de l'allure du spectre. Peut-être l'agrégation de la phtalocyanine sulfonagée dans l'eau empêche-t-elle le processus de dopage. Cela nous amène à essayer le dopage dans un solvant organique.

### ***II.1.3. Dopage dans un solvant organique***

Cette méthode consiste à utiliser la solution organique de chlorobenzène saturée par l'iode (2,6 g dissous dans 100 ml) à laquelle nous ajoutons une quantité de 0,5 g de phtalocyanine. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant deux jours, puis filtré [3]. L'analyse du filtrat par spectrométrie RPE n'a là encore révélé aucun changement. Nous avons essayé d'apporter une énergie d'activation à la réaction de dopage, en travaillant dans le chloro-naphtalène saturé à l'iode et en chauffant à  $180^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation n'a pas permis d'observer le moindre changement dans le spectre RPE après le dopage.

Les essais précédemment décrits n'ayant pas été concluants sur nos molécules tétrasulfonagées, nous avons pensé que l'efficacité des méthodes de dopage décrites dans la littérature était plus grande pour des phtalocyanines non substituées. Afin de le vérifier, nous avons tenté de reproduire les travaux décrits dans la littérature sur la CuPc non substituée.

Le dopage à l'iode a bien fonctionné dans le chlorobenzène, comme le montre l'augmentation d'un facteur proche de 5 de l'amplitude du spectre de la CuPc après traitement consistant à ajouter un excès d'iode de rapport stoechiométrique de (1:30). Les résultats sont illustrés dans la figure 2, en accord avec les travaux de B. N. Achar al. [3].



**Figure 2 : spectres RPE de la CuPc non dopée (en bleu), et dopée par de l'iode en excès dans le chlorobenzène à température ambiante (en rouge).**

Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, le dopage dans l'eau, ou en phase solide sous vapeur d'iode de la phtalocyanine de cuivre non substituée, est loin d'être trivial. Il est possible que la réaction de dopage soit assez lente pour que la différence ne soit pas visible sur une période de 72h.

#### ***II.1.4. Résultats généraux du dopage par l'iode***

Le dopage par l'iode n'est pas non plus efficace sur les phtalocyanines tétra sulfonées là encore en contradiction avec ce qui est décrit dans la littérature. Les spectres RPE sont les mêmes avant et après les divers traitements à base d'iode. Cette réalité pourrait être due aux substituants tétrasulfonates comme nous l'avons déjà mentionné ou encore, à la formation des poly-iodures :  $I + I_2 \rightarrow I_3^-$ ,  $I_3^- + I_2 \rightarrow I_5^-$ ,  $I_5^- + I_2 \rightarrow I_7^- \dots$ . En effet ceux-ci ont des tailles assez importantes pour empêcher la diffusion entre les molécules de phtalocyanine. Il a alors été envisagé d'utiliser des halogénures dopants de taille plus petite.

## ***II.2. Dopage par le brome***

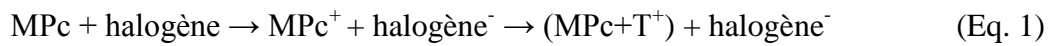
### ***II.2.1. Motivations pour utiliser le brome comme dopant***

Le brome (Br) est un halogène ( $Z=35$ ). Son nom dérive du mot grec « *bromos* » (puanteur) en raison de son odeur piquante. Le brome existe dans les conditions normales de température et de pression sous forme de di-brome  $Br_2$ , une molécule diatomique homonucléaire de couleur brunâtre soluble dans l'eau. La taille de l'atome Br est d'environ 93 pm

et la distance interatomique est égale à environ à 228 pm. Comparativement, l'iode qui existe également sous forme de di-iode  $I_2$  possède une distance interatomique de 266 pm. Le di-brome a donc une taille plus petite. Une raison supplémentaire de l'utiliser comme halogénure dopant est sa stabilité en molécule diatomique, évitant ainsi la formation de composés de structure plus complexe.

### ***II.2.2. Dopage des phtalocyanines par le brome***

A. Altindal et al. [2] ont fabriqué des détecteurs à gaz à base de diverses phtalocyanines en couche mince. Ils observent que la conductivité augmente lorsque les phtalocyanines sont sous un flux de  $Cl_2$  ou de  $Br_2$  et expliquent le phénomène par la création des charges électriques libres, selon l'équation :



où  $T^+$  est un trou. Ils montrent également que la conductivité diminue lorsqu'ils arrêtent le flux d'halogène. L'équation 1 est réversible, et les phtalocyanines reviennent à leur premier état de charge, ce qui signifie que le di-brome ne forme pas une structure cristalline avec les MPc mais plutôt, qu'il est adsorbé [2].

Pour notre travail de dopage des phtalocyanines tétrasulfonatéés nous nous sommes inspirés des travaux d'A. Altindal et al. [2]. Nous avons essayé tout d'abord le dopage de la  $CuPcTsNa_4$  par le di-brome dans l'eau afin de favoriser les contacts.

Nous avons préparé plusieurs solutions de phtalocyanine à  $10^{-3}M$  en ajoutant une quantité de di-brome de façon à ce que le rapport molaire soit égal à :  $R \approx 2$ . Les mélanges réactionnels sont maintenus sous agitation pour différentes durées.

Nous avons observé que l'effet du brome en solution sur les phtalocyanines substituées  $CuPcTsNa_4$  est instantané. L'ajout de di-brome à la solution provoque un virement instantané de la couleur de la solution d'un bleu foncé à un bleu pâle.

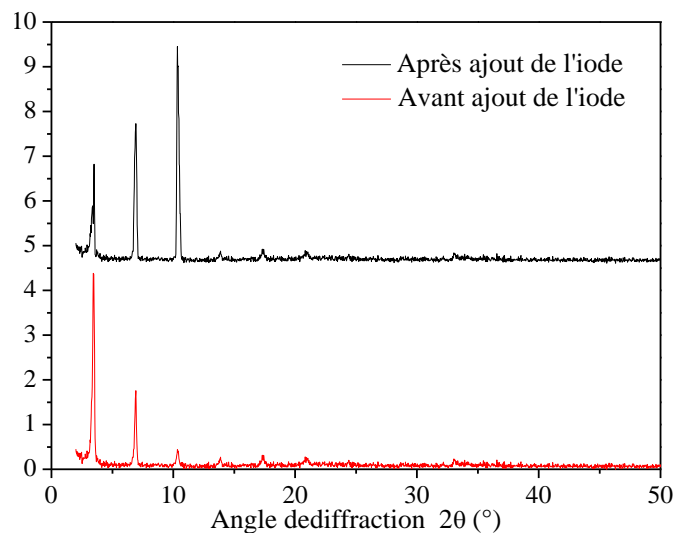
Des analyses par spectroscopie UV-Visible sur la solution de dopage et sur le solide récupéré après dialyse et évaporation du solvant ont été réalisées, prouvant un effet significatif du brome sur la  $CuPcTsNa_4$ . Cet effet sera étudié plus quantitativement dans la partie électrochimique dans la suite de ce chapitre. Nous verrons que le di-brome a la possibilité d'oxyder les phtalocyanines tétrasulfonatéés.

### III. Effet des halogènes sur les lamellaires inorganiques

Bien que nous n'ayons pas réussi à doper les phtalocyanines isolées par les halogènes, à part le brome qui a un effet oxydatif, nous avons voulu tester leurs effets sur la partie inorganique des hybrides. Les deux composés magnétiques  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  (DS :  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_4$ ) ont été choisis car ils ont une distance inter-lamellaire proche de celle des hybrides dans lesquels sont insérées les phtalocyanines  $d \approx 25 \text{ \AA}$ , CuMPc et CoMPc. Nous les avons d'abord placés dans une solution de di-brome puis exposés à la vapeur d'iode.

Le composé à base de cuivre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  est devenu soluble dans la solution de di-brome à  $10^{-2}\text{M}$ , et donne une coloration jaune foncée. Le composé de cobalt :  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  donne un précipité dans la solution de dopage qui devient marron foncé, ce qui est le signe d'une dégradation.

En exposant le  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  à une vapeur d'iode durant 2 heures, nous observons un changement du diagramme de diffraction des RX comme le montre la figure 3, ce qui signifie que le  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  adopte une nouvelle structure cristalline qui irait dans le sens d'une dégradation de ce composé. Ce n'est pas le cas pour le  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  dont la structure, dans les mêmes conditions, n'est pas modifiée. Il semblerait qu'alors l'iode n'a pas d'effet.



**Figure 3 : Diagrammes de DRX du  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{DS}$  avant et après l'exposition à l'iode**

#### ***IV. Conclusion des travaux sur le dopage des phtalocyanines***

Bien que le dopage des phtalocyanines soit bien documenté, nous avons rencontré de nombreuses difficultés lors du dopage des  $\text{CuPcTsNa}_4$ . Les problèmes que nous avons détaillés pour former le complexe  $\text{CuPcTsX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}$ ) ainsi que l'effet dégradant des halogènes sur la partie inorganique, nous pousse à renoncer au dopage de ces composés hybrides dans lesquels sont insérées des phtalocyanines pour procéder différemment. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus par l'approche électrochimique. Nous testerons la possibilité de créer des charges sur les phtalocyanines, toujours dans l'optique ultime de synthétiser des matériaux hybrides aux propriétés magnétiques et conductrices.

#### ***V. Electrochimie***

Par électrochimie, nous allons tenter de générer des mono-anions, di-anions, mono-cations et di-cations de la phtalocyanine de cuivre et de cobalt par réduction ou oxydation. Une fois que les phtalocyanines seront chargées, nous aurons pour objectif de les insérer dans les lamellaires inorganiques magnétiques. Cette étude est menée en collaboration avec J. P. Gisselbrecht (Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide, institut de chimie de Strasbourg, UMR 7177, CNRS-Université de Strasbourg).

##### ***V.1. Electrochimie sur les phtalocyanines isolées***

Dans la littérature, l'électrochimie des phtalocyanines de cobalt est très largement documentée [6, 7, 8] notamment en raison de leur forte application catalytique [9, 10, 11], ce qui n'est pas le cas pour les phtalocyanines de cuivre [12, 13].

Dans cette partie, nous avons travaillé sur des phtalocyanines de cuivre et de cobalt tétrasulfonatées,  $\text{CuPcTsNa}_4$  et  $\text{CoPcTsNa}_4$  dans l'eau puis dans un solvant organique le DMSO. Les mesures en voltampérométrie cyclique ont été effectuées avec un potentiostat-galvanostat «autolab» connecté à une cellule à trois électrodes: une pseudo-référence (tous les potentiels sont donnés par rapport à cette pseudo électrode), une contre électrode en fil de platine et une électrode de travail en platine.

Les études de la spectro-électrochimie ont été réalisées dans une cellule en couche mince de type OTTLE (Optical Transparent Thin Layer Electrode), l'électrode de travail est

une grille de platine placée dans le trajet optique, la contre électrode est un fil de platine et la référence est une électrode Ag/AgCl, la cellule est connectée à un potentiostat-galvanostat « BRUKER EI 30M ». Comme sel de fond, dans le DMSO nous avons utilisé le tétraéthylammonium perchlorate (TEAP) à 0,1 M et dans l'eau, le potassium hexafluorophosphate ( $\text{KPF}_6$ ) à 0,1 M.

#### ***V.1.1. CuPcTsNa<sub>4</sub> dans l'eau***

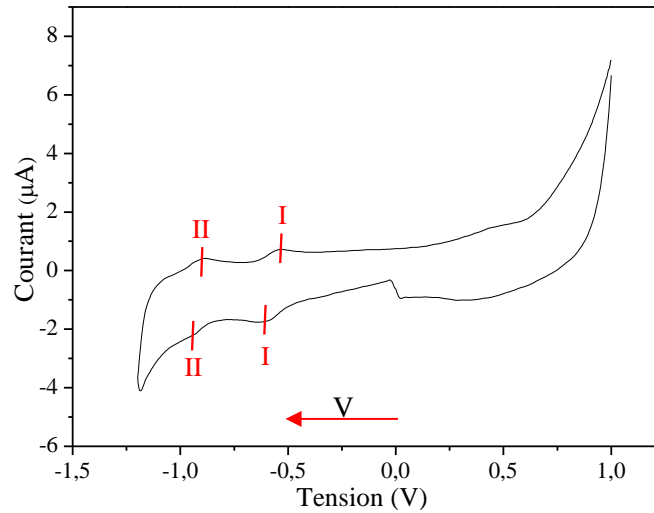
Dans l'eau, le domaine d'électroactivité est restreint car le mur du solvant est rapidement atteint, et la tendance de phtalocyanines tétrasulfonées à former des agrégats dans l'eau est forte. Nous n'avons observé aucune réduction /oxydation, cela nous contraint à utiliser un autre solvant. Dans la suite nous utilisons principalement le DMSO pour les voltampérométries, ou le DMF pour les essais de réduction ou oxydation par voie chimique ou par électrolyse.

#### ***V.1.1. CuPcTsNa<sub>4</sub> dans un solvant organique***

##### ***V.1.2. Voltampérométrie de la CuPcTsNa<sub>4</sub> dans un solvant organique***

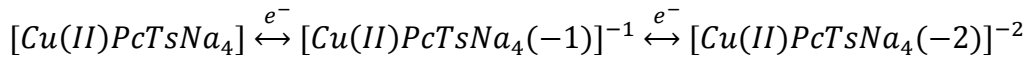
La phtalocyanine de cuivre est utilisée à une concentration de  $10^{-4}$  M dans un solvant composé de 10% d'eau et de 90% de DMSO. Cette concentration est la concentration limite à la fois pour faire de la voltampérométrie cyclique et pour favoriser l'obtention de molécules isolées (comme nous l'avons déjà mentionné dans le Chapitre 2). Deux pics de réduction réversibles sont visibles sur le voltampérogramme de la CuPcTsNa<sub>4</sub> dans le solvant cité alors qu'aucune oxydation n'apparaît (Fig. 4).





**Figure 4 : Voltampérométrie cyclique de la CuPcTsNa<sub>4</sub> dans un mélange de DMSO à 90% et d'eau à 10%. 0,1 M de TEAP, vitesse=0,1V/s**

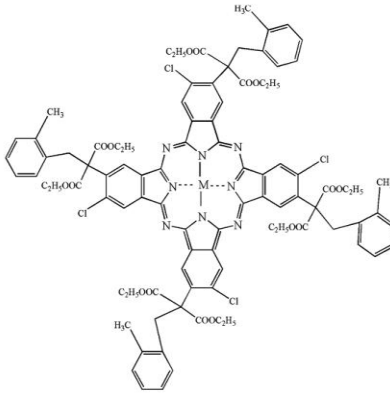
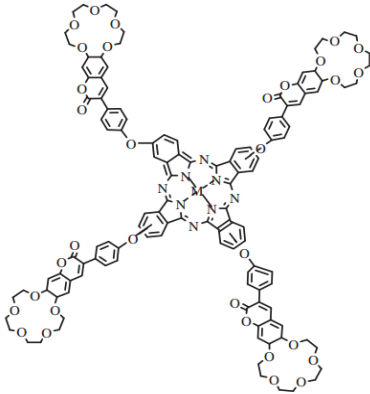
D'après la littérature relative à l'électrochimie des phtalocyanines de cuivre, les réductions ne touchent pas le métal complexé mais se font uniquement sur la phtalocyanine seule [14][15][16][17] selon le schéma ci-dessous (schéma1).



**Schéma 1 : Processus redox de la CuPcTsNa<sub>4</sub>**

Le tableau 1 résume les résultats numériques des potentiels de réduction que nous avons trouvés sur la CuPcTsNa<sub>4</sub>, en comparaison avec les résultats de la littérature, (les potentiels sont donnés à une erreur de ±0.01V).

Composés	$[Cu(II)Pc(-3)]^{-1}$ / $[Cu(II)Pc(-4)]^{-2}$	$Cu(II)Pc(-2)$ / $[Cu(II)Pc(-3)]^{-1}$	$[Cu(II)Pc(-2)]$ / $[Cu(II)Pc(-1)]^{+1}$	Réf.
CuPcTsNa <sub>4</sub> (eau/KPF6)	/	/	/	Ce travail
CuPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO/ TEAP)	-0.95V	-0.60V	/	Ce travail
CuPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO/ TEAP)	-1.05V	-0.65V	/	[18]

 <p>M=Cu (DCM/TBAP)</p>	-0.90V	-0.55V	/	[13]
 <p>M= Cu (DMSO/TBAP)</p>	-1.2V	-0.6V	/	[19]

**Tableau 1: Résultats de la voltampérométrie cyclique sur la CuPcTsNa<sub>4</sub>**

Le potentiel de la première réduction de la CuPcTsNa<sub>4</sub> est comparable à ceux trouvés dans la littérature. Notons que la réduction sur différentes parties organiques de la phtalocyanine, caractérisées par différents substituants, explique la légère variation sur le potentiel de la deuxième réduction.

Les différents substituants de la phtalocyanine peuvent induire une oxydation de la phtalocyanine souvent moins bien résolue et à des potentiels différents comme cela a été montré dans les travaux de A. Koca et al. [13] qui ont observé une oxydation également sur la partie organique à un potentiel de +1,1V.

Un deuxième exemple est donné par M.N. Yaraşir et al. qui ont observé une oxydation à un potentiel de +0,35V. En appliquant ce potentiel en spectro-électrochimie, toutes les bandes du spectre UV-visible diminuent. Cet effet est attribué à une dégradation de la

phtalocyanine de cuivre [15]. Sur les phtalocyanines tétrasulfonatéés nous avons remarqué qu'il est difficile de voir une oxydation.

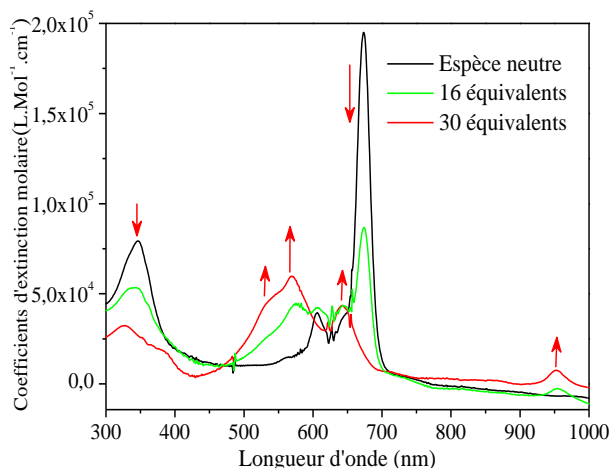
Nous avons ensuite essayé de stabiliser les mono et di anions de la  $\text{CuPcTsNa}_4$  obtenus en solution par des réducteurs chimiques tels que la dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ou l'hydrazine hydrate  $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Le but final étant, rappelons-le, de les insérer dans des lamellaires inorganiques magnétiques c'est pourquoi il est nécessaire de s'assurer de leur stabilité.

#### ***V.1.2.2. Réduction chimique et spectro-électrochimique de la $\text{CuPcTsNa}_4$***

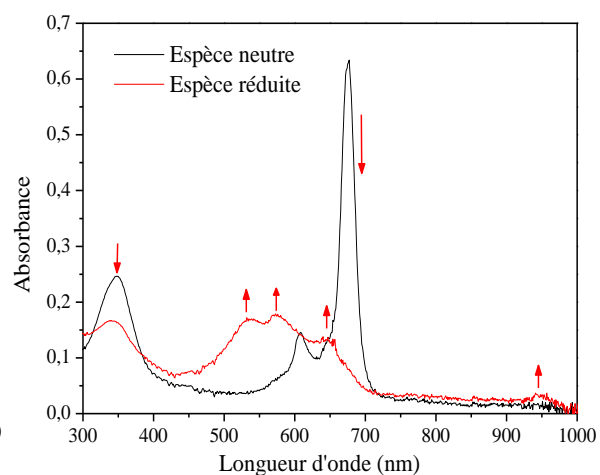
En premier lieu, nous avons utilisé la dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  comme réducteur. La réduction chimique de la  $\text{CuPcTsNa}_4$  est suivie par spectroscopie UV-visible dont nous comparons les spectres avec ceux réalisés, comme référence, par spectro-électrochimie. L'ajout de quantités progressives du réducteur est fait directement dans la cuve d'UV-visible. Nous avons pu maintenir la cuve sous atmosphère d'argon grâce à un bouchon hermétique en plastique. La  $\text{CuPcTsNa}_4$  est utilisée à une concentration de  $10^{-4}\text{M}$  dans un mélange de 10% d'eau et de 90% de DMSO afin de travailler essentiellement sur des molécules isolées. La dithionite de sodium est utilisée à une concentration de  $10^{-2}\text{M}$  solubilisée dans l'eau puisqu'elle n'est pas soluble dans le DMSO. Notons que l'eau et le DMSO sont miscibles. Les ajouts sont faits à l'aide d'une seringue d'Hamilton directement dans la cuve UV-Visible.

Nous avons remarqué que dès l'ajout de la dithionite de sodium à la solution de phtalocyanine de cuivre, la couleur vire du bleu à un violet clair.

Sur la figure 5 sont tracés les spectres UV-Visible de la  $\text{CuPcTsNa}_4$ , obtenus en ajoutant des nombres d'équivalent de plus en plus importants de dithionite de sodium. Les spectres UV-Visible issus de la spectro-électrochimie des espèces neutre et mono-réduite sont reportés sur la figure 6 pour une comparaison plus aisée.



**Figure 5 : Evolution des spectres UV-visible de la CuPcTsNa<sub>4</sub> obtenus en ajoutant des quantités progressives de dithionite de sodium.**

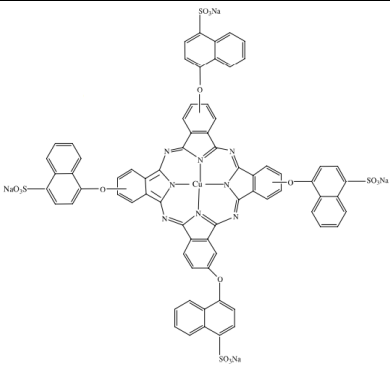


**Figure 6 : Suivi de la réduction mono-électronique de la CuPcTsNa<sub>4</sub> dans le mélange (10%eau+90%DMSO/TEAP 0,1 M) par spectroscopie d'absorption UV-visible à -0,7 V.**

Le spectre en rouge enregistré après une électrolyse exhaustive -0,7V à de la spectro-électrochimie (figure 6) correspondant à la première réduction (transfert d'un seul électron). L'évolution du spectre UV-Visible avant et après la première réduction montre la disparition totale de la bande à  $\lambda=678\text{nm}$  et l'apparition de 3 bandes à  $\lambda=643\text{nm}$ ,  $\lambda=573\text{nm}$ . et à  $\lambda=949\text{nm}$  la dernière est attribué aux transferts de charge du ligand vers le métal (LMCT) [18, p. 3], tandis que la bande B de Soret diminue avec un très léger déplacement vers les basses longueurs d'onde.

Le spectre UV-Visible associé à l'espèce réduite monoélectronique de la CuPcTsNa<sub>4</sub> est très comparable à celui obtenu par réduction chimique au dithionite de sodium à 30 équivalents de la CuPcTsNa<sub>4</sub>. Nous pouvons donc conclure que 30 équivalents de dithionite de sodium dans un mélange constitué de 10% d'eau et de 90% de DMSO permet de réduire de manière mono-électronique réduisent une seule fois la phtalocyanine.

Le tableau 2 montre une comparaison numérique des valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$ , et du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  des composés.

	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	Ref.
CuPcTsNa <sub>4</sub> Chimie (DMSO/ TEAP)	328	3.9*10 <sup>4</sup>	569	5.9*10 <sup>4</sup>	643	4.2*10 <sup>4</sup>	952	8.8*10 <sup>3</sup>	Ce travail
CuPcTsNa <sub>4</sub> spectroélectrochimie (DMSO/ TEAP)	335	/	573	/	643	/	949	/	Ce travail
CuPcTsNa <sub>4</sub> Electrochimie (DMSO/ TEAP)	330	4.5*10 <sup>4</sup>	565	6.8*10 <sup>4</sup>	545	5.8*10 <sup>4</sup>	950	1.7*10 <sup>4</sup>	[19]
 Electrochimie (DCM/TBAP)	335	/	570	/	650	/	950	/	[12]

**Tableau 2 : Caractéristique d'absorption de la CuPcTsNa<sub>4</sub> mono-réduite** [ $\epsilon$ ] = L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [ $\lambda$ ]  
= nm

, Les longueurs d'onde sont données avec une erreur de  $\pm 2$ nm, et les coefficients d'extinction molaire sont donnés à une erreur relative de 10%.

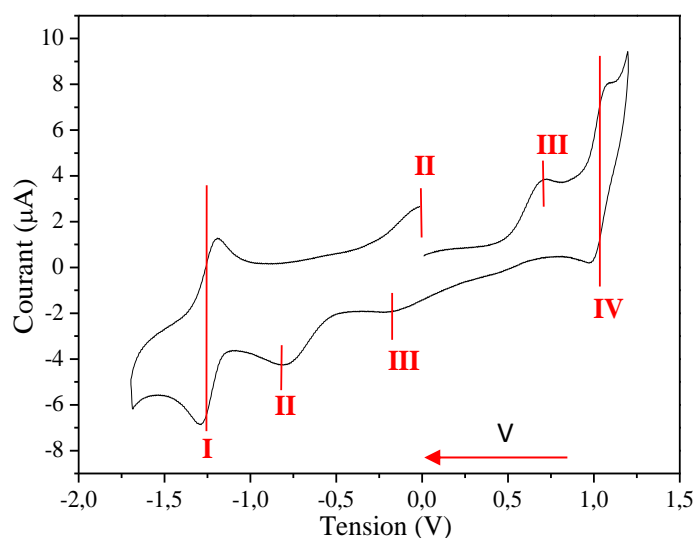
Bien que la dithionite de sodium ait le pouvoir de réduire la phtalocyanine, nous ne sommes pas parvenus, dans les conditions expérimentales énoncées, à former les di-cations de la CuPcTsNa<sub>4</sub>. Par spectro-électrochimie non plus et peut être que ceci vient du fait que le potentiel de la deuxième réduction est beaucoup trop proche du mur du solvant. Pour contourner ce problème, nous avons essayé de faire l'électrolyse dans divers mélanges de solvants, à savoir dans les mélanges tels que (10% d'eau+90% de DMSO) ou (10% d'eau+90% de DMF)/Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Nous avons utilisé une grille en platine comme électrode de travail, à des potentiel entre -0.95V à -1.1V calculés par rapport à une pseudo référence d'argent. Aucun résultat reproductible n'a été obtenu.

### V.1.3. *CoPcTsNa<sub>4</sub> dans un solvant organique*

#### V.1.3.1. *Voltammétrie cyclique de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans un solvant organique*

Pour la CoPcTsNa<sub>4</sub>, nous avons également veillé à éviter la formation d'agrégats. Pour cela nous avons travaillé dans un milieu hydro-organique composé de 10% d'eau et de 90% de DMSO à une concentration de 10<sup>-3</sup>M. Nous avons montré dans le chapitre 2 qu'à cette concentration les phtalocyanines de cobalt ne s'agrègent pas.

La figure 7, montre le voltampérogramme de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans un solvant composé de 10% d'eau et de 90% de DMSO.

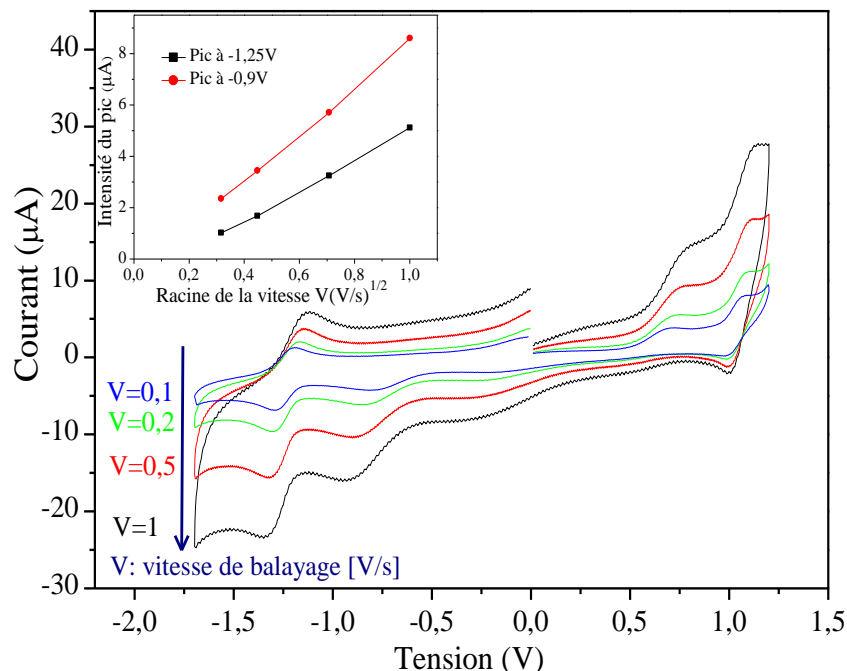


**Figure 7 : Voltampérogramme de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans (10%+90%DMSO)/TEAP, vitesse=0.1V/s**

La voltampérométrie cyclique de la CoPcTsNa<sub>4</sub> montre que le transfert de charges est lent pour la première réduction et la première oxydation. Des tests complémentaires, que nous présenterons par la suite, ont été faits pour attribuer les pics comme le montre la figure 7. Nous signalons que l'eau peut être réduite également au même potentiel que le pic II (autour de -0.7V) [19, 20].

Pour attribuer les pics d'oxydation ou de réduction ainsi que nous l'avons présenté sur la Figure 7, nous avons effectué différents cycles en inversant le balayage en potentiel avant et après un pic et en relevant l'absence du pic associé, lorsque le potentiel d'inversion se situe avant le pic étudié.

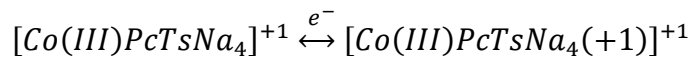
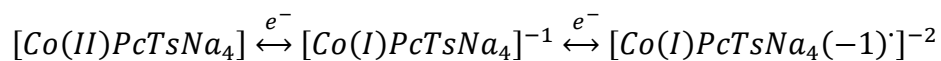
La figure 8 montre des voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage, et dans l'insert nous avons tracé l'intensité des pics de réduction I et II en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.



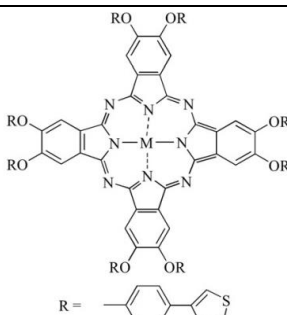
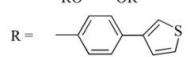
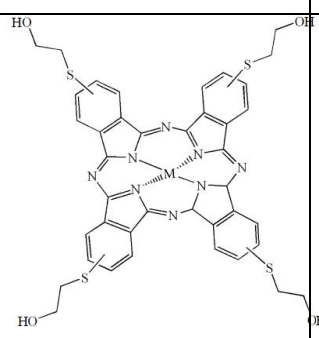
**Figure 8 : Cycles voltamétriques de la CoPcTsNa<sub>4</sub> en fonction de la vitesse de balayage (10% d'eau+90% de DMSO)/TAEP**

L'évolution linéaire de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse,  $IP=f(v^{1/2})$  confirme que le transfert des électrons est contrôlé par la diffusion des molécules de la phtalocyanine. Nous remarquons dans l'insert de la figure que l'intensité du pic réversible est plus importante que le pic irréversible, ce qui est conforme à la théorie [21]. Une évolution similaire est observée pour les pics d'oxydation.

Finalement nous pouvons dire que pour la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans un mélange de 10% d'eau et de 90% de DMSO, il existe deux réductions, et deux oxydations possibles. Selon la littérature des phtalocyanines de cobalt, la première réduction alors que la première oxydation interviennent sur le cobalt de la phtalocyanine et les deuxièmes réductions et oxydations interviennent sur la partie organique [6, 8]. Nous pouvons alors schématiser le processus redox de la CoPcTsNa<sub>4</sub> (Schéma2).


**Schéma 2: Processus de réduction/oxydation de la CoPcTsNa<sub>4</sub>**

Finalement le tableau 3 ci-dessous, montre les résultats de la voltammétrie cyclique de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans un mélange de 10% d'eau et de 90% de DMSO.

Composé	[Co(I)Pc(-1)] <sup>-2</sup> / [Co(I)Pc(-2)] <sup>-1</sup>	Co(II)Pc(-2) / Co(I)Pc(-2) <sup>-1</sup>	Co(III)Pc(-2)] <sup>+1</sup> / Co(II)Pc(-2)	[Co(III)Pc] <sup>+1</sup> / [Co(III)Pc(-3)] <sup>+2</sup>	Réf.
CoPcTsNa <sub>4</sub> (eau/KPF6)	/	/	/	/	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO)	-1.15V	-0.48V	0.4V	1.15V	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO/TEAP)	-1.25V	-0.45V	0.45V	1.25V	[22]
 R =  M=Co (DCM/TBAP)	-1.3V	-0.45V	0.45V	1.35V	[8]
	-1.00V	-0.43	0.37	1.29	[23]



M=Co (DMSO/TBAP)					
---------------------	--	--	--	--	--

**Tableau 3: Résultat de la voltammétrie cyclique de la CoPcTsNa<sub>4</sub>. Les potentiels sont donnés avec une erreur de ±0.01V**

Nous remarquons d'après le tableau précédent que les résultats obtenus en voltampérométrie sur la CoPcTsNa<sub>4</sub> sont en bon accord avec ceux qui sont reportés dans la littérature.

Il est également possible de visualiser d'autres pics sur différentes phtalocyanines de cobalt comme par exemple dans l'article de K. Sakamoto et E. Ohno qui ont observé une troisième réduction à un potentiel de  $V=-1.63V$  de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans l'acide tétrasulfurique [24]. A. Koca et al. ont, quant à eux, observé sur plusieurs phtalocyanines de cobalt, cette troisième réduction, à des potentiel compris entre  $-1.04V$  et  $-1.2V$  [13].

#### ***V.1.3.2. Réduction/oxydation chimique et électrochimique de la CoPcTsNa<sub>4</sub>***

De la même façon que pour la CuPcTsNa<sub>4</sub>, notre but est de créer des charges électriques sur la CoPcTsNa<sub>4</sub>. Pour cela des agents oxydants tels que le di-brome, et d'autres réducteurs tels que la dithionite de sodium ont été utilisés. Les réductions et oxydations chimiques sont là aussi suivies par spectroscopie UV-Visible, et les spectres comparés avec ceux obtenus en spectro-électrochimie aux potentiels requis.

La CoPcTsNa<sub>4</sub> est utilisée dans un mélange de 10% d'eau et de 90% de DMSO à une concentration de  $10^{-4}M$ . Dans ce mélange et à cette concentration, nous avons reporté que les phtalocyanines sont majoritairement sous forme de molécules isolées. La dithionite de sodium est solubilisée dans l'eau à la concentration de  $10^{-2}M$ .

Dans le paragraphe précédent nous avons rappelé qu'il existe deux oxydations et deux réductions, dans la suite de ce paragraphe, nous essayons d'étudier la phtalocyanine à chacune de ces étapes.

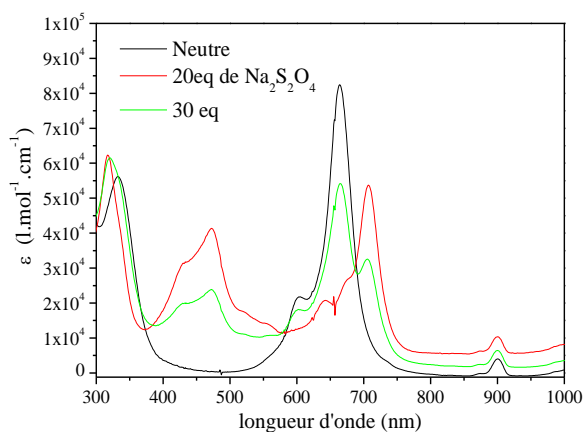
#### ***V.1.3.3. Première réduction de la CoPcTsNa<sub>4</sub>***

En premier lieu nous avons utilisé la dithionite de sodium comme réducteur. Le dosage est fait dans la cuve UV-visible en ajoutant des quantités progressives du réducteur

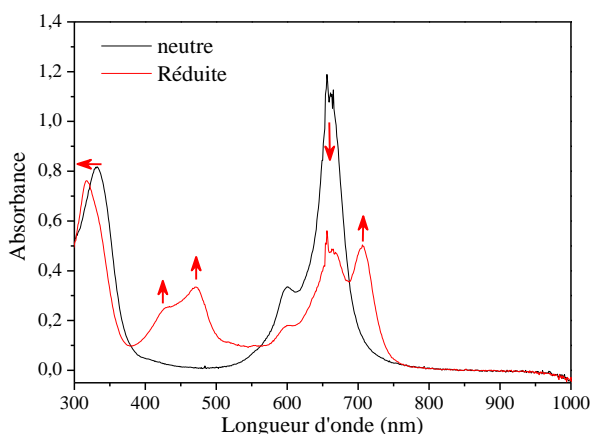
avec le même dispositif que celui décrit pour la  $\text{CuPcTsNa}_4$  permettant de maintenir la cuve UV-visible sous atmosphère d'argon.

Dès l'ajout du réducteur la couleur vire de bleu à un jaune-vert.

La Figure 9 montre les résultats UV-Visible de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  pour différents nombres d'équivalent du réducteur ajoutés, en comparaison avec la spectro-électrochimie de la figure 10.



**Figure 9 : Evolution des spectres UV-visible de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  obtenus en ajoutant progressivement la dithionite de sodium.**



**Figure 10 : Suivi de la réduction mono-électronique de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  dans le mélange (10% eau+90% DMSO)/TEAP 0,1 M par spectroscopie d'absorption UV-visible à -0,5 V**

Le spectre UV-Visible associé à l'espèce réduite monoélectronique obtenu en appliquant un potentiel de -0,5V. Quand on passe de l'espèce neutre à l'espèce réduite une fois, la bande Q est décalée d'environ 90 nm vers les basses énergies. Nous remarquons également la croissance de nouvelles bandes entre 350 et 550nm, tandis que la bande de Soret se décale d'environ 15 nm vers les basses longueurs d'onde. La réduction n'est pas complète car il reste des bandes caractéristiques du produit de départ à 660 nm. Ce spectre de première réduction est très comparable à celui obtenu chimiquement en ajoutant 30 équivalents de dithionite de sodium indiquant que la dithionite de sodium a réduit la  $\text{Co(II)PcTsNa}_4$  en  $\text{Co(I)PcTsNa}_4$ .

Les résultats comparatifs sur la première réduction de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  sont résumés dans le tableau 4.

Composés	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	Réf.
CoPcTsNa <sub>4</sub> Chimie	318	5.5*10 <sup>4</sup>	428	3.2*10 <sup>4</sup>	472	4.2*10 <sup>4</sup>	644	1.9*10 <sup>4</sup>	709	5.8*10 <sup>4</sup>	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub> Spectro- électrochimie (DMSO/ TEAP)	316	/	428	/	471	/	/	/	708	/	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub> (DMSO/ TEAP)	325	5*10 <sup>4</sup>	430	2.6*10 <sup>4</sup>	478	4.5*10 <sup>4</sup>	645	1.8*10 <sup>4</sup>	715	8*10 <sup>4</sup>	[25]
CoPc DMSO/TBAP	318	/	440	/	475	/	635	/	718	/	[23]
CoPcSCH <sub>2</sub> OH	310	/	450	/	475	/	660	/	720	/	[25]

**Tableau 4 : Caractéristiques spectrales de la CoPcTsNa<sub>4</sub> mono-réduite [ $\lambda$ ] = nm [ $\epsilon$ ] = L.mo<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>**

n.b. : les valeurs de  $\lambda$  sont données à une erreur absolue de  $\pm 2$ nm, et les  $\epsilon$  sont donné à une erreur relative de 10%.

Le tableau précédent montre un accord satisfaisant entre les résultats obtenus expérimentalement dans ce travail et ce qui est répertorié dans la littérature, ce qui confirme bien que la dithionite de sodium a réduit le cobalt de la phtalocyanine.

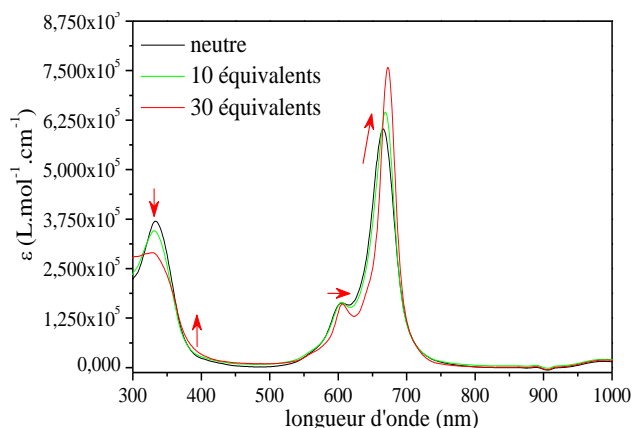
En spectro-électrochimie, nous ne sommes pas parvenus à visualiser la deuxième réduction de la CoPcTsNa<sub>4</sub>. Là encore il se peut que le potentiel de la deuxième réduction soit trop proche du mur du solvant. Nous avons également essayé de faire l'électrolyse dans les différents mélanges (10%eau+90%DMSO) ou (10%eau+90%DMF) /Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate à 0,1M, à des potentiels allant de -1.05V à -1.25V. Nous obtenons un précipité noir, ce qui est le signe d'une dégradation des molécules.

#### ***V.1.3.4. Première oxydation de la CoPcTsNa<sub>4</sub>***

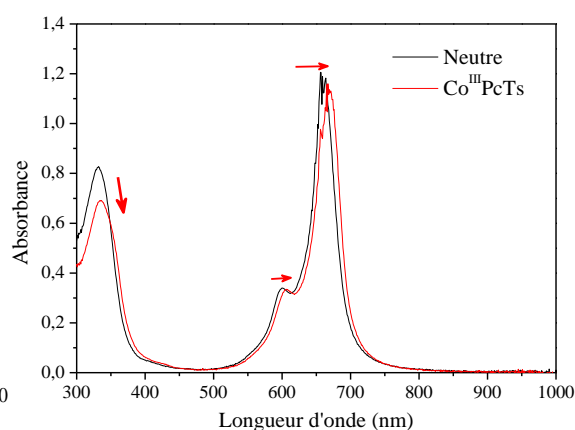
Nous avons montré, au début de ce chapitre, que le dopage à l'iode n'a pas donné des résultats exploitables à grande échelle, tels que cela serait nécessaire pour l'élaboration de semi-conducteurs organiques à base de phtalocyanines dopées, ou encore l'élaboration de matériaux plurifonctionnels. Nous avons cité l'effet oxydant du di-brome. Pour mieux en

comprendre l'effet, les mêmes procédures que celles précédemment décrites ont été suivies, à savoir une étude comparative entre l'oxydation de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  par voie chimique et électrochimique (figure 12).

Les phtalocyanines sont utilisées dans le même solvant et à la même concentration, par contre le di-brome est solubilisé dans l'eau et utilisé à une concentration de  $10^{-2}\text{M}$ .



**Figure 11: Evolution des spectres UV-visible de l'oxydation de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  par ajout de dibrome.**



**Figure 12: Suivi de l'oxydation mono-électronique de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  dans le mélange (10% eau+90% DMSO)/TEAP 0,1 M par spectroscopie d'absorption UV-visible à +0,5 V.**

En spectro-électrochimie, le spectre en rouge est obtenu, en appliquant un potentiel de 0,5V. Par rapport au spectre de la  $\text{CoPcTsNa}_4$  neutre, il n'y a pas de nouvelles bandes qui apparaissent. Un petit déplacement d'environ 15 nm de la bande Q est visible, tandis que la bande de Soret ne bouge presque pas. Un léger épaulement autour de  $\lambda=380\text{nm}$  apparaît. Ces constatations sont comparables à celles que l'on retrouve sur le spectre obtenu sur la  $\text{CoPcTsNa}_4$  à laquelle ont été ajoutés 30 équivalents de di-brome (figure 11). Ces légers changements du spectre UV-Visible expliquent que la solution de phtalocyanine ne change pas de couleur lorsque nous l'oxydons une fois, cela est caractéristique d'une oxydation du métal complexé et non du ligand organique.

Finalement nous pouvons confirmer que 30 équivalents de di-brome dans un mélange de 10% d'eau et 90% de DMSO oxydent le cobalt de la phtalocyanine en passant d'un  $\text{Co}^{\text{II}}\text{PcTs}$  à un  $\text{Co}^{\text{III}}\text{PcTs}$ .

Le tableau 5 résume les résultats comparatifs de  $\lambda_{\text{max}}$  et du coefficient d'extinction molaire du composé  $\text{Co}^{\text{III}}\text{PcTs}$ .

Composé	$\lambda$	$\varepsilon$	$\lambda$	$\varepsilon$	$\lambda$	$\varepsilon$	Référence
CoPcTsNa <sub>4</sub>  Chimie	330	3*10 <sup>5</sup>	606	1.5*10 <sup>5</sup>	708	7.5*10 <sup>5</sup>	Ce travail
CoPcTsNa <sub>4</sub>  Spectroélectrochimie	335	/	606	/	671	/	Ce travail
CoPc(SCH <sub>2</sub> OH)  (DMSO/TBAP)	345	/	610	/	700	/	[25]
CoPc  (DMSO/TBAP)	345	/	610	/	705	/	[23]

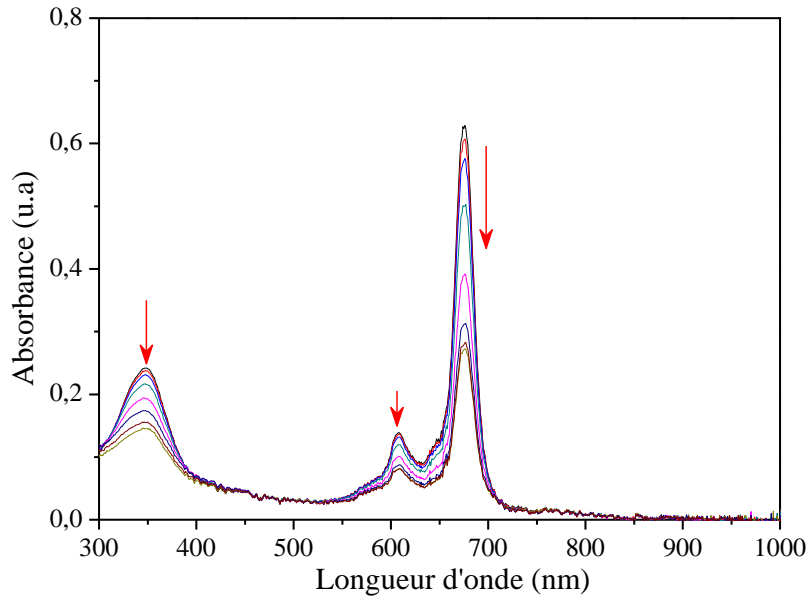
**Tableau 5: Caractéristiques spectrales de la CoPcTsNa<sub>4</sub> mono-oxydée**

n.b. : les valeurs de  $\lambda$  sont données à une erreur de  $\pm 2\text{nm}$ , et les  $\varepsilon$  sont donnés à une erreur relative de 10%,  $[\lambda] = \text{nm}$   $[\varepsilon] = \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Nous remarquons que les résultats de l'oxydation chimique sont en bon accord avec ce qui est rapporté dans la littérature. Pour la spectro-électrochimie le déplacement de la bande à 671nm est un peu faible ce qui indique une oxydation partielle de la CoPcTsNa<sub>4</sub>.

#### ***V.1.3.5. Deuxième oxydation de la CoPcTsNa<sub>4</sub>***

En spectro-électrochimie lorsque nous avons appliqué un potentiel de +1.1V, nous avons observé une décroissance irréversible de l'intensité du spectre UV-Visible (figure 13).



**Figure 13 : Suivi de l'oxydation de la CoPcTsNa<sub>4</sub> dans le mélange (10% eau+90% DMSO)/TEAP 0,1 M par spectroscopie d'absorption UV-visible à +1.1 V.**

Dans la littérature nous avons trouvé beaucoup moins de travaux sur la deuxième oxydation de la phtalocyanine [23, 27], néanmoins nous pouvons mentionner ici qu'O. A. Osmanbas et al. ont associé cette décroissance à une oxydation sur la partie organique de la phtalocyanine [23].

Nous pensons, quant à nous, que l'absence totale de points isobestiques, et que l'irréversibilité du processus vont plutôt dans le sens d'une dégradation des phtalocyanines au potentiel appliqué de +1.1 V, ou encore que l'espèce bi-oxydée est insoluble dans le solvant utilisé.

#### ***V.1.4. Optimisation des paramètres d'oxydation et de réduction chimique***

Ce qui est gênant dans les résultats présentés jusqu'alors est que le nombre d'équivalents peu réduire ou oxyder est élevé par rapport à ce que nous pouvons prévoir. Cependant cela s'explique par le fait que la dithionite de sodium est majoritairement consommé pour réduire l'oxygène réduit l'oxygène de l'air est donc est moins efficace pour réduire nos produits. Nous avons également remarqué une grande instabilité et une grande réactivité de la CuPcTsNa<sub>4</sub> et de la CoPcTsNa<sub>4</sub> chargées à l'oxygène. Ces réactivités nous ont placés dans la nécessité de travailler dans des conditions plus rigoureuses vis-à-vis la présence de l'oxygène. Dans ce sens nous avons appliqué de nouvelles précautions, à savoir :

- Avant de faire les ajouts, nous avons effectué un dégazage en vide secondaire des solutions utilisées, celle qui contient le réducteur et celle qui contient la phtalocyanine. Les solutions sont gelées puis dégazées. Nous laissons revenir à température ambiante. Le processus est réitéré plusieurs fois. Cette étape sert à éliminer les traces d'oxygène en solution. Dans ce cadre, nous avons réalisé des essais de dosage en solubilisant les phtalocyanines dans un mélange de (10% d'eau et de 90% de DMF/ TBAPF<sub>6</sub> à 0,1M) en comparaison avec le même mélange d'eau/DMSO.
- Le dosage a été effectué dans une cellule isolante, qui permet de travailler sous atmosphère d'argon mieux contrôlée que dans le dispositif précédemment utilisé.

Après plusieurs essais, nous sommes parvenus à faire une réduction totale ou à oxyder entièrement les phtalocyanines dans notre mélange habituel de solvant avec seulement 7 équivalents de réducteur ou d'oxydant. Les radicaux cations et les radicaux anions des phtalocyanines ainsi obtenus sont stables dans des cellules sous vide secondaire durant quelques heures.

## ***VI. Conclusion et suite des travaux d'électrochimie sur les phtalocyanines***

Les résultats des premières réduction et des premières oxydation chimique ou électrochimique des CoPcTsNa<sub>4</sub> et des CuPcTsNa<sub>4</sub> sont en bon accord avec ce qui est publié dans la littérature. Notons que l'idée de stabiliser en solution des phtalocyanines chargées par des agents chimiques réducteur ou oxydant, présente un travail original.

Les premières réductions des CuPcTsNa<sub>4</sub> et des CoPcTsNa<sub>4</sub>, sont faites par l'ajout de la dithionite de sodium. Les deuxièmes réductions sont difficilement accessibles. L'oxydation de la CoPcTsNa<sub>4</sub> s'est faite par le di-brome. Nous rappelons que le but était d'insérer les radicaux anions et les radicaux cations dans des lamellaires inorganiques, afin de créer des charges sur le matériau hybride, mais l'instabilité de ces espèces a rendu cette approche irréalisable. Une deuxième approche consiste à caractériser électro-chimiquement l'accessibilité et l'électro-activité des phtalocyanines dans les feuillet inorganiques. Il n'existe, à notre connaissance, aucun article dans la littérature sur l'électrochimie des hydroxydes simples lamellaires. Nous menons actuellement ce type d'étude en collaboration avec C. Mousty (Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002 CNRS-Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand).

**Bibliographie**

- [1] J. Demel and K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 32, pp. 5154-5164, 2012.
- [2] A. Altindal, Z. Z. Öztürk, S. Dabak and Ö. Bekaroğlu., *Sensor. Actuator. B*, vol. 77, pp. 389-394, 2001.
- [3] B. N. Achar and P. K. Jayasree, *Can. J. Chem.*, vol. 77, pp. 1690-1696, 1999.
- [4] L. Kreja and W. Czerwinski., *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 11, pp. 538-540, 1992.
- [5] F. P. Xavier and G. J. Goldsmith., *Bull. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 283-287, 1995.
- [6] I. Yilmaz, S. Arslan, S. Guney and I. Becerik, *Electrochim. Acta*, vol. 52, p. 6611–6621, 2007.
- [7] G. Ca'ardenas-Jiro'n and J. Zagal, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 497, p. 55–60, 2001.
- [8] A. L. Ugur, A. Erdogmus, A. Koca and U. Avciata, *Polyhedron*, vol. 29, p. 3310–3317, 2010.
- [9] M. Hassanein, H. El-Hamshary, N. Salahuddin and A. Abu-El-Fotoh, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 234, p. 45–50, 2005.
- [10] H. Turk and Y. Cimen, *J. M. Catal. A: Chem.*, vol. 234, p. 19–24, 2005.
- [11] D.-e. Jianga, B. Zhaoa, H. Huanga, Y. Xiea, G. Panb, G. Ranb and E. Minb, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 192, p. 1–8, 2000.
- [12] S. Arslan and I. Yilmaz, *Inorg. Chem. Commun*, vol. 10, p. 385–388, 2007.
- [13] A. Koca, S. Bayar, H. A. Dincer and E. Gonca., *Electrochim. Acta*, vol. 54, p. 2684–2692, 2009.
- [14] M. N. Yarařir, M. Kandaz, B. F. Senkal, A. Koca and B. Salih., *Polyhedron*, vol. 26, p. 5235–5242, 2007.
- [15] M. Yarařir, M. Kandaz and A. Koca, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 365, p. 256–263, 2011.
- [16] A. Koca, *Electrochem. Commun.*, vol. 11, p. 838–841, 2009.
- [17] B. Sezer, M. K. Sener, A. Koca, A. Erdogmus and U. Avciata, *Synthetic Met.*, vol. 160, pp. 2155-2166, 2010.
- [18] C. C. Leznoff and A. Lever, *The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solution in Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York: VCH, 1993.
- [19] A. Rahim, L. S. Santos, S. B. Barros, L. T. Kubota and Y. Gushikem, *Sensor.*



- Actuator.B*, vol. 177, p. 231–238, 2013.
- [20] P. Vanýsek, Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition. ed., Chemical Rubber Company, 2007.
- [21] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical methods Fundamentals and application, 2nd édition ed., John Wiley and sons, 2001.
- [22] L. D. Rollman and R. T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc*, vol. 90, pp. 1455-1463, 1968.
- [23] Ö. Osmanbaş, A. Koca, A. İ. O. İ. Özçeşmeci and A. Gul, *Electrochim. Acta*, vol. 53, p. 4969–4980, 2008.
- [24] K. Sakamoto and E. Ohno, *Dyes Pigments*, vol. 37, pp. 291-306, 1998.
- [25] A. Koca, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 655, p. 128–139, 2011.
- [26] I. A. Akinbulu and T. Nyokong, *Polyhedron*, vol. 29, pp. 1257-1270, 2010.
- [27] C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers and T. J. Marks., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, pp. 6702-6713, 1980.



## **Conclusion et perspectives**



### ***Conclusion et perspectives***

Cette thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides lamellaires. Nous y avons apporté quelques éléments en synthèse, une conclusion partielle à l'issue de travaux préliminaires ayant porté sur le couplage entre conductivité et magnétisme, et surtout, une contribution originale par la mise en évidence expérimentale du champ dipolaire à l'origine de la mise en ordre magnétique de systèmes constitués de feuillets de cobalt. Ces travaux sont étayés par des mesures des propriétés magnétiques réalisées par SQUID et par RPE sur des hydroxydes simples lamellaires (HSL) de Cu, de Co et de Zn, fonctionnalisés par des phtalocyanines de Cu, de Co, de Ni, et de Zn. Ces composés hybrides sont considérés parmi les rares exemples donnés dans la littérature de HSL fonctionnalisés par des organométalliques. Les HSL de cuivre fonctionnalisés par des phtalocyanines ont présenté un comportement antiferromagnétique sans mise en ordre, et les HSL de cobalt fonctionnalisés par des phtalocyanines ont montré un comportement ferrimagnétique avec une température de mise en ordre autour de 6,5K. Le résultat intéressant qu'apportent nos études est qu'il n'y a pas de différence de comportement magnétique des feuillets de Co, quelle que soit la nature du métal de la métallo-phtalocyanine insérée. Les groupements sulfonates en sont certainement la raison car ils sont connus pour être de mauvais médiateurs des interactions magnétiques. Nous avons pu en déduire que la molécule insérée entre les plans magnétiques ne participait pas au mécanisme de mise en ordre magnétique. Dès lors, il devenait clair que les interactions entre plans devaient être d'origine purement dipolaire, en relation avec un modèle théorique avancé précédemment. Les études menées par RPE en bande X, complétée par des mesures à plus haute fréquence, en bande Q, ont utilisé la phtalocyanine de cuivre insérée comme sonde paramagnétique. Ces études ont permis d'évaluer l'intensité du champ dipolaire qui est de l'ordre de 30 mT pour des plans de Co.

Une étude semblable a porté sur des composés MCoPc (M=Cu, Co, Zn) et a montré d'une part, que les agrégats de CoPc formés entre les plans du système lamellaire sont muets en RPE, et d'autre part que la CoPc insérée interagit avec l'oxygène de l'air. Cette catalyse de réduction de l'oxygène de l'air par le Co de la phtalocyanine conduit à la formation du complexe  $[\text{Co(III)PcTs-O}_2]^-$ . Ces travaux sont complétés par une collaboration consistant en des études électrochimiques menées par C. Mousty (Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002 CNRS-Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand) en vue de caractériser les propriétés catalytiques des HSL fonctionnalisés par des CoPc.

Pour poursuivre dans cette voie et y associer une expertise RPE il faudrait rendre plus lisible l'interaction du cobalt de la phtalocyanine avec l'oxygène. Comme le problème vient principalement de la formation d'agrégats, une perspective pour diminuer le taux d'insertion de la phtalocyanine dans l'espace inter-lamellaire est proposée. Elle se base sur des travaux réalisés au DCMI, ayant conduit à une insertion partielle des phtalocyanines alternées par des chaînes alkyles. L'étude par RPE de la série des composés  $MCo(Pc)_x(Ds)_y$  ( $M=Co, Cu, Zn$ ) devrait permettre de visualiser le pic caractéristique du complexe  $[Co(III)PcTs-O_2]^-$  et suivre alors les possibles effets combinés des propriétés catalytiques de la phtalocyanine de cobalt avec les propriétés magnétiques des complexes lamellaires les incorporant.

Dans le cadre de la synthèse de matériaux plurifonctionnels associant magnétisme et conductivité, nous avons essayé d'améliorer les propriétés conductrices des phtalocyanines tétrasulfonate. Une grande difficulté a été rencontrée car ces molécules n'ont pas pu être dopées par l'iode et le brome. Par électrochimie, nous sommes parvenus à les oxyder et/ou les réduire, mais le problème a été la grande instabilité des phtalocyanines chargées. Ces facteurs défavorables nous a conduits à abandonner l'idée d'insérer des ions de MPc dans les feuillets lamellaires magnétiques.

Nous avons essayé en parallèle et toujours dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux magnétiques conducteurs, de synthétiser la phtalocyanine de lithium tétrasulfonate. Les travaux préliminaires ont permis de mettre en évidence, pour la première fois, quelques traces de cette molécule. Le temps nous a manqué pour finaliser ce travail de synthèse. Nous pouvons néanmoins considérer des stratégies alternatives, comme par exemple, un mélange de [1] sel de lithium avec une phtalocyanine d'hydrogène synthétisée en 2007 portant des substituants sulfonate et qui est soluble dans l'eau [2]. Les fonctions sulfonate portées par les substituants devraient permettre d'insérer la LiPc dans les HSL magnétiques.

Une autre perspective que nous proposons fait suite aux synthèses que nous avons réalisées pour obtenir les hybrides constitués de MPc insérées dans des feuillets de Zn. Habituellement nous mélangeons, à 60°C, du  $Zn_5(OH)_8(OAc)_2$  et les MPc. Il se trouve que plusieurs travaux ont proposé une voie de formation des cristaux de ZnO, en chauffant le  $Zn_5(OH)_8(OAc)_2$  [3, 4] et nous, nous avons remarqué que nous récupérons du ZnO comme artéfact de synthèse. En chauffant à 90°C au lieu des 60°C habituels, le taux de ZnO récupéré augmente. Nous avons alors examiné le composé obtenu par DRX et IR et constaté que nous avons un cristal de ZnO et la présence de Pc non dégradée dans le même produit. Une suite à

ce travail pourra confirmer l'obtention du ZnO dopé aux MPc. Ceci peut se révéler intéressant car le ZnO dopé avec des métaux de transition est envisagé comme *qubit* [5].

Des études RPE à haut champ et en fonction de la pression sont également envisagées. Les hybrides dans lesquels sont insérées les MPc paraissent être de bons candidats pour ces études en pression car ils possèdent une certaine résistance mécanique que n'ont pas, par exemple, des hybrides dans lesquels sont insérées de longues chaînes alkyles.

### ***Bibliographie***

- [1] X. Deng, W. W. PorterIII et T. P. Vaid, *Polyhedron*, vol. 24, pp. 3004-3011, 2005.
- [2] A.Arslan et I. Yilmaz, *polyhydron*, vol. 26, pp. 2387-2394, 2007.
- [3] Z. Xia, Y. Wang, Y. Fang, Y. Wan, W. Xia et J. Sha, *J. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 14576-14582, 2011.
- [4] A. Kasai et S. Fujihara, *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 415-418, 2006.
- [5] S. Wei, L. Wei, C. Xia, X. Zhao et Y. Wang, *J. Lumin.*, vol. 128, p. 1285–1290, 2008.

# **Annexe**





## ***Annexe***

### ***Synthèse des composés***

***Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc).H<sub>2</sub>O*** [1]: on prépare une quantité de 60ml de Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O(3.99g, 0.02mol) mise dans l'eau à laquelle on ajoute progressivement à 60°C 90ml (60ml eau + 30ml éthanol) de NaOH (1.2g, 0.03mol) durant 15 à 20mn. La poudre finale est récupérée après filtration, lavé à l'acétone et enfin séchée sous vide.

Anal. ***Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc).1.04H<sub>2</sub>O*** : ***C<sub>2</sub>H<sub>8.08</sub>O<sub>6.04</sub>Cu<sub>2</sub>*** (***M=255.81g/mol***), ***trouvé expérimentalement (%) : Cu 49.68, H 3.23, C 9.4 ; Calculé (%) Cu 49.68, H 3.16, C 9.43.***

***Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O*** [2]: on met en suspension dans 30ml d'eau de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OAc)1.04H<sub>2</sub>O (0.26g, 1mmol) à laquelle on ajoute 20ml d'une solution de SDS(0.58g, 2mmol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et bullage d'argon à 50°C durant 24h. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'acétone et enfin de séchée sous vide.

Anal. ***Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>).0.5H<sub>2</sub>O*** : ***C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7.5</sub>S<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>*** (***M=452.41g/mol***), ***trouvé expérimentalement (%) : Cu 27.6, H 6.36, C 31.85 ; Calculé (%) Cu 28.1, H 6.41, C 31.86.***

***CuCuPc*** : on dissout CuPcTs (453mg, 0,46mmol) dans 30ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS).H<sub>2</sub>O (260mg, 0.59mmol) et 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C durant 8h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée après centrifugation, lavée à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal. ***Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3.12</sub>(CuPcTs)<sub>0.22.3</sub> H<sub>2</sub>O*** : ***Cu<sub>2.22</sub>C<sub>7.04</sub>H<sub>5.76</sub>N<sub>1.76</sub>S<sub>0.88</sub>O<sub>5.76.3.0</sub> H<sub>2</sub>O*** (***M=430.5g/mol***), ***trouvé expérimentalement (%) : Cu 32.70, C 19.62, H 2.73, N 5.39, S 5.27; calculé (%)Cu 32.77, C 19.64, H 2.75, N 5.73, S 6.55.***

***CuNiPc*** : on dissout NiPcTs(450mg, 0,46mmol) dans 100ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(DS).H<sub>2</sub>O (260mg, 0.59mmol) et 50ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C durant 15h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $Cu_2(OH)_{3.2}(NiPcTs)_{0.2.2.3} H_2O$  :  $Cu_2Ni_{0.2}C_{6.4}H_{5.6}N_{1.6}S_{0.8}O_{5.6.2.3} H_2O$   
( $M=400.4g/mol$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Cu 31.70, Ni 2.80 C 19.18, H 3.06, N 5.05,  
S 5.28; *calculé (%)* Cu 31.74, Ni 2.93 C 19.20, H 2.57, N 5.60, S 5.41.

**CuZnPc** : on dissout ZnPcTs(454mg, 0,26mmol) dans 100ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute  $Cu_2(OH)_3(DS).H_2O$  (260mg, 0.59mmol) et 50ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C durant 24h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $Cu_2(OH)_{3.2}(ZnPcTs)_{0.2.2.5} H_2O$  :  $Cu_2Zn_{0.21}C_{6.72}H_{5.68}N_{1.68}S_{0.84}O_{5.68.2.5} H_2O$   
( $M=413.6g/mol$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Cu 30.93, Zn 2.59, C 19.20, H 3.06, N 5.60, S 5.28; *calculé (%)* Cu 30.73, Zn 3.32 C 19.51, H 2.60, N 5.69, S 6.51.

**CuCoPc** : on dissout CoPcTs (454mg, 0,26mmol) dans 60ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute  $Cu_2(OH)_3(DS).H_2O$  (260mg, 0.59mmol) et 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C durant 8h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $Cu_2(OH)_{3.2}(CoPcTs)_{0.2.2.5} H_2O$  :  $Cu_2Co_{0.19}C_{6.08}H_{5.51}N_{1.52}S_{0.76}O_{5.51.2.5} H_2O$   
( $M=395.9g/mol$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Cu 32.38, Co 2.56, C 18.82, H 2.59, N 4.89, S 5.18; *calculé (%)* Cu 32.10, Co 2.83, C 18.45, H 2.68, N 5.38, S 6.16.

$Co_2(OH)_{3.27}(OAc)_{0.73}1.7H_2O$  [3]: On prépare une quantité de 60ml de  $Co(OAc)_2.4H_2O$ (4.98g, 0.02mol) mise dans l'eau à laquelle on ajoute progressivement à 70°C 90ml (60ml eau+ 30ml éthanol) de NaOH(0.6g, 0.03mol) durant 60mn. La poudre finale est récupérée après filtration, lavée à l'acétone et à l'éthanol, et enfin séchée sous vide.

Anal.  $C_{1.46}H_{6.86}O_{6.43}Co_2$  ( $M=247g/mol$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Co 47.6, H 3.56, C 7.05; *calculé (%)* Co 49.72, H 3.58, C 7.08.

$Co_2(OH)_3(C_{12}H_{25}SO_3)$  [3]: on met en suspension dans 30ml d'eau  $Co_2(OH)_{3.27}(OAc)_{0.73}1.7H_2O$ (0.26g, 1mmol) à laquelle on ajoute 20ml d'une solution de  $SDS_0$ (0.27g, 1mmol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et bullage d'argon à

60°C durant 24h. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'acétone et enfin séchée sous vide.

Anal.  $C_6H_{20.46}O_{7.23}S_{0.5}Co_2$  ( $M=342.2g/mol$ ), trouvé expérimentalement (%): Co 34.48, C 20.94, H 5.45; calculé (%) Co 34.48, C 21.07, H 5.97.

**CoCuPc** : on dissout CuPcTs(246mg, 0.25mmol) dans 30ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en utilisant HCl à 0,2M, à cette étape, on ajoute  $Co_2(OH)_3(OAc).H_2O$ (248mg, 1mmol), et 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C durant 20h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée après centrifugation, lavée à l'éthanol puis séchée sous vide.

Anal.  $Co_2(OH)_{3.24}(CuPcTs)_{0.19}.3.8 H_2O$  :  $Co_2Cu_{0.19}C_{6.08}H_{5.52}N_{1.52} S_{0.76}O_{5.52}.3.8 H_2O$  ( $M=418.7g/mol$ ), trouvé expérimentalement (%): Co 28.18, Cu 2.91, C 18.06, H 2.76, N 4.9, S 4.26; calculé (%) Co 28.20, Cu 2.97, C 18.0, H 3.20, N 5.24, S 6.0.

**CoNiPc** : on dissout NiPcTs(245mg, 0,25mmol) dans 35ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute  $Co_2(OH)_3(OAc).H_2O$  (248mg, 1mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C durant 20h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $Cu_2(OH)_{3.2}(NiPcTs)_{0.2}.3.5 H_2O$  :  $Co_2Ni_{0.2}C_{6.4}H_{5.6}N_{1.6}S_{0.8}O_{5.6}.3.5 H_2O$  ( $M=412.8g/mol$ ), trouvé expérimentalement (%): Cu 31.70, Ni 2.80 C 19.18, H 3.06, N 5.05, S 5.28; calculé (%) Cu 31.74, Ni 2.93 C 19.20, H 2.57, N 5.60, S 5.41.

**CoZnPc** : on dissout ZnPcTs (454mg, 0,26mmol) dans 60ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on ajoute  $Co_2(OH)_3(OAc).H_2O$  (248mg, 0.59mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C durant 15h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $Co_2(OH)_{3.44}(ZnPcTs)_{0.14}.5 H_2O$  :  $Co_2Zn_{0.14}C_{4.48}H_{5.12}N_{1.28}S_{0.56}O_{5.12}.2.5 H_2O$  ( $M=391.6g/mol$ ), trouvé expérimentalement (%): Co 29.78, Zn 1.83, C 13.65, H 2.74, N 3.88, S 4.98; calculé (%) Cu 30.10, Zn 2.34, C 13.74, H 3.89, N 4.01, S 4.59.

**CoCoPc** : on dissout CoPcTs (454mg, 0,26mmol) dans 60ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en ajoutant du HCl à 0,2M pour corriger la basicité de la CuPcTs. A cette étape, on

ajoute  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (248mg, 0.59mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C durant 15h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et séchée sous vide.

Anal.  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3.2}(\text{CoPcTs})_{0.2}\cdot 4.3 \text{ H}_2\text{O}$  :  $\text{Co}_{2.2}\text{C}_{6.4}\text{H}_{5.6}\text{N}_{1.6}\text{S}_{0.8}\text{O}_{5.6}\cdot 4.3 \text{ H}_2\text{O}$  ( $M=427.3\text{g/mol}$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Co 30.99, C 17.85, H 2.94, N 4.71, S 4.50; *calculé (%)* Cu 30.34, C 17.99, H 3.35, N 5.24, S 6.00.

$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$  [4]: on solubilise une quantité de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7.7g, 0.035mol) dans 80 ml d'eau à laquelle on ajoute progressivement à température ambiante et sous bullage d'Ar, 25ml de NaOH (0.75g, 0.019mol) durant 1h. La poudre finale est récupérée après centrifugation : 4cycle à 5000tours/mn, deux tours lavage à l'eau, et les deux autres lavages à l'acétone et à l'éthanol, enfin séchée sous vide.

$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)$  [5]: on prépare une quantité de 20ml de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc})_2$  (0.56g, 1mmol) mise dans l'eau à laquelle on ajoute 10ml d'une solution de SDS<sub>0</sub>(0.27g, 1mmol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et bullage d'argon à température ambiante durant 24h. La poudre finale est récupérée après centrifugation : 4cycle à 5000tours/mn, deux tours lavage à l'eau, et les deux autres lavages à l'acétone et à l'éthanol, enfin séchée sous vide.

$\text{ZnCuPc}$  : on dissout CuPcTs (246mg, 0.25mmol) dans 40ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en utilisant HCl à 0,2M, à cette étape, on ajoute  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2$ : (420mg, 0.8mmol). Le mélange réactionnel est maintenu à 65°C durant 24h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et enfin séchée sous vide.

Anal.  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CuPcTs})_{0.5}\cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$  :  $\text{Zn}_5\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_{14}\cdot 6.5 \text{ H}_2\text{O}$  ( $M=1026.3\text{g/mol}$ ), *trouvé expérimentalement (%)*: Zn 31.50, Cu 2.86, C 19.32, H 2.47, N 5.54, S 5.99; *calculé (%)* Zn 31.86, Cu 3.10, C 18.73, H 2.65, N 5.46, S 5.25.

$\text{ZnCoPc}$  : on dissout CoPcTs (247mg, 0.25mmol) dans 60ml d'eau à un pH ajusté à pH=8 en utilisant HCl à 0,2M, à cette étape, on disperse  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)$ : (0.42mg, 0.8mmol), et ensuite on ajoute 20ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est maintenu à 55°C

durant 30h sous agitation et sous bullage d'argon. La poudre finale est récupérée par filtration, lavée à l'eau et à l'éthanol, et enfin séchée sous vide.

Anal.  $Zn_5(OH)_8(CoPcTs)_{0.5} \cdot 6.5 H_2O$  :  $Zn_5Co_{0.5}C_{16}H_{14}N_4S_2O_{14} \cdot 6.5 H_2O$  ( $M=1026.3$  g/mol), trouvé expérimentalement (%): Zn 34.50, Co 2.46, C 19.22, H 2.71, N 6.11, S 5.26; calculé (%) Zn 32.10, Co 3.10, C 18.73, H 2.65, N 5.46, S 5.25.

## ***Bibliographie***

- [1] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Menelli et P. Porta, *J. Solid State Chem.*, vol. 131, p. 252, 1997.
- [2] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu et M. Drillon, *J. Matter. Chem.*, vol. 9, p. 169, 1999.
- [3] V. Laget, Université de Strasbourg, Strasbourg, 1998.
- [4] Y. Wang, Y. Li, Z. Zhou, X. Zu et Y. Deng, *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, n° 15193-5202, 2011.
- [5] J. Machado, N. Ravishankar et M. Rajamathi, *Solid State Sci.*, vol. 12, pp. 1399-1403, 2010 .

## RESUME

Les travaux décrits portent sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques présentant des propriétés magnétiques, à base d'hydroxydes simples lamellaires, HSL et de métaux de transition, de formule générale  $M_x(OH)_{2x-ny}(X^n)_y$  (avec  $M(II) = Co, Cu$  et  $X^-$  est un anion sulfonate). Les hybrides sont synthétisés par insertion-greffage de phtalocyanines métallées tétrasulfonate, MPc. L'assemblage des deux sous-réseaux à l'échelle nanométrique est adapté pour créer de nouveaux systèmes plurifonctionnels au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés physiques. Deux objectifs distincts ont guidé cette thèse : coupler la conductivité de la MPc au magnétisme des plans, d'une part, et déterminer expérimentalement, d'autre part, les couplages entre plans conduisant à la mise en ordre des feuillettes de Co autour de 6 K. Des étapes préliminaires de synthèse originale ont été nécessaires concernant la LiPc tétrasulfonate et des hybrides lamellaires de Zn. Ni la synthèse de la LiPc tétrasulfonate, ni les essais de dopage des CuPc et CoPc n'ont été suffisamment concluants pour pouvoir espérer bénéficier des conductivités des MPc radicalaire ou chargée dans l'hybride associé.

Les mesures magnétiques réalisées par SQUID ont montré que les hybrides à base de feuillettes de Cu ont un comportement antiferromagnétique sans mise en ordre jusqu'à 1,8 K. Ceux dont les feuillettes sont constitués de Co s'ordonnent ferrimagnétiquement autour de 6 K quelle que soit la nature de la Pc insérée, prouvant qu'il n'y a pas d'échange magnétique au sens de Heisenberg entre les feuillettes. Dès lors la mise en ordre magnétique ne peut se faire que par interaction dipolaire entre les plans. La CuPc insérée entre les plans a joué le rôle de sonde paramagnétique et a permis, grâce à des mesures par RPE en bande X et en bande Q, d'estimer la valeur du champ dipolaire à 30 mT. Ces études valident le modèle théorique proposé par M. Drillon et P. Panissod pour déterminer l'origine de la mise en ordre magnétique des hybrides lamellaires magnétiques. Des études ont également été réalisées sur des CoPc insérées dans les HSL décrits. Les CoPc sont majoritairement muettes en RPE du fait de leur agrégation et ne constituent pas de bonnes sondes RPE. Les hybrides MCoPc ont montré leur pouvoir catalytique par la réduction de l' $O_2$ .

## SUMMARY

This PhD work focus on hybrid organic-inorganic materials synthesized by the insertion-grafting of metal phthalocyanine tetrafulsonate, MPc, into Layered Simple Hydroxides, LSH, with general formulation  $M_x(OH)_{2x-ny}(X^n)_y$  ( $M(II)=Co, Cu$  and  $X^- = sulfate$ ). Inorganic layers present magnetic properties. The controlled assembling of the two components at the nanoscale is suitable to provide new multifunctional systems in which each sub-network exhibits its own properties or contributes synergistically to new physical phenomena and novel applications. Two leading ideas founded this PhD work: i) the investigation of the possible interplay between the magnetic properties of the LSH hosts and possible charge transport through phthalocyanine guests, and ii) the experimental evidence of the underlying mechanism for magnetic ordering in those studied LSH. Synthesis of new molecules were required, as LiPc tetrasulfonate and Zn inorganic LSH. Attempts to get charged insertion complexes of LSH with MPc are reported. The yield of the synthesis of LiPc tetrasulfonate was not high enough to allow for subsequent insertion reaction. The next route under investigation considered the anions and cations issued from the reduction and oxydation of CuPc and CoPc. Those revealed much too instable to be inserted into lamellar hosts.

The investigations of the magnetic properties by SQUID magnetometry showed that all copper hydroxide-based compounds behave similarly, presenting an overall antiferromagnetic behaviour without magnetic ordering down to 1.8 K. On the contrary, the cobalt hydroxide-based compound presents a ferrimagnetic ordering around 6 K, whatever the nature of the metal phthalocyanine in-between the inorganic layers. This points to the solely dipolar interactions between the inorganic layers. Using the inserted CuPc as a fine paramagnetic probe, X-band and Q-band EPR spectroscopy allowed to assess the amplitude of the dipolar field ( $B_{dipolar} \approx 30$  mT). These measurements validate the theoretical model of M. Drillon and P. Panissod on the role of dipolar interactions in hybrid layered ferromagnets with large interlayer spacing. The formation of EPR silent aggregates of inserted CoPc discards it as a suitable probe for similar experiments. Preliminary results show that these hybrids catalyze the reduction of  $O_2$ .