

Les composés hybrides à base d'hydroxydes lamellaires magnétiques

Une voie vers des matériaux multifonctionnels

Émilie Delahaye, Séraphin Eyele-Mezui, Mayoro Diop,
Richard Welter, Marc Drillon, Pierre Rabu et Guillaume Rogez

Résumé De nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques ont été élaborés par insertion-greffage de différentes molécules organiques (colorants azo) et de complexes de métaux de transition (phthalocyanines ou complexes à ligands dérivés de salen) dans des hydroxydes lamellaires de métaux de transition. Lorsque la réaction d'échange anionique directe à partir d'hydroxy-acétate de cuivre ou de cobalt s'avère mal adaptée (à cause de la taille ou de l'hydrophobie de la molécule à insérer), il est montré que la pré-insertion d'un carboxylate ou d'un sulfonate à longue chaîne alkyle permet la fonctionnalisation par la molécule désirée, avec de très bonnes cristallinités. L'insertion-greffage de complexes de métaux de transition est prometteuse, les propriétés observées étant variées et *a priori* facilement modulables en fonction du cation métallique. Les matériaux hybrides décrits dans cet article illustrent la versatilité de cette approche pour l'obtention de matériaux multifonctionnels possédant des propriétés inédites liées à la présence de deux sous-réseaux distincts.

Mots-clés Hydroxydes simples lamellaires, insertion-greffage, colorants azo, phthalocyanine, base de Schiff, magnétisme.

Abstract **Layered simple hydroxides for hybrid materials: a way towards multifunctional materials**
New organic-inorganic hybrid materials have been obtained by insertion-grafting of various organic molecules (azo dyes) or transition metal complexes (phthalocyanines or complexes with salen type ligands) within layered transition metal hydroxides. When direct anionic exchange reaction is not suitable (because of the size or the hydrophobicity of the molecule to be inserted), it is shown that preinsertion of a long alkyl chain carboxylate or sulfonate allows the functionalisation by the desired molecule. Insertion-grafting of transition metal complexes is very promising since the observed properties are very rich and can be tuned *a priori* rather easily by changing the metal ion. The hybrid materials described in this article illustrate the versatility of this approach to obtain multifunctional materials possessing new properties due to the presence of two distinct subnetworks.

Keywords Layered simple hydroxides, insertion-grafting, azo dyes, phthalocyanine, Schiff base, magnetic properties.

Les composés hybrides inorganique/inorganique, organique/inorganique ou bio/inorganique représentent une nouvelle classe de matériaux susceptibles de combiner les propriétés de leurs deux sous-réseaux au sein d'un même édifice [1]. 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 [2-4]. Les composés lamellaires (oxalates, phosphonates ou oxydes de métaux de transition lamellaires, composés de types MPS₃, hydroxydes doubles lamellaires (HDL)...) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux.

Au laboratoire, nous nous intéressons plus particulièrement aux hydroxydes simples lamellaires de métaux de transition de formule générale M₂(OH)₃X (avec M(II) = Co, Cu, Ni, Mn et X⁻ = NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, Cl⁻). Ces composés possèdent une structure de type brucite ou botallackite [5]. L'hydroxy-acétate de cobalt Co₂(OH)₃(OAc)

peut ainsi être décrit comme un système lamellaire formé d'une triple couche inorganique, comme le composé analogue Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2 H₂O. Cette triple couche est constituée d'une couche d'hydroxyde de Co(II) en site octaédrique, avec des lacunes métalliques compensées de part et d'autre par des ions Co(II) en site tétraédrique. Les ions acétate sont monocoordinés aux ions Co(II) tétraédriques (figure 1). La structure de l'hydroxy-acétate de cuivre, résolue par Masciocchi [6], est formée d'un empilement de couches d'hydroxyde de cuivre, formant un réseau 2D triangulaire. Les ions acétate pontent trois ions Cu(II) (figure 1).

Une caractéristique remarquable de ces systèmes est que le ligand acétate peut être substitué par un grand nombre de molécules possédant une fonction « d'accrochage », sulfonate ou carboxylate par exemple, *via* une réaction d'échange anionique. L'espèce ainsi intercalée peut servir de pilier, voire de connecteur entre les couches inorganiques. Dans de tels systèmes, la covalence de la liaison entre espèce intercalée et sous-réseau inorganique favorise l'éventuelle interaction entre propriétés.

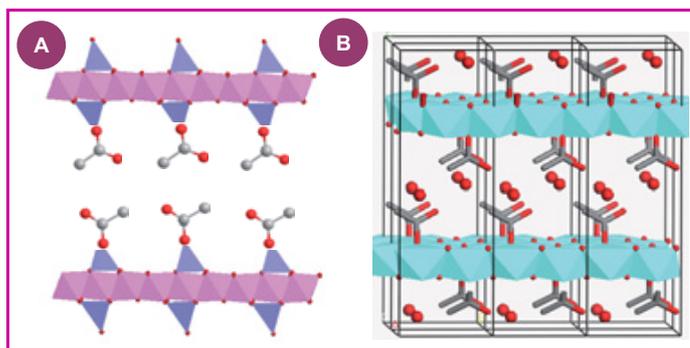


Figure 1 - Vue de la structure de A) $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})$ (les octaèdres CoO_6 apparaissent en rose et les tétraèdres CoO_4 en bleu) et B) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (les octaèdres CuO_6 apparaissent en bleu, les molécules d'eau intercalées sont représentées par leur atome d'oxygène).

Dans un premier temps, le greffage de carboxylates et sulfonates à longues chaînes alkyles a permis de montrer le rôle du couplage dipolaire sur la mise en ordre magnétique [7]. Nous sommes par exemple parvenus à synthétiser des hydroxydes lamellaires ferromagnétiques pour lesquels les couches inorganiques sont séparées de plus de 4 nm. Le greffage de chaînes alkyles insaturées et/ou conjuguées a permis également de mettre en évidence l'influence d'une polarisation le long de connecteurs inter-plans sur la mise en ordre magnétique [8].

Plus récemment, nous nous sommes intéressés au greffage de radicaux organiques [9], ou de thiophènes [10-11] et oligothiophènes [12], susceptibles d'apporter une propriété complémentaire (optique, transport électronique...). Le greffage d'oligophénylènevinylène a permis d'isoler des composés hybrides particulièrement intéressants : il s'agit d'aimants ($T_C = 11$ K) luminescents, pour lesquels a été mise en évidence une influence de la mise en ordre magnétique sur les propriétés de luminescence [13]. Une autre équipe est parvenue à greffer des diaryléthènes dans l'espace interlamellaire d'hydroxydes de cobalt, mais l'influence de la photoisomérisation sur les propriétés magnétiques reste faible [14].

Il apparaît ainsi que ces matériaux offrent des potentialités remarquables en termes de multifonctionnalité. S'il est possible *a priori* d'envisager l'insertion-greffage de nombreuses espèces moléculaires, cette réaction s'avère parfois incomplète, voire impossible. Une part importante de nos travaux récents a consisté en la compréhension et la maîtrise de la chimie d'insertion au sein de ces systèmes, y compris avec des anions complexes. Nous illustrons ici, à travers le greffage de colorants azoïques, comment nous pouvons lever certaines des difficultés rencontrées. Enfin, une approche selon nous très prometteuse pour promouvoir de nouvelles propriétés, plus facilement modulables, consiste à greffer des complexes de métaux de transition dans l'espace interlamellaire. Quelques systèmes récemment étudiés ou en cours d'étude sont décrits dans cet article.

Insertion de colorants azoïques

Nous nous sommes ainsi intéressés à l'insertion-greffage de colorants azoïques possédant une fonction carboxylate et/ou sulfonate comme groupe d'accrochage [15]. Ces molécules sont connues notamment pour leur activité potentielle en optique non linéaire (génération de seconde harmonique)

et leur photoisomérisation [16-18]. De nombreux exemples de composés lamellaires fonctionnalisés par des stilbazoliums (ou des stilbènes) sont décrits dans la littérature car ces systèmes peuvent présenter des applications photophysiques et photochimiques intéressantes (fluorescence, optique non linéaire, etc.), en présentant une organisation bidimensionnelle des chromophores dans une matrice inorganique rigide, qui permet en outre d'améliorer leur stabilité [17, 19-25]. Cependant, les chromophores azo sont généralement liés par une liaison faible (type liaison hydrogène) à une matrice inorganique lamellaire. Nous décrivons les résultats récents obtenus lorsque la matrice hôte est un hydroxyde lamellaire magnétique permettant de stabiliser des phases de formule générale $\text{M}_2(\text{OH})_{4-nx}(\text{A}^n)_x\cdot z\text{H}_2\text{O}$ où M est un ion Co(II) ou Cu(II) , et A^{n-} est un colorant azoïque **MR⁻**, **MO⁻**, **OrangeIV⁻** ou **MY10²⁻** (figure 2). Dans ces composés, le chromophore azo est lié par une liaison forte (de type ionocovalente) à la couche inorganique.

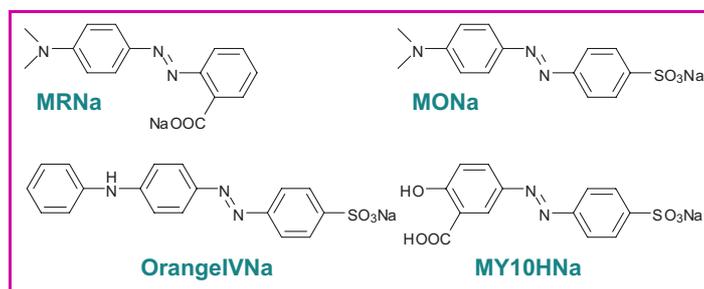


Figure 2 - Les colorants azoïques utilisés.

MRNa : sel de sodium du « rouge de méthyle » (« methyl red »), 2-[4-(diméthylamino)phénylazo]benzoate de sodium ; **MONa** : sel de sodium de l'« orange de méthyle » (« methyl orange »), 4-[4-(diméthylamino)phénylazo]benzène-sulfonate de sodium ; **OrangeIVNa** : sel de sodium de l'« orangeIV », 4-[4-(anilino)phénylazo]benzènesulfonate de sodium ; **MY10Na** : sel de sodium du « mordant jaune 10 » (« mordant yellow 10 »), 3-[4-(sodium sulfonate)phénylazo]-6-hydroxybenzoate de sodium.

La méthode « classique » pour synthétiser ces composés hybrides à base d'hydroxydes lamellaires consiste à effectuer une réaction d'échange anionique. On fait réagir pendant une dizaine d'heures une suspension de la matrice inorganique $\text{M}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ou Co) dans une solution aqueuse de colorant, à un pH autour de 8 (pour des raisons de solubilité du ligand organique, il est parfois nécessaire d'ajouter de l'éthanol) et à environ 50 °C.

Alors que l'insertion des colorants azo dans l'hydroxy-acétate de cobalt s'est déroulée sans problème majeur, il a en revanche été impossible d'insérer « directement » ces colorants dans l'hydroxy-acétate de cuivre. Cette difficulté, que ne laissait pas prévoir notre expérience passée [10-11], a pu être surmontée grâce à une réaction de « pré-insertion » (figure 3). L'utilisation d'un composé pré-intercalé $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ (où DS^- est le dodécylsulfate), présentant une distance interlamellaire beaucoup plus grande (2,67 nm contre 0,938 nm dans $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$), permet la réaction d'insertion-greffage des colorants azo de manière

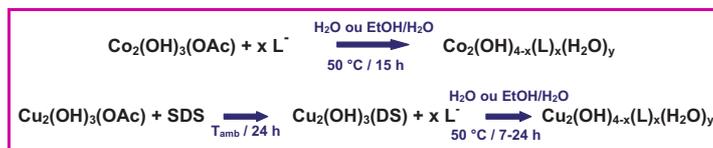


Figure 3 - Réaction d'échange par voie directe (en haut) et via une réaction de pré-intercalation intermédiaire (en bas).

classique. Ce type de réaction de pré-intercalation est très fréquemment utilisé (mais souvent sans liaison forte de la molécule pré-intercalée à la couche inorganique) pour la synthèse d'autres hybrides lamellaires (MPS₃ [26], phosphate de zirconium [27], hydroxydes doubles lamellaires [28]...). À notre connaissance, il s'agit ici de la première utilisation de cette voie de synthèse dans le cadre des hydroxydes simples lamellaires, présentant une liaison forte entre la molécule insérée et la matrice d'accueil. Ceci ouvre la voie à l'insertion de molécules encore plus encombrées, dont nous donnons quelques exemples à la fin de cet article.

Les composés obtenus, notés **A_nM** (où A est le colorant azo et M symbolise les couches d'hydroxydes de cobalt ou de cuivre), ont été caractérisés par analyse élémentaire, diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique à balayage et spectroscopies UV-vis, infrarouge et Raman. Nous présentons ci-après les caractéristiques principales qui peuvent être déduites de ces études.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre permettent de confirmer le succès de la réaction d'échange effectuée, de vérifier le caractère monophasique et de préciser la structure des composés obtenus (figure 4 pour les composés à base d'hydroxyde de cobalt, ceux à base d'hydroxyde de cuivre présentent des diagrammes similaires). Aux bas angles, les diagrammes présentent des pics de diffraction intenses associés aux plans d'indices de Miller 00l : on distingue nettement le pic 001 ainsi que les harmoniques successives (au moins jusqu'à la 3^e harmonique). Ceci confirme la structure lamellaire des composés et fournit la valeur du paramètre d'empilement des feuillets inorganiques (et, connaissant l'épaisseur de la couche inorganique, une mesure de l'espace interlamellaire). La comparaison des diagrammes des composés hybrides obtenus avec ceux des composés de départ Co₂(OH)₃(OAc) ou Cu₂(OH)₃(DS) permet également de démontrer l'intercalation de la molécule, la distance interlamellaire étant considérablement modifiée par rapport à celle des composés de départ. Connaissant la taille de la molécule insérée (environ 1,4 nm pour **MR** et **MO**, 2,3 nm pour

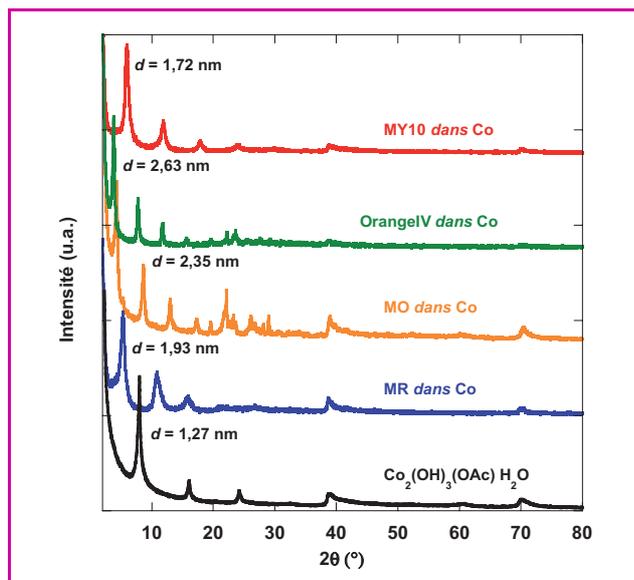


Figure 4 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés Co₂(OH)₃(OAc)·H₂O (noir), **MR**<Co (bleu), **MO**<Co (orange), **OrangeIV**<Co (vert) et **MY10**<Co (rouge) (Co Kα₁ = 0,178897 nm).

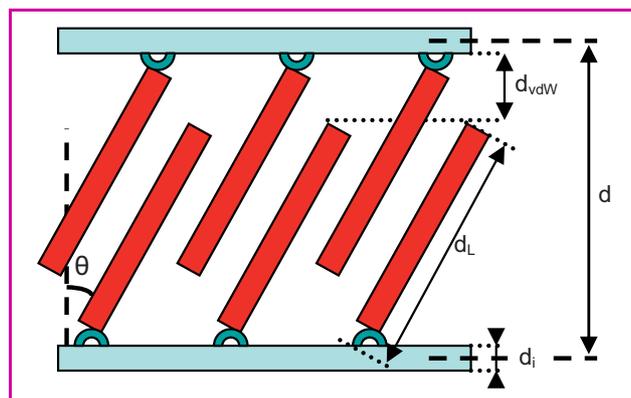


Figure 5 - Modèle structural des composés hybrides lamellaires obtenus (cas de couches interdigitées de mono-anions).

d : distance interlamellaire mesurée par diffraction des rayons X, d_{vdW} : distance de van der Waals séparant l'extrémité non liante d'une molécule organique de la couche d'hydroxyde, d_i : épaisseur de la couche inorganique, d_L : longueur de la molécule insérée, θ : angle entre la molécule inorganique et la normale aux plans.

OrangeIV et 1,7 nm pour **MY10**) et l'épaisseur de la couche inorganique (0,73 nm pour les feuillets d'hydroxydes de cobalt en triple couche et 0,16 nm pour les plans d'octaèdres de Cu(II)), la distance interlamellaire observée correspond à un empilement des molécules en deux couches plus ou moins interdigitées selon l'angle d'inclinaison par rapport aux couches inorganiques (figure 5).

Les spectroscopies IR et Raman (que nous ne détaillerons pas ici) nous permettent, par l'étude des éventuelles liaisons hydrogène et par celle des énergies des modes de vibration symétrique et asymétrique des groupements carboxylate ou sulfonate, de préciser le type de coordination de la molécule insérée à la couche inorganique. Nous avons ainsi pu montrer que dans le cas de **MR**<Co comme dans celui de **MR**<Cu, le carboxylate est coordonné de manière pseudo-bidentate (pour **MR**<Cu, l'un des oxygènes du carboxylate pontre trois ions Cu(II), tandis que l'autre est engagé dans une liaison hydrogène avec un groupement hydroxyle ; pour **MR**<Co, le carboxylate est lié de manière monodente à un Co(II) en site tétraédrique, l'autre étant engagé dans une liaison hydrogène). En revanche pour **MY10**<Co, l'étude infrarouge et Raman suggère une coordination purement monodente du carboxylate, sans liaison hydrogène.

Le même type d'analyse peut être effectué à partir des modes de vibration des fonctions sulfonates, bien que cela soit un peu plus difficile. Dans le cas des ligands **MY10** et **OrangeIV**, il ressort que les groupes sulfonate sont monocoordinés aux couches inorganiques, alors que pour **MO**, le groupe sulfonate ne semble pas directement lié mais impliqué dans une liaison H, de la même façon que dans le cas des hydroxydes doubles lamellaires.

Une caractérisation relativement simple et utile de ce type de matériaux est l'imagerie par microscopie électronique à balayage, qui montre ici des morphologies et des tailles de cristallites très similaires à celles des matériaux de départ (figure 6). Les matériaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes de quelques micromètres, en accord avec le caractère lamellaire de leur structure cristalline.

Les composés obtenus à base d'hydroxyde de cobalt présentent des comportements magnétiques assez

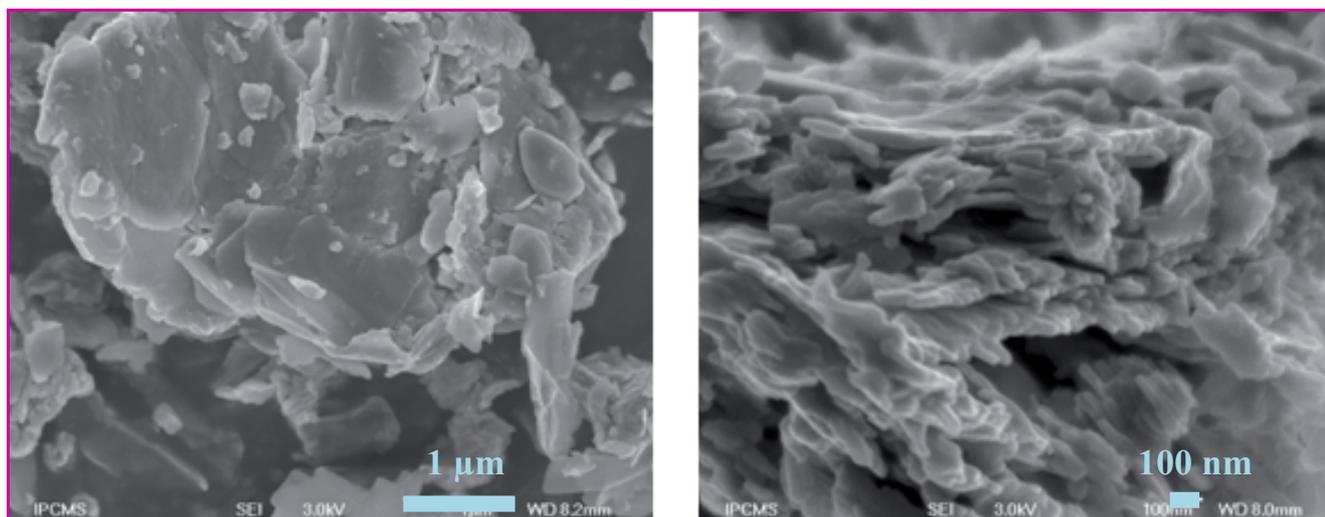


Figure 6 - Imagerie par microscopie électronique à balayage des composés **OrangeIV-Co** (à gauche) et **OrangeIV-Cu** (à droite).

similaires. Les constantes de Curie, déterminées à partir de la loi de Curie-Weiss, sont dans une fourchette 5,90-6,85 emu.K.mol⁻¹, en accord avec ce qui est attendu pour des composés présentant un mélange de cobalt(II) en site octaédrique et en site tétraédrique (cf. description de la structure). Quand la température diminue, le produit de la susceptibilité par la température (χT) diminue régulièrement jusqu'à un minimum autour de 100 K (figure 7).

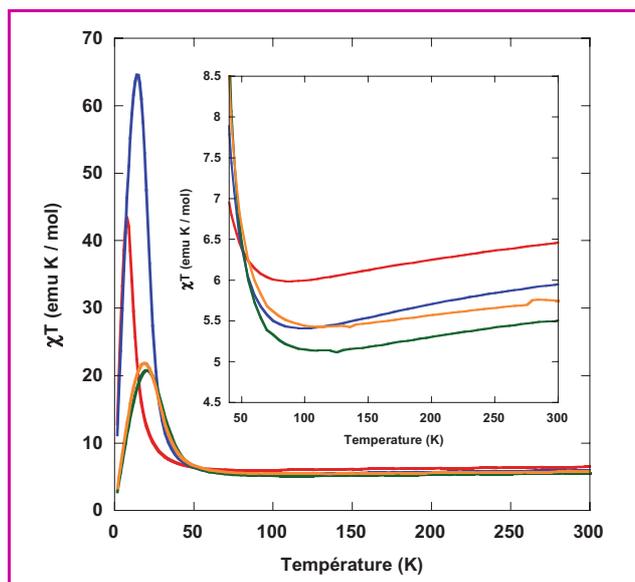


Figure 7 - Comportement magnétique en fonction de la température des composés **MR-Co** (bleu), **MO-Co** (orange), **OrangeIV-Co** (vert) et **MY10-Co** (rouge).

Ceci traduit l'action du couplage spin-orbite au premier ordre (relativement fort dans le cas d'ions Co(II) en site octaédrique) et/ou la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques. En dessous de ce minimum, χT augmente rapidement, signe d'une mise en ordre magnétique, ici de type ferrimagnétique, correspondant à l'alignement antiparallèle des moments de spin des ions Co(II) en site octaédrique et ceux des ions Co(II) en site tétraédrique (les moments magnétiques portés par les ions Co(II) étant différents dans les deux types de sites, il y a un moment résiduel

résultant de ce couplage antiferromagnétique). Les températures de mise en ordre magnétique sont déterminées à partir des mesures de susceptibilité sous champ magnétique alternatif et sont comprises entre 6,8 K pour le composé intercalé par **MY10** et 16,8 K pour le composé intercalé par **MR**. Le couplage au sein des couches entre les ions magnétiques pontés par des atomes d'oxygène est dû à un mécanisme de super-échange [29], alors que le couplage entre les couches est assuré essentiellement par des interactions dipolaires [7]. Cette mise en ordre magnétique est confirmée par l'allure des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, qui montrent une hystérèse, avec des champs coercitifs compris entre 70 et 250 mT (figure 8). La valeur de l'aimantation à haut champ confirme l'alignement antiparallèle des moments portés par les ions Co(II) en sites octaédriques et tétraédriques et permet d'estimer un ordre de grandeur du rapport Co(II) en site O_h /Co(II) en site T_d autour de 70/30, tout à fait en accord avec la structure et les formulations proposées.

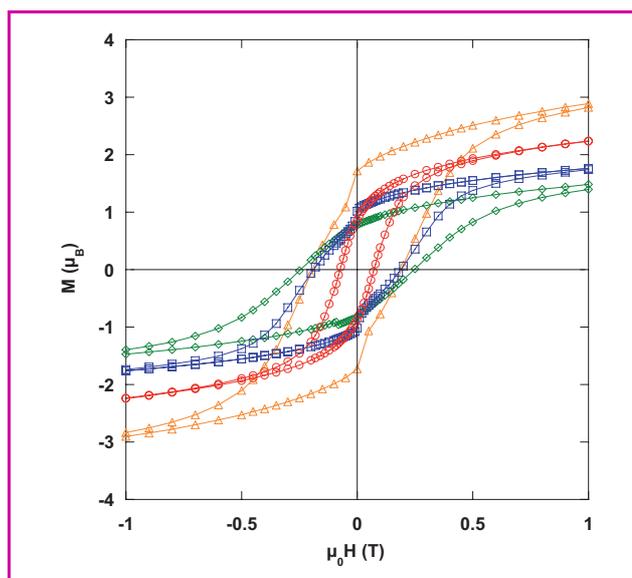


Figure 8 - Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (à 1,8 K) pour les composés **MR-Co** (□), **MO-Co** (△), **OrangeIV-Co** (◇) et **MY10-Co** (○) (les lignes sont seulement un guide de lecture).

On peut effectuer la même analyse du comportement magnétique des composés à base d'hydroxyde de cuivre, qui présentent eux aussi une mise en ordre magnétique de type ferrimagnétique, mais à très basse température : autour de 1,8 K.

Notre approche a donc permis d'obtenir des aimants à base d'hydroxydes simples lamellaires incorporant des colorants azo. Malheureusement, l'idée de départ consistant à coupler dans ces matériaux la propriété magnétique de la matrice inorganique lamellaire et les éventuelles propriétés d'optique non linéaire (ONL) du second ordre des colorants azo a échoué, car les composés hybrides obtenus n'ont montré aucune activité en génération de seconde harmonique par la méthode de Kurtz-Perry. Ceci est peut-être dû à un arrangement centro-symétrique des chromophores ou à une trop faible activité ONL de ceux-ci. Un design plus élaboré des chromophores sera nécessaire, afin d'optimiser leur activité ONL intrinsèque et leur arrangement dans l'espace interlamellaire.

Néanmoins, d'autres propriétés peuvent être explorées. C'est ainsi que nous avons montré que certains de ces composés hybrides fluoresçaient, à température ambiante comme à basse température (notamment en dessous de la température d'ordre magnétique). Ces composés constituent donc une nouvelle famille d'aimants fluorescents. Nous étudions actuellement l'évolution de cette émission de fluorescence en fonction de la température, afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la mise en ordre magnétique sur la fluorescence (forme et intensité), comme nous avons pu l'observer sur un hydroxyde de nickel lamellaire, fonctionnalisé par des oligophénylènevinylènes [13].

Insertion de complexes de coordination

Outre le greffage de molécules fonctionnelles purement organiques, nous nous intéressons actuellement à l'insertion-greffage de complexes de métaux de transition anioniques au sein de ces matrices d'hydroxydes lamellaires. De telles espèces peuvent en effet amener une grande variété de propriétés nouvelles, *a priori* facilement modulables en changeant le métal coordonné (luminescence, catalyse, optique non linéaire, conductivité, magnétisme, etc.). Par ailleurs, le greffage de complexes de coordination soulève de nouvelles difficultés chimiques, forcément stimulantes. Les complexes vers lesquels nous nous sommes orientés dans un premier temps doivent répondre à un cahier des charges assez précis : ils doivent posséder des fonctions d'accrochage (carboxylate, sulfonate, phosphonate), être solubles dans l'eau, être stables et inertes en solution aqueuse à pH 8 et être facilement accessibles en grosses quantités (plusieurs grammes). Nous nous intéressons actuellement à l'insertion-greffage de deux types de complexes : des complexes de phthalocyanine et des complexes à ligand de type base de Schiff.

Nous sommes ainsi parvenus à insérer des phthalocyanines métallées fonctionnalisées par quatre groupements sulfonate dans les hydroxydes de cuivre et de cobalt (figure 9). L'un des aspects particulièrement intéressants de l'insertion de phthalocyanine dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt a consisté justement en l'établissement des conditions de réaction. Bien que les composés hybrides fonctionnalisés par des phthalocyanines métallées puissent être synthétisés par réaction d'échange anionique directement à partir des hydroxy-acétate de cobalt ou de cuivre, la cristallinité obtenue dans ce cas est en général relativement

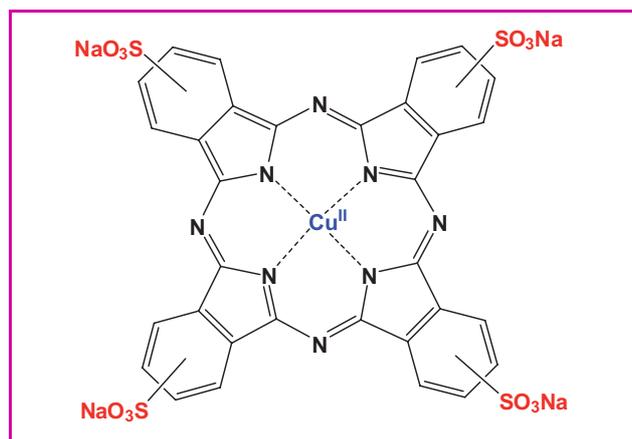


Figure 9 - Phthalocyanines tétrasulfonate utilisées (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)).

mauvaise (figure 10, voie 1). En revanche, si on utilise comme composés de départ les hydroxydes pré-intercalés $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{DS})$ et $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{DSO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (DSO^- = dodécylsulfonate) et à condition de travailler à température assez élevée (100°C) (voie 2), on obtient les composés hybrides fonctionnalisés par les phthalocyanines avec une cristallinité bien meilleure et une formule brute du type $\text{M}_2(\text{OH})_{4-4x-z}(\text{M}'\text{PcTs})_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$ (avec M = Co(II) ou Cu(II), $\text{M}'\text{PcTs}$ = phthalocyanine tétrasulfonée de Co(II), Ni(II) ou Cu(II), $0,1 < x < 0,2$ et $2 < y < 3$). Si on travaille à plus basse température (60°C) (voie 3), le ligand DS^- ou DSO^- n'est que partiellement substitué et on obtient un composé « co-intercalé » de formule générale $\text{M}_2(\text{OH})_{4-4x-z}(\text{M}'\text{PcTs})_x(\text{DS ou DSO})_z$ avec $x \approx 0,02$ et $z \approx 0,6$. Dans le cas des hydroxydes de cobalt, il est ensuite possible de « forcer » cette réaction d'échange à partir du composé co-intercalé pour obtenir le composé complètement échangé (voie 4), analogue à celui obtenu par la voie 2. Notons que pour une raison que nous ne comprenons pas encore tout à fait, cette voie 4 est inopérante dans le cas des hydroxydes de cuivre, ce qui illustre la complexité de ces réactions d'échange.

Nous avons ainsi pu insérer des phthalocyanines tétrasulfonées de Cu(II), Co(II) et Ni(II) dans les hydroxydes de cuivre et de cobalt. La figure 11 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les composés à base d'hydroxyde de cobalt. Ces composés présentent

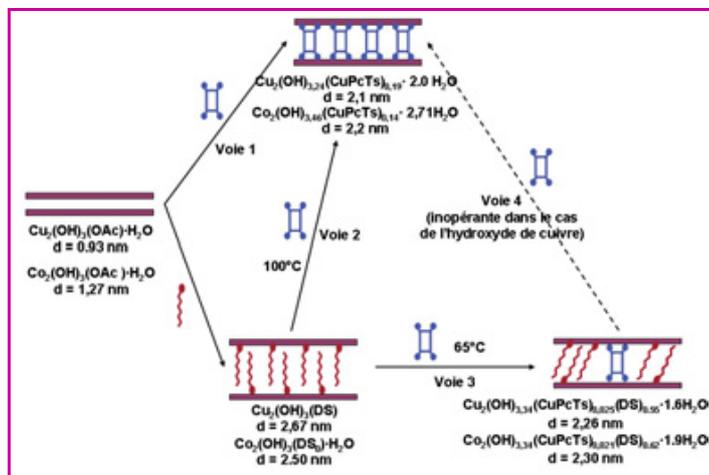


Figure 10 - Différentes voies d'insertion de phthalocyanines de cuivre tétrasulfonate dans les hydroxydes lamellaires de cuivre et de cobalt.

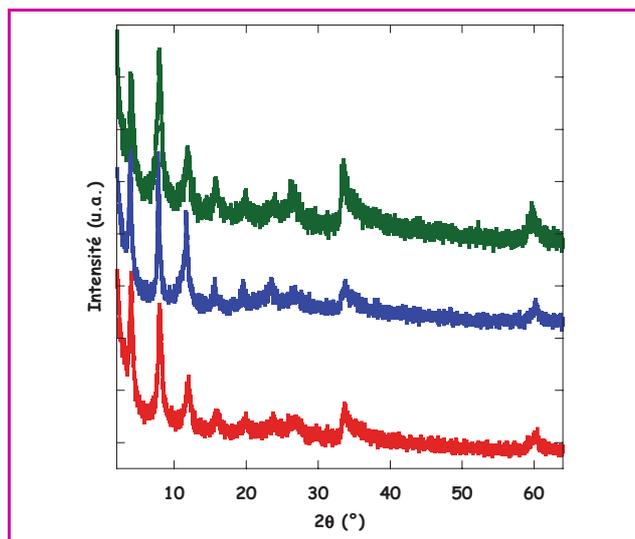


Figure 11 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés **CuPcTs_CCo** (rouge), **CoPcTs_CCo** (bleu) et **NiPcTs_CCo** (vert) ($\text{Cu K}\alpha_1 = 0,1540598 \text{ nm}$).

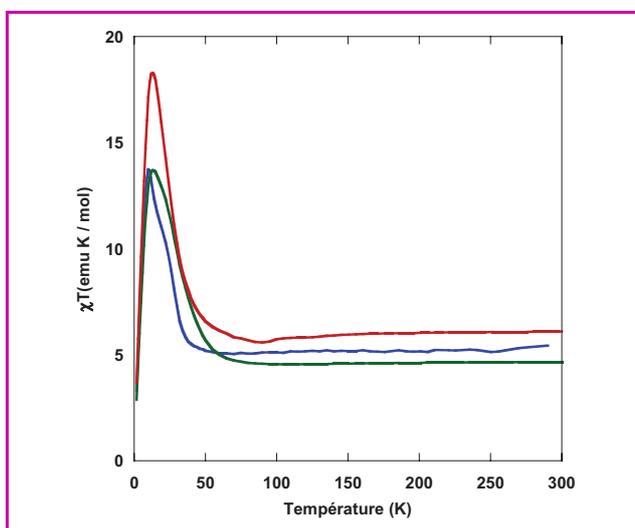


Figure 12 - Comportement magnétique en fonction de la température des composés **CuPcTs_CCo** (rouge), **CoPcTs_CCo** (bleu) et **NiPcTs_CCo** (vert).

logiquement des distances interlamellaires très proches (autour de 2,2 nm), en accord avec l'insertion d'une phthalocyanine métallée.

Les propriétés magnétiques de ces composés montrent dans le cas des hybrides de cobalt des comportements ferrimagnétiques, avec des températures d'ordre de 5,8, 6,8 et 7,8 K pour les composés fonctionnalisés par les phthalocyanines de Co, Ni et Cu respectivement (figure 12). Le mécanisme d'interaction magnétique est identique à celui décrit plus haut pour les colorants azo, avec un couplage de nature antiferromagnétique au sein des couches inorganiques entre les ions cobalt en sites tétraédriques et ceux en sites octaédriques, et un couplage ferromagnétique, de nature principalement dipolaire, entre les couches. L'insertion d'une phthalocyanine provoque une diminution de la température d'ordre par rapport au composé non substitué ($T_C = 12,6 \text{ K}$ pour $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$). Ceci est probablement dû à une diminution de la longueur de corrélation magnétique au sein des plans qui diverge à basse température [9]. L'influence de

la nature de l'ion métallique inséré sur la température d'ordre est en revanche plus difficile à expliquer pour le moment. Nous avons pu suivre par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) l'évolution de la position du signal de RPE de la phthalocyanine de cuivre insérée dans l'hydroxyde de cobalt (figure 13). Ce signal se décale progressivement vers les champs forts de manière concomitante avec la mise en ordre magnétique ; le champ résonant n'est plus le champ Zeeman appliqué, mais résulte également des contributions du champ dipolaire et du champ d'échange avec les couches inorganiques.

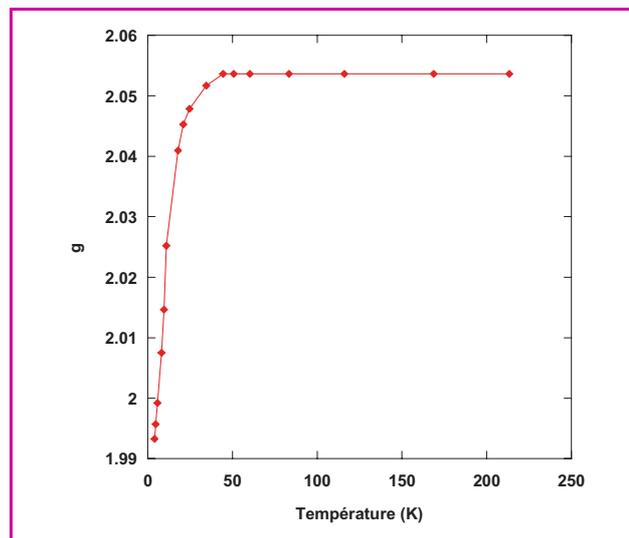


Figure 13 - Évolution en fonction de la température du facteur g associé au complexe **CuPcTs** inséré dans un hydroxyde lamellaire de cobalt.

Ces composés constituent l'un des premiers exemples de fonctionnalisation d'hydroxydes simples lamellaires par un complexe de métal de transition [30]. Nous explorons actuellement les propriétés susceptibles d'être amenées par cette fonctionnalisation, telles que la conductivité (liée à l'empilement des phthalocyanines), la luminescence, les propriétés redox et la catalyse.

Le dernier exemple que nous donnerons ici concerne le greffage de complexes non macrocycliques, à ligand de type salen (figure 14). Ces complexes sont moins stables que les complexes de phthalocyanine présentés plus haut, générant des difficultés spécifiques liées à leur hydrolyse au cours de la réaction d'échange. Cette hydrolyse est systématique si l'on part d'hydroxy-acétate lamellaires, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})$; les tentatives d'insertion des complexes de salen-sulfonate conduisent alors à l'insertion-greffage du fragment salicyaldéhyde sulfonate résultant de cette hydrolyse. Ceci a pu être surmonté en travaillant à partir de composés pré-intercalés par du dodécylsulfate ou du dodécylsulfonate dans un mélange eau-éthanol (50:50 v/v). Par ailleurs, comme souligné plus haut, la réaction d'insertion greffage procède, en partie du moins, par un mécanisme de dissolution/recristallisation. Par conséquent, selon la labilité et la stabilité relative des complexes que l'on cherche à insérer, il peut y avoir échange, au cours de la réaction de greffage, entre l'ion métallique de la couche inorganique et l'ion complexé par le ligand dérivé de salen. C'est effectivement ce que nous avons observé, essentiellement avec les complexes de Zn(II) et, dans une moindre mesure, avec les complexes de Co(II) et de Cu(II).

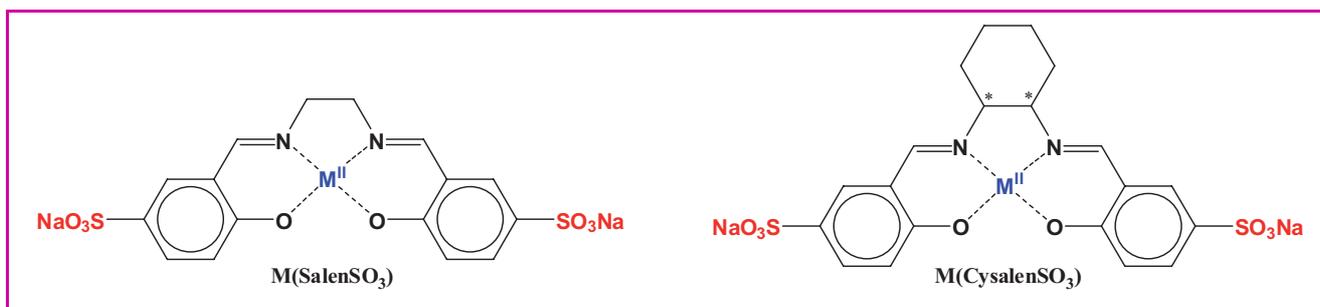


Figure 14 - Complexes dérivés de salen utilisés dans ce travail ($M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$).

En revanche, les complexes de $\text{Ni(II)(salenSO}_3)$ sont suffisamment stables et inertes pour ne pas subir cette réaction parasite de transmétallation lors de leur insertion dans les hydroxydes lamellaires. Ces observations sont en accord avec l'ordre de stabilité relative de complexes analogues ($\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} \gg \text{Zn}$) [31]. Dans le cas des hydroxydes de cuivre hybrides, nous comprenons cette réaction de transmétallation par la formation de lacunes octaédriques dans les feuillet inorganiques, l'ion Cu(II) du feuillet inorganique venant remplacer l'ion Zn(II) ou Co(II) dans la cavité salen. Ces ions Zn(II) ou Co(II) viennent alors compenser les lacunes de cuivre créées dans la couche inorganique, en adoptant un environnement tétraédrique de part et d'autre de la couche. Il se forme ainsi une triple couche inorganique, de structure générale analogue à celle de l'hydroxy-acétate de cobalt présentée plus haut. La formation de cette triple couche dans le cas de l'insertion de salen de Zn(II) ou de Co(II) dans l'hydroxy-acétate de cuivre se traduit notamment par une augmentation très sensible de la distance interlamellaire (paramètre d), par comparaison avec le cas de l'insertion de salen de Cu(II) ou de Ni(II) pour lequel il n'y a pas de réaction de transmétallation (figure 15).

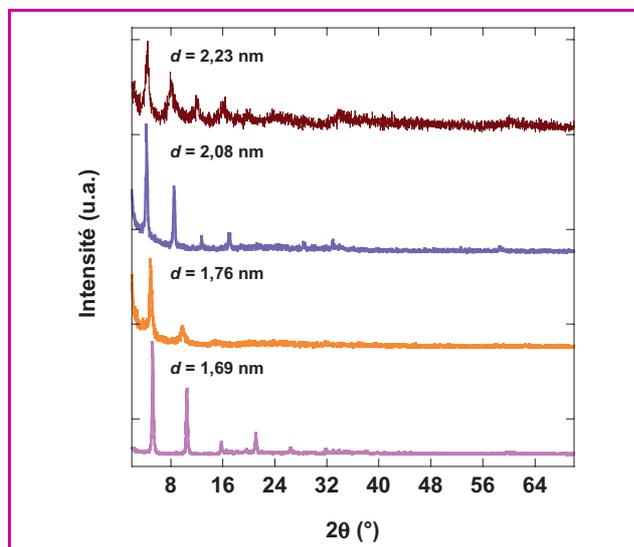


Figure 15 - Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés $\text{Cu(SalenSO}_3)_2\text{Cu}$ (rose), $\text{Ni(SalenSO}_3)_2\text{Cu}$ (orange), $\text{Zn(SalenSO}_3)_2\text{Cu}$ (violet) et $\text{Co(SalenSO}_3)_2\text{Cu}$ (marron) ($\text{Cu } K\alpha_1 = 0,1540598 \text{ nm}$).

Nous ne détaillerons pas ici les propriétés de tous les composés obtenus ; à titre d'exemple, la figure 16 montre les propriétés magnétiques du composé $\text{Ni(SalenSO}_3)_2\text{Co}$, de formule $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,32}(\text{Ni(SalenSO}_3)_2)_{0,34} \cdot 4,4 \text{ H}_2\text{O}$ avec une distance interlamellaire de 2,22 nm. Dans ce cas, le

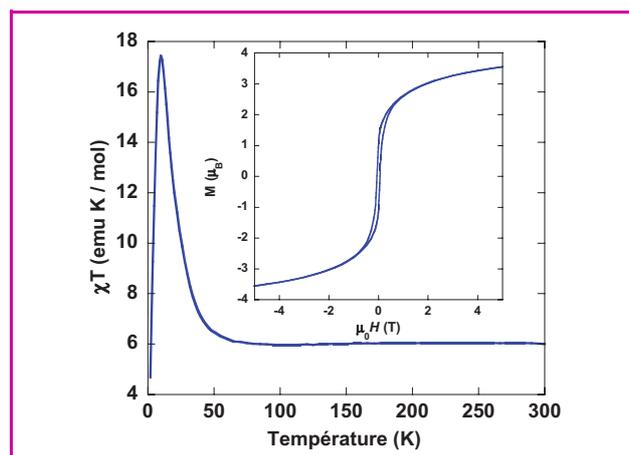


Figure 16 - Comportement magnétique en fonction de la température du composé $\text{Ni(SalenSO}_3)_2\text{Co}$. En insert : aimantation en fonction du champ à 1,8 K.

composé de Ni(II) inséré est diamagnétique (le Ni(II) est en géométrie plan-carré) et le composé présente un ordre ferrimagnétique, avec une température de mise en ordre de 6,1 K et un champ coercitif à 1,8 K de 65 mT.

La possibilité de faire varier relativement facilement la nature du métal du complexe que l'on insère ouvre des perspectives très intéressantes dans la modulation des propriétés, tant magnétiques qu'optiques (luminescence, chiralité ou optique non linéaire) des composés hybrides formés. À titre d'exemple, l'insertion de complexes chiraux aboutit à des aimants chiraux, présentant du dichroïsme optique (figure 17).

Conclusion et perspectives

Nous espérons avoir montré dans cet article l'extrême versatilité et la richesse de ces systèmes hydroxydes lamellaires simples. Les méthodes illustrées ici permettent d'envisager l'insertion, et le greffage, de molécules fonctionnelles variées. Bien sûr, de très nombreuses études restent à mener pour pouvoir concevoir à façon des matériaux lamellaires multifonctionnels et mettre en évidence les éventuelles synergies entre les propriétés magnétiques du réseau inorganique et la propriété apportée par la molécule insérée. En ce sens, l'insertion-greffage de complexes de métaux de transition est prometteuse, car les propriétés apportées peuvent être multiples (conductivité, luminescence, chiralité, magnétisme, électroactivité, etc.) et modulables par le changement d'ion métallique.

Enfin, l'un des prolongements importants de ces études consiste en la mise en forme de ces matériaux : le contrôle

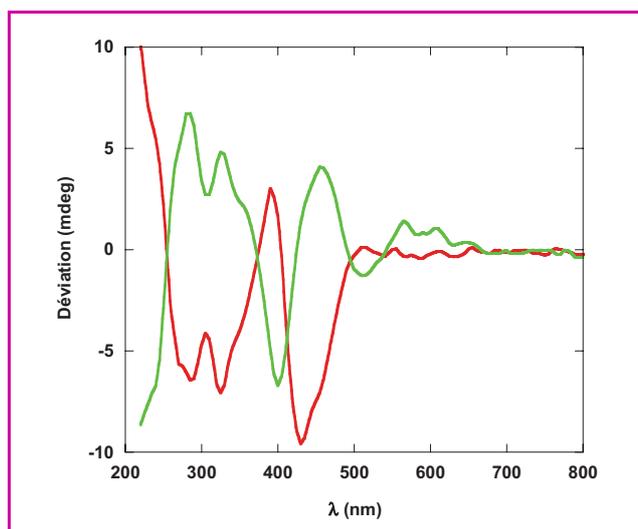


Figure 17 - Spectres de dichroïsme circulaire (phase solide, matrice de KBr) pour les composés $\text{Ni}(\text{CysalenSO}_3(\text{RR}))\text{Cu}$ (vert) et $\text{Ni}(\text{CysalenSO}_3(\text{SS}))\text{Cu}$ (rouge).

de la dispersité en taille de cristallites et la formation de films minces constituent actuellement l'un de nos axes de travail, qui devrait permettre notamment de faciliter la mise au point de dispositifs optiques.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS, l'Université de Strasbourg, le Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche (thèse de Séraphin Eyele-Mezui), l'Agence Nationale de la Recherche (contrat ANR-06-JCJC-0008) et l'Agence Universitaire de la Francophonie du Sénégal (bourse d'étude de Mayoro Diop) pour le financement de ces recherches. Ils remercient également les nombreuses personnes qui participent à ces travaux : Cédric Leuvre (MEB), Didier Burger (ATG-ATD) et Alain Deroy (mesures squid) (IPCMS-DCMI, Strasbourg), Hicham Ahrach et Loïc Mager (ONL), Jean-Pierre Vola, Olivier Crégut (électronique et montages optiques), Matthieu Gallart et Pierre Gilliot (photoluminescence) (IPCMS-DON, Strasbourg), Philippe Turek, Sylvie Choua et Maxime Bernard (RPE) (Institut de chimie, Strasbourg), Régis Guillot (DRX monocristaux) et Éric Rivière (photomagnétisme) (ICMMO, Orsay), Jean-François Bardeau (résonance Raman) et Jean-Marc Grenèche (Mössbauer) (LPEC, Le Mans), Adel Mesbah et Michel François (résolution structurale) (Institut Jean Lamour, Nancy).

Références

- [1] *Functional Hybrid Materials*, P. Gómez-Romero, C. Sanchez (eds), Wiley-VCH, 2004.
- [2] Li M., Mann S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(49), p. 9476.
- [3] Tokura Y., *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 1998, 3, p. 175.
- [4] Rabu P., Drillon M., *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, Vol 1, H.S. Nalwa (ed), American Scientific Publishers, Los Angeles, 2003, p. 297.
- [5] Rabu P., Drillon M., Awaga K., Fujita W., Sekine T., *Magnetism: Molecules to Materials II. Molecules-Based Materials*, J.S. Miller, M. Drillon (eds), Wiley-VCH, 2001, p. 357.
- [6] Masciocchi N., Corradi E., Sironi A., Moretti G., Minelli G., Porta P., *J. Sol. St. Chem.*, 1997, 131(2), p. 252.
- [7] Drillon M., Panissod P., *J. Magn. Magn. Mat.*, 1998, 188, p. 93.

- [8] Rabu P., Rueff J.-M., Huang Z.L., Angelov S., Souletie J., Drillon M., *Polyhedron*, 2001, 20(11-14), p. 1677.
- [9] Laget V., Hornick C., Rabu P., Drillon M., Turek P., Ziesel R., *Adv. Mater.*, 1998, 10(13), p. 1024.
- [10] Demessence A., Rogez G., Rabu P., *Chem. Mater.*, 2006, 18(13), p. 3005.
- [11] Demessence A., Rogez G., Rabu P., *L'Act. Chim.*, 2006, 293, p. 17.
- [12] Demessence A., Yassar A., De Brion S., Rogez G., Rabu P., manuscrit en préparation.
- [13] Rueff J.-M., Nierengarten J.-F., Gilliot P., Demessence A., Crégut O., Drillon M., Rabu P., *Chem. Mater.*, 2004, 16(15), p. 2933.
- [14] Shimizu H., Okubo M., Nakamoto A., Enomoto M., Kojima N., *Inorg. Chem.*, 2006, 45(25), p. 10240.
- [15] Delahaye E., Eyele-Mezui S., Bardeau J.-F., Leuvre C., Mager L., Rabu P., Rogez G., *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(34), p. 6106.
- [16] Griffiths J., *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1, p. 481.
- [17] Delaire J.A., Nakatani K., *Chem. Rev.*, 2000, 100(5), p. 1817.
- [18] Delorme N., Bardeau J.-F., Bulou A., Poncin-Epaillard F., *Langmuir*, 2005, 21(26), p. 12278.
- [19] Rivolo P., Pirasteh P., Chaillou A., Joubert P., Kloul M., Bardeau J.-F., Geobaldo F., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 100(1-2), p. 99.
- [20] Guendouz M., Pedrono N., Etesse R., Joubert P., Bardeau J.-F., Bulou A., Kloul M., *Phys. Stat. Sol. A*, 2003, 197(2), p. 414.
- [21] Latterini L., Nocchetti M., Aloisi G.G., Costantino U., Elisei F., *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360(3), p. 728.
- [22] Benard S., Yu P., Audiere J.P., Riviere E., Clement R., Guilhem J., Tchertanov L., Nakatani K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(39), p. 9444.
- [23] Lacroix P.G., Clément R., Nakatani K., Zyss J., Ledoux I., *Science*, 1994, 263, p. 658.
- [24] Gentili P.L., Costantino U., Vivani R., Latterini L., Nocchetti M., Aloisi G.G., *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(10), p. 1656.
- [25] Fujita W., Awaga K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(19), p. 4563.
- [26] Coradin T., Clément R., Lacroix P.G., Nakatani K., *Chem. Mater.*, 1996, 8(8), p. 2153.
- [27] Colón J.L., Yang C.-Y., Clearfield A., Martin C.R., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(20), p. 5777.
- [28] Huang G., Ma S., Zhao X., Yang X., Ooi K., *Chem. Commun.*, 2009, 3, p. 331.
- [29] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [30] Hayashi H., Hudson M.J., *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(5), p. 781.
- [31] Calvin M., Melchior N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(10), p. 3270.



E. Delahaye



S. Eyele-Mezui



M. Drillon



P. Rabu



G. Rogez



M. Diop



R. Welter

Émilie Delahaye est post-doctorante, Séraphin Eyele-Mezui est doctorant, Marc Drillon et Pierre Rabu sont directeurs de recherche, Guillaume Rogez (auteur correspondant) est chargé de recherche au Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS-DCMI)*. En 2008, le travail de Guillaume Rogez a été récompensé par la Médaille de bronze du CNRS.

Mayoro Diop est doctorant à l'Université Cheik Anta Diop de Dakar (Sénégal).

Richard Welter est professeur à l'Université de Strasbourg (Institut de Chimie)**.

* IPCMS-DCMI (UMR CNRS-UdS 7504), 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2.
Courriel : rogez@ipcms.u-strasbg.fr

** Laboratoire Decomet, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR CNRS-UdS 7177), 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.