

Table ronde : Nouvelles architectures et matériaux

La table ronde a été animée par Olivier Kahn et Jean Etourneau, professeurs, de l'Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux et par Jean-Claude Chambron, chargé de recherche, du Laboratoire de chimie organo-minérale de Strasbourg.

Elle a été illustrée par la présentation et par la discussion de trois exposés de J.C. Chambron (Strasbourg) sur de remarquables synthèses et structures de caténanes et de caténands, de L. Ouahab (Rennes) sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques à propriétés magnétiques et conductrices et de M. Verdaguer (Paris) sur les propriétés magnétiques de molécules convenablement agencées dans le solide (voir contributions ci-dessous).

La discussion a mis en évidence (i) les nouveaux besoins en matière de matériaux, que ce soit pour l'utilisation en réactivité ou en physique ; (ii) les nouvelles possibilités offertes par la chimie moléculaire des éléments de transition ; (iii) les difficultés à surmonter, en particulier dans la maîtrise de la structure des édifices et des interactions intramoléculaires ; (iv) l'intérêt et la nécessité d'une approche pluridisciplinaire et notamment d'un rapprochement entre chimistes du solide et de la molécule dans ce domaine.

La démarche générale part de la fonction à remplir dans un dispositif (afficheur, capteurs, composant...), qui implique des contraintes sur les propriétés du matériau, qui exigent une structure électronique et une structure tout court que le chimiste s'efforce de réaliser à partir d'une synthèse rationnelle. Plus que de dupliquer les propriétés des matériaux existants (au demeurant souvent remarquables), il s'agit d'obtenir des matériaux à propriétés nouvelles, capables de présenter plusieurs propriétés simultanément (bistable et bicolore, magnétique et conducteur, voire supraconducteur, photosensible et bistable, etc.) dans des conditions d'utilisation potentielle (température et pression ambiantes...). On peut à cette fin utiliser la flexibilité de la chimie autour du métal (choix du métal, des ligands, des interactions intra- et intermoléculaires) et exploiter pleinement les spécificités de l'approche moléculaire, dans ses objets comme dans ses méthodes (solvant, température et pressions de synthèse voisines de l'ambiante...).

Les difficultés rencontrées sont à la fois d'ordre scientifique (nouvelles méthodes de synthèse et d'études, maîtrise des empilements intermoléculaires, stabilité des matériaux...) et d'organisation du travail (dans un processus qui va de la molécule au produit, comment intégrer de la manière la plus efficace les diverses étapes et les interventions successives ?).

Il n'est pas sans signification que les animateurs de la table ronde aient été les uns des molécularistes convaincus et les autres des solidistes patentés. Cela a permis de mettre en évidence une volonté commune de travailler ensemble et le souhait de dégager des espaces de discussion et de rencontre pour cela.

La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant

Michel Verdaguer* professeur, **Christel Héлары*** docteur, **Sylvie Ferlay*** docteur, **Ariane Sculler*** doctorant

Entre chimie moléculaire et chimie du solide apparaît une nouvelle approche des matériaux, qui construit rationnellement le solide et prévoit ses propriétés à partir de la molécule et du contrôle des interactions intermoléculaires.

En fonction des propriétés souhaitées (optique, magnétisme, conduction...), et à l'aide de modèles orbitaux de l'interaction entre électrons, il est possible de choisir les précurseurs, complexes de métal de transition par exemple où l'on contrôle la taille, la géométrie, la charge, le spin, le champ des ligands en fonction des interactions que l'on souhaite développer entre entités voisines : la minimisation des interactions conduit à la molé-

cule isolée ou en interaction faible avec les voisins ; l'optimisation de l'interaction entre voisins peut conduire à des édifices isolants ou conducteurs, magnétiques ou supraconducteurs...

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, il existe des modèles simples [1] qui permettent de prévoir l'interaction d'échange à courte distance entre électrons célibataires sur des sites voisins A et B. La figure 1 montre les deux situations les plus fréquemment rencontrées : (a) recouvrement d'orbitales de même symétrie avec formation d'orbitales moléculaires ; (b) orthogonalité d'orbitales de symétrie différente. La figure 2 illustre les propriétés magnétiques qui en résultent : a) couplage antiferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin total nul, $S_T = 0$, lorsque $S_A = S_B$; b) couplage ferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin total maximal, $S_T = S_A + S_B$; c) couplage antiferromagnétique à courte distance et état fondamental de spin

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, U.R.A. C.N.R.S. 419, Université Pierre et Marie Curie, Case 42, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.30.33. Fax : 01.44.27.38.41.
Courrier électronique : miv@ccr.jussieu.fr

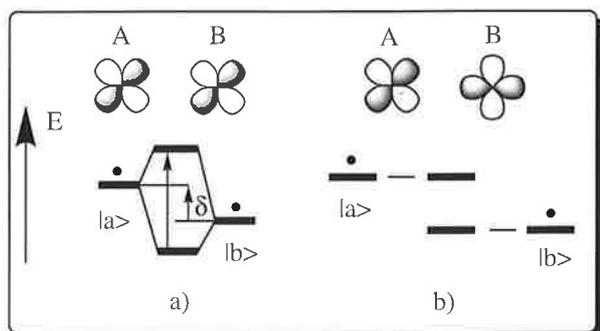


Figure 1 - Les deux types d'interaction possibles entre orbitales : a) même symétrie et recouvrement ; b) symétries différentes et orthogonalité.

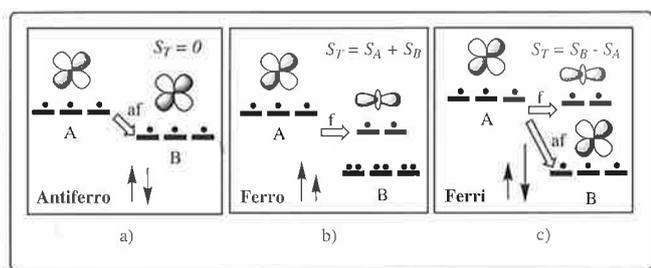


Figure 2 - Influence des interactions orbitales sur le magnétisme à courte distance : a) recouvrement et antiferromagnétisme ($S_A = S_B$) ; b) orthogonalité et ferromagnétisme ; c) recouvrement, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme ($S_A \neq S_B$).

total non nul, $S_T = |S_A - S_B|$ lorsque $S_A \neq S_B$ (cette situation est celle du ferrimagnétisme défini par Néel).

Les ions hexacyanométallate $[B^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ (figure 3a), en particulier l'ion hexacyanochromate (III), de configuration électronique d^3 , se sont révélés particulièrement utiles pour l'obtention d'édifices de dimension variable et de propriétés inédites [2]. Ce sont des bases de Lewis, capables d'établir des interactions dans les trois dimensions de l'espace avec des acides de Lewis A. Lorsque ceux-ci sont des complexes paramagnétiques dans lesquels l'ion de transition A est entouré d'un ligand qui ne laisse qu'un seul site de coordination vacant, on obtient des complexes oligonucléaires chargés positivement : le contrôle de la stœchiométrie permet d'obtenir des complexes trinucéaires (figure 3b), ou heptanucléaires (figure 3c). Dans l'un et l'autre cas, les espèces formées, chargées positivement, sont bien isolées les unes des autres par des anions et des molécules d'eau (figure 3d). Dans le cas du complexe chrome (III)-nickel (II) CrNi_2 , ferromagnétique comme prévu, le spin total est $7/2$; dans le complexe CrNi_6 , également ferromagnétique, le spin total atteint $15/2$ [3a] ; il devient $27/2$ dans le complexe CrMn_6 antiferromagnétique [3b]. Ces fortes valeurs du spin sont très recherchées pour les études de renversement de l'aimantation, fondamentales et appliquées (enregistrement magnétique) sur des espèces bien définies, à spin identique. Sur des espèces analogues, il a été possible de mettre en évidence un effet tunnel quantique magnétique, et une température de blocage à basse température, en dessous de laquelle des molécules sans interaction entre elles se comportent comme des aimants ! Ce type de

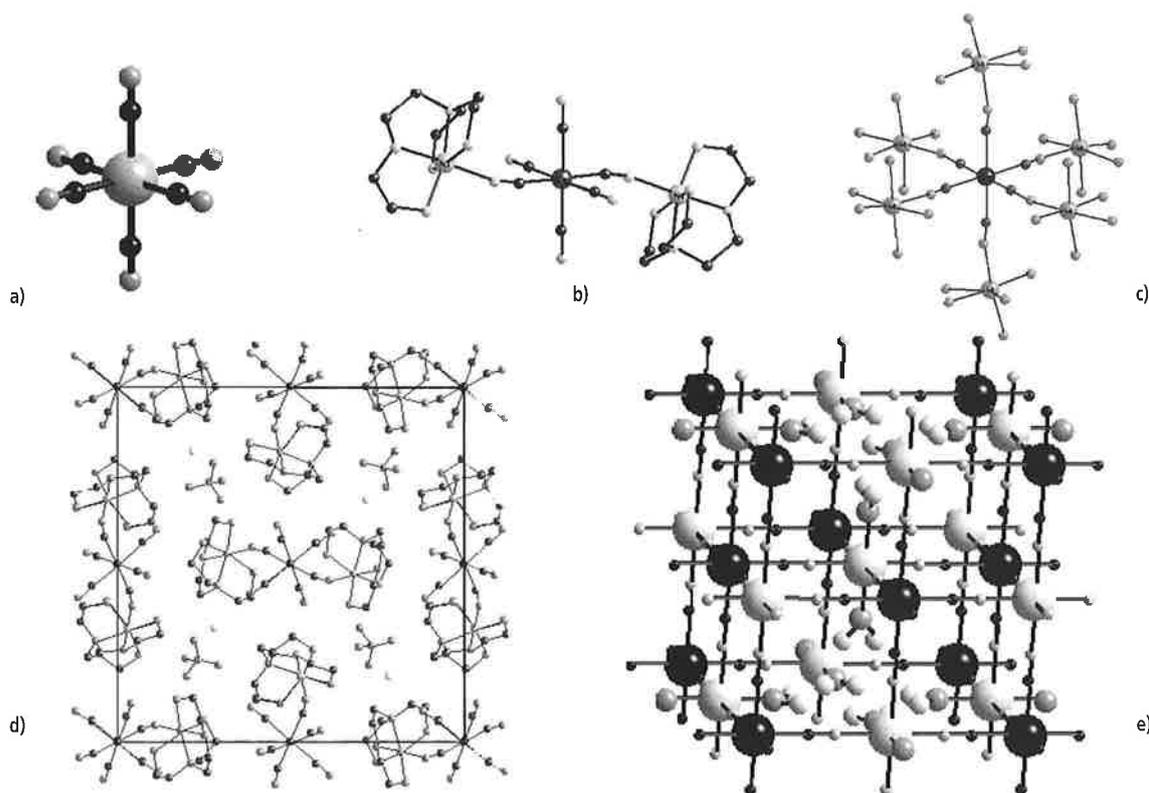


Figure 3 - a) Précurseur hexacyanochromate (III) ; b) à e) édifices construits à partir du précurseur : b) complexe trinucéaire ferromagnétique CrNi_2 ; c) complexe heptanucléaire ferromagnétique CrNi_6 (spin $S = 15/2$) ou ferrimagnétique CrMn_6 (spin $S = 27/2$) ; d) projection de la maille : les complexes sont isolés ; e) analogue du bleu de Prusse $\text{A}^{III}[\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; les ions A^{II} et Cr^{III} sont en interaction à travers l'ion cyanure ; les lacunes en ions $[\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ sont occupées par des molécules d'eau.

synthèses a notamment été développée en France dans notre équipe par T. Mallah, aujourd'hui à Orsay.

La figure 3e montre l'analogie du bleu de Prusse $A^{II}_3[Cr^{III}(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ que l'on obtient en mélangeant dans l'eau l'hexacyanochromate et un acide de Lewis divalent A^{II} ; la stœchiométrie est A_3Cr_2 ; les lacunes en ions $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$ sont occupées par des molécules d'eau; les ions Cr^{III} sont en interaction dans les trois directions de l'espace avec A^{II} , à travers l'ion cyanure. Il s'agit d'un excellent système pour obtenir des aimants. La température de Curie est proportionnelle au nombre de voisins magnétiques et à la constante d'échange $|J|$. Quand l'ion A^{II} est du nickel (II) l'interaction est ferromagnétique comme précédemment [4]. Quand l'ion A^{II} devient le manganèse (II), l'interaction est antiferromagnétique mais il existe encore deux chemins d'échange ferromagnétiques qui diminuent la valeur absolue de la constante de couplage ($T_C = 90$ K). En utilisant l'ion chrome (II) à la place du manganèse (II), on supprime l'un des électrons t_{2g} sur A^{II} , on diminue le nombre de chemins d'échange ferromagnétiques, on augmente $|J|$ et on obtient $T_C = 240$ K [5]. Quand on prend l'ion vanadium (II), on supprime l'ultime électron t_{2g} sur A^{II} , il n'y a plus de chemin d'échange ferromagnétique, $|J|$ est maximal et l'on obtient un composé ferrimagnétique avec $T_C = 315$ K, une température ambiante saharienne (42 °C) [6] ! La figure 4 montre l'aimantation de deux matériaux de composition légèrement différente. Ces composés sont amorphes et sensibles à l'air mais la voie est ouverte aux applications possibles d'aimants à précurseur moléculaire à la température ambiante. D'ores et déjà les propriétés magnéto-optiques du matériau ont été étudiées en couche mince et se révèlent très prometteuses. Plusieurs équipes dans le monde travaillent dans cette direction [7, 8]. La démarche rationnelle utilisée ici peut être généralisée à d'autres précurseurs et des résultats spectaculaires sont donc à attendre dans ce domaine au cours des prochaines années [9].

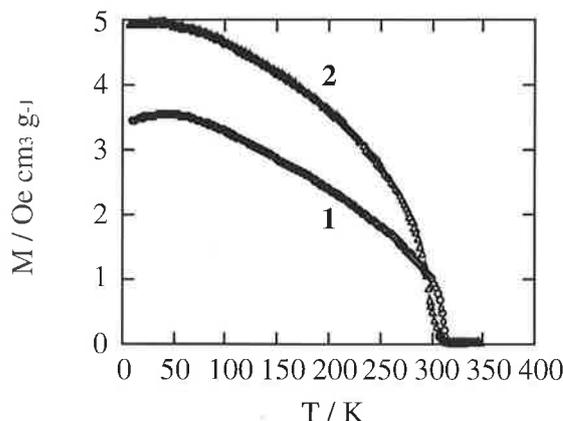


Figure 4 - Entre les ions Cr^{III} et V^{II} , l'interaction antiferromagnétique est assez forte pour provoquer une aimantation spontanée au-dessus de la température ambiante ($T_C = 42$ °C). L'aimantation et la température de Curie peuvent varier avec de faibles modifications de la stœchiométrie des composés (1 et 2).

Références

- [1] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, 1993.
- [2] a) Thèse de doctorat de Véronique Gadet, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1992 ; b) Thèses de doctorat de Chrystel Hélayr et de Sylvie Ferlay, (université Pierre et Marie Curie Paris) 1996.
- [3] a) Mallah T., Auberger C., Verdaguer M., Veillet P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 61 ; b) Sculler A. et al., *New J. Chem.*, 1996, 20, p. 1.
- [4] Gadet V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p. 9213.
- [5] a) Mallah T. et al., *Science*, 1993, 262, p. 1554 ; b) Verdaguer M. et al., *Pour la Science*, 1994, 200, p. 16 ; c) Mallah T. et al., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1995, 273, p. 141.
- [6] Ferlay S. et al., *Nature*, 1995, 378, p. 701 ; h) Mallah T. et al., *Magnetism : A Supramolecular Function*, édité par O. Kahn, Nato ASI Series, C 484, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 597.
- [7] Girolami G.S. et al., a) *Inorg. Chem.*, 1994, 33, p. 5165 ; b) *Science*, 1995, 268, p. 397.
- [8] Sato O., Hashimoto M. et al., *Science*, 1996, 271, p. 49 ; *ibid.*, 1996, 272, p. 701
- [9] Verdaguer M., *Science*, 1996, 272, p. 698.

Topologie moléculaire, anneaux et nœuds, caténanes et rotaxanes

Jean-Claude Chambron* chargé de recherche

L'exposé de Jean-Claude Chambron a porté sur un domaine d'activité du laboratoire dirigé par Jean-Pierre Sauvage : la topologie moléculaire [1]. Entre le début des années soixante et le début des années quatre-vingts, l'effet template induit par un métal de transition a été largement utilisé pour la préparation de macrocycles et de macrobicycles, molécules de topologie plus complexe que celles de molécules linéaires [2] ; cependant leur topologie restait plane : la molécule peut être projetée sur un plan sans qu'il y ait de croisement entre les liaisons. (Il ne faut pas oublier que lorsqu'on considère la topologie d'un objet, celui-ci est supposé déformable). Au laboratoire, l'effet template induit par le cuivre(I) qui forme avec la diphenyl-2,9-phénantroline-1,10 des complexes tétraédriques dans lesquels deux ligands s'encastrent l'un dans l'autre autour de l'ion métallique a permis la synthèse de molécules à topologie non plane comme les caténanes (constitués d'anneaux entrelacés) et les nœuds moléculaires (nœud

trifolié) [3]. Les rotaxanes (formés d'anneaux emprisonnés sur l'axe d'une «haltère moléculaire») ont une topologie plane stricto sensu mais sont habituellement traités avec les caténanes [4]. Ces synthèses ont démontré que l'effet template d'un ion métallique pouvait être généralisé à l'élaboration de molécules de topologie complexe.

Références

- [1] Walba D.M., *Topological stereochemistry*, Tetrahedron Lett., 1985, 41, p. 3161.
- [2] Busch D.H., Vance A.L., Kolchinski A.G., Molecular template effect : historical view, principles and perspectives dans *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, éd. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J.P. Sauvage, M.W. Hosseini, Pergamon, New York, 1996.
- [3] Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.P., Effet template induit par le cuivre(I) : applications à la synthèse de caténanes et de nœuds moléculaires, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 1992, 129, 113.
- [4] Chambron J.-C., Dietrich-Buchecker C., Heitz V., Solladié N., Sauvage J.P., Construction of porphyrin-containing rotaxanes for long-range photo-induced charge separation *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1996, 323 11b, 483.

* ULP, Institut Le Bel, Laboratoire de chimie organo-minérale, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.60.91. Fax : 03.88.60.73.12.