

# Détermination des propriétés électroniques de complexes du manganèse

## Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et calculs théoriques : une combinaison gagnante

Carole Duboc et Marie-Noëlle Collomb

**Résumé** Depuis une dizaine d'années, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique à haut champ et haute fréquence (RPE-HF) permet d'étudier les propriétés électroniques de complexes de métaux de transition à spin entier ou demi-entier (supérieur à  $\frac{1}{2}$ ) présentant une forte anisotropie magnétique. Si les paramètres électroniques ont un intérêt indéniable en eux-mêmes, ils servent aussi à établir des corrélations magnéto-structurales qui permettront soit de donner des informations sur la structure d'un complexe métallique qui n'est pas connue, soit de servir de sonde structurale (dans les enzymes par exemple) ou de contribuer à la conception de nouveaux matériaux. Pour mener à bien ces études, il est nécessaire de comprendre l'origine des paramètres physiques mesurés par RPE. Dans ce but, on fait appel à des calculs théoriques en utilisant les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et *ab initio*. Cet article illustre, à travers l'étude de complexes mononucléaires de manganèse(II) et (III), l'intérêt de cette double approche associant une technique expérimentale de pointe, la spectroscopie RPE-HF, et des calculs théoriques.

**Mots-clés** Résonance paramagnétique électronique (RPE), anisotropie magnétique, calcul théorique, complexes de manganèse, paramètres électroniques, écart en champ nul.

**Abstract** **Determination of electronic properties of manganese complexes: the efficient combination of high field EPR spectroscopy and theoretical calculations**

Since a decade, the high field electronic paramagnetic resonance spectroscopy (HF-EPR) has been allowing the study of the electronic properties of transition metal complexes with integer or half-integer ( $> \frac{1}{2}$ ) spin characterized by a large magnetic anisotropy. If the electronic parameters possess an undeniable interest by themselves, they are also used to establish magneto-structural correlations that allow to give some information on an unknown structure of a metallic complex, to be used as a structural probe (in enzymes for instance) and to contribute to the design of new materials. In order to successfully complete these studies, a detailed understanding of the origin of the physical parameters determined by EPR is necessary. In this aim, theoretical calculations based on density functional theory (DFT) and *ab initio* methods are used. This paper presents through the study of mononuclear manganese(II) and (III) complexes the interest of this double approach associating an experimental technique, the HF-EPR spectroscopy, and theoretical calculations.

**Keywords** **Electronic paramagnetic resonance (EPR), magnetic anisotropy, theoretical calculations, manganese complexes, electronic parameters, zero field splitting.**

Les complexes de manganèse interviennent dans de nombreux domaines dont la biologie, la catalyse ou encore la chimie des matériaux. Le manganèse, présent au cœur du site actif de nombreuses enzymes, joue un rôle fondamental dans plusieurs processus biologiques essentiels au monde du vivant comme la production de l'oxygène ou la protection des cellules contre les radicaux libres. En effet, c'est un complexe tétranucléaire de manganèse qui constitue le site actif du dégagement de l'oxygène du photosystème II, responsable de la catalyse d'oxydation de l'eau en dioxygène [1]. Quant à la superoxyde dismutase, elle réalise par l'intermédiaire d'un complexe mononucléaire du manganèse la dismutation du radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène et eau [2]. Par ailleurs, de nombreux catalyseurs à base de manganèse sont utilisés en chimie pour des réactions d'oxydation dont l'hydroxylation d'alcane, l'époxydation d'oléfines ou la

*cis*-dihydroxylation [3]. Il existe en effet actuellement une forte demande pour le développement de catalyseurs capables de réaliser de telles réactions à faibles coûts financiers et environnementaux.

Le manganèse est aussi largement utilisé dans le domaine des matériaux, notamment pour la synthèse d'aimants moléculaires [4]. Ces molécules, contenant un nombre défini d'atomes, se comportent comme des aimants en dessous d'une certaine température dite de « blocage » et sont développés pour la fabrication d'ordinateurs « quantiques », afin de concevoir de nouveaux types de stockage. Ces aimants moléculaires doivent posséder des propriétés électroniques spécifiques dont une forte anisotropie<sup>(1)</sup> magnétique.

Dans ce contexte, notre objectif est de déterminer les propriétés électroniques de complexes du manganèse et plus particulièrement de définir l'origine physique de l'anisotropie

## La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) à haut champ et haute fréquence et anisotropie magnétique

Le spin de chaque électron non apparié subit sous champ magnétique un certain nombre d'interactions avec son environnement. Le déplacement des niveaux électroniques qui en résulte est mesuré directement par RPE, ce qui permet d'étudier les différentes interactions décrites par l'hamiltonien suivant :

$$H = \mu_B \hat{B} \cdot [g] \cdot \hat{S} + D(\hat{S}_z^2 - 1/3\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + A.I.S$$

Le premier terme correspond à l'interaction Zeeman électronique (tenseur  $[g]$ ).  $D$  et  $E$  (paramètres axial et rhombique) représentent l'écart en champ nul (« zero field splitting »,  $zfs$ ) qui décrit l'anisotropie magnétique des systèmes. Enfin, le couplage hyperfin ( $A$ ) correspond à l'interaction du spin électronique ( $S$ ) avec le spin nucléaire ( $I$ ).

La RPE dite « classique » (bande X, 9,5 GHz soit 0,3 cm<sup>-1</sup>, 1 tesla) a prouvé son efficacité pour les systèmes possédant un spin demi-entier associé à un faible  $zfs$  ( $|D| < 0,3$  cm<sup>-1</sup>). Cependant, elle est mal adaptée pour l'analyse de composés caractérisés par un spin entier ou par une valeur de spin élevée pour lesquels le  $zfs$  est grand ( $|D| > 0,3$  cm<sup>-1</sup>). L'énergie excitatrice fournie par le spectromètre n'est plus suffisante pour permettre une transition entre deux niveaux Zeeman, entraînant alors l'absence de signal (figure 1). Ainsi, plus le  $zfs$  sera grand, plus la fréquence et la gamme de champ magnétique du spectromètre RPE devront être élevées pour permettre l'observation d'une transition entre deux niveaux. Les spectromètres RPE à haut champ et haute fréquence (RPE-HF) développés au Laboratoire des champs magnétiques

intenses (LCMI) de Grenoble permettent d'accéder à une plage de fréquences allant de 50 GHz à 1 THz associée à des champs magnétiques atteignant 32 teslas. Actuellement, seule l'Université de Floride (Tallahassee, États-Unis) dispose d'équipements équivalents alliant champs magnétiques intenses et technique RPE.

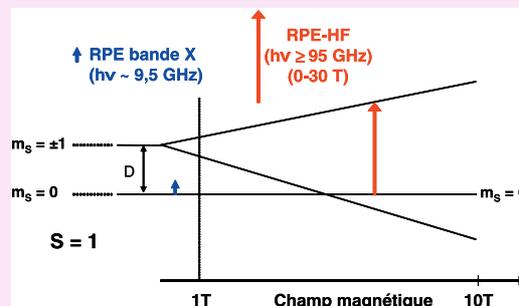


Figure 1 - Représentation des trois niveaux Zeeman ( $m_S$ ) d'un système  $S = 1$  soumis à un champ magnétique, caractérisé par un  $zfs$  ( $D$ ) plus grand que l'énergie  $h\nu$  fournie par un spectromètre RPE bande X (flèche bleue). Pour observer une transition RPE, il faut utiliser une fréquence plus élevée (flèche rouge) et une gamme de champ plus grande.

magnétique qui les caractérise. Ceci permettra de mettre en évidence des corrélations magnéto-structurales pour obtenir des informations sur la structure des complexes lorsque celle-ci n'est pas élucidée (enzymes ou intermédiaires réactionnels) afin de comprendre leur réactivité, ou inversement pour pouvoir prédire les propriétés physiques d'un système lors de la conception de nouveaux matériaux. Nous nous sommes focalisées sur l'étude de complexes de manganèse les plus simples, c'est-à-dire mononucléaires. Cette étape est essentielle pour appréhender, dans le futur, l'étude de systèmes plus complexes comportant plusieurs ions manganèse en interaction magnétique, comme par exemple dans le site tétranucléaire du photosystème II ou dans les aimants moléculaires.

### Présentation de la RPE à haut champ et haute fréquence

Un outil de choix pour l'étude de la structure électronique de complexes de métaux de transition paramagnétique (présence d'un électron non apparié sur une couche de valence) est la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), présentée dans l'encadré. Le  $zfs$  est sensible à la nature de l'ion métallique, mais aussi à son environnement (géométrie, nombre de coordination, nature des ligands, etc.). C'est donc un paramètre potentiellement très riche en informations, mais également très complexe puisqu'il résulte de la somme de différentes contributions qui ne sont pas appréhendables par la théorie du champ de ligand. Notre démarche a été de synthétiser des séries de complexes de Mn(II) et de Mn(III) et d'en élucider la structure par diffraction des rayons X. Leurs paramètres électroniques, dont le  $zfs$ , ont été déterminés par RPE-HF et des calculs théoriques nous ont permis de comprendre l'origine physique de l'anisotropie magnétique.

### Complexes mononucléaires de Mn(II)

Nous nous sommes concentrées sur la mesure du  $zfs$  qui est, pour l'ion Mn(II) haut spin ( $S = 5/2$  et  $I = 5/2$ ), le paramètre le plus pertinent puisque c'est le seul qui soit sensible à l'environnement du métal et qui présente une large gamme de valeurs (0 à 1,2 cm<sup>-1</sup>) [5-9]. Les analyses RPE sont réalisées sur des échantillons de poudre solide (cristaux broyés) ou magnétiquement dilués. En conditions diluées, nous avons aussi accès au couplage hyperfin ( $A$ ). Nos travaux ont porté sur des séries de complexes à sphère de coordination variées (nombre de coordination, force du champ de ligand,...) associés à des valeurs de  $D$  s'échelonnant de 0,04 à 1 cm<sup>-1</sup>.

### Étude RPE-HF sur poudre

La sphère de coordination des premiers complexes étudiés de type  $[Mn(L)(X)_2]$ , de coordinence 5 ou 6 comportent deux anions ( $X = I, Br$  ou  $Cl$ ) et un ligand ( $L$ ) tridentate (terpy et dérivés) ou tétra-dentate (tpa) azoté (figures 2 et 3) [10-12]. Pour chaque composé, il est possible d'estimer les paramètres du  $zfs$  (figure 4) à partir d'un seul spectre RPE-HF si celui-ci est enregistré dans des conditions de limite haut champ ( $|D| \ll$  fréquence du spectromètre). Ces paramètres estimés grâce à l'écart en champ entre les transitions sont ensuite déterminés précisément par simulation des spectres.

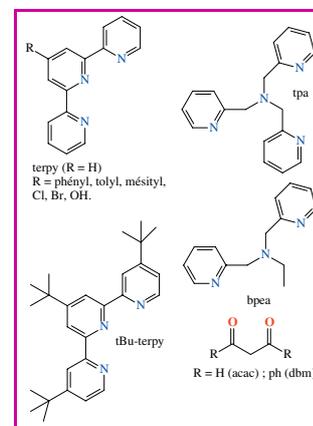


Figure 2 - Représentation des ligands ( $L$ ) utilisés et discutés dans cet article.

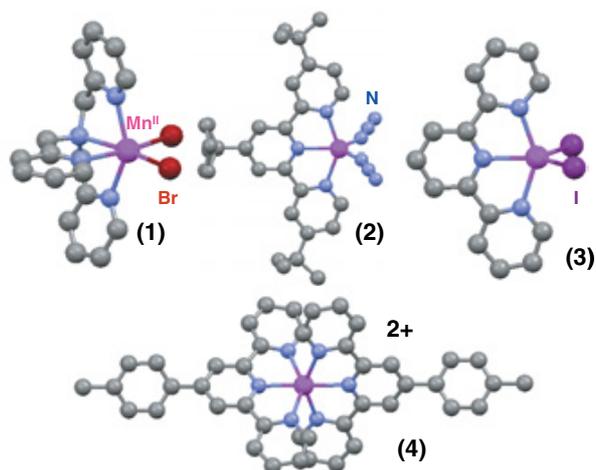


Figure 3 - Structures cristallographiques de  $[\text{Mn}(\text{tpa})(\text{Br})_2]$  (1),  $[\text{Mn}(\text{t-Bu}_3\text{-terpy})(\text{N}_3)_3]$  (2),  $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{I})_2]$  (3) et  $[\text{Mn}(\text{tolyl-terpy})_2]^{2+}$  (4).

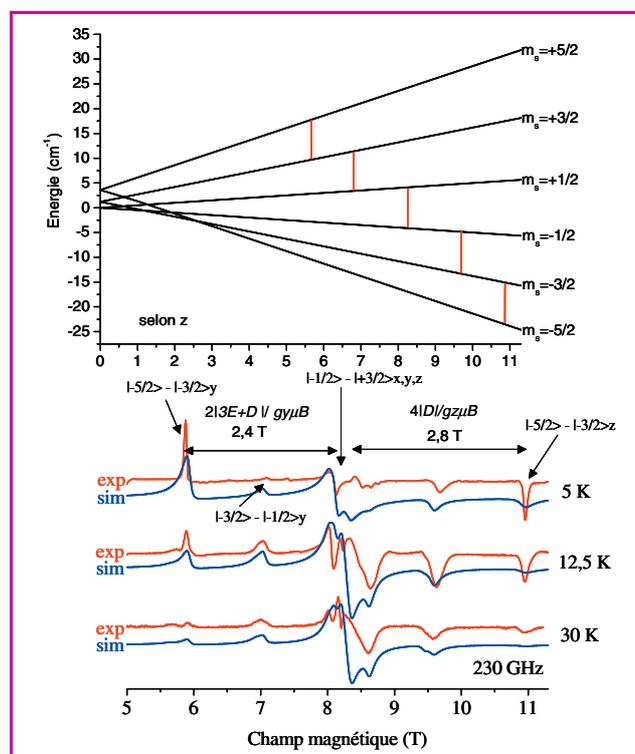


Figure 4 - Diagramme d'énergie des six niveaux Zeeman le long de l'axe  $z$ , soumis à un champ magnétique. Les transitions sont schématisées par des barres verticales rouges.

Spectres de poudre RPE-HF enregistrés (rouge) et simulés (bleu) à 230 GHz et à différentes températures (5, 12,5 et 30 K sur  $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Br}_2]$ ). Paramètres utilisés pour le diagramme et les simulations :  $D = + 0,605 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E = 0,159 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E/D = 0,26$ ;  $g_x = 1,985$ ;  $g_y = 1,975$ ;  $g_z = 1,965$ .

Nos résultats alliés à ceux de la littérature [5-9], obtenus sur des complexes à sphère de coordination équivalente, ont permis de démontrer que l'amplitude de  $D$  est contrôlée par la nature de l'halogénure, avec  $|D| > |D_{Br}| > |D_{Cl}|$  et ne dépend donc pas de la nature des autres ligands, ni du nombre de coordination du  $\text{Mn}(\text{II})$  (tableau I). En revanche, la configuration des halogénures (*cis* versus *trans*) pour les complexes de coordination 6 a un effet notable sur le zfs [7, 12].

La seconde catégorie de composés à laquelle nous nous sommes intéressées, de types  $[\text{Mn}(\text{L})_2]^{2+}$  et  $[\text{Mn}(\text{L})(\text{Y})_2]$  ( $\text{L} = \text{tpa}$  ou  $\text{terpy}$  et dérivés et  $\text{Y} = \text{NCS}$  ou  $\text{N}_3$ ), est caractérisée par une sphère de coordination à champ de ligand plus fort

( $[\text{MnL}_5]$ ), typique de celle présente dans le site actif de métalloenzymes (figure 3) [13-14]. La comparaison de ces complexes avec celui de systèmes de la littérature [15-17] a montré que l'amplitude de  $D$  est directement corrélée au nombre de coordination du  $\text{Mn}(\text{II})$ , avec des valeurs de  $D$  plus élevées pour les composés de coordination 5 par rapport à ceux de coordination 6 (tableau I).

Tableau I - Nombre de coordination et amplitude de  $D$  des complexes mononucléaires de  $\text{Mn}(\text{II})$ .

$[\text{MnL}_x]$	Nombre de coordination	$ D  \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Réf.
X = I	4, 5, <i>trans</i> -6	0,9 - 1,2	[5-12]
	<i>cis</i> -6	0,6	[7, 12]
X = Br	4, 5, <i>trans</i> -6	0,5 - 0,7	[5-12]
	<i>cis</i> -6	0,35	[7, 12]
X = Cl	4, 5, <i>trans</i> -6	0,16 - 0,30	[5-12]
	<i>cis</i> -6	0,12	[7, 12]
$[\text{MnL}_5]$	5	$> 0,2$	[13, 17]
	6	$< 0,15$	[13, 17]

Il nous a ensuite semblé fondamental de comprendre l'origine microscopique de l'anisotropie magnétique mesurée pour permettre de valider les corrélations définies expérimentalement. Comme la théorie du champ de ligand, dans le cas de l'ion  $\text{Mn}(\text{II})$ , ne permet ni de reproduire les résultats expérimentaux, ni de comprendre l'origine du zfs, nous avons utilisé une approche théorique plus complète basée sur la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT). Nous avons utilisé le programme ORCA, récemment développé par F. Neese (Université de Bonn), qui est le seul programme adapté aux complexes de métaux de transition permettant de calculer directement les paramètres RPE [18]. Dans un premier temps, ces calculs ont été réalisés directement à partir des données issues des structures cristallographiques de nos complexes [19]. Pour l'ensemble des composés, l'amplitude et le signe de  $D$  calculés sont en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement par RPE, validant l'utilisation de ce programme pour l'étude du zfs dans le cas de complexes de  $\text{Mn}(\text{II})$ .

Des modèles théoriques simplifiés (figure 5) ont également été développés afin de définir et de quantifier les différentes contributions au zfs [12, 14]. Rappelons que deux

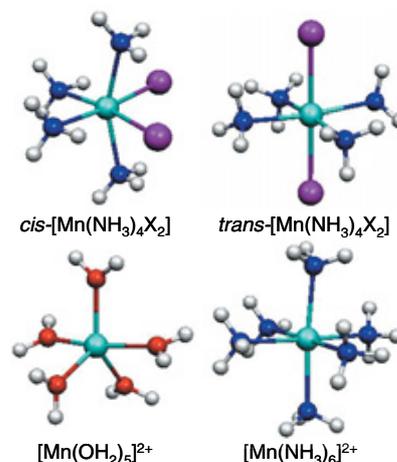


Figure 5 - Représentation des modèles théoriques simplifiés, *cis*-ou *trans*- $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4(\text{X})_2]$ , avec X = I, Br ou Cl, et de  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_m(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  avec  $m + n = 5$  ou 6.

contributions sont impliquées dans le  $zfs$  : le couplage spin-orbite (SOC) et l'interaction spin-spin (SS) ; la théorie du champ de ligand ne prenant en compte qu'une seule des quatre excitations de la partie SOC [20]. Plusieurs conclusions sont issues de nos résultats :

- la contribution SS est négligeable pour les systèmes caractérisés par une amplitude de  $D$  élevée mais devient majoritaire pour les complexes de type  $[MnL_F]$  de coordinence 6 ;
- dans le cas des complexes de type  $[MnL_F]$ , la contribution majoritaire est  $D_{SOC}$  pour les systèmes de coordinence 5 et  $D_{SS}$  pour ceux de coordinence 6 ;
- pour les complexes halogénures, les quatre excitations de la partie SOC contribuent de manière équivalente à  $D$  ;
- dans le cas des complexes halogénures,  $D$  est proportionnel au couplage spin-orbite de l'anion, expliquant ainsi pourquoi  $D$  est uniquement gouverné par la nature de l'anion [12].

Finalement, cette étude démontre la complexité existant pour définir des corrélations magnéto-structurales pour un ion métallique. Nous avons pourtant compris les facteurs structuraux qui contrôlent le  $zfs$  pour les différents complexes de Mn(II). On peut les diviser en deux catégories : l'une avec des ligands halogénures pour qui  $D$  est corrélé à la nature de l'halogénure, et l'autre pour qui  $D$  est lié au nombre de coordination.

### Étude RPE-HF sur poudre magnétiquement diluée

Contrairement aux spectres RPE-HF enregistrés sur poudre pure qui présentent de nombreuses transitions, en conditions diluées, seule la transition centrale est observée, ne permettant pas une estimation directe du  $zfs$  (figure 6) [13, 16-17, 21].

Pour être dans des conditions diluées tout en maintenant intacte la sphère de coordination de l'ion Mn(II) dans nos complexes, nous avons dilué magnétiquement les échantillons à l'état solide (poudre). Cette procédure consiste à isoler un centre paramagnétique (Mn) de ces

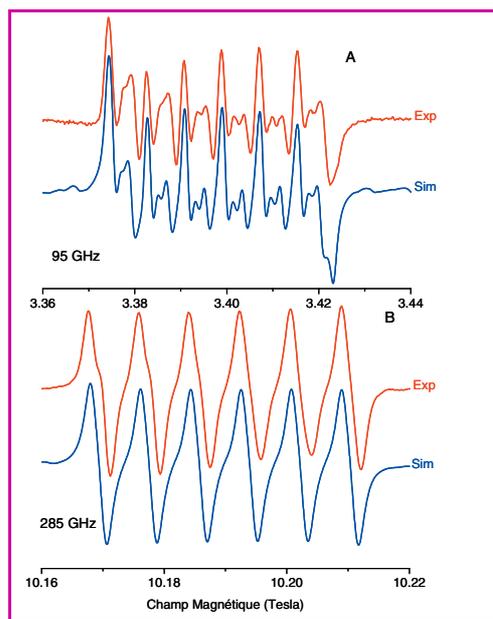


Figure 6 - Spectres RPE-HF expérimentaux (rouge) et simulés (bleu) de  $[Zn^{II}(Mn^{II})(terpy)_2]^{2+}$  enregistrés à 95 (A) et 285 (B) GHz et à 25 K.

voisins en l'incorporant dans un hôte diamagnétique (le Zn par exemple). Une dizaine de composés dilués magnétiquement ont pu ainsi être synthétisés avec succès par dopage au manganèse (2 à 5 % en masse) de complexes isostructuraux<sup>(2)</sup> de zinc. Dans ces conditions de dilution, les paramètres RPE ( $D$  et  $A$ ) peuvent être déterminés par l'enregistrement de spectres à différentes fréquences (de 95 à 285 GHz). La précision de la détermination de  $A$  est améliorée lorsque des conditions de limite haut champ sont atteintes (285 GHz, figure 6B) alors que pour le  $zfs$ , un gain en précision est atteint lorsque le multiplet présente un plus grand nombre de raies (95 GHz, figure 6A).

Les valeurs de  $D$  extraites des spectres RPE-HF dans ces conditions sont comparables à celles mesurées sur la poudre pure [13, 21]. C'est la première vérification expérimentale de ce type, et elle permet d'accorder un crédit certain à la détermination par RPE des paramètres électroniques dans les systèmes enzymatiques à Mn(II).

### Complexes mononucléaires de Mn(III)

Le Mn(III) haut spin ( $S = 2$ ), est un ion Jahn-Teller, c'est-à-dire qu'il subit une déformation le long d'un axe pour acquérir une symétrie de plus basse énergie. Ceci se traduit sur le  $zfs$  et en particulier sur le terme  $D$  qui présente une amplitude élevée ( $> 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi le Mn(III) est largement utilisé pour la synthèse d'aimants moléculaires car ceux-ci doivent leurs propriétés à un paramètre  $D$  global d'une amplitude importante et de signe négatif, associé à un terme  $E$  non négligeable [4]. Un objectif majeur est donc de déterminer les facteurs structuraux qui conduisent à des complexes rhombiques ( $E \neq 0$ ) possédant une valeur de  $D$  élevée pour permettre une synthèse « réfléchie » des aimants moléculaires.

Antérieurement à nos travaux, seuls quelques complexes mononucléaires de Mn(III) de symétrie axiale ( $E = 0$ ) ou quasi-axiale avaient été étudiés par RPE-HF, technique indispensable pour l'étude de tels composés caractérisés par une forte anisotropie magnétique. Ces composés sont des complexes à ligands macrocycliques (porphyrines, corroles...) ( $1,1 < |D| < 3,0 \text{ cm}^{-1}$ ) [22-23], ou à sphère de coordination totalement oxygénée ( $[Mn(L)_3]$ ,  $L = \text{dbm}$  ou  $\text{acac}$ , figure 2) [24-25] et  $[Mn(OH_2)_6]^{3+}$  [26]) ( $4,36 < |D| < 4,52 \text{ cm}^{-1}$ ). Par ailleurs, ils présentent tous une elongation le long de l'axe tétragonal associé à un signe négatif de  $D$ . Ceci est en accord avec la théorie du champ de ligand qui relie le signe de  $D$  avec la déformation de l'octaèdre : le signe est négatif pour une elongation de l'axe tétragonal et positif pour une compression.

Nos travaux ont porté sur une série de complexes possédant une symétrie rhombique de coordinence 6 de type  $[Mn(L)(X)_3]$  ( $L = \text{bpea}$  ou  $\text{terpy}$  et  $X = \text{F}, \text{N}_3$  ou  $\text{Cl}$ ) (figure 7) [27-29]. La résolution de leur structure par diffraction des rayons X a mis en évidence le fait que le manganèse est au centre d'un octaèdre fortement distordu. L'analyse RPE-HF de ces complexes a nécessité une étude multifréquence approfondie car comme les valeurs de  $D$  sont très élevées, il n'a pas été possible, même avec des champs magnétiques de 20 T, d'atteindre les conditions de limite haut champ (figure 8). La nature des anions n'a pas d'effet significatif sur le paramètre  $|D|$  puisque celui-ci est comparable pour tous les complexes ( $3,25 < |D| < 3,82 \text{ cm}^{-1}$ ). L'amplitude de  $D$  semble donc probablement être gouvernée par la nature du ligand tridentate. Quant à la valeur de  $E$ , élevée dans chacun de ces complexes rhombiques ( $0,085 < E/D < 0,234$ ), elle est corrélée

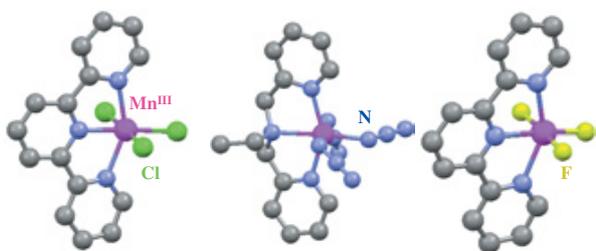


Figure 7 - Structures cristallographiques de  $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{X})_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) et  $[\text{Mn}(\text{bpea})(\text{N}_3)_3]$ .

aux distorsions importantes observées autour du Mn(III). Soulignons également que seul  $[\text{Mn}(\text{bpea})(\text{N}_3)_3]$  présente une compression, et non une élongation, le long de l'axe tétragonal de l'octaèdre. C'est aussi le seul à présenter un  $D$  positif.

La comparaison de nos résultats avec ceux décrits dans la littérature précédemment cités [22-25] ne permet pas actuellement de comprendre comment l'anisotropie magnétique varie en fonction de la nature des ligands et de la structure des complexes. Notre démarche a donc été d'utiliser des calculs théoriques DFT et *ab initio* (méthodes CASSCF et MRCI) [19] pour analyser les différentes contributions à  $D$  dans notre série de complexes.

La DFT se révèle capable de reproduire le signe de  $D$  ainsi que les variations relatives d'amplitude d'un composé à l'autre. Elle met également en évidence le fait que l'interaction SS contribue de manière notable au  $D$  total (environ 30 %). Quant à la partie SOC, elle provient majoritairement de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . Cependant, les amplitudes du  $D$  total sont systématiquement sous-estimées d'un facteur 3. Quant aux calculs *ab initio*, ils prennent en compte tous les états triplets et quintuplets des complexes. L'accord entre la valeur théorique et expérimentale est bien meilleur que par DFT puisque les calculs sous-estiment les valeurs de  $D$  d'environ 20 % seulement. Cette différence correspond très probablement à la partie SS évaluée par DFT, mais qui n'est pas calculable par *ab initio*. Ces calculs ont aussi permis de montrer que la contribution majoritaire à  $D$  provient de l'état triplet de spin le plus proche (60 %) et non de l'état de spin fondamental ( $S = 2$ ), comme suggéré dans des études antérieures de la littérature [23-24].

## Conclusion

Nos travaux démontrent l'intérêt de la RPE-HF pour déterminer précisément les propriétés électroniques de systèmes caractérisés par une grande anisotropie magnétique. Des calculs théoriques associés ont conduit à identifier l'origine physique de cette anisotropie pour les ions Mn(II) et Mn(III). Ainsi sur la base de ces résultats, nous avons pu proposer certaines corrélations magnéto-structurales, notamment pour les complexes de Mn(II).

Cette double approche expérimentale et théorique ayant démontré son potentiel, nous souhaitons l'appliquer à d'autres degrés d'oxydation du manganèse, comme l'ion Mn(IV), mais également se diriger vers des systèmes plus complexes dans lesquels plusieurs ions manganèse interagissent magnétiquement. Un autre de nos objectifs est d'étendre ce type d'étude à d'autres complexes de métaux de transition paramagnétiques possédant une grande anisotropie magnétique, comme le Co(II), Fe(II), Ni(II)...

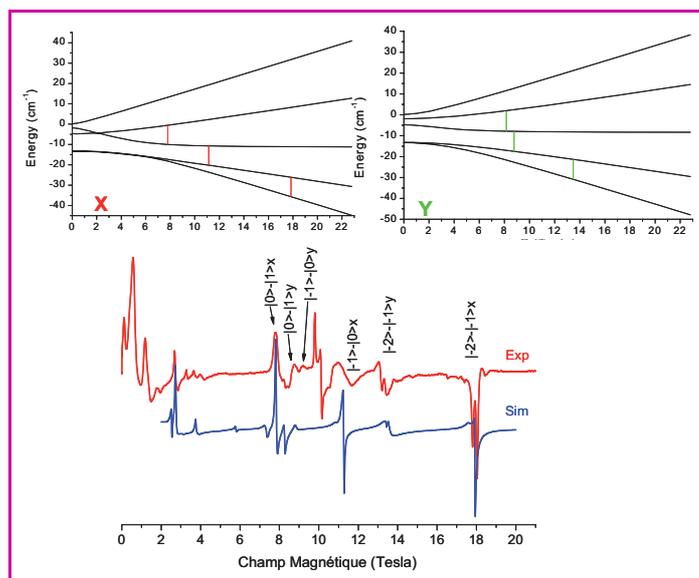


Figure 8 - Diagrammes d'énergie des cinq niveaux Zeeman, le long des axes  $x$  et  $y$ , soumis à un champ magnétique.

Les transitions sont schématisées par des barres verticales (rouge/x, vert/y) correspondant à une énergie de 285 GHz. Spectres de poudre RPE-HF enregistrés (rouge) et simulés (bleu) à 285 GHz et à 5 K sur  $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{N}_3)_3]$ . Paramètres utilisés pour les diagrammes d'énergie et la simulation :  $D = -3,29 \text{ cm}^{-1}$  ;  $E = 0,50 \text{ cm}^{-1}$  ;  $g_{\text{iso}} = 2,00$ .

potentiellement intéressants pour la synthèse d'aimants moléculaires.

## Remerciements

Carole Duboc souhaite associer à ses récompenses Anne-Laure Barra, directrice de recherche au CNRS et responsable de l'équipe RPE à haut champ au LCMI de Grenoble et remercie également Frank Neese pour l'avoir formée aux calculs DFT et *ab initio*. Les auteurs remercient aussi toutes les personnes ayant participé à ces différents travaux ainsi que l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier (ANR-05-JCJC-0171-01).

## Notes et références

- (1) *Anisotropie* : un objet anisotrope présente des propriétés variables selon la direction dans l'espace.
- (2) *Isostructural* : de même formule chimique globale, de même groupe de symétrie et de même coordinence des atomes.
- [1] a) The role of manganese in photosystem II, *Coord. Chem. Rev.*, Special issue, A.B.P. Lever, G. Brudvig (eds), **2008**, 252, p. 231 ; b) Forum on making on oxygen, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, p. 1697.
- [2] a) Miller A.-F., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2004**, 8, p. 162 ; b) Barynin V.V., Whittaker M.M., Antonyuk S.V., Lamzin V.S., Harrison P.M., Artymiuk P.J., Whittaker J.W., *Structure*, **2001**, 9, p. 725.
- [3] a) Shimanovich R., Hannah S., Lynch V., Gerasimchuk N., Mody T.D., Magda D., Sessler J., Groves J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 3613 ; b) Wieprecht T., Xia J., Heinz U., Dannacher J., Schlingloff G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 203, p. 203 ; c) Tanase S., Bouwman E., *Adv. Inorg. Chem.*, **2006**, 58, p. 29.
- [4] a) Gatteschi D., Sessoli R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 268 ; b) Gatteschi G., Barra A.-L., Caneschi A., Cornia A., Sessoli R., Sorace L., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 1514.
- [5] Birdy R.B., Goodgame M., *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, 50, p. 183.
- [6] Jacobsen C.J.H., Pedersen E., Villardsen J., Weihe H., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p. 1216.
- [7] Lynch W.B., Boorse R.S., Freed J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 10909.
- [8] Wood R.M., Stucker D.M., Jones L.M., Lynch W.B., Misra S.K., Freed J.H., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 5384.
- [9] (a) Goodgame D.M.L., El Mkami H., Smith G.M., Zhao J.P., McInnes E.J.L., *Dalton Trans.*, **2003**, p. 34 ; (b) Mantel C., Baffert C., Romero I., Deronzier A., Pécaut J., Collomb M.-N., Duboc C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 6455.



## FORMATIONS CHIMIE 2008-2009

### Stages

- Spectrochimie organique-  
Introduction à la spectrométrie de masse  
organique et bioorganique .....26 au 30 janvier 2009
- Outils de caractérisation de particules  
colloïdales en suspension.....10 au 13 mars 2009  
.....16 au 19 juin 2009
- RMN et modélisation des biopolymères  
.....16 au 20 mars 2009
- Microfluidique et microfabrication  
pour la biologie.....23 mars 2009
- Adhésion d'objets mous  
.....24 mars 2009
- Le mouillage  
.....25 mars 2009
- Colloïdes et nanoparticules  
.....26 mars 2009
- Rhéologie pratique  
.....25 au 27 mars 2009
- Chromatographie en phase gazeuse  
(colonnes capillaires).....12 mai 2009

Contact :  
Anne-Christine Pinchemel  
01 53 10 43 20

Services personnalisés  
d'accompagnement  
à la reprise d'études et à la VAE

Contact : fc.reval@upmc.fr

www.fc.upmc.fr



Formation continue

Contact  
01 53 10 43 20

- [10] Mantel C., Baffert C., Romero I., Deronzier A., Pécaut J., Collomb M.-N., Duboc C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 6455.
- [11] Duboc C., Astier-Perret V., Chen H., Pécaut J., Crabtree R.H., Brudvig G.W., Collomb M.-N., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, p. 1541.
- [12] Duboc C., Phoeng T., Zein S., Pécaut J., Collomb M.-N., Neese F., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, p. 4905.
- [13] Mantel C., Philouze C., Collomb M.-N., Duboc C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p. 3880.
- [14] Duboc C., Collomb M.-N., Pécaut J., Deronzier A., Neese F., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, p. 6498.
- [15] Smoukov S.K., Telser J., Bernat B.A., Rife C.L., Armstrong R.N., Hoffman B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 2318.
- [16] Un S., Tabares L.C., Cortez N., Hiraoka B.Y., Yamakura F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 2720.
- [17] Stich T.A., Lahiri S., Yeagle G., Dicus M., Brynda M., Gunn A., Aznar C., DeRose V.J., Britt R.D., *Appl. Magn. Reson.*, **2007**, 31, p. 321.
- [18] Neese F., ORCA – an ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 2.4.55, Universität Bonn, Germany (programme en libre accès sur <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>).
- [19] Zein S., Duboc C., Lubitz W., Neese F., *Inorg. Chem.*, **2007**, 47, p. 134.
- [20] Neese F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 10213.
- [21] Duboc C., Phoeng T., Jouvenot D., Blackman A.G., McClintock L.F., Pécaut J., Collomb M.-N., Deronzier A., *Polyhedron*, **2007**, 26, p. 5243.
- [22] Harvey J.D., Ziegler C.J., Telser J., Ozarowski A., Krzystek J., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 4451 et références citées.
- [23] Albela B., Carina R., Policar C., Poussereau S., Cano J., Guilhem J., Tchertanov L., Blondin G., Delroisse M., Girerd J.-J., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 6959.
- [24] Barra A.-L., Gatteschi D., Sessoli R., Abbati G.L., Cornia A., Fabretti A.C., Uytterhoeven M.G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, p. 2329.
- [25] Krzystek J., Yeagle G.J., Park J.-H., Britt R.D., Meisel M.W., Brunel L.-C., Telser J., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 4610.
- [26] Tregenna-Piggott P.L.W., Weihe H., Barra A.-L., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 8504.
- [27] Limburg J., Vrettos J.S., Crabtree R.H., Brudvig G.W., de Paula J.C., Hassan A., Barra A.-L., Duboc-Toia C., Collomb M.-N., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, p. 1698.
- [28] Mantel C., Hassan A., Pécaut J., Deronzier A., Collomb M.-N., Duboc-Toia C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 12337.
- [29] Mantel C., Chen H., Crabtree R.H., Brudvig G.W., Collomb M.-N., Duboc C., *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, p. 541.



C. Duboc

### Carole Duboc

est chargée de recherche au CNRS. Elle a intégré le département de Chimie moléculaire (DCM)<sup>1</sup> en janvier 2007 après avoir passé sept années au Laboratoire des champs magnétiques intenses



M.-N. Collomb

(LCMI)<sup>2</sup>. En 2007, son travail a été récompensé par la Médaille de bronze du CNRS et par le prix jeune chercheur de la division Chimie Physique de la SCF.

### Marie-Noëlle Collomb

est directrice de recherche au CNRS au département de Chimie moléculaire<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> DCM : UMR-5250, Université Joseph Fourier Grenoble 1/CNRS, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble, FR-CNRS-2607, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

Courriels : carole.duboc@ujf-grenoble.fr  
marie-noelle.collomb@ujf-grenoble.fr

<sup>2</sup> LCMI : CNRS, UPR 5021, BP 166, 38042 grenoble Cedex 9.