

Quelques stratégies de synthèse pour l'élaboration de molécules aimants

Yves Journaux et Laurent Lisnard

Résumé La synthèse de complexes magnétiques polynucléaires ou de polymères de coordination magnétiques mono-, bi- ou tridimensionnels nécessite l'élaboration de stratégies de synthèse. Cet article présente les principales approches synthétiques développées par les chimistes inorganiciens pour obtenir de tels objets, en se focalisant essentiellement sur les stratégies de synthèse de clusters contenant un grand nombre d'ions magnétiques. La synthèse de réseaux est évoquée en dernière partie dans le cadre de l'approche « complexe comme ligand ».

Mots-clés Chimie de coordination, magnétisme moléculaire, chimie métallo-supramoléculaire.

Abstract Some synthetic approaches to elaborate single molecule magnets

The synthesis of magnetic polynuclear complexes or magnetic coordination polymers requires the development of specific strategies. This article presents the main synthetic approaches inorganic chemists have developed to obtain such objects. Particularly, this article focuses on the synthetic routes leading to clusters containing a large number of magnetic ions. The synthesis of magnetic networks is mentioned in the last part of this article to further illustrate the « complex as ligand » strategy.

Keywords Coordination chemistry, molecular magnetism, metallo-supramolecular chemistry.

Le magnétisme moléculaire s'intéresse aux propriétés magnétiques des molécules possédant des électrons célibataires appelées molécules à couche ouverte (complexes de coordination d'ions métalliques de transition, radicaux organiques). Longtemps l'apanage des chimistes principalement inorganiciens, ce domaine est de plus en plus pluridisciplinaire, avec un fort apport de la physique et une ouverture vers la biologie. Ce champ disciplinaire est apparu dans les années 1950 avec l'article fondateur de B. Bleaney et R. Bowers sur l'acétate de cuivre qui postulait une structure comportant deux ions cuivre afin d'en expliquer les propriétés magnétiques. Cette hypothèse structurale a ensuite été confirmée par une étude par diffraction des rayons X. L'acétate de cuivre reste une molécule emblématique du magnétisme moléculaire montrant que les propriétés magnétiques peuvent être bouleversées lorsque les ions ou les centres magnétiques sont en interaction. Paradoxalement, à basse température, l'acétate de cuivre se comporte comme une molécule non magnétique alors qu'elle contient deux ions magnétiques (figure 1).

Le confinement des entités magnétiques au sein d'une molécule restreint l'interaction à quelques centres magnétiques et a permis dans les années 70 d'établir un socle de connaissances théoriques et de les valider par la synthèse et les études physico-chimiques de systèmes modèles. Ces travaux ont permis de comprendre les mécanismes intimes qui conduisent à une interaction *ferromagnétique* (alignement parallèle des spins) ou *antiferromagnétique* (alignement antiparallèle des spins). Forts de ces acquis et de la souplesse synthétique de la chimie moléculaire, les magnétochimistes ont souhaité, à la fin des années 80, élaborer des matériaux magnétiques moléculaires. Curieusement, alors qu'il est maintenant bien établi que les composés à

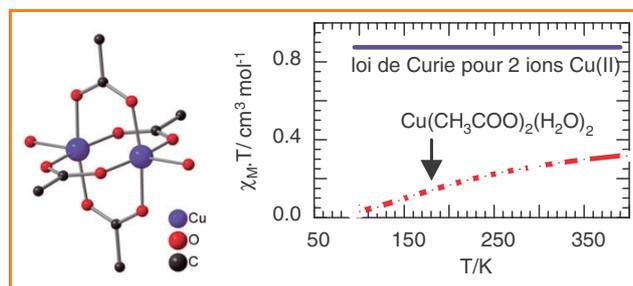


Figure 1 - Structure moléculaire et propriétés magnétiques de l'acétate de cuivre.

La valeur du produit de la susceptibilité magnétique par la température ($\chi_M \cdot T$) est reliée à la valeur moyenne du spin de la molécule. La courbe rouge et les points expérimentaux montrent que cette valeur pour l'acétate de cuivre tend vers zéro à basse température, alors que pour deux ions cuivre(II) isolés, on s'attend à une valeur constante correspondant à la loi de Curie (courbe bleue).

précurseurs moléculaires favorisent naturellement des systèmes isolés ou des structures de basse dimensionnalité (chaîne), les chercheurs du domaine ont tenté d'obtenir des aimants. C'était un réel défi car il est impératif que les interactions entre centres magnétiques se développent au minimum dans un plan et idéalement dans les trois directions de l'espace pour obtenir une transition vers un ordre magnétique. Du fait de leur relative facilité de synthèse, les premiers aimants à précurseurs moléculaires ont été des chaînes (composés 1D). Les températures d'ordre magnétique (température de Curie, T_C) de ces systèmes sont extrêmement basses car ce sont les interactions interchaînes extrêmement faibles qui promeuvent l'apparition d'un ordre magnétique [1-3]. Dans un second temps, certaines équipes ont réussi à obtenir des composés bidimensionnels (2D) où

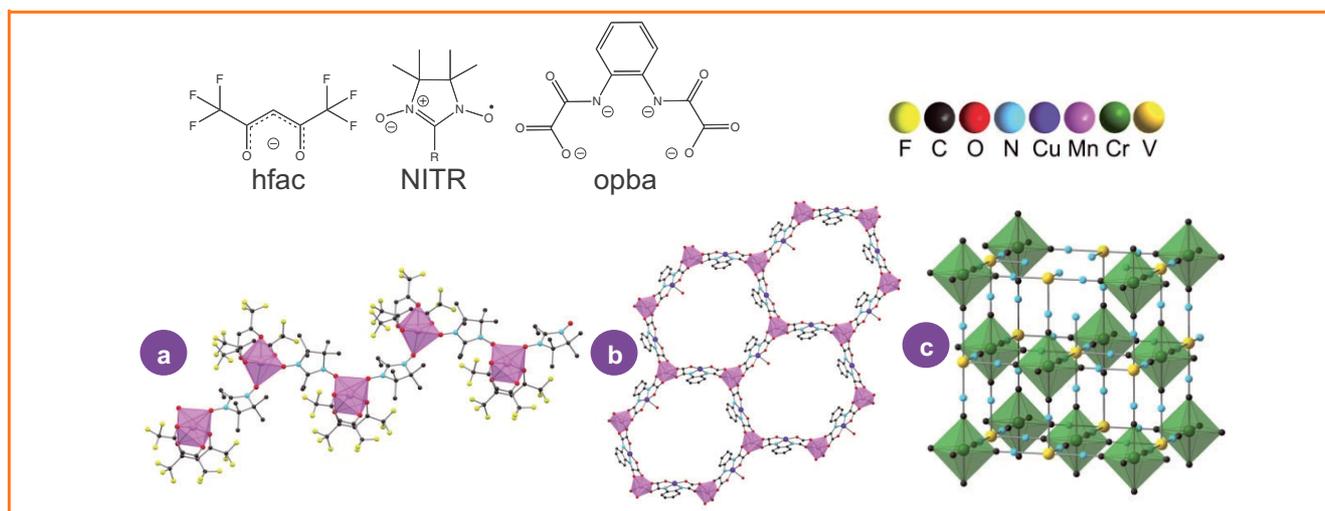


Figure 2 - Structures d'aimants à précurseurs moléculaires.

(a) $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{NITR}]$ $T_c = 7,8 \text{ K}$; (b) $(\text{rad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3$ $T_c = 23 \text{ K}$, où rad est un radical cation ; (c) réseau d'analogie du « bleu de Prusse » postulé pour le composé $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,86}$ $T_c = 315 \text{ K}$.

les interactions se développent dans un plan autorisant des températures d'ordre plus élevées [4-6]. Finalement, ce n'est qu'avec le ligand bis-monodente cyanure ne présentant pas d'encombrement stérique que des aimants tridimensionnels ont été obtenus avec des températures d'ordre supérieur à la température ambiante (figure 2) [7]. En dépit des difficultés évoquées plus haut qui sont liées à la nature moléculaire des précurseurs, le sujet reste actif. L'objectif est maintenant d'obtenir des aimants à structures poreuses qui permettraient la séparation magnétique, comme par exemple l'extraction du dioxygène de l'air.

C'est dans les années 90 puis au début des années 2000, avec la découverte des « molécules aimants » puis des « chaînes aimants », que les magnétochimistes ont tiré pleinement avantage des propriétés spécifiques associées aux composés moléculaires, à savoir : la dimensionnalité des structures, l'écrantage des interactions intermoléculaires et la

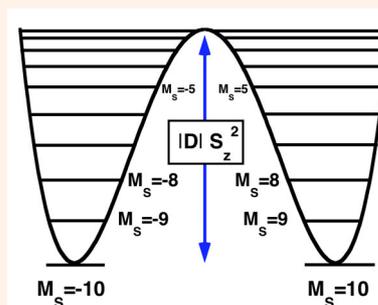
monodispersité des entités magnétiques. En dessous d'une certaine température dite de blocage (T_B), ces composés présentent, en l'absence d'ordre magnétique, un effet mémoire caractérisé par l'existence d'une aimantation rémanente. Cette dernière se traduit par l'apparition d'un cycle d'hystérèse de la courbe d'aimantation (bistabilité) généralement considéré comme l'apanage des composés ordonnés. Cependant, cet effet est d'origine purement moléculaire ou lié à la nature unidimensionnelle du composé (chaîne aimant) (voir encadré).

Pour ces trois sujets chauds du magnétisme moléculaire – aimants à précurseurs moléculaires, molécules aimants et chaînes aimants –, il est nécessaire de connecter un nombre important d'ions ou de centres magnétiques et d'obtenir de fortes interactions entre ces derniers. Pour atteindre cet objectif, une stratégie de synthèse semble indispensable. La suite de cet article est consacrée aux approches synthétiques

Applications potentielles et conditions d'obtention de molécules et chaînes aimants

Les recherches sur les molécules et les chaînes aimants sont aiguillonnées par un intérêt technologique majeur. La capacité des disques durs au cours des dernières années a crû avec un rythme supérieur à la loi de Moore qui prévoit un doublement de la puissance des processeurs tous les dix-huit mois. Diverses améliorations technologiques ont permis d'augmenter la capacité des disques durs, mais maintenant les progrès sont obtenus par la diminution de la surface nécessaire à l'enregistrement d'un bit d'information. Au-delà de 130 à 250 milliards de bits par cm^2 , la limite superparamagnétique sera atteinte et les particules magnétiques perdront leur aptitude à mémoriser une information. Plusieurs technologies sont possibles pour faire sauter ce verrou, mais l'approche « top down » qui consiste à réduire la taille des particules magnétiques atteint ses limites. La mise en évidence d'un phénomène de relaxation lente de l'aimantation pour les molécules ou chaînes aimants a montré qu'une approche « bottom up » constitue une des solutions possibles pour faire sauter le verrou technologique dans le domaine des mémoires magnétiques de taille nanométrique. Au-delà de cet enjeu technologique important mais sans doute difficile à atteindre, les composés moléculaires parfaitement monodisperses permettent d'étudier de manière exhaustive la relaxation lente de l'aimantation et l'effet tunnel quantique. Ils constituent donc des modèles d'études idéaux pour comprendre ces phénomènes complexes et tester les théories existantes.

Pour obtenir des molécules aimants, il faut synthétiser des molécules à haut spin présentant une anisotropie axiale caractérisée par le paramètre D . En effet, la hauteur de la barrière empêchant la réorientation des spins est égale à $|D|S_z^2$. De plus, le signe de D doit être négatif pour obtenir comme état fondamental les états de plus forts M_s . En pratique, pour observer un blocage de l'aimantation, il faut réaliser un compromis entre l'augmentation de la valeur de spin obtenue par la synthèse de complexes polynucléaires et la réduction de l'anisotropie qui résulte de la nature polynucléaire du complexe (voir figure).



Barrière énergétique d'anisotropie s'opposant à la réorientation d'un spin $S = 10$ présentant une valeur de D négative.

développées pour obtenir de tels systèmes et plus particulièrement pour la synthèse de clusters de coordination magnétiques.

Dans cette introduction, les composés magnétiques moléculaires présentant une conversion de spin ont été omis. Ils méritent à eux seuls un article car ils sont également bistables et présentent donc un effet mémoire contrôlable par la lumière, la température, le champ magnétique ou la pression. Pour cette famille, il est également important d'obtenir des couplages forts entre les molécules pour obtenir une conversion abrupte et un effet mémoire, mais ces interactions sont d'ordre mécanique.

Stratégies de synthèse des clusters magnétiques

Plusieurs approches synthétiques sont possibles pour obtenir des composés comportant un nombre important de centres magnétiques. Pour simplifier, deux grandes écoles s'opposent. La première ambitionne le parfait contrôle du processus de synthèse aboutissant à des structures prévisibles des composés. Cette école de la conception rationnelle (« rational design ») s'oppose à l'autre courant qui fait en apparence appel à la bonne fortune du chimiste (« serendipity »). En réalité, et en dépit des joutes verbales opposant les deux écoles, l'antagonisme des deux approches n'est pas si important. D'une part, un contrôle total est illusoire et les synthèses conduisent à leurs lots de surprises, et beaucoup de composés sont conçus rationnellement *a posteriori* ou tirent avantage de découvertes fortuites. D'autre part, la stratégie de la bonne fortune fait appel à de nombreux concepts parfaitement rationnels et maîtrisés comme le choix des ligands, le contrôle de la charge et la nature du solvant (protique ou aprotique, complexant ou non complexant).

Stratégie de la bonne fortune

Pour obtenir des clusters magnétiques, il faut disposer de connecteurs pour relier les ions entre eux et assurer ainsi la cohésion du composé puis d'entités bloquantes qui verrouillent plusieurs sites de coordination de l'ion métallique. L'association de ces deux types d'entités permet de saturer les sphères de coordination des ions magnétiques, évitant ainsi la polymérisation et l'obtention de réseaux infinis. Les connecteurs et les entités bloquantes sont les ligands qui possèdent au minimum un atome capable de se lier au métal par une paire d'électrons. Les ligands bloquants possèdent généralement plusieurs atomes donneurs et sont appelés polydentés (bidente, tridente, tétradente, etc.). Ce sont des ligands classiques de la chimie de coordination (voir *figure 3a*).

Les connecteurs sont des ligands pouvant ponter plusieurs ions métalliques. Ce sont souvent des ions monoatomiques comme O^{2-} ou Cl^- , ou des ions comme OH^- , RO^- ou N_3^- . Ces espèces proviennent soit du solvant, soit des sels d'ions métalliques. Il existe également des ligands pontants polyatomiques, les plus représentatifs étant les carboxylates. On peut également citer les oxalates, les oxamates et les oxamides (*figure 3b*). Les ligands carboxylate offrent une grande diversité de modes pontant ou non pontant et ils vont donc conduire à une large variété de structures.

Enfin, de nombreux ligands peuvent jouer à la fois le rôle de connecteur et de ligand bloquant (*figure 3c*).

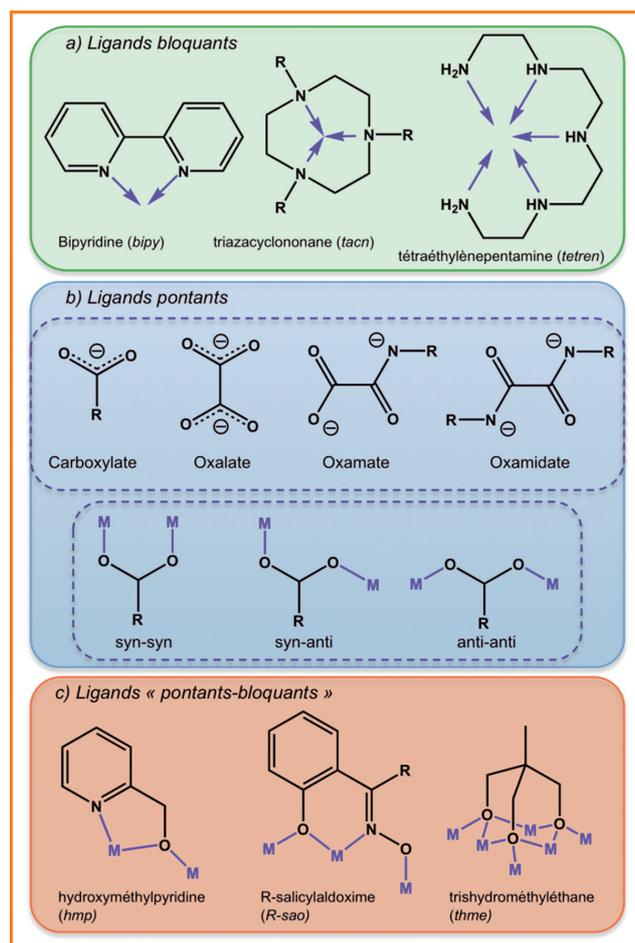


Figure 3 - Exemples de a) ligands bloquants pour deux, trois ou cinq sites de coordination ; b) ligands pontants permettant de connecter des ions magnétiques et exemples de modes pontants pour le groupe carboxylate ; c) ligands pontants-bloquants représentatifs avec leur mode possible de coordination.

La stratégie de synthèse pour obtenir des clusters va consister à choisir, d'une part les ligands et les coligands assurant la connexion et le blocage de la sphère de coordination des ions métalliques, et d'autre part les conditions de synthèse en jouant sur la stœchiométrie, la charge des ligands et la nature du solvant.

Le complexe $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ illustre parfaitement le type de cluster obtenu selon la stratégie « de la bonne fortune ». Cette molécule a été obtenue fortuitement en faisant réagir des ligands carboxylates avec des ions manganèse en présence d'eau. Dans la structure, les groupes carboxylate pontent les ions manganèse en mode *syn-syn* et les coligands sont des ions O^{2-} et des molécules d'eau (*figure 4*). Ce cluster est la première molécule aimant jamais caractérisée et reste l'une de celles qui présente un effet mémoire à la température la plus élevée ($T_B \leq 3,5$ K) [8]. Le complexe $[Fe_8(tacn)_8(OH)_{12}O_2]^{8+}$ est un autre exemple de molécule aimant emblématique qui est obtenue en présence d'un ligand bloquant et de coligands pontants provenant du solvant (O^{2-} , OH^-) [9].

L'utilisation d'un ligand à la fois pontant et bloquant tel que l'hydroxyméthylpyridine conduit à la molécule aimant $[Mn_4(hmp)_6Br_2(H_2O)_2]^{2+}$ (*figure 5*). L'azote de la pyridine bloque une position de coordination alors que l'atome d'oxygène de la fonction alcoolate pontre deux ions

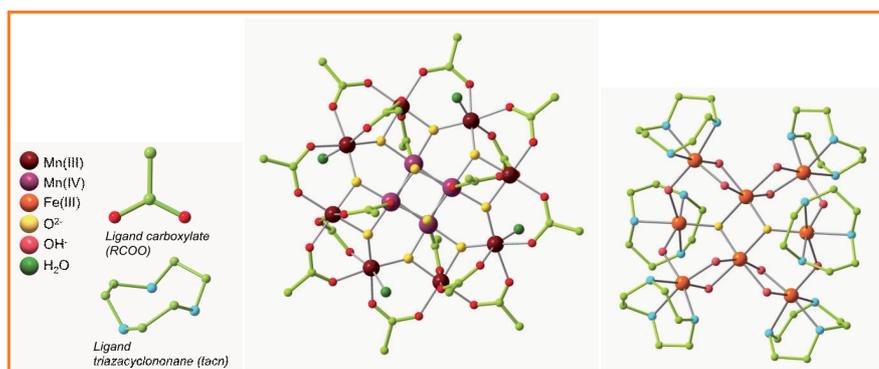


Figure 4 - Structures des clusters $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ et $[Fe_8(tacn)_8(OH)_{12}O_2]^{8+}$.

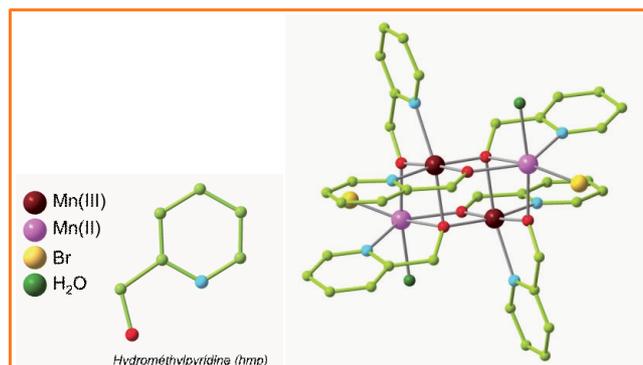


Figure 5 - Structure du cluster $[Mn_4(hmp)_6Br_2(H_2O)_2]^{2+}$.

manganèse. Les coligands sont ici des molécules d'eau et des ions bromure [10].

Cette approche synthétique reposant sur un choix judicieux de ligands et de coligands ainsi que sur l'optimisation des conditions de synthèse a permis de synthétiser un nombre considérable de clusters de nucléarités diverses [11-12]. Néanmoins, le contrôle de la géométrie et de la nucléarité finale est faible. De plus, il est quasiment impossible de prévoir en amont les propriétés magnétiques du composé formé. De fait, même si cette approche a conduit à la synthèse des meilleures molécules aimants connues à ce jour, seule une faible proportion de tous les clusters synthétisés présente des propriétés magnétiques intéressantes. D'autres approches offrant un meilleur contrôle de la nucléarité et des propriétés magnétiques ont donc été utilisées en parallèle.

La stratégie « complexe comme ligand »

Une idée simple pour obtenir un meilleur contrôle est d'utiliser des composés préformés pour générer secondairement des composés de plus forte nucléarité. Il s'agit d'une stratégie multi-étapes baptisée « complexe comme ligand » qui a permis d'obtenir de manière contrôlée des complexes polynucléaires. Pour obtenir des clusters, il existe deux variantes de cette approche : une première privilégie l'aspect topologique et vise au contrôle de la valeur du spin de la molécule, alors que la seconde se concentre sur l'obtention de clusters de géométrie prédéterminée. L'utilisation de la topologie pour obtenir des molécules à haut spin a été initiée par l'équipe d'Olivier Kahn à la fin des années 80 [13-14]. L'idée est de placer au centre du complexe un ion magnétique qui oriente dans la même direction les spins d'ions magnétiques connectés en

périphérie. Cette approche est illustrée sur la figure 6.

Cette stratégie a notamment permis d'atteindre des valeurs de spin très élevées en utilisant des précurseurs hexacyano-métalliques comme dans les composés $[Cr(CN)_6(ML)_6]^{n+}$ synthétisés par Talal Mallah et Valérie Marvaud [15-16]. Dans ces molécules, l'effet topologique est maximum car le spin de l'ion chrome(III) central oriente dans la même direction les spins des six ions périphériques. Le point fort de cette approche est d'obtenir des valeurs élevées pour le spin de l'état fondamental de la molécule, quelle que soit la nature de l'interaction

entre les ions magnétiques, ferro- ou antiferromagnétiques (figure 6b).

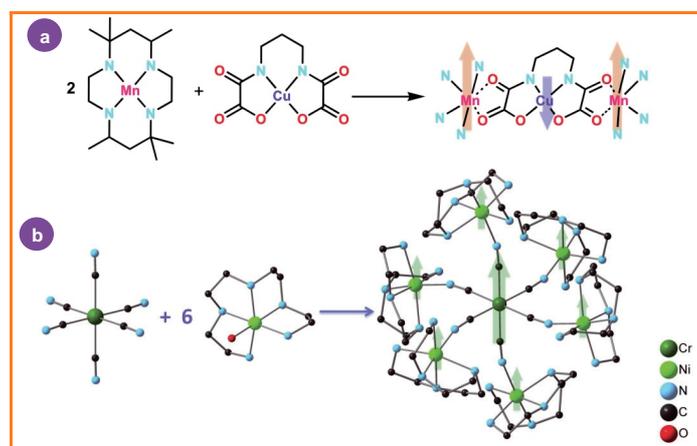


Figure 6 - Stratégie de synthèse a) du composé $[MnCuMn]$ présentant un état fondamental $S = 9/2$ ($2 \times 5/2 - 1/2$) par effet topologique ; b) de composés heptanucléaires à partir d'hexacyanométallate et structure moléculaire du cation complexe $[Cr(CN)_6[Ni(tetren)]_6]^{9+}$ qui possède un état fondamental $S = 15/2$ ($6 \times 1 + 3/2$).

La seconde variante de l'approche « complexe comme ligand » se propose d'obtenir des composés de géométrie prévisible. L'idée est de bloquer partiellement la sphère de coordination des ions métalliques et d'avoir sur les autres positions des ligands pontants qui pointent dans des directions précises. Cette stratégie est parfaitement illustrée par l'obtention de cubes et de cubes faces centrés par l'équipe de Jeffrey Long de l'Université de Berkeley [17] (figure 7).

Les deux variantes de la stratégie « complexe comme ligand » utilisent généralement des ligands pontants dissymétriques qui donnent un accès aisé à des clusters hétérométalliques comme pour les composés $\{CuMn_2\}$,

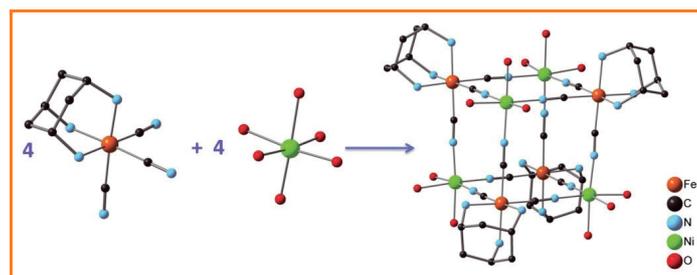


Figure 7 - Stratégie de synthèse de cubes octanucléaires à partir de tricyanométallate et structure moléculaire du cation complexe.

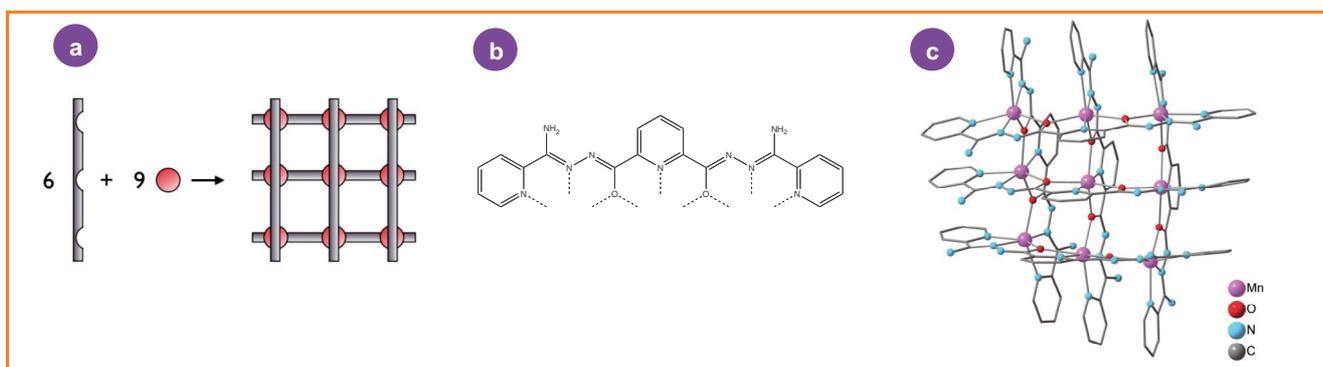


Figure 8 - (a) Vue schématique de la formation d'une grille $[3 \times 3]$ à partir d'un ligand tritopique ; (b) ligand tritopique $2POAP^{2-}$, et (c) structure de la grille $[3 \times 3]$ $[Mn_9(2POAP)_6]^{6+}$.

$\{CrNi_6\}$ et $\{Fe_4Ni_4\}$ représentés sur les figures 6 et 7. La non-compensation des spins entre ions de types différents favorise un état fondamental magnétique, même dans le cas de couplage antiferromagnétique.

Cette approche pour la synthèse de clusters permet donc un bien meilleur contrôle de la composition et des propriétés magnétiques.

Approche métallo-supramoléculaire

L'étape-clé des deux approches de la stratégie « complexe comme ligand » est l'auto-assemblage de complexes préformés avec leurs briques complémentaires. L'auto-assemblage est l'un des concepts centraux de la chimie supramoléculaire et l'approche initiée par Jeffrey Long est clairement une stratégie appartenant à la chimie métallo-supramoléculaire. Cependant, comparativement aux grandes équipes engagées dans la chimie métallo-supramoléculaire, le groupe de J. Long utilise des ligands organiques simples. Paradoxalement, peu d'équipes travaillant dans le domaine du magnétisme moléculaire utilisent une approche supramoléculaire avec des ligands élaborés. L'équipe de Larry K. Thompson est sans doute la plus représentative de cette voie [18]. Elle utilise des ligands rigides polytopiques qui lui permettent de synthétiser des grilles d'ions magnétiques (figure 8). Ces travaux s'apparentent à ceux de Jean-Marie Lehn sur les grilles de Fe(II) $[2 \times 2]$ à conversion de spin.

L'approche métallo-supramoléculaire est particulièrement séduisante car elle permet de regrouper un nombre important d'ions magnétiques par auto-assemblage. Cependant, les grilles présentent généralement un couplage antiferromagnétique (AF) entre les ions magnétiques. Dans le cas de la grille de $[Mn_9(2POAP)_6]^{6+}$, l'état fondamental possède un spin $5/2$ issu du couplage AF entre les neuf ions Mn(II) de spin $5/2$ (figure 8). D'autres états de spin sont accessibles par oxydation partielle de la molécule mais il semble difficile d'atteindre pour le spin de l'état fondamental des valeurs élevées, pourtant nécessaires à l'obtention d'une molécule aimant.

L'utilisation de ligands polytopiques rigides comportant des cycles benzéniques permet de répondre à ce problème. Les cycles benzéniques sont bien connus pour promouvoir un couplage entre centres magnétiques par un mécanisme de polarisation de spin. Les explications théoriques de ce mécanisme vont bien au-delà du propos de cet article. Toutefois, les conséquences de ce mécanisme sont très facilement visualisables car elles conduisent à une alternance de densité de spin positive et négative autour du cycle benzénique. Suivant la position des substituants sur le cycle

benzénique, on obtient soit un couplage ferromagnétique (spins parallèles) dans le cas de substituants en position méta, soit un couplage antiferromagnétique (spins antiparallèles) pour des substituants en position para comme cela est montré sur la figure 9 dans le cas des radicaux xylène.

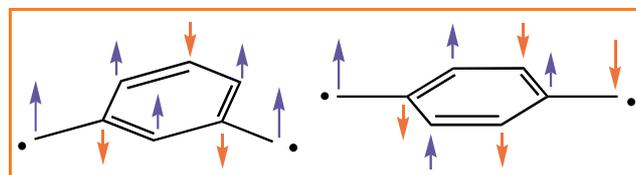


Figure 9 - Mécanisme de polarisation de spin pour le méta et le para xylène ; les densités de spin positives sont en bleu et les négatives en orange.

Depuis les années 2000, notre équipe a conçu une famille de ligands mono- et polytopiques basée sur la chimie des oxamates et des oxamides qui, dans le cas des ligands polytopiques, favorisent ce mécanisme (figure 10). À partir de cette famille de ligands, nous avons synthétisé par auto-assemblage un grand nombre de complexes di-, tri- ou tétra-nucléaires métallocyclophanes ou mésocates (figure 11). Les propriétés magnétiques de ces composés confirment que ces ligands polytopiques favorisent le mécanisme de polarisation de spin avec de forts couplages antiferromagnétiques quand les groupements sont en para du cycle benzénique, et un couplage ferromagnétique quand les groupements sont en position méta (figure 12).

Le mécanisme de polarisation de spin permet donc un excellent contrôle des propriétés magnétiques mais, comparativement aux grilles de L. Thompson, l'auto-assemblage ne produit pas des entités de haute nucléarité. En effet, les ligands tétratopiques conduisent au mieux à des entités

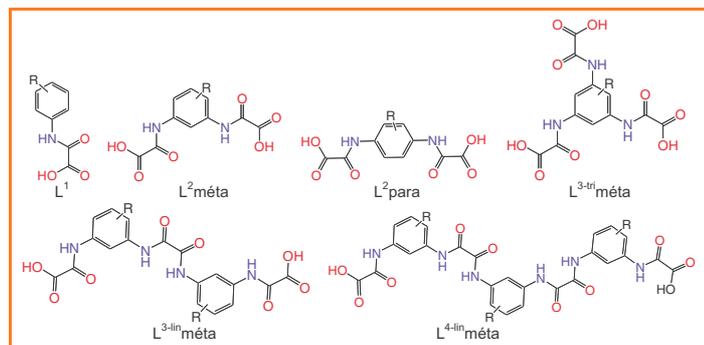


Figure 10 - Ligands mono- et polytopiques favorisant le mécanisme de polarisation de spin.

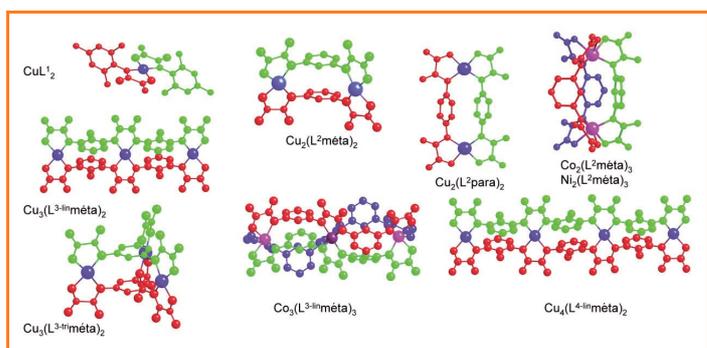


Figure 11 - Structures moléculaires des composés mono- et polynucléaires auto-assemblés (rouge, bleu et vert : ligands mono- ou polytopiques ; bleu : cuivre ; rose : cobalt ou nickel).

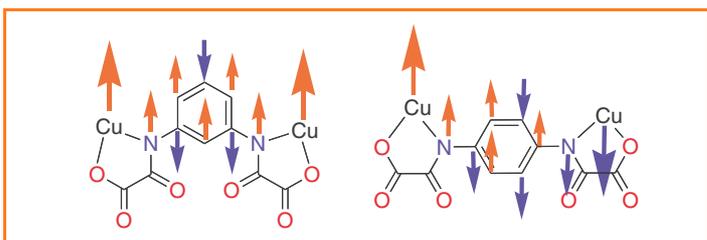


Figure 12 - Mécanisme de polarisation de spin pour les complexes dinucléaires du cuivre $\text{Cu}_2(\text{L}^2\text{méta})_2$ et $\text{Cu}_2(\text{L}^2\text{para})_2$; les densités de spin positives sont en bleu et les négatives en orange.

tétranucléaires. Cependant, les ligands oxamates possèdent des sites de coordination vacants permettant dans la terminologie de J.-M. Lehn une auto-organisation hiérarchisée en deux étapes. La seconde étape applique la stratégie « complexe comme ligand ». Les complexes mono- et polynucléaires auto-assemblés forment alors un formidable zoo de ligands possédant des connectivités différentes et permettent par complexation d'ions métalliques additionnels la synthèse d'entités de haute nucléarité ou encore la génération de réseau 1D, 2D ou 3D (figure 13).

À partir de ces différents précurseurs, il a été possible de synthétiser des complexes hexa-, octa- et éneanucléaires. Par exemple, en utilisant le composé $\{\text{Ni}_2(\text{L}^2\text{méta})_3\}$ (figure 11) qui possèdent six sites de coordination potentiels, nous avons obtenu des complexes octanucléaires. La structure du complexe $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^2\text{méta})_3][\text{Ni}(\text{dpt})(\text{H}_2\text{O})]_6\}^{4+}$ est représentée sur la figure 14. La molécule est composée de deux entités tétranucléaires $\{\text{Ni}-\text{Ni}_3\}$ reliées entre elles par

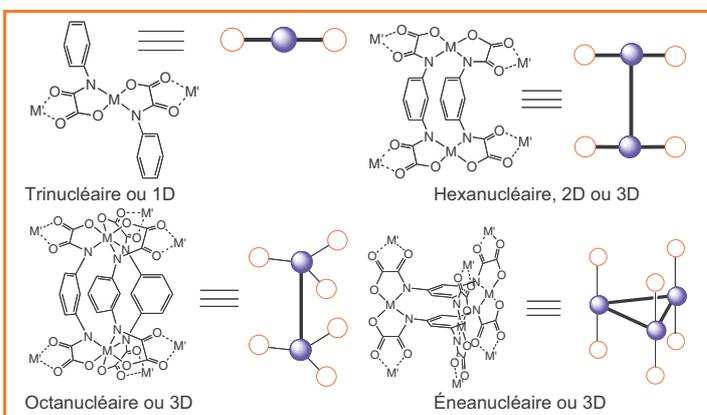


Figure 13 - Vue schématique de la connectivité potentielle des entités mono-, di- et trinuéaires auto-assemblées.

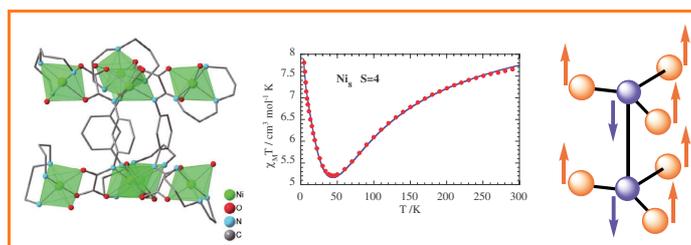


Figure 14 - Structures, propriétés magnétiques et configuration de spin du complexe octanucléaire $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^2\text{méta})_3][\text{Ni}(\text{dpt})(\text{H}_2\text{O})]_6\}^{4+}$. Les points expérimentaux sont en rouge et leur modélisation en bleu.

trois ligands $\text{L}^2\text{méta}$. Au sein de chaque sous-unité, le couplage antiferromagnétique entre l'ion $\text{Ni}(\text{II})$ central et les trois ions externes conduit à un spin $S = 3 S_{\text{Ni}(\text{ext})} - S_{\text{Ni}(\text{cent})} = 2$. Les deux sous-unités tétranucléaires sont couplées ferromagnétiquement par le mécanisme de polarisation de spin, ce qui aboutit à un spin de l'état fondamental égal à 4. Une vue schématisée de la configuration de spin dans l'état fondamental $S = 4$ est représentée sur la figure 14. Le design de la molécule est presque optimal car on retrouve i) l'approche topologique évoquée au paragraphe « stratégie complexe comme ligand » avec le spin des ions $\text{Ni}(\text{II})$ centraux qui orientent dans la même direction les six spins des ions nickel externes, et ii) le couplage ferromagnétique par polarisation de spin. Le résultat est très intéressant car en dépit d'interactions antiferromagnétiques fortes, cette molécule possède un spin relativement élevé pour son état fondamental. Cette molécule possède aussi une forte anisotropie et elle présente un effet mémoire vers 3 K. Toutefois, cette molécule aimant n'est pas idéale car sa température de blocage reste faible et il existe des interactions intermoléculaires trop fortes. Heureusement, la richesse de la chimie moléculaire nous permet d'améliorer les propriétés de cette molécule. Par exemple, il est possible de jouer sur la nature des ligands bloquants pour aboutir à des sphères de coordination fortement distordues pour les ions Ni^{2+} externes. Cela devrait conduire à une forte augmentation de l'anisotropie de la molécule. Ce changement de ligands associé à l'utilisation de contre-ions volumineux espaçant les molécules dans le cristal devrait nous permettre d'obtenir des températures de blocage plus élevées et un comportement de molécule aimant plus typique.

Chaînes et réseaux

Nous pourrions multiplier les exemples de clusters magnétiques obtenus par cette approche métallosupramoléculaire [19-20] ; mais avant de conclure cet article centré essentiellement sur la synthèse de clusters magnétiques, nous voudrions montrer que l'approche par auto-organisation hiérarchisée en deux étapes permet l'obtention de MOF (« metal organic framework ») à partir des mêmes précurseurs. Par exemple, avec les ligands du type L^1 et $\text{L}^2\text{méta}$, il est possible d'obtenir des réseaux 1D, 2D ou 3D (figure 15). La dimensionnalité du réseau formé est contrôlée par le rapport stœchiométrique entre le complexe précurseur et l'ion métallique additionnel qui lui est associé. Un rapport 1:1 entre ions métalliques conduit aux composés de basse dimensionnalité (1D ou 2D) alors que le rapport 3:2 aboutit aux composés de dimensionnalités plus élevées (2D ou 3D). Les composés 1D sont en général des chaînes aimants et les réseaux 2D et 3D des aimants potentiellement poreux.

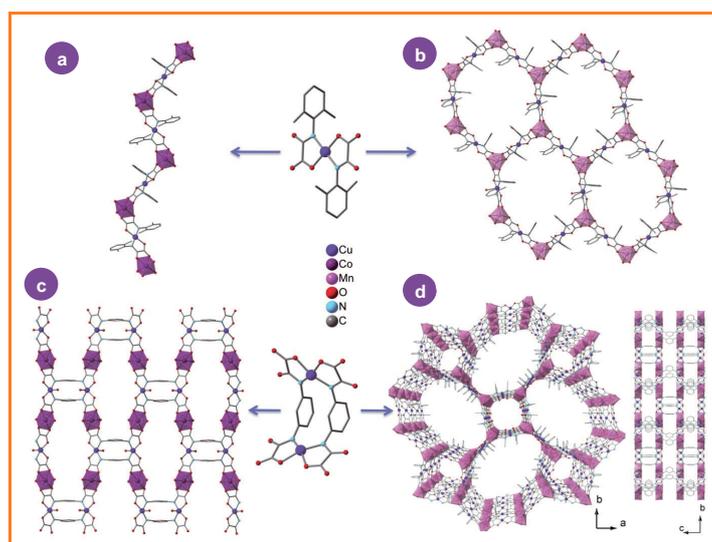


Figure 15 - Structure des composés 1D, 2D et 3D synthétisés à partir des précurseurs CuL_1L_2 et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{L}_2$: a) chaîne $[\text{CuL}_1\text{L}_2]\text{Co}$; b) plan $[\text{CuL}_1\text{L}_2]_3\text{Mn}_2$; c) plan $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{L}_2]\text{Co}_2$; et d) réseau 3D $\text{Na}_4[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{L}_2]_3\text{Mn}_4$.

À notre avis, l'utilisation de la chimie métallosupramoléculaire dans le domaine du magnétisme moléculaire est une avancée importante car elle permet l'organisation contrôlée d'un grand nombre d'ions magnétiques en interaction, tout en limitant le nombre d'étapes synthétiques. Dans le cas des ligands pontants aromatiques, la nature du couplage est également contrôlable, ce qui rend ces systèmes particulièrement attractifs.

De plus, la présence dans ces molécules d'un squelette organique permet d'utiliser toutes les ressources de la chimie organique pour modifier les molécules, en y injectant par exemple d'autres propriétés (photochimiques, optiques, électrochimiques), ouvrant ainsi des perspectives vers des composés magnétiques commutables et/ou multipropriétés pour l'électronique moléculaire.

Conclusion

Nous espérons avoir montré dans cet article que la synthèse de clusters magnétiques a conduit les chimistes à développer de multiples approches synthétiques novatrices allant de démarches empirico-rationnelles à la synthèse rationnelle. Plus récemment, quelques équipes ont développé une approche métallosupramoléculaire pour obtenir des clusters magnétiques. Cette dernière démarche nous semble être une des seules à pouvoir répondre au cahier des charges qu'exige l'émergence de l'électronique

moléculaire à base d'entités magnétiques car elle offre à la fois la flexibilité et le contrôle nécessaires à la réalisation de dispositifs ciblés.

Références

- [1] Miller J.S., Calabrese J.C., Rommelmann H., Chittipedi S.R., Zhang J.H., Reiff W.M., Epstein A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 767.
- [2] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J.P., Sletten J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 782.
- [3] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J.P., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 3314.
- [4] Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Okawa H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 6974.
- [5] Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O., *Science*, **1993**, *261*, p. 447.
- [6] Fegy K., Luneau D., Ohm T., Paulsen C., Rey P., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 1270.
- [7] Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M., *Nature*, **1995**, *378*, p. 701.
- [8] Sessoli R., Tsai H.-L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 1804.
- [9] Barra A.L., Debrunner P., Gatteschi D., Schulz C.E., Sessoli R., *Europhys. Lett.*, **1996**, *35*, p. 133.
- [10] Yoo J., Yamaguchi A., Nakano M., Krzystek J., Streib W.E., Brunel L.C., Ishimoto H., Christou G., Hendrickson D.N., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, p. 4604.
- [11] Winpenny R.E.P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 1.
- [12] Aromi G., Brechin E.K., *Structure and Bonding*, **2006**, *122*, p. 1.
- [13] Pei Y., Journaux Y., Kahn O., *Chem. Com.*, **1986**, p. 1300.
- [14] Pei Y., Journaux Y., Kahn O., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 100.
- [15] Mallah T., Auberger C., Verdaguer M., Veillet P., *Chem. Com.*, **1995**, p. 61.
- [16] Marvaud V., Decroix C., Sculler A., Guyard-Duhayon C., Vaissermann J., Gonnet F., Verdaguer M., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 1677.
- [17] Beltran L.M.C., Long J.R., *Accounts of Chemical Research*, **2005**, *38*, p. 325.
- [18] Dawe L.N., Abedin T.S.M., Thompson L.K., *Dalton Transactions*, **2008**, p. 1661.
- [19] Pardo E., Ruiz-Garcia R., Cano J., Ottenwaelder X., Lescouezec R., Journaux Y., Lloret F., Julve M., *Dalton Transactions*, **2008**, p. 2780.
- [20] Dul M.-C., Pardo E., Lescouezec R., Journaux Y., Ferrando-Soria J., Ruiz-Garcia R., Cano J., Julve M., Lloret F., Cangussu D., Pereira C.L.M., Stumpf H.O., Pasan J., Ruiz-Pérez C., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, p. 2281.



Y. Journaux

Yves Journaux est directeur de recherche et Laurent Lisnard est chargé de recherche, Équipe « Matériaux magnétiques moléculaires et absorption X », à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Paris 6*.



L. Lisnard

* Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7201, Case courrier 42, UPMC-Paris 6, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriels : yves.journaux@upmc.fr, laurent.lisnard@upmc.fr

