

Magnétisme et électronique moléculaire : l'art de coupler les spins

Résumé Cet article illustre à travers des exemples choisis l'apport de la spectroscopie RPE pour répondre à des applications potentielles relevant des domaines du magnétisme et de l'électronique moléculaire et visant à l'élaboration de matériaux plurifonctionnels. La détermination de l'état fondamental, l'évaluation de l'intensité du couplage d'échange magnétique, ainsi que l'accès à des couplages hyperfins avec des noyaux très éloignés de la sonde paramagnétique sont rendus possibles par des expériences en onde continue et/ou impulsionnelle mono- ou bidimensionnelle qui sondent l'environnement de systèmes mono- ou polyradicalaires.

Mots-clés RPE, magnétisme et électronique moléculaire, matériaux moléculaires.

Abstract Magnetism and molecular electronics: the art of coupling spins

Selected examples demonstrate the role of EPR spectroscopy for the future development of multifunctional molecular materials with magnetic and electronic properties. The determination of the ground state, the assessment of the magnitude of the magnetic exchange coupling, and access to superhyperfine coupling constants are made possible thanks to one-dimensional or multidimensional experiments in continuous and pulsed EPR spectroscopies probing the neighborhood of mono- or polyradicals systems.

Keywords EPR, molecular magnetism, molecular electronics, molecular materials.

L'établissement d'une communication électronique ou magnétique à travers de longues distances au sein de dispositifs moléculaires est une thématique de recherche prodigue en travaux qui s'inscrit plus globalement dans le domaine de l'élaboration de matériaux moléculaires plurifonctionnels combinant plusieurs propriétés physiques [1]. La commutation réversible de ces propriétés est une condition impérative pour l'élaboration de fonctions logiques au niveau moléculaire et représente un réel défi pour la réalisation d'interrupteur, de transistor, ou des fonctions plus complexes qui utiliseraient divers *stimuli* tels que par exemple la lumière, des impulsions électriques, magnétiques ou chimiques [2]. L'objet de cet article repose sur des exemples représentatifs du développement de matériaux moléculaires commutables comportant des unités redox-actives pour obtenir de nouvelles propriétés magnétiques et/ou électroniques et vise à illustrer la richesse et le potentiel de la spectroscopie RPE comme outil d'exploration. Ces recherches menées à l'Institut de chimie de Strasbourg et au CEA de Grenoble s'inscrivent dans le cadre de collaborations menées conjointement avec de nombreuses équipes de chimistes.

Les systèmes comportant des unités radicalaires nitronyle nitroxyde

Description du radical nitronyle nitroxyde : étude de la répartition de la densité de spin par spectroscopie RPE et ENDOR

Le radical nitronyle nitroxyde [2-(R)-4,4,5,5-tétraméthylimidazole-3-oxyde-1-oxy]=R-NN] présente un intérêt pour l'élaboration de composés moléculaires pouvant posséder des propriétés magnétiques, tant pour des systèmes purement organiques [3-4] que pour des complexes de coordination [5-6]. Ce choix est guidé par la répartition égale de la densité de spin électronique sur les groupements NO, qui en fait un ligand bischélatant. On note également que le mécanisme de polarisation de spin transfère une densité de spin négative sur l'atome de carbone central du cycle imidazole, et par suite,

sur le groupement R qui peut être substitué par divers groupements organiques (phényle, méthyle, etc.). Cette densité de spin, même faible, suffit pour propager des interactions magnétiques dans d'autres directions de l'espace que celles définies par l'axe ON-NO, et peut donc générer des réseaux bidimensionnels ou tridimensionnels magnétiques, autorisant alors l'établissement d'un état ordonné magnétique [7]. Il faut également noter que le radical imino-nitroxyde [2-(R)-4,4,5,5-tétraméthylimidazole-1-oxy]=R-IN] est aisément obtenu à partir de R-NN par hydrolyse et réoxydation. La RPE est un outil de choix pour l'étude de la distribution de la densité de spin sur une molécule radicalaire [8]. En effet, l'interaction hyperfine entre le spin électronique et le spin nucléaire est directement reliée à la densité de spin sur le noyau considéré lorsque la molécule est mise en solution fluide et diluée (couplage hyperfin isotrope). Ceci est montré dans la figure 1 pour un radical R-NN avec un substituant phényle. L'intérêt de l'étude présentée réside dans le fait que les couplages hyperfins ont pu être étudiés dans le détail à l'aide

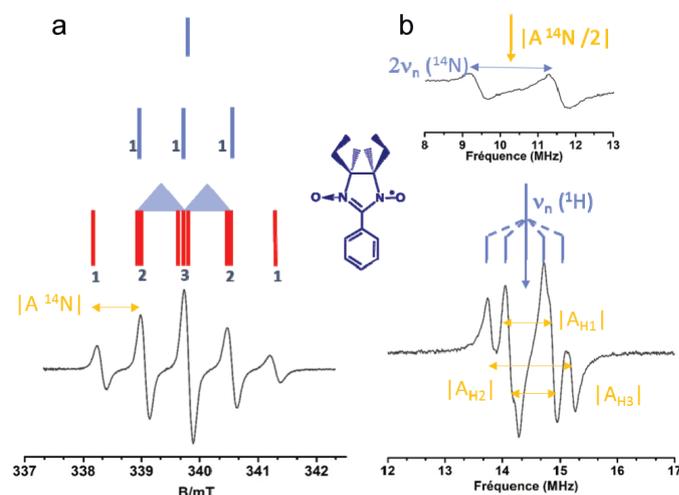


Figure 1 - Spectres du radical nitronyle nitroxyde R-NN (R = phényle) : a) spectre RPE en solution fluide et sa reconstruction spectrale ; b) spectre ENDOR en solution fluide ; en haut pour $v_n < |A_{iso}|/2$, en bas pour $v_n > |A_{iso}|/2$.

de la spectroscopie de double résonance électron-noyau (ENDOR), qui permet d'accéder à de très faibles valeurs de couplage (*figure 1*) [9]. La construction théorique du spectre de RPE consiste à considérer les deux noyaux ^{14}N équivalents du cycle imidazole. Le noyau ^{14}N ayant un spin 1, on attend cinq raies de RPE avec les intensités relatives 1:2:3:2:1, séparées de $A_{\text{mono}} \approx 0,75$ mT.

La spectroscopie de double résonance ENDOR permet de détecter et d'identifier les noyaux couplés à l'électron par leur fréquence nucléaire. Les transitions ENDOR en mode continu sont obtenues sous l'action combinée d'un rayonnement micro-onde et d'un rayonnement radiofréquence. Pratiquement, pour effectuer une expérience ENDOR, il faut se placer à la limite de saturation d'une résonance RPE à l'aide d'un rayonnement micro-onde et induire simultanément des transitions nucléaires avec le rayonnement radiofréquence approprié. Il s'agit plus précisément d'enregistrer la variation d'intensité d'une transition RPE saturée lorsqu'on fait varier la fréquence du rayonnement radiofréquence autour des transitions nucléaires. Le spectre ENDOR du radical **R-NN** est représenté dans la *figure 1*. Trois transitions sont observées autour de la fréquence de Larmor du proton ($\nu_{\text{H}} = 14,3$ MHz). Les constantes de couplage hyperfin isotrope sont directement obtenues en mesurant la différence entre les deux raies disposées symétriquement autour de ν_{H} , (cas où $\nu_{\text{n}} > |A_{\text{iso}}/2|$). Cette technique comporte l'avantage de déterminer directement les couplages hyperfins isotropes en solution fluide, mais s'applique plus difficilement sur les noyaux dont la fréquence nucléaire se situe dans les basses fréquences. En haut à droite dans la *figure 1*, on note remarquablement pour ce radical le couplage hyperfin de ^{14}N dont les raies sont disposées symétriquement autour de la valeur de la fréquence $A^{14}\text{N}/2$ et séparées de $2\nu_{\text{n}}$; on est dans le cas où $\nu_{\text{n}} < |A_{\text{iso}}/2|$.

Méthodologie pour l'étude des propriétés magnétiques à l'échelle moléculaire de polyradicaux à base de nitronyle nitroxyde [10]

Au premier ordre, un spectre de RPE est l'absorption résonante entre des niveaux d'énergie dont la dégénérescence de spin a été levée par l'application d'un champ magnétique statique : c'est l'effet Zeeman qui traduit l'interaction magnétique entre ce champ magnétique et le moment magnétique électronique lié au spin de l'électron. Par suite, toutes les interactions de ce spin électronique avec son environnement sont sondées, et éventuellement visibles. Leur observation par RPE continue est liée à l'intensité et à la séparation des raies d'absorption correspondantes. La largeur de la raie de RPE étant inversement proportionnelle au processus de relaxation qui la sous-tend, plus ce processus est court, et moins il sera possible de distinguer celui-ci séparément d'autres mécanismes de relaxation, si les résonances sont proches.

Pour l'étude des propriétés magnétiques de matériaux moléculaires présentée ici, les principaux paramètres d'intérêt des spectres de RPE de radicaux et polyradicaux organiques sont : le couplage hyperfin isotrope (A), l'intensité représentée par la double intégrale du spectre de RPE (χ_{RPE}), la multiplicité de l'état de spin obtenu (S) et l'éclatement en champ nul (ou « zero-field splitting », ZFS) pour les systèmes de spin supérieur à $1/2$ (D), avec éventuellement une composante anisotrope (E). Les questions posées sont :

- 1 - Les radicaux sont-ils couplés par échange magnétique ?
- 2 - Si un couplage est observé : quelle est la nature de ce couplage, ou bien, quel est l'état fondamental magnétique ?

3 - Quelle est la force de ce couplage ?

4 - Comment les radicaux sont-ils couplés dans un polyradical (par groupes de 2, 3, 4...)?

• Étude des solutions fluides, exemples de biradicaux en échange fort [11-12]

Une réponse à la première question peut être obtenue très facilement en examinant les spectres hyperfins obtenus en solution fluide diluée. En effet, puisque les constantes de couplage hyperfin isotrope sont directement proportionnelles à la densité de spin sur les noyaux considérés, celles-ci seront divisées par deux dans le cas d'un biradical en échange et relativement au radical isolé, et les noyaux impliqués dans cette interaction d'échange seront équivalents. Ceci est montré sur un spectre expérimental (*figure 2*) avec le diagramme de construction du spectre de RPE pour un biradical bis-nitronyle nitroxyde [12]. Le spectre du monoradical est semblable à celui décrit dans la section précédente. L'histogramme est obtenu en remarquant que $A_{\text{bi}} = A_{\text{mono}}/2$, et qu'il y a quatre noyaux ^{14}N équivalents dans le biradical en échange fort, soit neuf raies de RPE, comparativement aux deux noyaux ^{14}N équivalents du monoradical, avec les intensités relatives 1:4:10:16:19:16:10:4:1 (*figure 2*). On a donc une signature immédiate de l'échange magnétique avec une lecture facile.

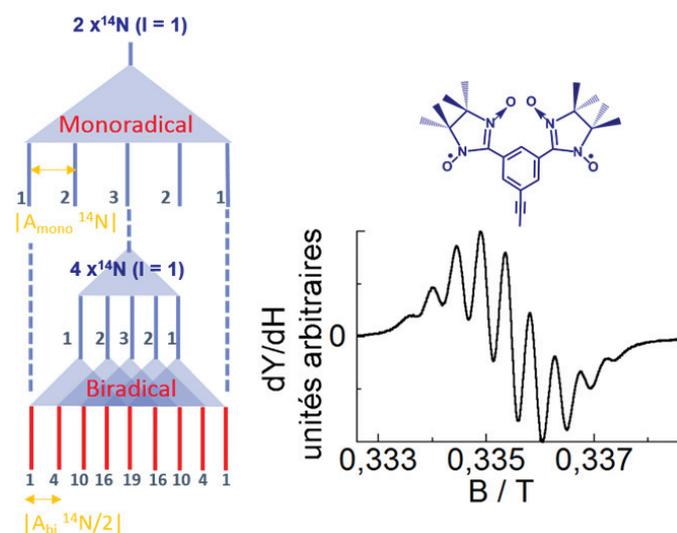


Figure 2 - À gauche : reconstitution spectrale des composantes hyperfines en milieu isotrope d'un biradical dans le cas d'un échange fort où $J \gg A$. Le spectre hyperfin va dépendre de l'ordre de grandeur relatif de l'interaction hyperfine A et de l'interaction d'échange J entre les deux électrons. À droite : spectre expérimental du biradical **diNN-tr**, solution 5×10^{-4} M dans l'acétone ($T = 292$ K ; $\nu = 9,3875$ GHz).

• Étude des solutions gelées, détermination de l'état fondamental magnétique et du couplage d'échange.

Exemples d'un couplage antiferromagnétique et/ou ferromagnétique à l'échelle moléculaire [11-12]

Après avoir déterminé l'existence d'un couplage magnétique, il faut répondre aux deux questions suivantes : nature du couplage (ferromagnétique ou antiferromagnétique) et intensité de cette interaction. Les réponses sont apportées en étudiant la dépendance en température de l'intensité intégrée du spectre d'absorption, qui est proportionnelle à la susceptibilité paramagnétique du système investigué. Cette étude est généralement menée en solution diluée gelée, la dilution permettant de s'affranchir d'interactions intermoléculaires qui sont généralement présentes dans la phase cristalline.

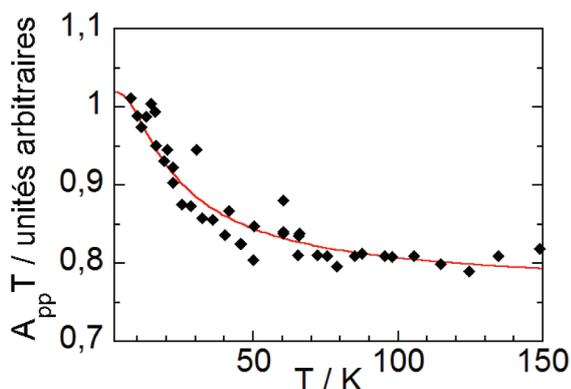


Figure 3 - Dépendance en température du produit de l'amplitude pic-à-pic du signal de RPE multipliée par la température pour le biradical **diNN-tr** en solution gelée ($3 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ dans un mélange 50:50 CH_2Cl_2 :xylène) dont le spectre expérimental est présenté dans la figure 2. La courbe en trait plein représente l'ajustement à une loi de Bleaney-Bowers avec un état triplet fondamental et un écart singulet-triplet de $J/k_B = +19 \pm 6 \text{ K}$.

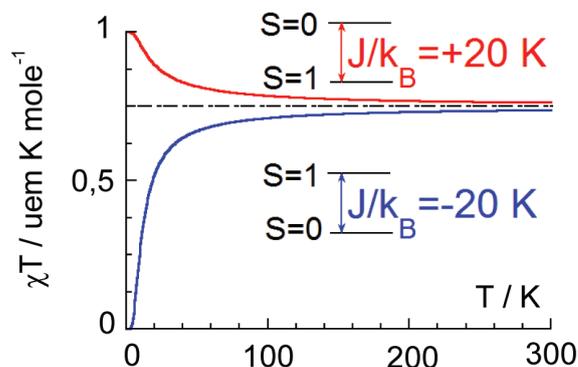


Figure 4 - Courbes théoriques représentant la dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique par la température pour un système de deux spins $1/2$ en interaction d'échange (loi de Bleaney-Bowers).

Les propriétés magnétiques de molécules isolées sont donc accessibles grâce à la sensibilité de la RPE. L'analyse des résultats obtenus est menée selon la démarche habituelle en magnétisme, avec l'ajustement des courbes de susceptibilité expérimentales à des modèles théoriques de spin en interaction. Ceci est montré sur la figure 3 pour le biradical **diNN-tr** dont le spectre en solution fluide a été présenté dans la figure 2.

Les moments magnétiques individuels, proportionnels au spin de l'électron, interagissent entre eux au sein des matériaux. Ces interactions sont de nature classique, comme l'interaction dipolaire, et/ou de nature quantique, comme l'interaction d'échange magnétique et l'interaction entre le spin de l'électron et son degré de liberté orbital, autrement appelée couplage spin-orbite, qui est un effet relativiste. Les travaux décrits ici portent, non pas sur des propriétés macroscopiques, mais sur les propriétés magnétiques de molécules isolées, dans la mesure où celles-ci présentent un intérêt *per se*. C'est le cas des polyradicaux pour lesquels est posée la question de l'existence d'interactions magnétiques intramoléculaires. L'exemple le plus simple est donné pour des biradicaux, pour lesquels un exemple d'étude par RPE est présenté dans cet article. Pour un biradical de spins $1/2$ en échange, le spin total du système peut être $S = 0$, et correspond à l'état singulet, ou $S = 1$, qui correspond à l'état triplet. Sous la forme la plus simple, l'interaction d'échange magnétique peut s'écrire comme :

$$\mathcal{H}_{mag} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique est alors représentée par la loi dite de Bleaney-Bowers, dérivée par ces auteurs dans un article fameux décrivant la réponse de RPE de paires d'ions Cu(II) [13] :

$$\chi(T) = \frac{C'}{T} \left(\frac{3}{3 + e^{-J/kT}} \right)$$

Dans cette expression, C' est donné par les constantes physiques de la constante de Curie et vaut environ 1. Le terme entre parenthèses représente alors la valeur propre du carré de l'opérateur de spin total, $S(S+1)$, valant 0,75 pour $T \gg J$, limite attendue à haute température pour deux spins $1/2$ indépendants. On représente souvent, comme indiqué sur la figure 4, le produit de la susceptibilité par la température, en fonction de la température, χT . À basse température ($T \ll J$),

χT tend vers 0 si J est négatif, ce qui correspond à un couplage antiferromagnétique avec un état fondamental singulet de spin. Si J est positif, soit pour un couplage ferromagnétique et un état fondamental triplet de spin, χT tend vers 1 à basse température.

• Étude de la multiplicité des états de spins dans un polyradical de structure complexe

Pour répondre à la quatrième et dernière question, il faut utiliser une technique expérimentale qui permette de détecter la présence de radicaux libres isolés ($S = 1/2$), mais aussi de groupes de deux, trois, quatre (ou encore davantage) radicaux couplés ($S = 1, 3/2, 2, \dots$) dans un échantillon de polyradicaux. Les expériences de RPE impulsionnelle dites « de nutation » permettent une telle mesure [14]. Dans une expérience de nutation, on place les spins électroniques dans leurs conditions de résonance. Le vecteur aimantation M de ces spins se met alors à tourner selon un mouvement dit « de nutation » autour de l'axe du champ magnétique (noté B_1) des pulses micro-onde envoyés sur l'échantillon (voir figure 5, cadre 1). La fréquence de ce mouvement de nutation augmente de manière quantifiée avec la multiplicité des spins électroniques étudiés.

La carte 2D montrée dans la figure 5 (cadre 3) a été obtenue en juxtaposant 155 spectres de nutation acquis à différentes valeurs de champ magnétique B_0 pour un échantillon de polyarylamine dopée. Cet échantillon contenait de nombreux radicaux cations couplés. Il peut en principe former un réseau 2D de spins électroniques couplés. L'expérience de nutation a permis de montrer qu'en dopant ce polymère, on obtient un mélange d'états de spins $S = 1/2, S = 1, S = 3/2$ et $S = 2$ [15], donc non seulement des spins électroniques isolés, mais aussi des spins électroniques couplés par groupes de deux, trois ou quatre.

Systèmes électro-stimulables à base de complexes de ruthénium et d'unités nitronyle nitroxyde

La conception de matériaux moléculaires commutables incorporant des unités redox est une stratégie qui consiste à activer ou désactiver des événements à l'échelle moléculaire comme des propriétés optiques, magnétiques et électroniques, et dont les développements sont essentiellement motivés par leurs potentialités pour le stockage de l'information ou la conception de nouveaux matériaux. Une des approches pour moduler l'interaction magnétique consiste à contrôler le degré

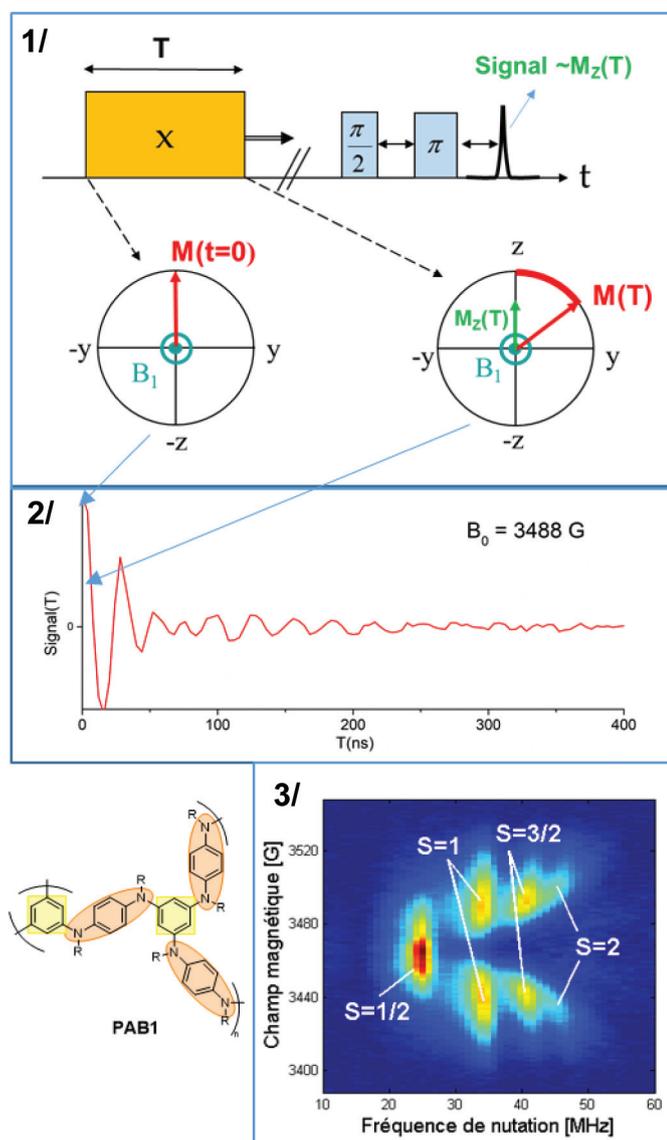


Figure 5 - La nutation révèle les propriétés magnétiques des polyradicaux. En bas à gauche : structure de la polyarylamine PAB1 ; les unités phénylènediamine colorées en orange sont oxydées en radicaux cations lors du dopage. Leur connexion par des groupes métaphényle (colorés en jaune) favorise le couplage ferromagnétique des spins électroniques. La (ou les) multiplicité(s) S des états de spin créés n'est pas connue *a priori*. Cadre 1 : expérience de nutation par RPE pulsée ; dans cette expérience, on crée le mouvement de nutation par un premier pulse micro-onde de durée variable (T) et ayant un fort champ magnétique (B_1). On mesure alors la projection de l'aimantation selon z (axe du champ magnétique permanent B_0), M_z , au moyen de deux pulses $\pi/2$ et π . Cadre 2 : en répétant l'expérience pour différentes valeurs de T , on obtient la courbe $M_z = f(T)$. La transformée de Fourier de cette courbe fournit le spectre de nutation à la valeur de champ B_0 étudiée. Cadre 3 : carte 2D obtenue en réunissant 155 spectres de nutation enregistrés à différentes valeurs de B_0 pour un échantillon de polyarylamine dopée PAB1. Cette carte 2D permet d'identifier les états de spins $S = 1/2, 1, 3/2$ et 2 présents dans l'échantillon.

d'oxydation d'un centre métallique au sein d'un biradical qui peut engendrer des modifications structurales et/ou des états de spin pour la réalisation de fonctions logiques. Les complexes organométalliques du ruthénium disposant de ligands riches en carbone présentent des propriétés chimiques et physico-chimiques remarquables avec un centre redox-actif adapté pour moduler le transfert de charges [16], les propriétés optiques [17] et magnétiques [18]. Cette dernière approche est illustrée ci-après avec un exemple de complexe acétylure de type $\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C-aryl})_2$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-bis}(\text{diphénylphosphino})\text{éthane}$) dont les orbitales délocalisées à la fois sur le centre métallique et les ligands acétylide fournissent un coupleur magnétique potentiellement intéressant (figure 6). Il faut

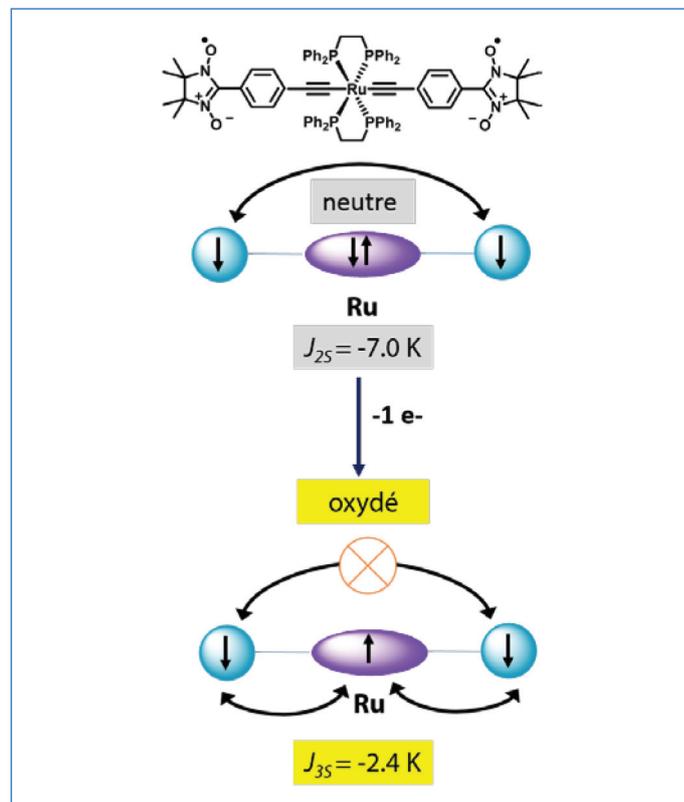


Figure 6 - Représentation schématique des résultats des couplages magnétiques obtenus par oxydation du $\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C-aryl})_2$ liés à deux unités nitronyle nitroxyde.

aussi souligner la capacité de ces entités à délocaliser l'électron non apparié après oxydation le long de la chaîne carbonée sur des grandes distances, ce qui procurerait un réel avantage comparé à des coupleurs magnétiques purement organiques. Dans cette étude, le coupleur magnétique $\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C-aryl})_2$ est directement relié à deux radicaux organiques nitronyle nitroxyde ou des radicaux verdazyle. L'oxydation du système redox actif $\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C-aryl})_2$ est facilitée par un potentiel d'oxydation très bas et une bonne stabilité de l'espèce oxydée dans le temps [19].

À l'aide de la spectroscopie RPE, nous avons pu montrer que le couplage magnétique déterminé à partir des courbes de la dépendance en température de l'intensité intégrée du spectre d'absorption au travers de l'unité diamagnétique $\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C-aryl})_2$ entre les deux unités radicalaires nitronyle nitroxyde ou verdazyle est antiferromagnétique, alors que l'addition d'un porteur de spin par oxydation conserve le caractère antiferromagnétique, mais avec une valeur plus petite (figure 6). Pour expliquer qualitativement le mécanisme mis en place à l'état oxydé, on peut évoquer le modèle de Hubbard qui a été utilisé pour interpréter le comportement magnétique de complexes à transfert de charge et/ou à haut spin dans les systèmes de basse dimension. Ce modèle traduit la compétition entre la délocalisation électronique modélisée par le recouvrement orbitalaire t et la répulsion électronique coulombienne intrasite U . On peut en effet examiner les états intermédiaires entre deux limites en décrivant la compétition entre localisation et délocalisation par le rapport t/U . Dans la limite « grand U », correspondant à une localisation électronique, on montre que l'interaction d'échange de Heisenberg est $J = 4t^2/U$. Dans ce cadre, l'émergence d'un spin sur un site central non occupé initialement reviendrait à créer une barrière d'énergie s'opposant à la double occupation de ce site, étant quant à elle favorisée par la délocalisation.

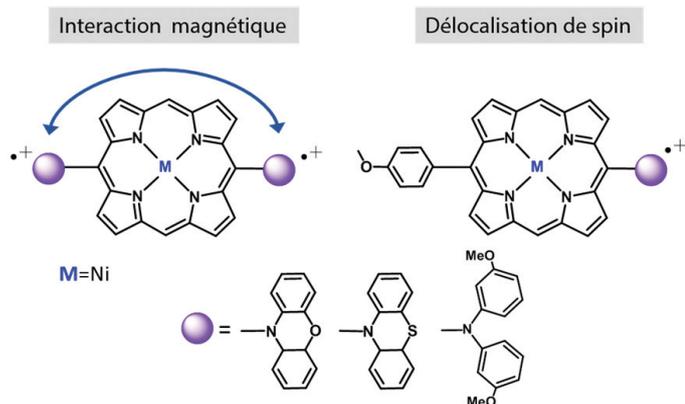


Figure 7 - Systèmes de porphyrines mono- et bifonctionnalisés.

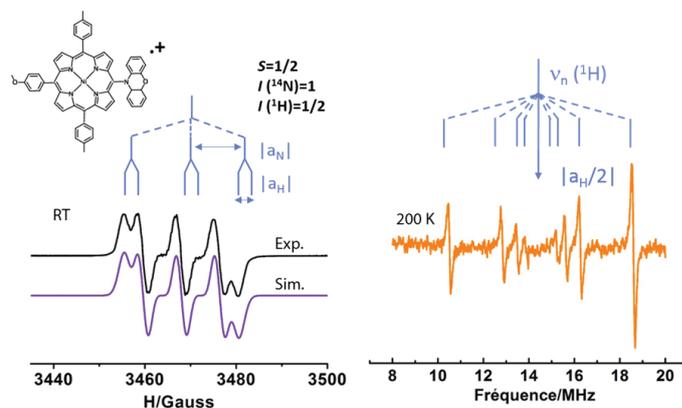


Figure 8 - À gauche : spectre RPE de la mono-phénoxazine 10^{-4} M dans CH_2Cl_2 à température ambiante ; à droite : spectre ENDOR à 200 K.

Systèmes à base d'amines fonctionnalisées

Description des systèmes porphyrines - phénoxazine-phénothiazine et amino-phényle

Le second exemple étudié pour la commutation des propriétés électroniques et/ou magnétiques est un système à base de porphyrines comportant des donneurs structurellement rigides, tels que les phénoxazines, phénothiazines ou amino-phényles en position *méso*, car les effets électroniques y sont généralement plus marqués que sur les positions β -pyrroliques. L'objectif visé était l'étude de l'interaction électronique et magnétique à travers un coupleur porphyrine (voir figure 7). Les espèces mono-oxydées ont été identifiées par spectroscopie RPE à température ambiante avec une sous-structure qui met en évidence un triplet provenant du couplage du noyau ^{14}N impliquant une délocalisation de l'électron sur les groupements donneurs. Afin d'atteindre les couplages hyperfins non résolus en RPE en onde continue, nous avons aussi utilisé deux autres spectroscopies complémentaires, l'ENDOR en onde continue et l'HYSCORE (« hyperfine sublevel correlation spectroscopy ») en onde impulsionnelle. Cette dernière, utilisée pour sonder des noyaux avec de faibles fréquences nucléaires, apporte aussi une information sur l'interaction quadrupolaire qui est rarement détectable en RPE continue, car elle se manifeste par des effets au second ordre alors que ce sont des effets au premier ordre dans les spectroscopies hyperfines. Les spectres RPE et ENDOR de la mono-phénoxazine sont représentés sur la figure 8. Quatre transitions bien résolues sont observées en spectroscopie ENDOR autour de la fréquence de Larmor du proton ($\nu_{\text{H}} = 14,3$ MHz) dues aux couplages hyperfins des protons de la phénoxazine.

Dans le domaine des basses fréquences, la séquence d'impulsion HYSCORE autorise une mesure plus sensible des interactions entre l'électron et le noyau [20]. Cette séquence est basée sur une expérience bidimensionnelle d'ESEEM (« electron spin echo envelope modulation ») à quatre impulsions qui conduit à des corrélations entre les fréquences de transitions nucléaires appartenant à différents multiplets électroniques du même noyau. Le résultat s'affiche sous la forme de pics de corrélation qui facilite l'interprétation des spectres ESEEM.

Dans le spectre HYSCORE à basse fréquence du quadrant (+,+), de la mono-phénoxazine (figure 9), on distingue deux taches intenses hors diagonale qui corrélient les fréquences 2,3 MHz et 3,3 MHz observées en ESEEM trois impulsions. La forme des taches n'est pas tout à fait circulaire et traduit la présence d'un faible couplage hyperfin anisotrope de 1,1 MHz et d'un

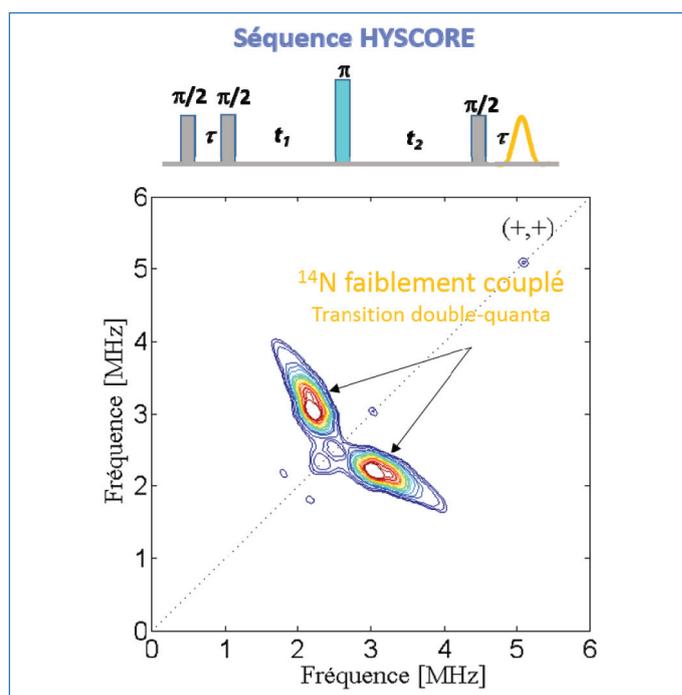


Figure 9 - Spectre HYSCORE (quadrant des couplages faibles) de la mono-phénoxazine en solution gelée dans CH_2Cl_2 à 80 K, $\tau = 136$ ns.

couplage quadrupolaire de 1,8 MHz dus aux ^{14}N de la porphyrine proche de la phénoxazine. Ces constantes sont ajustées à l'aide d'un jeu de départ provenant de calculs théoriques de type DFT (« théorie de la fonctionnelle de la densité »). Ces calculs ont aussi permis d'établir une cartographie de la densité de spin indiquant que la première oxydation est essentiellement centrée sur le groupement en *méso* avec une très faible participation de la porphyrine de nickel. L'oxydation à deux électrons conduit à la génération des biradicaux dans le cas des porphyrines bisubstituées avec la phénoxazine et la phénothiazine. Des couplages d'échange de l'ordre de - 8 K ont pu être mesurés à l'aide de la méthodologie décrite dans la première partie, indiquant que la porphyrine de nickel agit comme un coupleur magnétique entre les deux substituants en *méso*.

Cet article illustre à travers les quelques exemples abordés la pertinence de la spectroscopie de RPE en onde continue et/ou impulsionnelle et ses applications potentielles pour l'étude des propriétés magnétiques et électroniques en solution fluide ou à l'état solide.

- [1] Xiang D., Wang X.L., Jia C.C., Lee T., Guo X.F., Molecular-scale electronics: from concept to function, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 4318.
- [2] *Molecular Switches*, B.L. Feringa, W.R. Browne (eds), Wiley-VCH, **2011**.
- [3] Takahashi M. *et al.*, Discovery of a quasi-ID organic ferromagnet, p-NPNN, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, p. 746.
- [4] Cirujeda J. *et al.*, Control of the structural dimensionality in hydrogen-bonded self-assemblies of open-shell molecules: extension of intermolecular ferromagnetic interactions in α -phenyl nitronyl nitroxide radicals into three dimensions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 10, p. 709.
- [5] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J.P., Rey P., Sessoli R., Magnetic phase transition and low-temperature EPR spectra of a one-dimensional ferrimagnet formed by manganese(II) and a nitronyl nitroxide, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, p. 1976.
- [6] Lannes A., Suffren Y., Tommasino J.B., Chiriac R., Toche F., Khrouz L., Molton F., Duboc C., Kieffer I., Hazemann J.L., Reber C., Hauser A., Luneau D., Room temperature magnetic switchability assisted by hysteretic valence tautomerism in a layered two-dimensional manganese-radical coordination framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 16493.
- [7] Cirujeda J., Hernández-Gasíó E., Rovira C., Stanger J.L., Turek P., Veciana J., Role of hydrogen bonds in the propagation of ferromagnetic interactions in organic molecular solids. Part 1: The p-hydroxyphenyl α -nitronyl aminoxy radical case, *J. Mater. Chem.*, **1995**, p. 252.
- [8] Cirujeda J., Vidal-Gancedo J., Jürgens O., Mota F., Novoa J.J., Veciana J., Spin density distribution of α -nitronyl aminoxy radicals from experimental and ab initio calculated ESR isotropic hyperfine coupling constants, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 11393.
- [9] Hirel C., Pécaut J., Choua S., Turek P., Amabilino D.B., Veciana J., Rey P., Enantiopure and racemic chiral nitronyl nitroxide free radicals: synthesis and characterization, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 2, p. 348.
- [10] Turek P., Radicaux organiques et magnétisme moléculaire, in *La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique*, Vol. 2 : Applications, P. Bertrand (ed.), EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, **2014**, Chap. 10, p. 231.
- [11] Wautelet P., Le Moigne J., Videva V.S., Turek P., Spin exchange interaction through phenylene-ethynylene bridge in diradicals based on imino-nitroxide and nitronyl-nitroxide radical derivatives. Part I: Experimental investigation of the through-bond spin exchange coupling, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, p. 8025.
- [12] Catala L., Le Moigne J., Kyritsakas N., Rey P., Novoa J.J., Turek P., Towards a better understanding of the magnetic interactions within m-phenylene α -nitronyl and imino-nitroxide based biradicals, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, p. 2466.
- [13] Bleaney B., Bowers K.D., Anomalous paramagnetism of copper acetate, *Proc. Royal Soc. A. Math. Phys. Sci.*, **1952**, 214, p. 451.
- [14] Bujak P., Kulszewicz-Bajer I., Zagorska M., Maurel V., Wielgus I., Pron A., Polymers for electronics and spintronics, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 8895.
- [15] Gosk J., Maurel V., Gambarelli S., Djurado D., Szymczak R., Twardowski A., Kulszewicz-Bajer I., Ferromagnetic spins interaction in alternating branched polyarylamines, *J. Appl. Phys.*, **2011**, 109, p. 074911.
- [16] Meng F.B., Hervault Y.M., Shao Q., Hu B.H., Norel L., Rigaut S., Chen X.D., Orthogonally modulated molecular transport junctions for resettable electronic logic gates, *Nature Comm.*, **2014**, 5, p. 1.
- [17] Di Piazza E., Norel L., Costuas K., Bourdolle A., Maury O., Rigaut S., d-f Heterobimetallic association between ytterbium and ruthenium carbon-rich complexes: redox commutation of near-IR luminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 6174.
- [18] Di Piazza E., Boilleau C., Vacher A., Merahi K., Norel L., Costuas K., Roisnel T., Choua S., Turek P., Rigaut S., Ruthenium carbon-rich group as a redox-switchable metal coupling unit in linear trinuclear complexes, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, p. 14540.
- [19] Nakano Y., Yagyu T., Hirayama T., Ito A., Tanaka K., Synthesis and intramolecular magnetic interaction of triphenylamine derivatives with nitronyl nitroxide radicals, *Polyhedron*, **2005**, 24, p. 2141.



25 avenue de la Vertonne
BP 2301
44123 VERTOU CEDEX
Tél. 02 40 80 17 17 – 06 73 88 99 53
Bernard PENEAU
b.peneau@sere-sa.fr
www.sere-sa.fr

Notre domaine est la lutte contre la corrosion

FABRICANT ET DISTRIBUTEUR DE MATERIEL DESTINE A LA PROTECTION CATHODIQUE

- anodes sacrificielles tous types d'alliage et redresseurs pour assurer le système de coutant imposé
- une large gamme de produits tels que les électrodes, les coffrets, les enrobages (backfill), raccords et joints isolants, câbles, piquets et témoins de mesure...

[20] Höfer P., Grupp A., Nebenführ H., Mehring M., Hyperfine sublevel correlation (HYSCORE) spectroscopy: a 2D ESR investigation of the squaric acid radical, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 132, p. 279.

Sylvie CHOUA*,
Maitre de conférences à l'Université de Strasbourg.
Vincent MAUREL,
Chercheur au CEA, CNRS, IRIG, SYMMES, UMR 5819, Université Grenoble Alpes.
Philippe TUREK,
Professeur à l'Université de Strasbourg, Institut de chimie (UMR 7177).

*sylvie.choua@unistra.fr