

## Activités Passées :

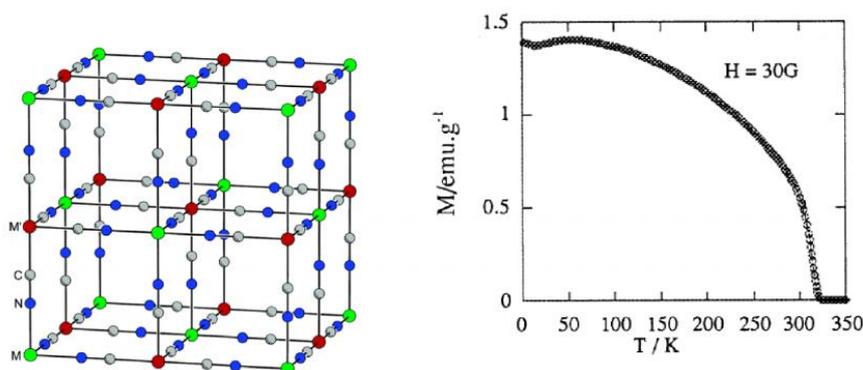
### I Magnétisme moléculaire

#### a) Les dérivés du Bleu de Prusse

Lors de ma thèse au Laboratoire de chimie des métaux de transition à Paris VI, j'ai travaillé sur le précurseur moléculaire hexacyanochromate(III),  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , est un acide de Lewis paramagnétique. Il joue le rôle de "complexe utilisé comme ligand". En réagissant avec le complexe assembleur  $\text{M}[\text{L}]_x(\text{OH}_2)_{6-x}^{n+}$ , où M est un métal de transition et L un ligand, il permet la construction de systèmes bimétalliques à pont cyanure dont les propriétés magnétiques sont variables. La nature du ligand L détermine la dimension, l'architecture et la structure des composés obtenus. La structure électronique de M détermine la nature et l'amplitude de l'interaction entre les ions  $\text{Cr}(\text{III})$  et M.

Un premier composé bidimensionnel :  $(\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}))_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2, 5 \text{ H}_2\text{O}$ , où L est le ligand tétradentate "cyclam". Les propriétés magnétiques de ce composé sont celles d'un plan ferromagnétique. Lorsque le complexe assembleur possède un nombre de sites labiles supérieur à 4 ( $x$  inférieur ou égal à 2), on obtient des composés tridimensionnels analogues du Bleu de Prusse (figure 1) et de formule brute générale :  $\text{A}_y\text{M}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_z, \text{H}_2\text{O}$  où A est un cation alcalin. Les propriétés magnétiques de ces composés sont celles d'aimants à températures de Curie variables. La nature et le degré d'oxydation du métal de transition influencent la valeur de la température de Curie  $T_C$  (par la nature de l'interaction magnétique). C'est pour cette raison que l'utilisation du complexe assembleur  $[\text{V}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  conduit à l'obtention du premier aimant à précurseur moléculaire de la famille des Bleus de Prusse (la structure est présentée Fig. 1).  $\text{V}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86}, 2.8 \text{ H}_2\text{O}$  présente une température de Curie supérieure à la température ambiante :  $T_C = 315 \text{ K}$ . Une famille de composés, en faisant varier la stoechiométrie, a été mise en évidence. Ces composés peuvent être utilisés dans des dispositifs magnétiques.

Structure tridimensionnelle du Bleu de Prusse b) courbe d'aimantation du composé  $\text{V}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86}, 2.8 \text{ H}_2\text{O}$ , présentant une aimantation à température ambiante



*Unité de base du composé monodimensionnel obtenu à partir d'un symétrique tétradentate*

"A room temperature Organometallic Magnet based on Prussian Blue" Ferlay, S., Mallah, T., Ouahès, Verdaguer, M., Veillet, P., Nature, 378, 701-703, 1995. ([download.pdf](#))

"La molécule dans le solide : du complexe isolé à l'aimant" Verdaguer, M., Ferlay, S., Sculler, A. L'Actualité Chimique, 7, 99-101, 1996.

"A Chromium(III) Nickel(II) Cyanide-bridged Ferromagnetic Layered structure with corrugated sheets" Ferlay, S., Mallah, T., Vaissermann, J., Bartolomé, F., Veillet, P., Verdaguer, M. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 2481-2482, 1996. ([download .pdf](#))

"Synthesis and Magnetization of New Room Temperature Molecule-Based Magnets ; Effect of Stoichiometry on Local Magnetization structure by X-ray Magnetic Circular Dichroism" Dujardin, E., Ferlay, S., Phan, X., Desplanches, C., Cartier dit Moulin, C., Saintavit, P., Baudelet, F., Dartyge, E., Veillet, P., Verdaguer, M. J. Am. Chem. Soc., 120, 11347-11352, 1998. ([download .pdf](#))

## **b) Chimie de coordination : une approche homométallique**

Par exemple, lors de mon stage post doctoral, nous avons recherché l'obtention de composés étendus impliquant des ligands courts. L'utilisation du ligand thiocyanate, proche du ligand nitrile qui est un relativement bon médiateur pour l'interaction magnétique a conduit à un composé bidimensionnel où les ions Cu(II) sont pontés par des ligands thiocyanate, de formule brute  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCS})_2]_n$ . Les propriétés magnétiques mettent en évidence une très faible interaction antiferromagnétique.

"A new bidimensionnal compound containing (m-thiocyanate)(bpy) Copper (II) molecules : synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{NCS})_2]_n$  (bpy = 2,2'-bipyridyl)" S. Ferlay, G. Francese, H.W. Schmalke, S. Decurtins Inorg. Chim. Acta, 286, 108-113, 1999. ([download .pdf](#))

## **c) Chimie de coordination : une approche bimétallique**

Pour obtenir des matériaux moléculaires présentant des propriétés magnétiques variées, il nous a paru intéressant de combiner l'élément cuivre(II) à d'autres métaux de transition. Pour ce faire, deux approches sont exposées ci-dessous : l'utilisation d'un ion métallique nu, comme le cobalt par exemple (stage post-doctoral). Nous avons utilisé des ligands relativement peu volumineux comme le thiocyanate et un ligand N-donneur cyclique comme le cyclam. Nous avons mis en évidence la formation d'un composé monodimensionnel où une alternance des métaux est observée, ayant pour formule brute :  $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Co}(\text{NCS})]$ . Les propriétés magnétiques montrent une faible interaction antiferromagnétique entre les ions Cu(II) et Co(II).

"A new 1D bimetallic thiocyanate bridged Copper (II) Cobalt (II) compound" G. Francese, S. Ferlay, H.W. Schmalke, S. Decurtins New J. Chem., 267-269, 1999. ([download .pdf](#))

## **d) Chimie de coordination combinant les métaux 3d et 4f**

Toujours dans l'objectif d'accroître les interactions entre les métaux, l'utilisation combinée de métaux 3d et 4f a été explorée. En utilisant le ligand oxalate comme pont entre les métaux 3d et 4f, nous avons pu synthétiser et caractériser une chaîne monodimensionnelle hétérométallique, de formule brute  $[\text{LnCr}(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_{22}\text{O}$  (Ln = La, Ce, Pr et Nd), basée sur l'alternance d'ions Cr(III) avec des ions lanthanides (f), avec de très faibles interactions magnétiques entre les centres métalliques.

Il s'agissait à l'époque de mon stage post doctoral, d'un des tout premiers exemples de tels composés étendus 3d-4f. Les mesures magnétiques ont ensuite montré que l'amplitude des interactions magnétiques entre les ions Cr et les ions 4f restaient très faibles. • 12 H

"Molecular Chromium(III) - Lanthanide(III) Compounds (Ln = La, Ce, Pr and Nd) with a Polymeric, Ladder-Type Architecture. A Structural and Magnetic Study" S. Decurtins, M. Gross, H.W. Schmalke, S. Ferlay, Inorg. Chem., 37, 2443-2449, 1998. ([download .pdf](#))