



HAL
open science

Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)

Laurence Capes

► **To cite this version:**

Laurence Capes. Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : 2000BOR10595 . tel-00010181

HAL Id: tel-00010181

<https://theses.hal.science/tel-00010181v1>

Submitted on 16 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2227

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

par

Laurence CAPES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)

Soutenue le 11 Décembre 2000

Après avis de :

M. J.-P. LAUNAY	Professeur	Rapporteurs
M. J.-P. TUCHAGUES	Professeur	

Devant la Commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU	Professeur	Président
M. J.-P. LAUNAY	Professeur	Rapporteurs
M. J.-P. TUCHAGUES	Professeur	
Mme M.-L. BOILLOT	Chargée de Recherche	Examineurs
M. C. MINGOTAUD	Chargé de Recherche	
Mme A. FILORAMO	Docteur	
M. J.-F. LETARD	Chargé de Recherche	

A la mémoire d'Olivier Kahn

Mon passage au sein du groupe des Sciences Moléculaires aura été marqué par la rencontre d'un être d'exception.

Olivier Kahn était un chercheur de grand talent mais surtout il était doté de qualités humaines remarquables. Je garde de lui le souvenir d'un homme passionné de Science, généreux et attachant et lui conserve à jamais une affection sincère.

Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration entre le groupe des Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et le Centre de Recherche de MOTOROLA.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Jean Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueillie au sein de son institut de recherche.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Jean-Pierre Launay du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales et au Professeur Jean-Pierre Tuchagues du Laboratoire de Chimie de Coordination qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Marie-Laure Boillot, Chargée de Recherche à l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay ainsi qu'à Christophe Mingotaud, Chargé de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Arianna Filoramo et Jean-Noël Patillon qui ont assuré le suivi industriel de ces travaux et je suis heureuse de les rejoindre au sein du Centre de Recherche de MOTOROLA.

J'exprime toute ma reconnaissance à Jean-François Létard qui a encadré ces travaux sans jamais ménager ni son temps ni ses encouragements. Ses conseils pertinents, son soutien dans les moments difficiles m'ont été extrêmement précieux. Je tiens à lui adresser un grand merci.

Certains résultats sont issus d'une collaboration. Aussi, je tiens à remercier Pascal Le Floch et Patrick Rosa du Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique ainsi qu'Olivier Lavastre du Laboratoire de Chimie de Coordination et Catalyse pour leur contribution à la synthèse de nouveaux composés à transition de spin.

Notre interaction avec le Professeur Antonio Real de l'Université de Valence nous a permis d'enrichir notre étude sur les propriétés photomagnétiques des composés à transition de spin. Je lui en suis reconnaissante.

Les études par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées par Azzedine Bousseksou. Ses compétences scientifiques et son dynamisme nous ont été très précieux.

Eric Freysz et Pierre Langot du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne m'ont initiée au domaine de l'Optique Non Linéaire. Nos discussions scientifiques m'ont beaucoup apporté.

Je souhaite également remercier Amy Debaille et Yacine Bouhedja pour leurs contributions à ces travaux ainsi que Guillaume Chastanet, Silvia Marcén, Olivier Nguyen, Mathieu Marchivie et Philippe Guionneau. Je remercie également les membres de l'ICMCB qui m'ont apporté leur aide, en particulier Dominique Denux et Pierre Durand.

L'ensemble des membres du groupe des Sciences Moléculaires m'ont permis d'évoluer dans un cadre de travail agréable. Je remercie tout particulièrement Sandie, ma complice de tous les instants, Nathalie pour son soutien logistique et psychologique, Françoise pour sa bonne humeur sans oublier Maria, Stéphane, les joyeux drilles du bureau C09 et tous les autres qui ont contribué à créer une ambiance chaleureuse.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien affectif et moral ainsi que mon frère Sylvain pour ses bons petits plats fort appréciés quand je rentrais tard du laboratoire.

Laurent a toujours été à mes côtés durant ses trois années et a su trouver les mots justes pour m'encourager dans les moments difficiles, ce travail lui doit beaucoup.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>PARTIE I : GENERALITES SUR LES TRANSITIONS</u>	7
<u>DE SPIN THERMIQUE ET PHOTOMAGNETIQUE DU Fe(II)</u>	
<u>I.1- CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES TRANSITIONS DE SPIN</u>	9
I.1.1- Introduction	9
I.1.2- L'ion Fe(II)	9
I.1.3- Considérations théoriques	12
I.1.4- Hystérésis thermiques	23
<u>I.2- EFFET LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)</u>	27
I.2.1- Principe	27
I.2.2- Mise en évidence de l'effet LD-LISC	28
I.2.3- Développements récents	31
I.2.4- Potentialités	33
<u>I.3- EFFET LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping)</u>	35
I.3.1- Présentation du mécanisme	35
I.3.2- Relaxation HS → BS	37
I.3.3- Effet LITH	44
I.3.4- Remarques	46
<u>I.4- REFERENCES</u>	47
<u>PARTIE II : ETUDES PRELIMINAIRES : EFFETS</u>	53
<u>PHOTOMAGNETIQUES ET CRITERES INDUSTRIELS</u>	
<u>II.1 - INTRODUCTION</u>	55
<u>II.2 - ADAPTATION DU LD-LISC : VERS UNE REACTION</u>	59
<u>A L'ETAT SOLIDE ?</u>	
II.2.1- Choix d'une photoréaction	59
II.2.2- Photodimérisation de l'anthracène	60
II.2.3- Etude du composé [Fe(PM-DiA) ₂ (NCS) ₂]	63
II.2.4- Remarques et conclusions	69

<u>II.3 - EFFET LIESST DANS UNE HYSTERESIS THERMIQUE</u>	71
II.3.1- Observation de l'effet LIESST	71
II.3.2- Hystérésis thermiques à température ambiante	72
II.3.3- Hystérésis thermiques à basse température	73
II.3.4- Effet LIESST à 10 K	75
II.3.5- Etude des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$	78
II.3.6- Remarques	85
<u>II.4 - RELAXATION HS → BS ET COOPERATIVITE</u>	87
II.4.1- Synthèse des composés choisis	88
II.4.2- Coopérativité de la transition de spin thermique	88
II.4.3- Propriétés photomagnétiques	92
II.4.4- Discussion	95
<u>II.5 - CONCLUSION</u>	97
<u>II.6 – REFERENCES</u>	99
<u>PARTIE III : CREATION D'UNE BASE DE DONNEES :</u>	103
<u>Le T_c(LIESST)</u>	
<u>III.1- NOTION DE T_c(LIESST)</u>	105
III.1.1- Présentation de la notion de T_c (LIESST)	105
III.1.2- Influence de la vitesse de montée en température	107
III.1.3- Originalité de la notion de T_c (LIESST)	107
III.1.4- Déterminations de quelques T_c (LIESST) : Premières remarques	108
<u>III.2 - LE T_c(LIESST) UN ELEMENT DE COMPARAISON</u>	117
III.2.1- Evolution du T_c (LIESST) en fonction de $T_{1/2}$	117
III.2.2- Paramètres qui influencent T_c (LIESST)	120
III.2.3- Discussion	125
<u>III.3- TRANSITIONS DE SPIN THERMIQUES ET</u>	127
<u>PHOTOMAGNETIQUES DANS DES COMPOSÉS FeP_4X_2.</u>	
III.3.1- Introduction	127
III.3.2- Synthèse des composés	129
III.3.3- Transitions de spin thermiques	130
III.3.4- Propriétés photomagnétiques	135
III.3.5- Discussion	137

<u>III.4- ETUDE DES COMPOSÉS [Fe(3PP)₃]X₂•nH₂O et [Fe(BPP)₂]X₂•nH₂O</u>	139
III.4.1- Synthèse des composés	140
III.4.2- Propriétés magnétiques	142
III.4.3- Propriétés photomagnétiques	147
III.4.4- Discussion	151
<u>III.5- CONCLUSION</u>	153
<u>III.6-REFERENCES</u>	155
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	159
PARTIE EXPERIMENTALE	167
PUBLICATIONS	195

INTRODUCTION GENERALE

La microélectronique est fondée sur la technologie du Silicium et vérifie la loi de Moore : le nombre de transistors des circuits intégrés et la vitesse de calcul de tels circuits doublent tous les 18 à 24 mois [1]. Le diamètre des éléments actifs a été réduit à 0,18 micromètre de diamètre et devrait être réduit d'ici à 12 ans à 120 nanomètres environ. Cependant, les limites de cette expansion se dessinent déjà. La réduction de la taille des composants conduit à des problèmes de dissipation de chaleur, des problèmes d'interférence des signaux et augmente le coût de fabrication. Ces limites prévisibles ont conduit à rechercher des alternatives à la technologie du Silicium. C'est dans ce contexte que s'est développé depuis les années 1980 le champ d'étude de l'électronique moléculaire. L'électronique moléculaire se définit comme la manipulation de signaux électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules. En 1974, Aviram préfigure le traitement du signal à l'échelle moléculaire en proposant le concept de diode moléculaire [2]. Depuis, de nombreux laboratoires travaillent sur la conception d'architectures moléculaires ayant des fonctions électroniques : diode, transistor, fil moléculaire...

Le stockage d'information constitue également l'un des challenges de l'électronique moléculaire. La richesse des matériaux moléculaires permet d'envisager plusieurs voies de stockage. On peut citer le stockage par voie optique avec notamment les travaux réalisés sur les photochromes (composés photoisomérisables tels que l'azobenzène, les fulgides...) [3]. Des travaux sont également réalisés pour moduler la conductivité des molécules en réalisant des « ventouses à électrons » qui permettent de retenir les électrons pendant quelques minutes [4].

Dans ce contexte, les **matériaux à transition de spin** présentent des potentialités intéressantes. Ces matériaux sont susceptibles de se présenter **sous deux états magnétiques** différents et il est possible de **commuter d'un état à l'autre par l'action d'une perturbation extérieure** qui peut être la **température, la lumière, la pression**. Dans le cas des composés du Fe(II) l'un des états est diamagnétique ($S = 0$) et l'autre est paramagnétique ($S = 2$). Pour certains de ces composés, un changement de couleur est associé au changement d'état de spin. Cette propriété a été utilisée pour réaliser un dispositif d'affichage thermique [5].

Dans les travaux que nous rapportons ici nous nous sommes intéressés, en collaboration avec le centre de recherche de MOTOROLA, à l'adressage optique des matériaux à transition de spin. L'adressage optique présente plusieurs avantages par rapport à l'adressage thermique : Il est plus rapide, plus local et permet une mise en œuvre plus aisée.

La **première partie** de ce manuscrit sera consacrée à la présentation des propriétés des matériaux du Fe(II) à transition de spin. Nous introduirons tout d'abord le phénomène de transition de spin thermique puis nous présenterons les deux effets photomagnétiques connus à ce jour qui sont le LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) [6] et le LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) [7].

La **deuxième partie** rapportera les études préliminaires menées autour des potentialités et des limites des effets LIESST et LD-LISC par rapport à une éventuelle application industrielle. Différents travaux seront détaillés sur la photoréaction d'un dérivé anthracénique en phase solide, l'irradiation dans la boucle d'hystérésis thermique de composés à transition de spin et l'étude de l'effet LIESST à basse température.

La **troisième partie** sera consacrée à la stratégie mise en œuvre pour comparer les propriétés photomagnétiques des composés à transition de spin. Nous présenterons la procédure utilisée pour caractériser les propriétés photomagnétiques des composés et la notion de $T_c(\text{LIESST})$, température critique où l'information photoinscrite disparaît. En nous appuyant sur la théorie de la relaxation et les connaissances antérieures, nous comparerons l'évolution du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de différents facteurs : température de transition de spin thermique, interactions intermoléculaires, variation de la distance moyenne Fer-Ligand entre les états BS et HS ($\Delta \bar{r}$) et déformation de l'octaèdre. Les propriétés photomagnétiques des composés phosphorés FeP_4X_2 seront étudiées afin de déterminer la pertinence de raisonner en variation moyenne $\Delta \bar{r}$ et non en élongation privilégiée d'une des distances Fer-Ligand. Les séries de composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{bpp} = 2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine}$) et $\text{3pp} = 3\text{-(pyridin-2-yl)pyrazole}$) [8] seront comparées afin d'analyser le rôle de la "préorganisation" de la sphère de coordination sur les processus de relaxation.

Enfin, nous concluerons notre travail en dégageant les principales informations obtenues et proposerons quelques perspectives de recherche.

REFERENCES

- [1] G.E. Moore, *IEEE Inter. Conv. Record* (1995) 44.
- [2] A. Aviram, R.M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 29 (1974) 277.
- [3] ARAGO 7, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico, (1988).
- [4] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Science*, 278, (1997) 252.
- [5] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 718.
- [6] S. Decurtins, P. Gütllich, C.P Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 105 (1984) 1.
- [7] J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928 (1992).
- [8] K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 41 (1988) 1645.

PARTIE I :

**GENERALITES SUR LES TRANSITIONS
DE SPIN THERMIQUE ET
PHOTOMAGNETIQUE DU FE(II)**

I.1 - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES TRANSITIONS DE SPIN	9
I.2 - EFFET LD-LISC (LIGAND-DRIVEN LIGHT-INDUCED SPIN CHANGE)	27
I.3 - EFFET LIESST (LIGHT-INDUCED EXCITED SPIN STATE TRAPPING)	35
I.4 - REFERENCES	47

I.1 - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES TRANSITIONS DE SPIN

I.1.1- INTRODUCTION

La première description du phénomène de transition de spin (TS) a été rapportée par Cambi en 1931 dans une série des composés du Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate [1]. En réalité, à cette époque on ne parlait pas encore de TS mais de comportement magnétique "anormal". En 1956, la notion d'équilibre de spin est évoquée pour la première fois dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde [2]. Cependant, c'est en 1959 que Balhausen et Liehr interprètent réellement les propriétés magnétiques de certains complexes tétracoordonnés du Ni(II) par un équilibre de spin singulet-triplet justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre ces niveaux [3]. Ils prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite sous l'effet de la température par peuplement de Boltzmann de l'état triplet. Cette conversion thermique est vérifiée en 1961 sur le composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]_2$ par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [4]. Finalement c'est en 1964 que la notion de croisement de spin (spin-crossover) est introduite [5]. Les auteurs proposent un changement de spin lorsque le champ de ligand est de grandeur comparable à celle de l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d. De nos jours, cette vision n'a pratiquement pas évolué.

De nombreux articles et revues ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Ce phénomène est connu pour les ions Cr(II) [6], Mn(II) [7], Co(II) [8], Mn(III) [9] et Co(III) [10], sans oublier l'ion Fe(II) qui est sans aucun doute le plus largement étudié et décrit.

I.1.2- L'ION FE(II)

L'ion Fe(II) en symétrie octaédrique (O_h) peut présenter deux états électroniques fondamentaux différents (Figure I.1). **Dans l'état bas-spin (BS)**, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est nulle (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g (déterminée par la force du champ cristallin). La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas d'un champ fort. **Dans l'état haut-spin (HS)**, le champ cristallin est faible. Les électrons occupent les orbitales suivant la

règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc $S = 2$ (état paramagnétique). Dans l'état HS, les orbitales e_{2g} antiliantes sont occupées et entraînent un allongement de la distance Fer - Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

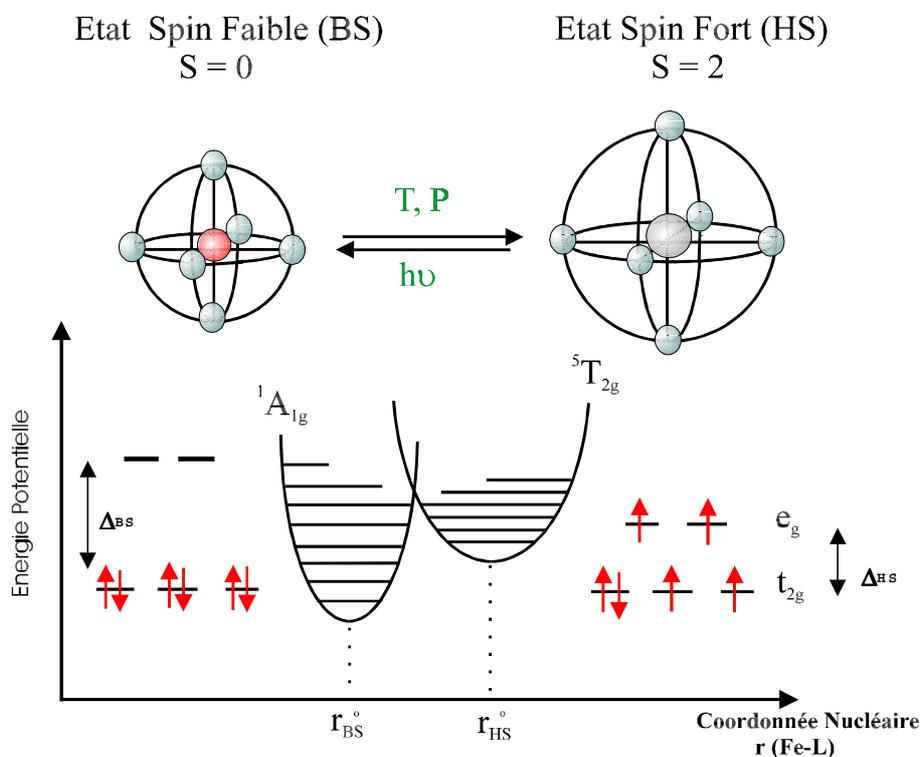


Figure I.1 : Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

La différence d'énergie entre les états HS et BS est déterminée principalement par la force du champ de ligand autour de l'ion Fe(II). Lorsque cette différence est faible, de l'ordre de $k_B T$, une transition de spin thermo-induite peut être observée. Généralement, les édifices avec l'ion Fe(II) qui conduisent à une TS sont de type FeN_6 avec des ligands tels que les diimines (1,10-phénantroline [11,12], 2,2'-bipyridine [12], 2-picolyamine [12], etc...), la pyridine [13] ou divers hétérocycles (pyrazole [14], thiazole [12], imidazole [15], benzimidazole [16], isoxazole [17], tétrazole [18], triazole [19], etc...). Citons également les environnements de type FeN_4O_2 [20], FeN_3O_2 [21], FeP_2N_2X [22], FeP_4X [23] et FeP_4X_2 avec $X = Cl, Br$ [24].

La force du champ de ligand est fonction de la nature du ligand et de la distance (d) entre le métal de transition et le ligand. Dans le cas de ligand neutre, le champ de ligand est décrit par l'expression suivante :

$$\Delta = 10Dq(d) \approx \frac{\mu}{d^6} \quad (\text{éq. I.1})$$

La caractérisation structurale de composés à TS du Fe(II) a montré une variation moyenne des distances Fe-N de l'ordre de $1,96 < d_{BS} (\text{Å}) < 2,03$ et $2,16 < d_{HS} (\text{Å}) < 2,20$. A partir de ces données et dans l'hypothèse d'un moment dipolaire égal dans les états BS et HS, le rapport des champs de ligand est donné par l'équation :

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} = \frac{10Dq^{BS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{d_{HS}}{d_{BS}} \right)^6 \approx 1,74 \quad (\text{éq. I.2})$$

Suivant le diagramme de Tanabe-Sugano, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur du champ de ligand associé à l'état de spin du Fe(II). Le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est l'exemple d'un état HS sur tout l'intervalle de température. Dans ce système, l'ion Fe(II) est entouré de six ligands faibles (cf. série spectrochimique, molécules d'eau) conduisant à un environnement octaédrique FeO_6 . Le champ cristallin est estimé à $10Dq^{HS} = 10400 \text{ cm}^{-1}$ [25a]. A l'opposé, le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est dans l'état BS sur tout l'intervalle de température [25a]. L'ion Fe(II) est coordonné par un ligand fort (cf. série spectrochimique, cyanure CN^-) et le champ cristallin est $10Dq^{BS} = 33000 \text{ cm}^{-1}$ [25a].

Tableau I.1: Champ cristallin associé aux états HS et BS.

	HS	HS ↔ BS	BS
$10Dq^{HS}(\text{cm}^{-1})$	<11000	~11500 - 12500	
$10Dq^{BS}(\text{cm}^{-1})$		~19000 - 21000	>21500

L'intervalle d'énergie pour observer une TS est très étroit (tableau I.1). A titre d'exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à transition de spin thermique possède un champ cristallin de $10Dq^{HS} = 11900 \text{ cm}^{-1}$ [25b]. Ce faible écart énergétique associé à une TS permet de comprendre qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant [15]) bouleverse totalement son comportement magnétique. Ainsi, il est impossible de prédire si un composé va présenter ou non une transition de spin. Aussi, si la compréhension du phénomène moléculaire s'est faite rapidement autour des

années soixante, l'interprétation et la prévision du comportement magnétique est encore difficile. Le rôle des interactions intra- et intermoléculaires est souvent délicat à déterminer. Ceci est illustré par le nombre important de modèles proposés pour rendre compte du phénomène de transition de spin thermique.

I.1.3- CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'ensemble des modèles proposés à ce jour peut être classé en deux catégories suivant que le phénomène de transition de spin soit traité par une approche moléculaire ou macroscopique. Parmi les *modèles moléculaires*, on peut citer les modèles de Wajnflasz [26], de Bari et Sivardière [27], de Zimmerman et König [28], de Kambara [29]... Dans le cas des *modèles macroscopiques*, le cristal est considéré comme une solution solide de molécules de type différent. La structure interne des molécules n'intervient plus mais certains modèles tentent de spécifier l'origine des interactions. Pour certains, les molécules sont considérées aléatoirement réparties dans le système. C'est le cas des modèles de Slichter et Drickamer [30], de Zimmerman et König [31] et de Spiering [32]. D'autres considèrent que les molécules sont regroupées par domaine de même état de spin. C'est le cas des modèles de Sorai et Seki [33] et de Purcell et Edwards [34].

A l'échelle macroscopique, la transition de spin peut être décrite par les lois de la thermodynamique. Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces BS et HS régi par la variation d'enthalpie libre ΔG (équation I.3), où ΔH et ΔS sont les variations d'enthalpie et d'entropie.

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{éq. I.3})$$

- La variation de ΔH est décomposée en plusieurs contributions électroniques : $\Delta H = H_{HS} - H_{BS} = \Delta H_{\text{él}} + \Delta H_{\text{vib}}(\text{intra}) + \Delta H_{\text{vib}}(\text{inter})$. Toutefois, la contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$ a été estimée autour de 1000 cm^{-1} , la contribution vibrationnelle intramoléculaire $\Delta H_{\text{vib}}(\text{intra})$ à 100 cm^{-1} et la contribution vibrationnelle intermoléculaire à 10 cm^{-1} [12]. Ainsi en première approximation, la variation d'enthalpie peut être directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$.

- La variation d'entropie est décomposée en deux contributions, d'une part électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) et d'autre part vibrationnelle (ΔS_{vib}).

La variation d'entropie d'origine électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) est la somme des contributions tenant compte, respectivement, des changements de spin ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$) et de moment orbital ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$). Ces deux contributions s'expriment simplement par le rapport des dégénérescences des états respectifs : $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} + \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$ avec $\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R [\ln\{(2S+1)_{\text{HS}}/(2S+1)_{\text{BS}}\}]$ et $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}} = R [\ln\{(2L+1)_{\text{HS}}/(2L+1)_{\text{BS}}\}]$ où $2L+1$ peut prendre les valeurs 1, 2, 3 respectivement pour les termes A, B, E ou T. La transition BS \rightarrow HS (état singulet $^1A_{1g} \rightarrow$ état quintuplet $^5T_{2g}$) implique donc :

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1} \text{ et } \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}} = R \ln 3 = 9,13 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

$$\text{d'où } \Delta S_{\text{él}} = R(\ln 5 + \ln 3) = R \ln 15 = 22,52 \text{ J.K.mol}^{-1}.$$

Si on a une symétrie octaédrique parfaite autour du Fe(II), on doit tenir compte des deux contributions. Mais dans la plupart des cas, la symétrie est beaucoup plus basse que O_h [12], la dégénérescence orbitale est levée et on néglige $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$, soit :

$$\Delta S_{\text{él}} \approx \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1} > 0$$

Considérons maintenant la variation d'entropie d'origine vibrationnelle (ΔS_{vib}). Elle se subdivise en deux contributions tenant compte respectivement des changements de vibrations intramoléculaires ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{intra}}$) et des vibrations de réseau ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}$) :

$$\Delta S_{\text{vib}} = \Delta S_{\text{vib}}^{\text{intra}} + \Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}$$

De nombreuses études calorimétriques ont été réalisées sur des complexes du Fe(II) et ont révélé des variations d'entropie de 48 à 86 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [35]. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles attendues pour un changement d'état de spin seul ($\Delta S_{\text{él}} = 13,38 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En 1974, Sorai et Seki ont montré le rôle prépondérant de l'entropie de vibration par des études calorimétriques et infrarouge des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (avec X = S, Se) [33]. Environ 50 % de l'entropie vibrationnelle a été attribuée aux vibrations d'élongation Fe – ligand et aux vibrations de déformation N – Fe – N. En revanche, la contribution des vibrations de réseau ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}$) a été considérée comme négligeable [33].

- En résumé nous venons de définir chacun des termes de l'équation I.3. Cependant comme ΔH et ΔS sont positifs, il existe une température d'équilibre $T_{1/2}$ où les enthalpies

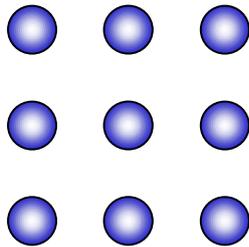
libres des phases BS et HS sont égales ; c'est-à-dire $\Delta G = 0$ et $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$. A cette température $T_{1/2}$, il y a autant de molécules BS que de molécules HS.

Si on se place au-dessous de $T_{1/2}$, $\Delta H > T\Delta S$ ($\Delta G > 0$, le facteur enthalpie domine) et donc l'état BS est le plus stable. A l'opposé, si on se place au-dessus de $T_{1/2}$, $\Delta H < T\Delta S$ ($\Delta G < 0$, le facteur entropie domine) et l'état HS est le plus stable. L'accroissement de la température favorise l'état HS en raison d'un gain d'entropie lors du passage de l'état BS à l'état HS. On peut donc conclure que la TS est un processus moléculaire gouverné par l'entropie [33]. Il reste néanmoins à examiner le rôle joué par les interactions entre centres métalliques.

I.1.3.1- Système sans interactions intermoléculaires

a) Modèle thermodynamique

Dans ce modèle, les molécules sont considérées comme isolées les unes des autres dans le réseau cristallin (Figure I.2). Si l'on définit les fractions molaires BS et HS, γ_{BS} et γ_{HS} , respectivement, l'enthalpie libre du système peut être exprimée par l'équation I.4.



$$G = \gamma_{BS}G_{BS} + \gamma_{HS}G_{HS} - TS_{mix} \quad (\text{éq. I.4})$$

Figure I.2 : Molécules isolées.

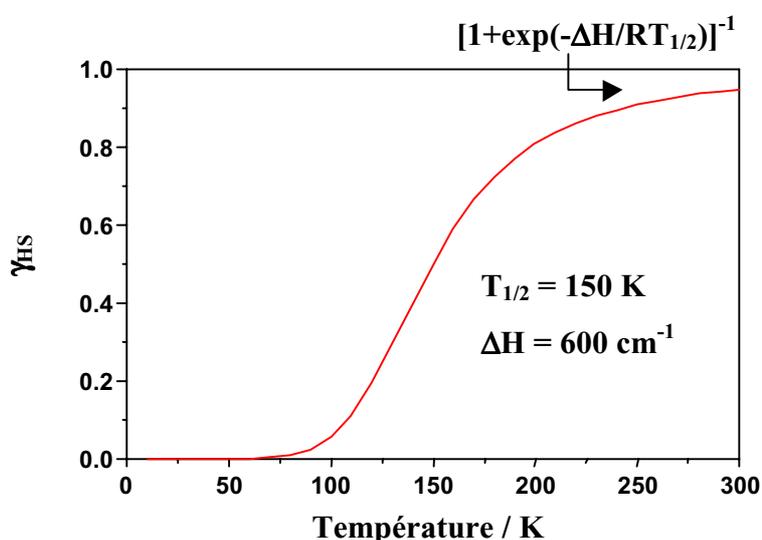
L'entropie de mélange S_{mix} ($= -R[\gamma_{BS}\ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS})]$) correspond au cas d'une solution idéale de molécules BS et HS. En prenant G_{BS} comme origine des énergies ($G_{BS} = 0$) et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T \Delta S$, l'expression suivante est obtenue :

$$G = \gamma_{HS}\Delta H - RT[(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\Delta S / R]$$

La condition d'équilibre du système, $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la fraction molaire en espèce HS en fonction de la température (équation I.5).

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (\text{éq. I.5})$$

La Figure I.3 représente la fraction molaire HS (γ_{HS}) en fonction de la température dans le cas d'un système sans interactions intermoléculaires. La TS est graduelle et s'étend sur une large gamme de température et on parle alors *d'équilibre de spin* [36]. La fraction molaire HS

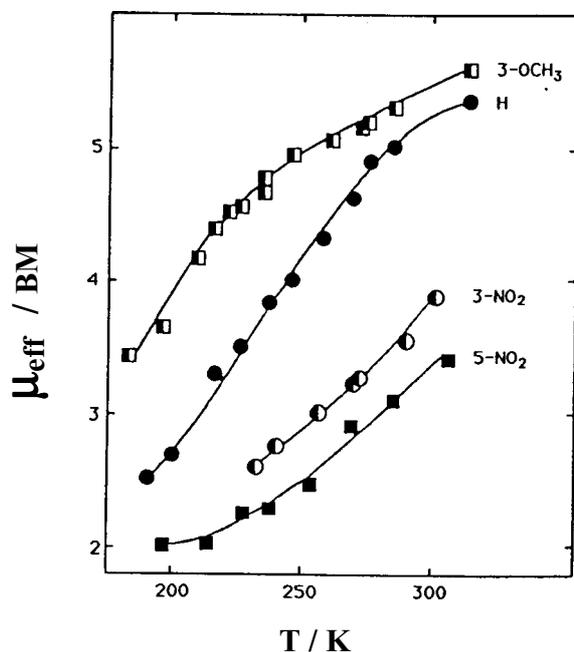


à haute température tend vers la valeur $1/[1+\exp(-\Delta H/RT_{1/2})]$ et vers zéro à basse température.

Figure I.3 : Variation de la fraction HS en fonction de la température (K) dans un système sans interactions intermoléculaires. $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$

b) Quelques exemples de conversion de spin

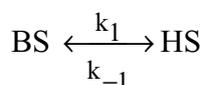
• *En solution*, les centres métalliques sont éloignés les uns des autres et on peut considérer qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire. Le phénomène est alors purement



moléculaire et la modification de l'état de spin est toujours graduelle [37-40]. A titre d'exemple, la Figure I.4 montre la dépendance en température du moment effectif μ_{eff} des complexes $[Fe^{III}(X-Salmeen)_2](PF_6)$ dans l'acétone [39].

Figure I.4 : Variation du moment effectif μ_{eff} en fonction de la température dans l'acétone pour les composés $[Fe^{III}(X-Salmeen)_2](PF_6)$, avec X= 3-OCH₃, H, 3-NO₂ et 5-NO₂ et Salmeen = anion de la N-méthyléthylène-diaminesalicyladimine [39].

Le procédé de conversion de spin est alors dynamique et caractérisé par l'équilibre :



Les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} ont été déterminées par différentes techniques - méthodes de résonance magnétique (RMN), technique de sauts en température par échauffement laser, absorption d'ultrasons, technique de photoperturbation. Les fréquences d'interconversion sont comprises entre 10^5 et 10^7 s⁻¹ pour le Fe(II), 10^7 et 10^8 s⁻¹ pour le Fe(III) [38-40].

- **En matrice polymère**, les centres métalliques sont dispersés et donc en faible interaction. Cette mise en forme a été utilisée par Hauser pour étudier les processus de relaxation de l'état HS photoinduit en l'absence d'interaction [41]. La Figure I.5a présente les spectres d'absorption en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-mephen})_3]^{2+}$ incorporé dans du polyvinylacétate. La variation de l'intensité de la transition électronique du transfert de charge métal-ligand (MLCT) associée à l'état BS en fonction de la température permet de suivre la modification graduelle de l'état de spin (Figure I.5 b).

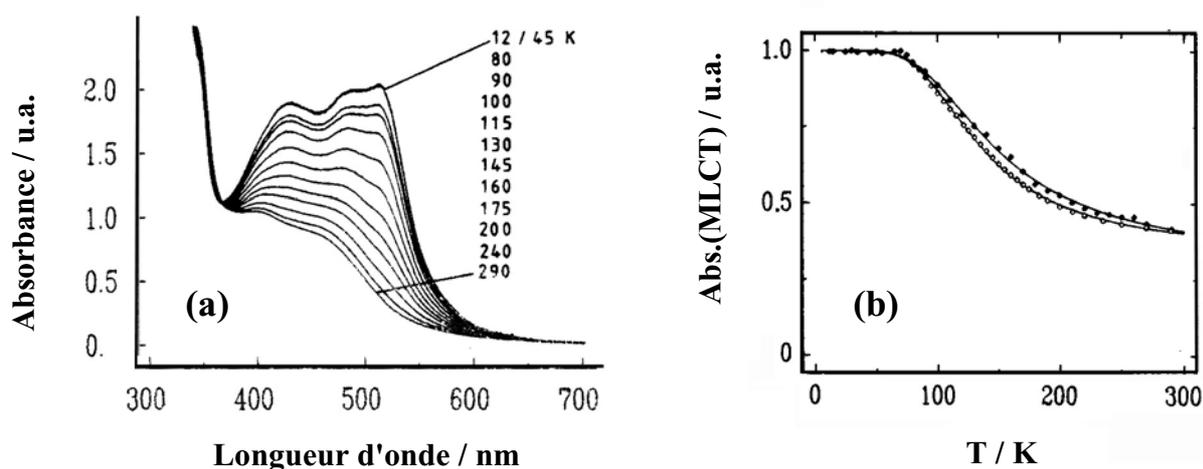


Figure I.5 : (a) Spectres d'absorption UV-Visible en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-mephen})_3]^{2+}$ avec 2-mephen = 2-méthyl-1,10-phénantroline; (b) Evolution en fonction de la température de la bande d'absorption MLCT dans du polyvinylacétate (◇) et du Nafion (◆). (-) courbes calculées de l'équilibre BS \leftrightarrow HS [41].

I.1.3.2- Système avec interactions intermoléculaires

a) Approche thermodynamique

La plupart des modèles qui rendent compte des interactions intermoléculaires, sont basés sur le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer [30]. Ce modèle applique les résultats de la théorie des solutions régulières aux composés à transition de spin. Dans la suite

de ce mémoire, les interactions sont dites homophiles lorsque les molécules préfèrent s'entourer de molécules de même état de spin et hétérophiles dans le cas contraire.

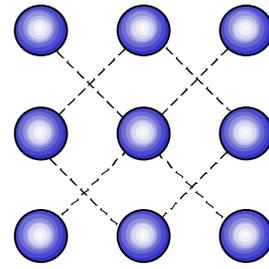


Figure I.6 : Réseau avec interactions intermoléculaires

L'enthalpie libre du système est décrite par l'équation I.6, où Γ représente la constante d'interaction.

$$G = \gamma_{BS}G_{BS} + \gamma_{HS}G_{HS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \quad (\text{éq. I.6})$$

Comme préalablement décrit dans le modèle sans interaction intermoléculaire (équation I.4), en prenant G_{BS} comme origine des énergies ($G_{BS} = 0$) et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T \Delta S$, l'expression suivante est obtenue :

$$G = \gamma_{HS}\Delta H + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) - RT[(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\Delta S / R]$$

La condition d'équilibre, $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer sans réelle signification physique la température en fonction de la fraction molaire en espèce HS (équation I.7).

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (\text{éq. I.7})$$

La Figure I.7 présente la variation de la fraction molaire HS en considérant trois valeurs pour la coopérativité ; $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2RT_{1/2}$) et

$\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$).

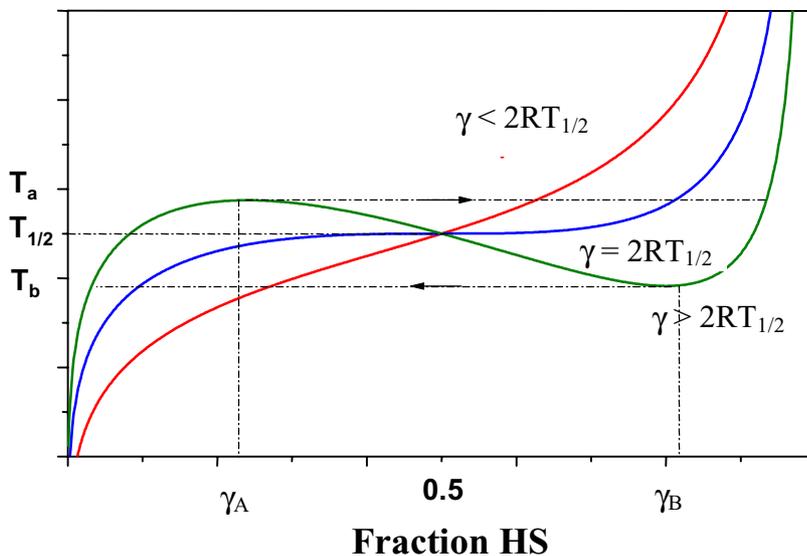


Figure I.7 : Variation de la température en fonction de la fraction molaire HS : $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [36].

Si nous considérons le cas particulier $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$) nous pouvons tracer la variation de l'énergie libre du système en fonction de la fraction molaire HS à différentes températures (Figure I.8). Nous pouvons noter la présence d'un domaine de bistabilité comme

illustrée sur la Figure I.9.

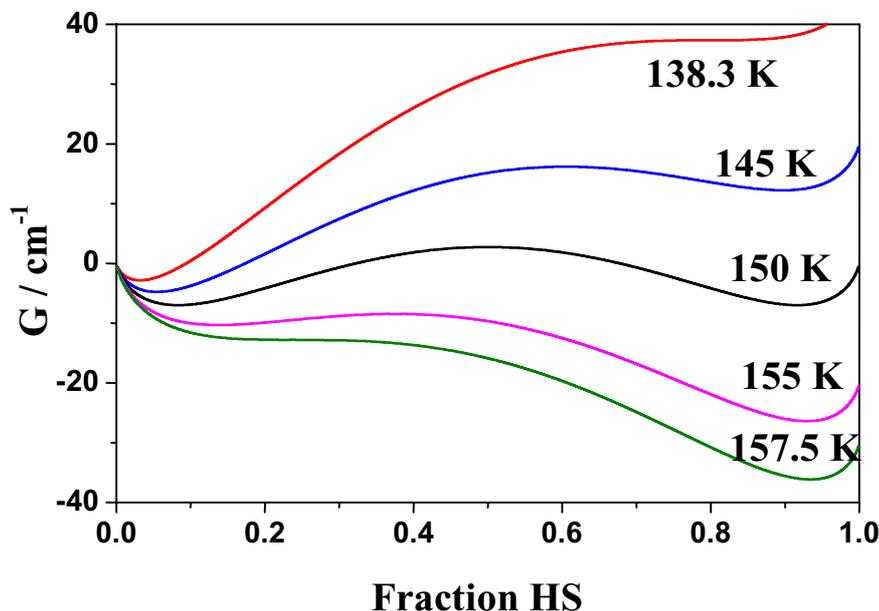


Figure I.8 : Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de la fraction molaire HS. Equation I.6 bis avec $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ [36].

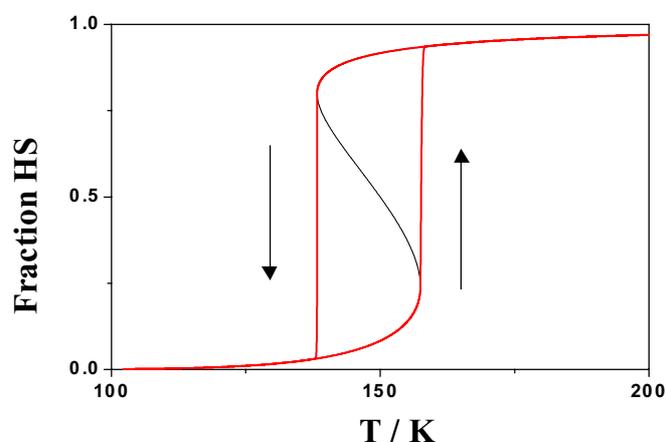


Figure I.9 : Fraction molaire HS en fonction de la température dans un composé à fortes interactions intermoléculaires : $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$), $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [36].

Dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons le facteur C pour parler de ces interactions. Ce paramètre C, défini par le rapport $\Gamma / 2RT_{1/2}$, est indépendant du changement de $T_{1/2}$. Dans le cas d'interactions homophiles, trois situations peuvent être rencontrées (Figure I.10).

Si $C < 1$, les interactions intermoléculaires sont faibles et le changement d'état de spin en fonction de la température est graduel. On parle alors de conversion de spin et $T_{1/2}$ caractérise la température pour laquelle la fraction HS (BS) est égale à 0,5.

Si l'amplitude des interactions est égale ou supérieure à l'unité, des discontinuités thermiques sont observées. On parle alors de transition de spin (TS). A $C = 1$, la TS est abrupte, tandis que si $C > 1$ le système est fortement coopératif et une hystérésis est observée. La réponse du système ne suit pas le même chemin au cours du chauffage et du refroidissement. On définit $T_{1/2}\uparrow$, la température de transition BS \rightarrow HS en mode chauffage et $T_{1/2}\downarrow$, la température de transition HS \rightarrow BS en mode refroidissement. La largeur de l'hystérésis est évaluée en prenant la différence entre ces deux températures de transition ($\Delta T = T_{1/2}\uparrow - T_{1/2}\downarrow$) à $x_{HS} = x_{BS} = 0,5$.

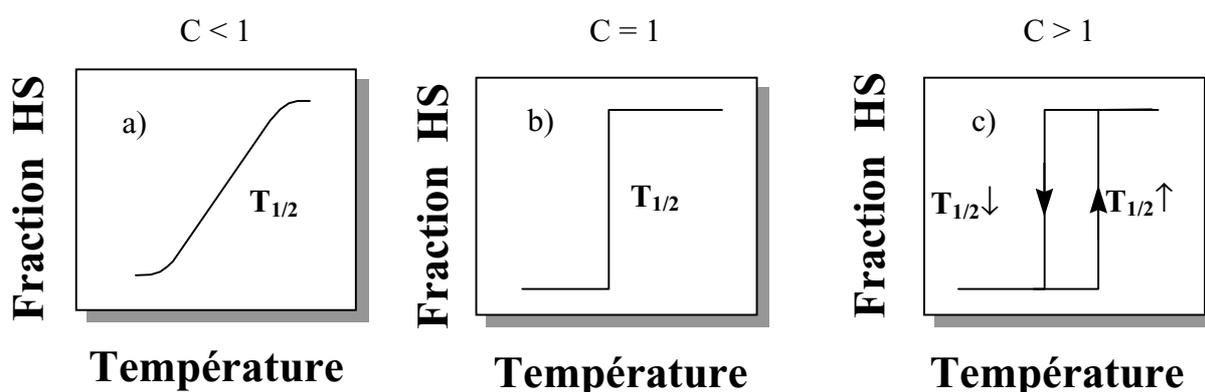


Figure I.10 : Représentation schématique des modifications de l'état de spin en fonction de la température et du paramètre C.

b) Quelques exemples de transition de spin discontinues

• **Les transitions abruptes** sont caractérisées par une forte variation de l'état de spin en quelques kelvins. La première transition de spin de ce type a été découverte par Baker et coll. en 1964 sur les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ où phen = 1,10-phénantroline et bipy = 2,2'-bipyridine [11a]. A titre d'exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition abrupte autour de 176 K avec une hystérésis de l'ordre de 1 K. Citons comme autres exemples, les TS abruptes des composés $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{py}$ (avec bpym = 2,2-bipyrimidine et py = pyridine) [42], $[\text{Fe}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_2\text{phen}]$ (avec $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = dihydrobis(1-pyrazolyl)borate) [43] et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (avec PM-BiA = N-(2-pyridylméthylène)aminobiphényle) [44]. La Figure I.12 présente le comportement magnétique de ce dernier composé.

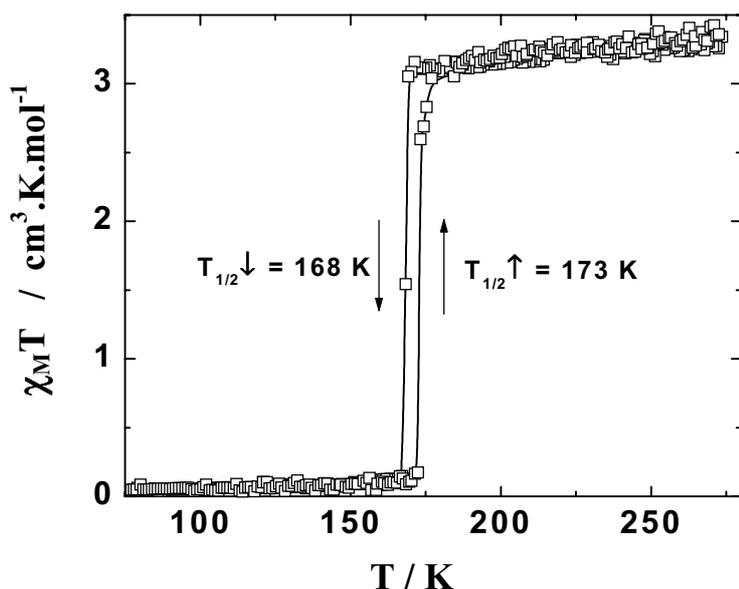


Figure I.12 : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ [44].

• **Les transitions de spin avec hystérésis thermiques** sont obtenues dans des systèmes à fortes interactions entre centres métalliques. A ce jour deux stratégies sont utilisées pour renforcer les interactions entre ions Fe(II).

La première approche utilise l'énergie stabilisante apportée par les interactions π - π entre cycles aromatiques, les liaisons de type hydrogène et les interactions électrostatiques afin de créer une certaine cohésion au sein du réseau cristallin. Il est aujourd'hui hasardeux de prédire si un composé va présenter d'une part une transition de spin ou une conversion de spin et d'autre part de fortes interactions intra- et intermoléculaires. Néanmoins, quelques exemples de composés mononucléaires présentant une TS avec hystérésis ont été décrits. König et Ritter en 1976 rapportent pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-}(\text{CH}_3)\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ une TS abrupte avec une hystérésis de 3,1 K [45]. Citons comme autre exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (avec ptz = 1-propyl-tétrazole) qui présente une TS abrupte autour de 130 K avec une hystérésis de 7 K [18,46]. Le Tableau I.2 collecte les rares exemples de composés mononucléaires du Fe(II) avec une TS et une hystérésis thermique supérieure à 30 K [47-52]. Le plus souvent cette bistabilité semble liée à un changement de phase cristallographique.

La deuxième approche consiste à relier les atomes métalliques entre eux par des ponts chimiques. Citons à titre d'exemple le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) [53]. Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands btr qui relient les sites actifs par des atomes d'azote situés en position 1 et 1'. La structure est bidimensionnelle car la troisième dimension est bloquée par les NCS^- coordonnés au Fe(II) en position *trans*. Des molécules d'eau non-coordinées sont en interaction via des liaisons hydrogène avec les atomes d'azote des ligands btr. Ce composé présente une TS extrêmement abrupte ($T_{1/2}^{\uparrow} =$

144,5 K et $T_{1/2\downarrow} = 123,5$ K) avec une hystérésis de 21 K. Un autre exemple de polymère est celui des composés de formule $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{entz})_3\}_2](\text{Anion})_2$ avec $\text{N}(\text{entz})_3 = \text{tris}[(\text{tétrazole-1-yl})\text{éthane}]\text{amine}$ et $\text{Anion} = \text{BF}_4^-$ et ClO_4^- [54]. Le ligand $\text{N}(\text{entz})_3$ assure une coordination des atomes de Fe(II) par l'intermédiaire de l'azote N_4 . Des TS complètes et extrêmement abruptes avec une hystérésis de 9 K ont été décrites pour les dérivés avec les anions BF_4^- ($T_{1/2\uparrow} = 176$ K et $T_{1/2\downarrow} = 167$ K) et ClO_4^- ($T_{1/2\uparrow} = 168$ K et $T_{1/2\downarrow} = 157$ K) [54]. Enfin, c'est sans aucun doute les polymères à base de ligand triazole qui ouvrent les plus larges perspectives en terme d'application potentielle pour l'affichage et le stockage d'information. Le premier polymère de cette famille, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{Htrz} = 4\text{H-1,2,4-triazole}$ et $\text{trz} = 1,2,4$ triazolato) a été synthétisé par Haasnoot en 1977 [55].

Tableau I.2 : Hystérésis thermique de composés mononucléaires du Fe(II).

Composé ^{a)}	$T_{1/2\uparrow}$	$T_{1/2\downarrow}$	ΔT	Origine de l'hystérésis ^{b)}	Réf
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	285	147	138	Tp ? Liaisons hydrogène ?	47
$[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	295	204	90	Tp ? Liaisons hydrogène ?	48
$[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}_2]$	391	340	51	Tp	49
$[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$	263	229	34	Tp ?	50
$[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$	163	123	40	Int. π - π , Van der Waals	51
$[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$	231	194	37 ^{c)}	Tp	52
	186	253	67 ^{d)}		

a) $\text{bpp} = 2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine}$; $2\text{-pic} = 2\text{-picolylamine}$; $\text{HB}(\text{pz})_3 = \text{hydrotris}(1\text{-pyrazolyl})\text{borate}$; $\text{pi} = \alpha\text{-picoline}$; $\text{paptH} = 2\text{-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazole}$; $\text{L} = \text{dipyrol}[3,2\text{-a} ; 2'3'\text{-c}]\text{phénazyne}$; $\text{PM-PEA} = \text{N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényl éthynyl)aniline}$; b) Tp : Transition de phase cristallographique ; Int. : interaction ; c-d) Comportements magnétiques différents entre c) les monocristaux et d) la poudre.

Ces dérivés polymères se présentent sous forme de fines poudres microcristallines et, à ce jour, aucun cristal n'a été obtenu. Cependant, l'utilisation de la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a démontré, tout d'abord, l'alignement des ions Fe(II) dans la phase BS et, tout récemment, également dans l'état HS [56]. Par ailleurs, la corrélation avec la structure de composés isostructuraux du cuivre permet d'avoir une vue assez précise de l'agencement des chaînes [57]. Ainsi, les ions Fe(II) sont triplement pontés aux ligands 1,2,4-triazole dans les positions 1 et 2 et les distances Fe-Fe ont été estimées à

3,65 Å dans l'état BS [56]. Au sein de cette chaîne linéaire (Figure I.13), chaque ion Fe(II) subit l'influence de son voisin. Ce type de matériau est donc caractérisé par une forte coopérativité intrachaîne et généralement une hystérésis de 15 à 20 K est obtenue. Pour certains composés, des liaisons hydrogène interchaînes ont pu être mises en évidence, comme dans le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ce renforcement des interactions intermoléculaires entraîne un accroissement de la largeur de l'hystérésis qui peut atteindre 40 K à 50 K (Figure I.13).

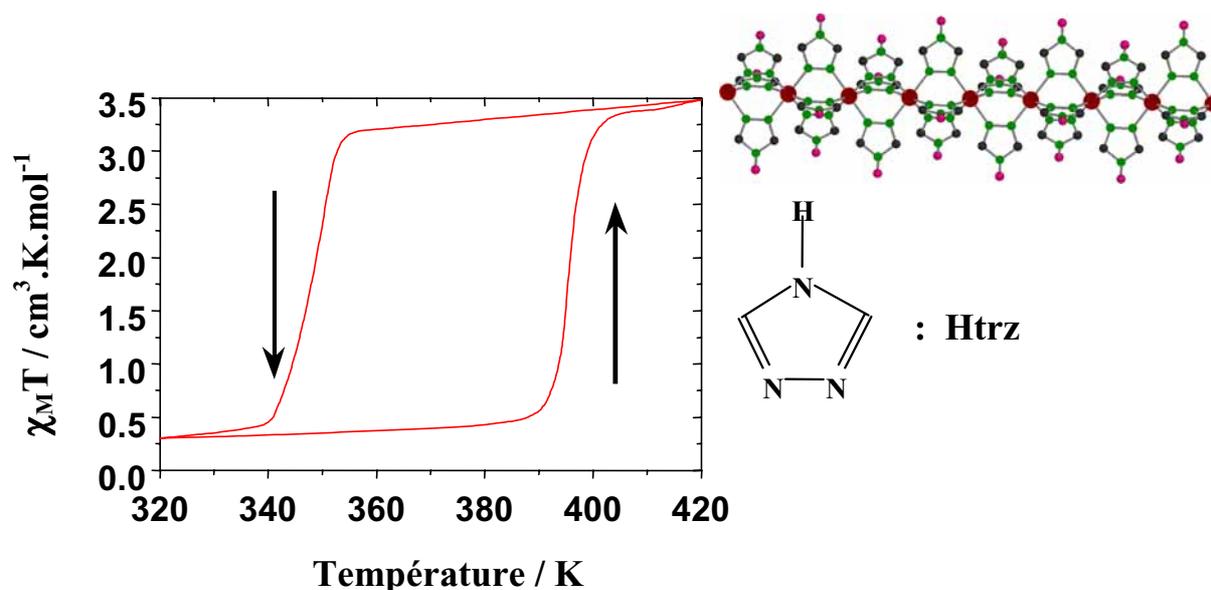


Figure I.13 : Transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec Htrz = 4H-1,2,4-triazole et trz = 1,2,4 triazolato).

De nombreuses équipes scientifiques élaborent actuellement de nouveaux matériaux à base d'unité triazole en recherchant une hystérésis la plus large possible centrée autour de la température ambiante. Ces études ont montré que le régime de TS de ces composés dépendait fortement de la nature des substituants R en position 4 du triazole. Les composés polymères à base de ligand 4-amino-1,2,4-triazole, découverts par Lavrenova et coll. ont été les plus étudiés [58,59].

L'influence des anions non-coordinés a permis de déplacer les boucles d'hystérésis sur une large gamme de température allant de 188 à 348 K, incluant la température ambiante [60]. Une autre stratégie a consisté à réaliser des alliages de ligands, voire d'anions, afin de centrer le régime de TS sur la température désirée. Cette stratégie a été utilisée avec succès pour les systèmes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{2-x}(\text{BF}_4)_x$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_{2-2x}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2x}$ [58-60].

I.1.4- HYSTERESIS THERMIQUES

I.1.4.1- Natures des interactions entre centres métalliques

Il semble ressortir des modèles théoriques que l'existence des interactions intermoléculaires est responsable du caractère discontinu des transitions de spin. Par contre, la nature de ces interactions n'est pas clairement définie et les effets électroniques, stériques et/ou électrostatiques ont été successivement ou simultanément proposés.

Les travaux de Sorai et Seki mentionnent que la transition d'une molécule induit celle des molécules voisines par l'intermédiaire des effets électroniques [33]; c'est-à-dire du couplage entre les électrons et les phonons du réseau. Ce couplage conduirait à la formation de domaines constitués de molécules de même état de spin. Ces domaines grossiraient grâce à un processus de nucléation–croissance, les centres de nucléation étant localisés au voisinage des défauts cristallins ainsi qu'à la surface des cristallites. Plus la taille des domaines serait importante, plus la transition de spin serait abrupte. Un effet d'hystérésis serait alors généralement observé.

Les effets stériques ont été pris en compte par le modèle proposé par Spiering et coll. [32]. Cette approche est intéressante car elle introduit l'élasticité du matériau. Les transitions de spin s'accompagnant de variations des distances métal-ligand importantes, il apparaît évident que l'élasticité du matériau joue un rôle dans la coopérativité du phénomène. Dans ce modèle, les centres métalliques sont considérés comme des sphères dures immergées dans une matrice élastique. Les contraintes engendrées par la différence de volume et de forme des molécules lors de la TS provoquent une pression interne qui est ressentie à travers l'ensemble du réseau cristallin conduisant à une propagation de la modification de l'état de spin.

Il a également été suggéré que les interactions d'origine électrostatique entre les molécules pouvaient contribuer à la coopérativité, celle-ci résultant du fait que l'interaction entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même spin [61].

Enfin signalons que même si l'origine des interactions responsables de la TS n'est pas encore clairement établie, il existe un certain consensus sur l'importance des effets stériques. Ainsi, la présence de fortes interactions intermoléculaires favorise la coopérativité et dans certains cas la bistabilité moléculaire.

I.1.4.2- Rôle de la transition de phase sur la présence d'hystérésis

Une des questions qui reste en suspens dans la communauté scientifique des transitions de spins est la présence ou pas de changement de phase cristallographique au cours de la TS. A l'échelle microscopique, le changement d'état de spin induit une modification de la sphère de coordination. Cependant, cette vision est localisée à la sphère FeL_6 et il convient de regarder l'ensemble de la structure. Par définition, une transition de phase cristallographique correspond à un changement de groupe spatial accompagné d'une brutale variation d'un ou plusieurs paramètres de maille, et par conséquent d'une discontinuité sur le volume. On parle alors, en thermodynamique, de transition du premier ordre.

A l'échelle macroscopique, au travers des données bibliographiques il est possible de différencier - le cas des systèmes à conversion de spin graduelle et à TS abrupte avec une faible hystérésis et - le cas des composés qui possèdent un domaine de bistabilité thermique supérieur à 10 K.

- Pour les systèmes faiblement et moyennement coopératif (c'est-à-dire $C \leq 1$) plusieurs études cristallographiques démontrent l'absence de changement de phase cristallographique avec la TS. La première étude cristallographique détaillée d'un composé à TS avec une faible hystérésis a été celle du système $[Fe(2-pic)_3]Br_2 \cdot EtOH$ [62]. La coopérativité dans ce système a été attribuée aux fortes interactions d'origine élastique [62]. Citons également les deux études suivantes : i) d'une part le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ qui conserve le même groupe dans les états BS (100 K) et HS (température ambiante) [63] et ii) d'autre part le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ qui présente une hystérésis de 5 K et un groupe d'espace Pccn dans les états BS et HS [44].

- Dans le cas des composés à TS avec une "large" hystérésis, c'est-à-dire supérieure à 10 K, l'ensemble des exemples bibliographiques, à notre connaissance, associe un changement de phase cristallographique. Rappelons le cas du composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ qui présente une TS abrupte autour de 130 K avec une hystérésis de 7 K et une transition de phase cristallographique du premier ordre de $R\bar{3}$ à $P\bar{1}$ [46]. Enfin, citons également l'étude du composé $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ qui présente une structure orthorhombique dans l'état BS et monoclinique dans l'état HS [44b,52]. Cette augmentation de symétrie au cours de la TS HS \rightarrow BS entre les états HS et BS peut être considérée comme une manifestation de la coopérativité ; c'est-à-dire des fortes interactions intermoléculaires. A l'échelle microscopique l'octaèdre FeL_6 est beaucoup plus régulier dans l'état BS que dans l'état HS. Aussi, il est attendu que la présence de ces fortes interactions entre centres métalliques entraîne une

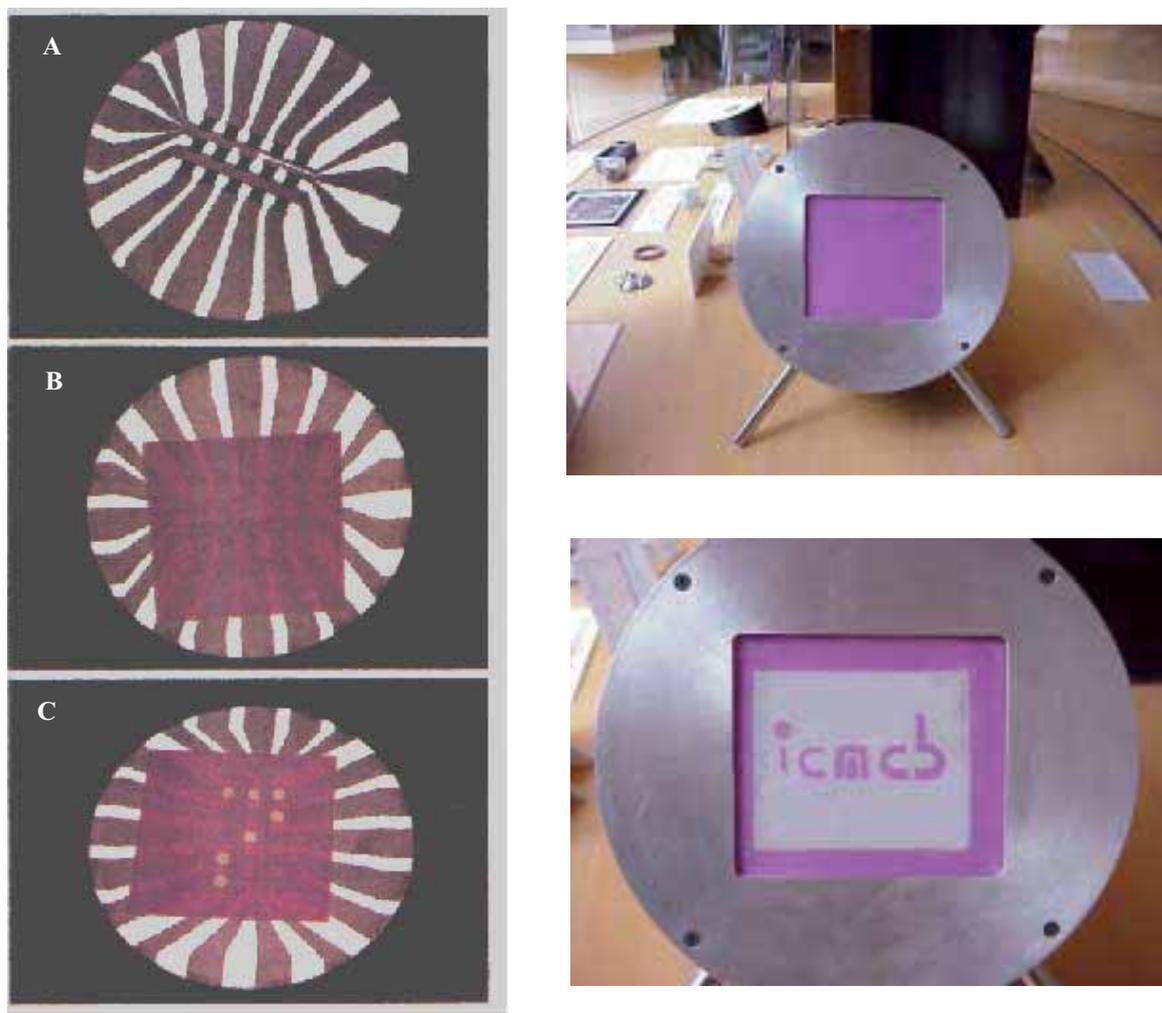
propagation à l'échelle macroscopique d'une transition structurale avec augmentation de la symétrie entre les états HS et BS.

I.1.4.3- Les dispositifs d'affichages

Au début des années 1990, Olivier Kahn avait pressenti les potentialités du phénomène de transition de spin pour le traitement moléculaire de l'information. Après avoir longtemps appartenu au domaine de l'imaginaire, puis à celui des préoccupations académiques, ces matériaux peuvent aujourd'hui commencer à trouver leur place dans de véritables dispositifs. L'adressage thermique des composés à transition de spin a été testé en partenariat avec Philips et France Télécom. En terme d'applications, le critère le plus important est la présence du domaine de bistabilité qui confère à ces matériaux un "effet mémoire". Entre $T_{1/2}\uparrow$ et $T_{1/2}\downarrow$, l'état HS ou BS du système dépend de son histoire, c'est-à-dire de l'information qui a été stockée.

La Figure I.14 présente un système d'affichage réalisé par le laboratoire Philips [59b]. Un substrat d'alumine, recouvert d'une couche mince du composé thermochrome, est équipé d'une matrice de plots (A). Ces plots, commandés séparément, peuvent chacun dissiper de la chaleur. Au départ, le composé est dans l'état non magnétique, de couleur rose (B). Par adressage thermique de certains plots, le produit déposé sur ces plots passe dans l'état magnétique, de couleur blanche. On peut ainsi inscrire une information, ici en exemple l'inscription du chiffre 7 (C). L'effacement s'obtient grâce à un dispositif de refroidissement situé sous le substrat. La Figure I.15 présente un autre type de système d'affichage réalisé récemment dans le groupe des Sciences Moléculaires. L'adressage est effectuée à l'aide d'une plaque chauffée contenant l'inscription.

Ces deux exemples de dispositifs d'affichage démontrent la faisabilité de tels systèmes. Actuellement au sein du réseau européen TMR-TOSS, différentes équipes tentent d'unir leur effort pour accroître la largeur de l'hystérésis aux environs de 100 K. Ce critère est indispensable à l'utilisation des matériaux à TS dans des dispositifs d'affichage ou de stockage d'information par voie thermique.



Figures I.14-15 : Systèmes d'affichages.

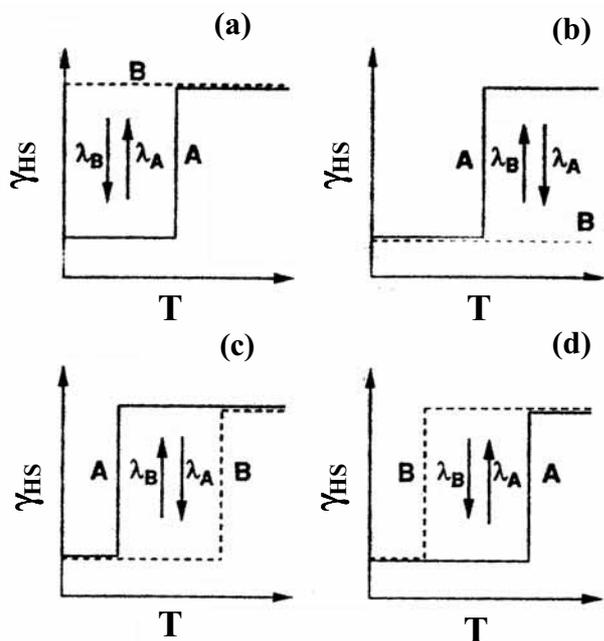
Parallèlement à cette démarche, il doit être souligné que le développement récent de l'électronique exige la mise au point de composants de plus en plus efficaces, de plus en plus rapides et de plus en plus réduits en taille. En l'espace de 40 ans, la surface magnétique impliquée dans l'enregistrement d'un bit d'information a diminué de $250 \mu\text{m}^2$ à moins de $1 \mu\text{m}^2$. Le chimiste a donc un rôle spécifique à jouer, qui est de concevoir et fabriquer des édifices moléculaires susceptibles de stocker une information. L'adressage des composés à TS peut être effectué par voie thermique mais également par voie optique. A ce jour, il existe deux méthodes. Le premier effet photomagnétique met en jeu la photo-isomérisation de groupes organiques liés à l'ion Fe(II). Ce phénomène a été décrit sous le nom d'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) [64]. Le deuxième effet photomagnétique centré sur le métal est décrit sous le nom de LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) [65]. Les deux prochains chapitres sont consacrés à la présentation de ces effets photomagnétiques.

I.2 - EFFET LD-LISC (LIGAND-DRIVEN LIGHT-INDUCED SPIN CHANGE)

I.2.1- PRINCIPE

La découverte du LD-LISC est attribuée à J. Zarembowitch [64]. Le principe de ce processus est basé sur une perturbation photochimique du ligand qui modifie le champ de ligand [66]. Rappelons tout d'abord le principe de ce processus de façon générale.

Notons respectivement, A et B, les situations correspondantes aux états avant et après perturbation photochimique du ligand. La condition requise pour qu'un composé présente l'effet LD-LISC est que les comportements magnétiques de A et de B soient différents. La Figure I.16 présente différentes situations. Si seul A (ou B) est caractérisé par une TS, la photoconversion induit directement une modification de la réponse magnétique (Figures I.16a



et I.16b). Dans le cas où A et B présentent des TS (Figures I.16c et I.16d), suivant la différence des températures $T_{1/2}$, il existe une zone de température pour laquelle la modification du ligand permet le stockage d'information photomagnétique.

Figure I.16 : Schéma du LD-LISC [67b].

Bien entendu, la situation idéale est d'obtenir des modifications $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$ à deux longueurs d'onde différentes ou bien que l'une des commutations soit effectuée par voie photochimique et l'autre par voie thermique. Par ailleurs, le processus doit se produire à température ambiante en phase solide et avec un taux de reproductibilité quasi-infini.

I.2.2- MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET LD-LISC

Les premières expériences rapportées sur l'effet LD-LISC ont été réalisées à partir du composé $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (avec $\text{stpy} = 4\text{-styrylpyridine}$). La modification photochimique utilisée a été l'isomérisation *cis-trans* du ligand (Figure I.17a) [67]. Le composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin centrée autour de 108 K alors que le composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ reste HS sur toute la gamme de température (10-300 K) (Figure I.17b). Cette différence de propriétés magnétiques a été attribuée à un champ de ligand plus fort dans le cas du ligand *trans* que du ligand *cis*.

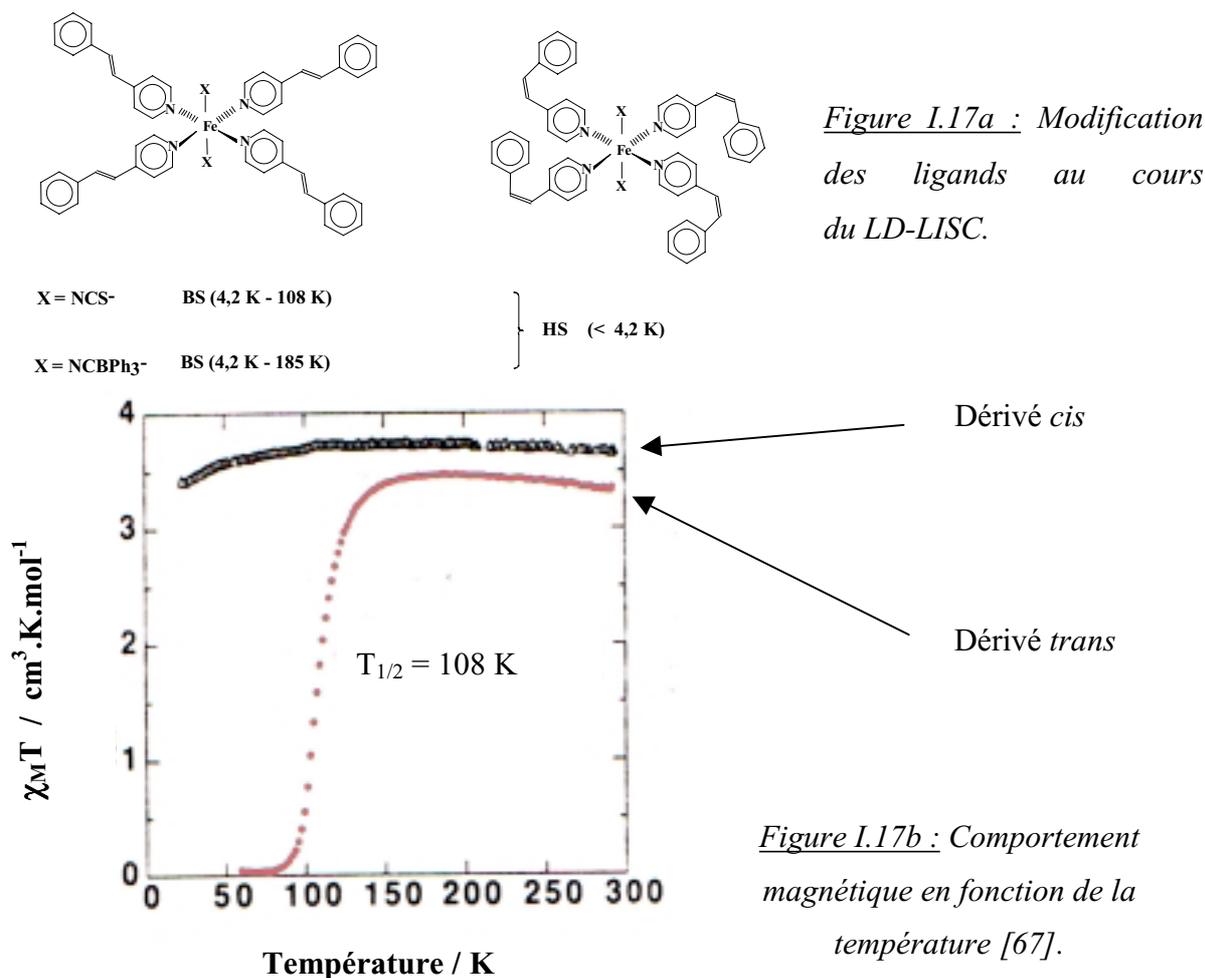


Figure I.17b : Comportement magnétique en fonction de la température [67].

Le système $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (*trans* et *cis*) a permis de démontrer que les formes *cis* et *trans* présentaient des comportements magnétiques distincts suivant la configuration du ligand [67]. Cependant la zone de température était beaucoup trop basse (< 90 K) pour permettre la photoisomérisation directe. Les courbes magnétiques de la Figure I.17b sont issues de la préparation par voie chimique à partir des deux isomères différents.

La première stratégie développée pour accroître le champ de ligand de la forme *trans* ($T_{1/2}$ à plus haute température) a été de remplacer le ligand anionique thiocyanate par un groupement plus fort : NCBH_3^- ou NCBPh_3^- par analogie aux travaux effectués sur la phénantroline [12,34,63,68]. Ces travaux ont permis de repousser la limite de photoconversion à 140 K et de réaliser les premières expériences directes de photoisomérisation. En phase solide, le composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ présente une TS à 190 K tandis que la forme $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ reste HS sur toute la gamme de température [69]. Le rendement quantique de photoisomérisation étant quasi-nul à l'état solide (réorganisation structurale trop importante) les auteurs ont incorporé les deux isomères dans une matrice d'acétate de cellulose. La Figure I.18 présente les spectres d'absorption UV-visible mesurés à température ambiante et à basse température pour chacune des deux formes. A température ambiante, le composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ présente une bande d'absorption (maximum à 311 nm) avec deux épaulements à 300 et 323 nm caractéristiques des transitions $\pi-\pi^*$ du ligand. La bande non résolue autour de 350 nm, absente du spectre du ligand, a été attribuée à un transfert de charge entre le métal et le ligand (transition MLCT). Le composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ est caractérisé également par des transitions $\pi-\pi^*$ d'intensités plus faibles et déplacées à plus courtes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$). La bande MLCT est difficilement détectable et apparaît comme un épaulement autour de 340 nm.

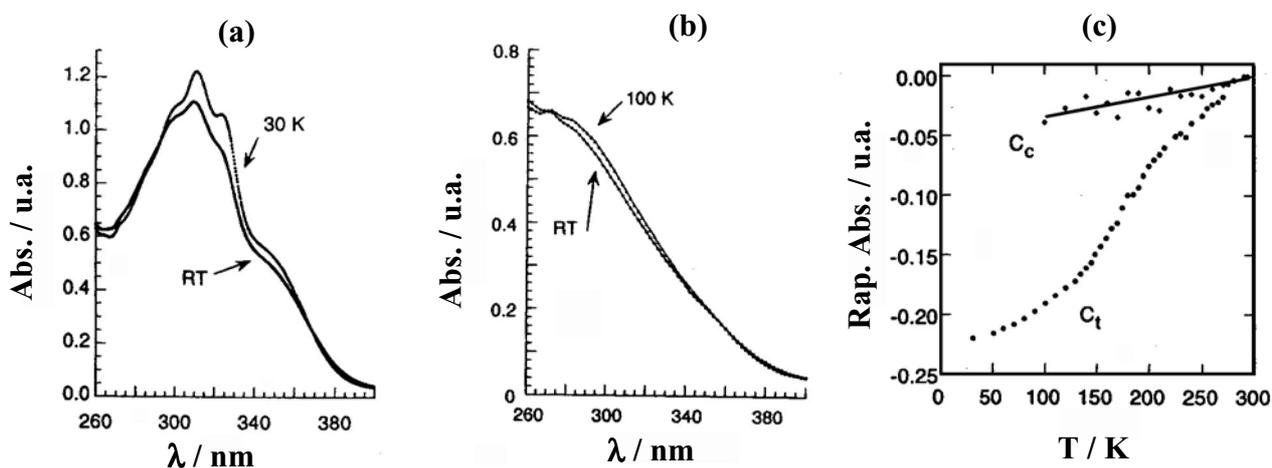


Figure I.18 : Spectres d'absorption UV-visible du composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ (a) et du composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ (b) dans l'acétate de cellulose en fonction de la température [69]. (c) Rapport d'absorption à 342 nm $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ pour les composés $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$, C_t , et $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$, C_c .

Pour caractériser l'état de spin des composés en fonction de la température, les auteurs ont suivi l'évolution de l'absorbance de la bande de transfert de charge à 342 nm [69]. Les résultats obtenus en matrice polymère sont proches de ceux de l'état solide; TS autour de 185 K pour $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ et état HS pour $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$. Les composés $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ incorporés dans la matrice polymère ont ensuite été irradiés respectivement à 322 nm et 260 nm. Les spectres d'absorption UV-visible obtenus avant et après irradiation (Figure I.19) montrent clairement l'isomérisation du ligand.

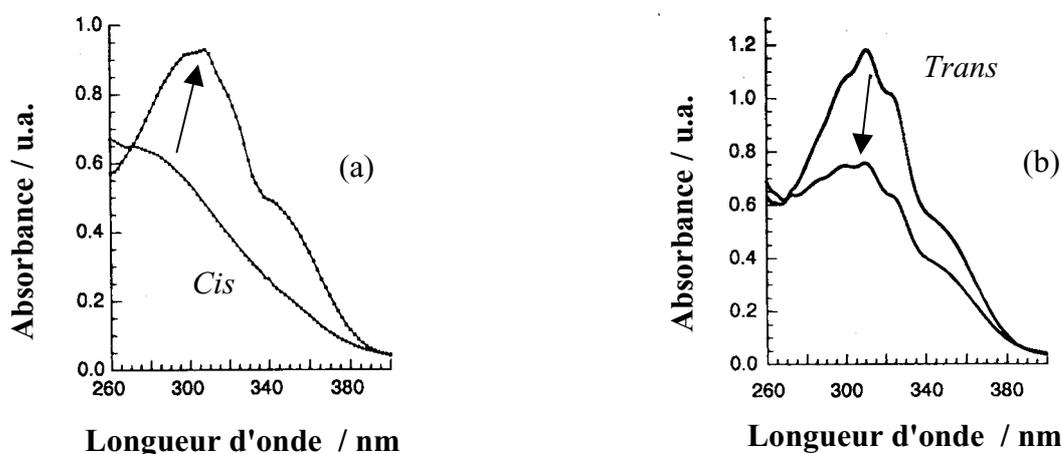


Figure I.19 : Spectres d'absorption de l'état photostationnaire dans l'acétate de cellulose à 140 K pour les composés (a) $[\text{Fe}(\text{cis-Stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ (irradiation à 260 nm) et (b) $[\text{Fe}(\text{trans-Stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ (irradiation à 322 nm) [69].

La Figure I.20 présente le suivi de la transition MLCT à 344 nm en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$. Cette expérience montre qu'après irradiation l'absorbance de la bande MLCT varie avec la température (comme attendu pour le composé modèle $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$) et suggère que l'état de spin change avec l'isomérisation du ligand.

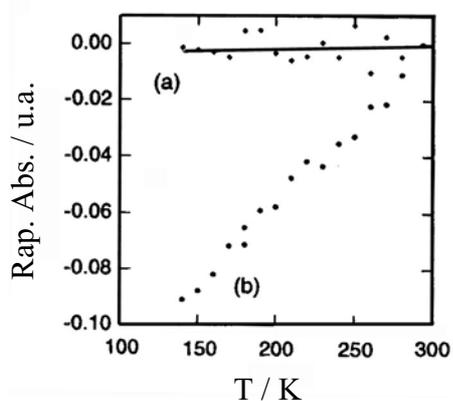
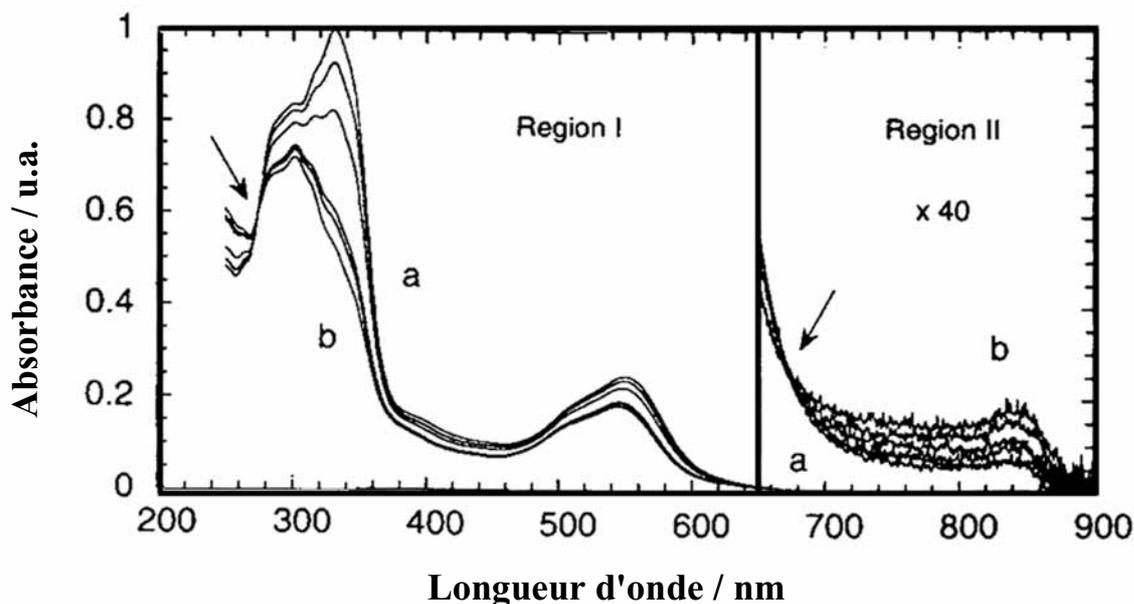


Figure I.20 : Dépendance en température de la bande MLCT à 344 nm du composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ dans l'acétate de cellulose (a) avant et (b) après irradiation lumineuse [69].

I.2.3- DEVELOPPEMENTS RECENTS

1.2.3.1- Vers la température ambiante.

Les applications potentielles de l'effet LD-LISC ont nécessité de déplacer la zone de commutation autour du domaine de la température ambiante. Des travaux ont donc été réalisés pour augmenter la force du champ de ligand du composé *trans*. En 1999, Boillot et coll. [70] ont montré que le composé $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (avec t-msbpy = 4-méthyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridine) permettait d'obtenir l'effet LD-LISC à température ambiante. Une étude RMN du composé $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ par la méthode d'Evans a révélé un état diamagnétique à température ambiante avec un début de transition lorsque la température augmentait. Ce comportement a été confirmé par spectroscopie d'absorption UV-visible; diminution de la bande MLCT avec augmentation de la température. L'irradiation du composé $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ à 334 nm a mis en évidence l'isomérisation *cis-trans* avec l'apparition d'une bande de faible intensité à 840 nm assignée à la transition d-d de l'état HS (Figure I.21).



*Figure I.21 : Spectres d'absorption UV-Visible d'une solution à $1,9 \cdot 10^{-5}$ M du composé $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (avec t-msbpy = 4-méthyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridine) dans l'acétonitrile sous irradiation à 334 nm ; (a) spectre initial et (b) état photostationnaire. Les points isobestiques sont pointés par les flèches [70].*

1.2.3.2- Mise en forme.

Des travaux importants ont été réalisés autour de la mise en forme des composés photoisomérisables en utilisant la technique des films Langmuir-Blodgett (LB) [71,72]. A partir du composé $[\text{Fe}(\text{t-hsbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (avec t-hsbpy = 4- heptadécyl-4'-*trans*-styryl-2,2'-bipyridine) des films LB ont été élaborés et caractérisés. Ces études ont révélé un certain nombre de problèmes liés à cette mise en forme, à savoir i) la stabilité des films LB à l'interface liquide-gaz, ii) la modification de l'architecture du film LB au cours de la montée en température (au dessus du point de fusion des chaînes alcanes) et iii) la compacité du film LB qui semble empêcher la photoisomérisation [66b].

1.2.3.3- Effet LD-LISC sur l'ion Fe(III)

En 1999, Sour et Boillot ont mis en évidence l'effet LD-LISC sur des complexes métalliques du Fe(III) [73]. Au travers de cette étude, les auteurs ont vérifié qu'un seul ligand photoréactif permettait la modification de l'état de spin. En effet, rappelons que les complexes $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$ comportaient, respectivement, quatre et deux ligands photoisomérisables. En revanche, le système ferrique $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{Mepepy})]\text{BPh}_4$ (avec salten^{2-} provenant de $\text{H}_2\text{salten} = 4\text{-azaheptaméthylène-1,7-bis(salicylidèneimine)}$) et Mepepy = 1-(pyridin-4-yl)-2-(N-méthylpyrrol-2-yl)éthène) ne contient qu'un seul ligand photoactif.

Le suivi de la susceptibilité magnétique de ce composé en solution par la méthode d'Evans a révélé une TS thermique graduelle de 243 à 333 K. Le spectre d'absorption UV-Visible du composé avant irradiation est constitué de bandes à 351 nm (transition $\pi\text{-}\pi^*$ du ligand) et à 480 nm (transfert de charge ligand-métal, LMCT). L'irradiation à 405 nm de la forme *trans* a conduit à une diminution en intensité et à un déplacement vers le bleu de la bande $\pi\text{-}\pi^*$, caractéristique de la formation de l'isomère *cis*. La bande LMCT est peu affectée. Le suivi de la susceptibilité magnétique par la méthode d'Evans après irradiation a montré une diminution du produit $\chi_{\text{M}}T$, indiquant une conversion HS \rightarrow BS. Cet effet est opposé à celui rapporté pour les composés du Fe(II) où l'isomérisation *trans-cis* induit une conversion BS \rightarrow HS. Les auteurs expliquent ce comportement par le fort caractère donneur du ligand *trans*-Mepepy. La conversion *trans* \rightarrow *cis* conduit à une diminution du caractère donneur du ligand et augmente ainsi le champ du ligand.

I.2.4- POTENTIALITES

L'intérêt principal de l'effet LD-LISC est sa température d'utilisation qui n'est pas inhérente au processus de photo-isomérisation mais liée aux caractéristiques magnétiques des composés. Les divers travaux déjà réalisés par le groupe de Zarembowtich et Boillot ont montré qu'il était possible de modifier chimiquement les composés pour obtenir des formes *trans* et *cis* aux comportements magnétiques différents à température ambiante. Cette photoconversion active à température ambiante est une des conditions essentielles en vue d'une application.

L'autre intérêt de l'effet LD-LISC provient du fait qu'il est possible de perturber le système en utilisant un seul ligand photoréactif par molécule. Ce système est donc simplifié à un seul interrupteur moléculaire par ion métallique.

Enfin, l'effet LD-LISC est un processus qui semble assez général. A ce jour, il a été appliqué à l'ion Fe(II) et tout récemment à l'ion Fe(III). Il appartient donc au chimiste de concevoir et synthétiser de nouveaux édifices moléculaires mettant en jeux d'autres ions métalliques.

I.3 - EFFET LIESST (LIGHT-INDUCED EXCITED SPIN STATE TRAPPING)

I.3.1- PRESENTATION DU MECANISME

C'est en 1984 que Decurtins a observé pour la première fois que l'irradiation de cristaux de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état BS à basse température (20 K) avec une lumière verte ($\lambda \approx 530$ nm) conduisait à un état excité dont la durée de vie était supérieure à 10^6 s. Cet état métastable a été attribué à l'état HS $^5\text{T}_2$ [65]. Le mécanisme proposé fait intervenir deux passages intersystèmes, avec $\Delta S = 1$ [$^1\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ (ou $^3\text{T}_2$) $\rightarrow ^5\text{T}_2$]. En 1986, Hauser a démontré que ce processus était réversible (reverse-LIESST) [74]. Le retour vers l'état BS s'effectue par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$). Les deux mécanismes sont illustrés sur la Figure I.22.

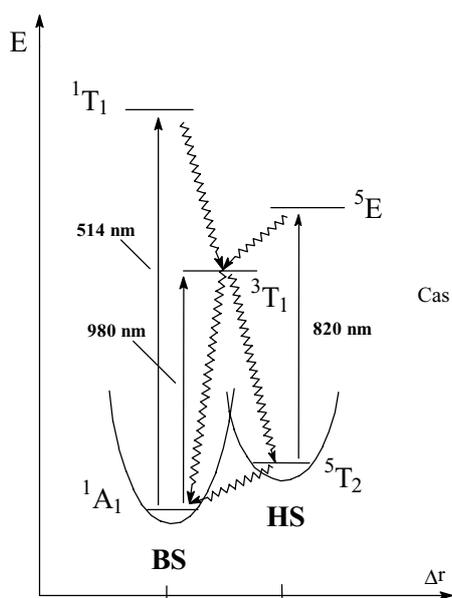


Figure I.22 : Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs.

La Figure I.23 rapporte l'expérience réalisée par spectroscopie UV-Visible [75] pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, qui présente une TS thermoinduite centrée autour de 130 K [46]. A 293 K, la bande d'absorption à 850 nm est caractéristique de l'état HS (transition permise de spin $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$). A basse température 20 K, le spectre d'absorption est typique d'un état BS : il présente deux bandes à 549 et 379 nm correspondant, respectivement, aux transitions permises de spin $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ et $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$. A 20 K, l'irradiation de l'échantillon à 514,5 nm entraîne la formation de l'état HS, comme indiqué par le spectre identique à celui préalablement obtenu à température ambiante. A l'opposé, une irradiation à 820 nm provoque la population en retour de l'état BS. Cette conversion n'est pas totale ($\gamma_{\text{BS}} = 0,9$) en raison d'un

recouvrement spectral entre la transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ et les transitions ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$ et ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_2$ de faibles intensités à 980 et 670 nm. En effet, à partir d'une irradiation à 980 nm il a été démontré une conversion BS \rightarrow HS confirmant l'existence de cet état triplet intermédiaire.

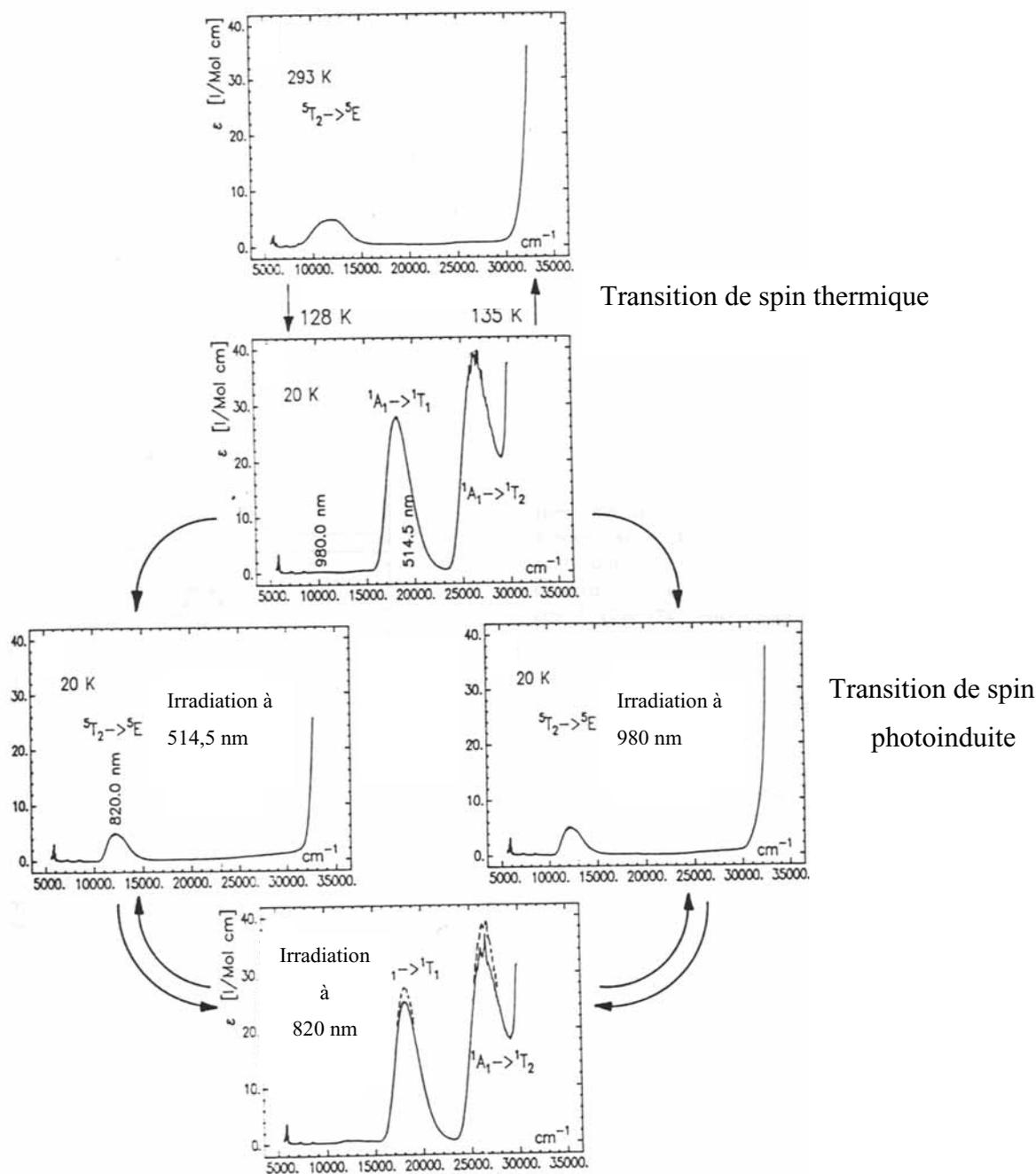


Figure I.23 : Spectres d'absorption sous les effets combinés de la température et de l'irradiation [75].

Dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, les rendements quantiques des passages intersystèmes ont été déterminés [75]. Les rendements quantiques de la première étape de l'effet LIESST $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ et du reverse LIESST $^5\text{T}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1$ sont proches de l'unité et les constantes de vitesse sont estimées supérieures à 10^{10} s^{-1} . La durée de vie de l'état $^3\text{T}_1$ est très courte puisque même à l'échelle de la nanoseconde aucune absorption transitoire n'a été détectée [76,78]. Hauser a estimé qu'à 20 K le rapport d'embranchement de l'état $^3\text{T}_1$ vers l'état fondamental $^1\text{A}_1$ et vers l'état métastable $^5\text{E}_2$ était de 1 pour 4 [75].

Le seul processus relativement lent est la relaxation $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$. Ce processus correspond à un double passage intersystème et cette transition est fortement interdite. De plus, la grande différence de longueur de liaison associée à la conversion de spin ralentit le processus de recombinaison. Ainsi dans le cas du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, la durée de vie de l'état HS photoinduit est quasi infinie à 20 K ($>10^6 \text{ s}$) et diminue rapidement au-delà de 50 K [75].

I.3.2- RELAXATION HS \rightarrow BS

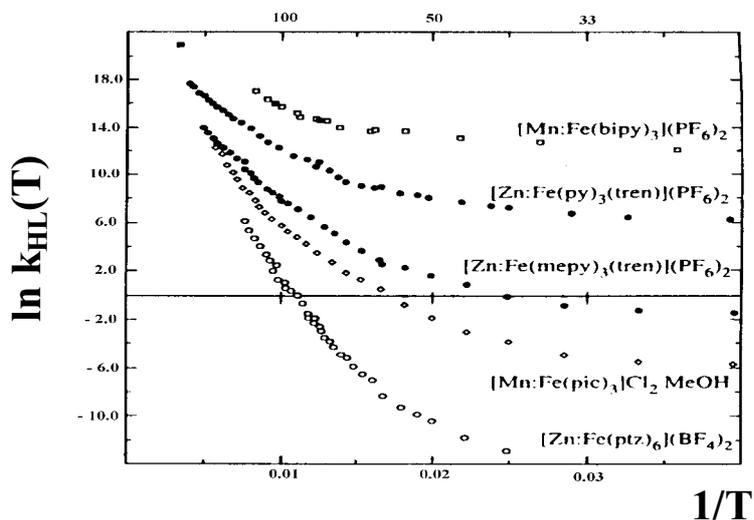
I.3.2.1- Effet Tunnel

Hauser [77] et Hendrickson [78] ont déterminé les constantes de vitesse de relaxation HS \rightarrow BS (k_{HL}) aux basses températures, dans des composés mixtes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}]$ ($x < 0,1$) ou dilués en matrice polymère. La Figure I.24 présente l'évolution de $\ln k_{\text{HL}}(T)$ en fonction de l'inverse de la température. Un comportement différent est présent à haute et à basse température.

En 1980, Buhks et coll. [79] en analysant la relaxation de composés à transition de spin en solution ont proposé que le retour spontané HS \rightarrow BS à basse température soit décrit en terme de processus multiphonon non-adiabatique entre états de spin différents.

Dans la limite d'un couplage de vibration fort ($S \gg p$, c'est-à-dire déplacement horizontal largement supérieur au déplacement vertical), la théorie multiphonon non-adiabatique prédit i) une relaxation HS \rightarrow BS indépendante de la température à $T < 50 \text{ K}$ et ii) un processus activé thermiquement aux hautes températures [77,80]. Ce dernier peut-être regardé comme une somme d'effets tunnel à partir des niveaux de vibration associé à l'état HS peuplés thermiquement [80,81].

Figure I.24 : Taux de relaxation en fonction de $1/T$ [77b].



Région Activée	Région à effet
Thermiquement	Tunnel

Dans la théorie multiphonon non-adiabatique, l'énergie électronique de l'état initial est transformée en énergie vibrationnelle, lors du passage non-adiabatique et non-radiatif à l'état final. Suivant

l'approximation harmonique SCC (Single Configurational Coordinate) où $\Delta r = r_{HS} - r_{BS}$ est pris comme la coordonnée de réaction, le taux de relaxation est donné par :

$$k_{HL}(T) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} (\beta_{HL})^2 \Omega F_p(T)$$

β est l'élément de la matrice électronique de $\langle \Phi_{BS} | H | \Phi_{HS} \rangle$ estimé à 150 cm^{-1} en considérant le couplage spin-orbite par l'intermédiaire de l'état triplet 3T_1 , $\hbar\omega$ est la fréquence de respiration des entités FeN_6 et Ω est la dégénérescence électronique de l'état final (égale à un dans le cas de la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ où l'état final est l'état BS). Pour des puits de potentiels harmoniques avec des constantes de force et des fréquences de vibration égales, le facteur Franck Condon prend la forme :

$$F_p(T) = \frac{\sum_m \left| \langle \chi_n | \chi_m \rangle \right|^2 \exp(-m\hbar\omega/k_B T)}{\sum_m \exp(-m\hbar\omega/k_B T)} \quad (\text{éq. I.8})$$

La relaxation se produit entre les niveaux vibrationnels n de l'état initial et le niveau vibrationnel m de l'état final, avec $n = m + p$. L'énergie réduite $p = \Delta E_{HL}^0 / \hbar\omega$ est une mesure du déplacement vertical relatif des deux puits de potentiel de l'état initial et final. A haute température, le facteur Franck-Condon $F_p(T)$ est proportionnel à $\exp(-\Delta E_{HL}^0 / k_B T)$, c'est-à-dire de type Arrhénius. Ce régime est atteint lorsque la température devient supérieure à 100-150 K (Figure I.24). Le régime basse température correspond au cas simplifié où $T \rightarrow 0$.

A $T \rightarrow 0$, le facteur $F_p(T)$ peut se simplifier par les expressions I.9-10 [81]. La relaxation est décrite comme un processus d'ordre zéro entre deux états de spin différents. Les courbes de potentiel adiabatique sont représentées sur la Figure I.25.

$$k_o^{LT} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} (\beta_{HL})^2 \Omega_{BS} \left(\frac{S^p e^{-S}}{p!} \right) \quad (\text{éq. I.9})$$

$$\text{où } S = \frac{1}{2} f \frac{\Delta Q^2}{\hbar \omega} \quad \text{avec } \Delta Q = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \quad (\text{éq. I.10})$$

La relaxation $HS \rightarrow BS$ dépend : - *du facteur de Huang-Rhys*, S , qui est une mesure du déplacement horizontal entre les puits de potentiel des états HS et BS (lié à la variation moyenne $\Delta \bar{r}$), et - *du facteur d'énergie réduite* p ($= \Delta E_{HL}^0 / \hbar \omega$). Si $\hbar \omega$ est supposé constant, p est une mesure du déplacement vertical entre les plus bas niveaux vibrationnels des états HS et BS. Hauser a proposé pour les composés FeN_6 d'utiliser les données suivantes [77] : $\Delta Q = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \approx 0,5$, une constante de force $f = 2 \cdot 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ et $\hbar \omega \approx 250 \text{ cm}^{-1} = 4,975 \cdot 10^{-16}$

dyn.cm^{-1} . Ainsi on obtient un facteur $S \approx 40 - 50$.

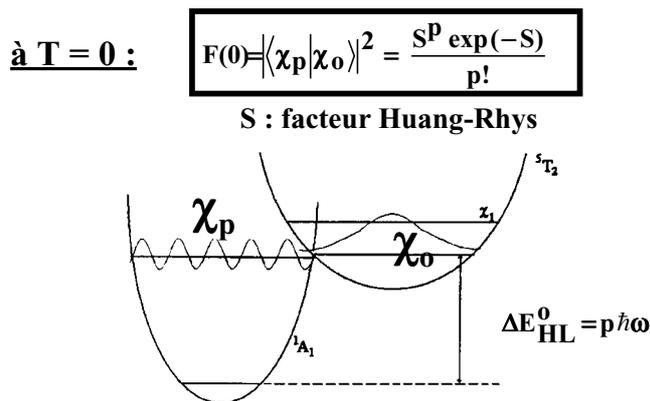


Figure I.25 : Mécanisme proposé pour la relaxation $HS \rightarrow BS$ dans la théorie multiphonon non-adiabatique [79]. $F(0)$ représente le carré des intégrales de recouvrement à $T \rightarrow 0$

Hauser a montré l'influence directe des termes p et S sur la vitesse de relaxation $k_{HL}(T)$ (Figure I.26) [77b]. Un accroissement de p et/ou une diminution de S accélèrent la relaxation $HS \rightarrow BS$ à basse température. Rappelons, que la valeur de p est inférieure à 1 pour des composés à $T_{1/2} < 100 \text{ K}$ tandis que p est supérieur à 10 dans le cas de composés BS sur toute la gamme de température. La valeur de $\ln[k_{HL}(T)]$ augmente exponentiellement avec p ; c'est-à-dire $\ln[k_{HL}(T)] \approx -10$ pour $p < 1$ contre $\ln[k_{HL}(T)] \approx 10$ pour $p > 10$.

Le Tableau I.3 rapporte les constantes de relaxation de ces composés dans le domaine basse température et dans la zone activée thermiquement. Il contient également pour comparaison la température $T_{1/2}$ de transition thermique et la valeur de la constante de relaxation k_{HL} extrapolée à 295 K. On observe que cette dernière est de l'ordre de $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$

quelque soient les composés alors que la constante de relaxation à basse température varie de douze ordres de grandeur (de 10^{-6} à 10^6 s $^{-1}$) suivant que le composé présente une TS ou soit BS sur toute la gamme de température étudiée.

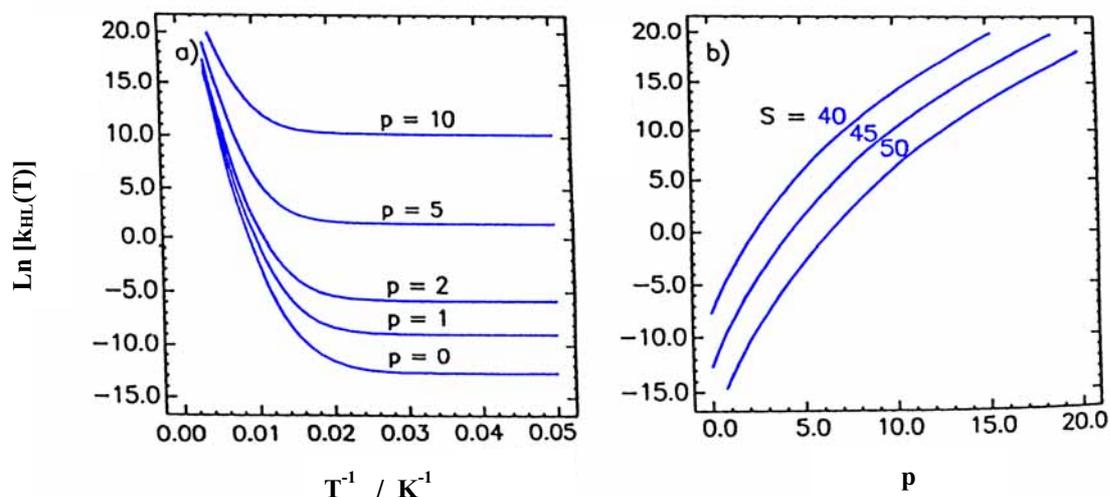


Figure I.26 : Relaxations en fonction de p et S définis par les équations I.9 et I.10 [77b].

Tableau I.3 : Température de transition de spin ($T_{1/2}$, K), énergie d'activation (E_a , cm $^{-1}$), facteur préexponentiel (k_{HL}^∞ , s $^{-1}$), vitesse de conversion par effet tunnel à basse température (k_{HL}^0 , s $^{-1}$) et valeur de la vitesse de relaxation extrapolée à température ambiante ($k_{HL}(295\text{ K})$) pour différents matériaux dilués ($x < 0,1$).

Composés	$T_{1/2}$	E_a	k_{HL}^∞	k_{HL}^0	$k_{HL}(295\text{ K})$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$	95	1100	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-7}$	$\sim 5 \cdot 10^5$
$[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$	118	907	$2 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4 \cdot 10^6$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$	210	837	$5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$\sim 8 \cdot 10^6$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{py})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$	> 400	640	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^5$	$\sim 5 \cdot 10^7$
$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$	BS	364	$2 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^5$	$\sim 1 \cdot 10^9$

En accord avec l'influence des termes p et S sur les vitesses de relaxation, Hauser [77b] a proposé dans une série de composés à transition de spin FeN_6 une corrélation entre le taux de relaxation à $T \rightarrow 0$ (k_0^{LT}) et la température de transition de spin ($T_{1/2}$), reliée au facteur p . Il

a ainsi montré que k_0^{LT} augmentait avec $T_{1/2}$ (Figure I.27). Cette étude a constitué la première comparaison des propriétés LIESST entre différents composés.

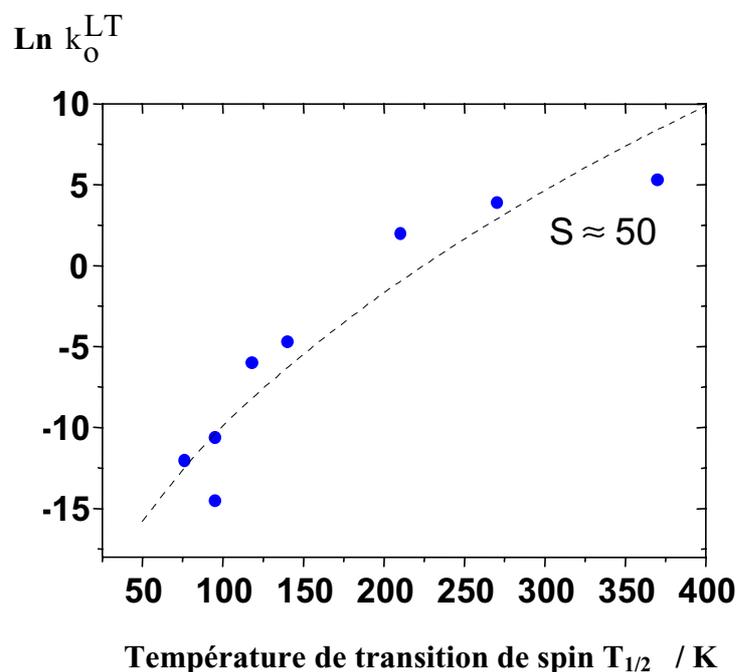


Figure I.27 : Logarithme népérien du taux de relaxation à $T \rightarrow 0$ ($\ln k_0^{LT}$) en fonction de $T_{1/2}$. La courbe $S = 50$ est obtenue en supposant une dépendance linéaire entre ΔE_{HL}^0 et $T_{1/2}$ ($\beta_{HL} = 150 \text{ cm}^{-1}$ et $\hbar \omega = 250 \text{ cm}^{-1}$).

I.3.2.2- Relaxation HS \rightarrow BS dans un système à faible coopérativité

Pour accéder aux constantes de vitesses qui régissent le régime basse température et le régime thermiquement activé, il est nécessaire de déterminer les cinétiques de dépopulation à différentes températures. Selon les matériaux, les relaxations HS \rightarrow BS peuvent avoir des allures différentes.

Si les interactions entre les ions Fe(II) sont faibles, les cinétiques de relaxation sont reproduites par des déclinis monoexponentiels. Néanmoins, dans certains cas les cinétiques de relaxation ne suivent pas totalement une évolution exponentielle. La relaxation présente deux composantes particulières; la première très rapide aux temps courts et la deuxième beaucoup plus longue aux temps infinis. Ce comportement dit en "*exponentielle étirée*" a été observé dans le cas d'échantillons de poudres $[\text{Fe}(\text{otz})_6](\text{BF}_4)_2$ (avec otz = 1-*n*-octyltétraazole) [82], de film polymère $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]^{2+}$ (avec 2-mephen = 2-méthyl-1,10-phénantroline) [41], de film Langmuir-Blodgett de $[\text{Fe}(\text{Bi-dfod})_2(\text{NCS})_2]$ (avec Bi-dfod = 4-(13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-tridécafluorooctadécyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine) [83]. Cette déviation par rapport à une simple exponentielle a été attribuée à des inhomogénéités locales de la sphère de coordination de l'ion Fe(II). Hauser [41] a proposé d'analyser cette évolution comme une distribution des vitesses de relaxation k_{HL} (eq. I.11), due à une répartition des

énergies d'activation. A une température T, k_{HL} peut être obtenu en utilisant une distribution Gaussienne des énergies d'activation centrée à E_0 avec un écart type σ et un facteur preexponentiel k_0 .

$$\gamma_{HS} = \exp[- k_{HL}t] \quad (\text{éq I.11})$$

I.3.2.3- Relaxation HS → BS dans un système coopératif

Les effets des interactions entre centres métalliques sur les vitesses de relaxation ont été largement étudiés à partir des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [77]. Hauser a ainsi montré que la relaxation HS → BS dépendait de la valeur de la concentration x [77].

Dans les composés les plus dilués ($x < 0,2$), les effets de coopérativité sont faibles et les processus de relaxation résultent d'un équilibre de spin. Le traitement de type exponentiel étiré est satisfaisant.

Dans les composés concentrés ($0,2 \leq x \leq 1$), les effets coopératifs dus aux interactions de longue portée, d'origine élastique, sont très importants et agissent comme une pression interne. Hauser a proposé un traitement de type sigmoïdal et a ainsi reproduit l'ensemble des résultats expérimentaux en supposant une variation linéaire de la pression interne avec la proportion d'ions BS et la concentration x en Fer [77a]. Le suivi des spectres d'absorption UV-Visible, pendant le processus de relaxation a permis à Hauser [77c] de confirmer le déplacement de la bande ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ à mesure que la fraction BS augmentait. Cette évolution a été interprétée comme un déplacement vertical et horizontal des puits de potentiel correspondant aux états HS et BS (Figure I.28). Il a démontré que le déplacement vertical plus important que le déplacement horizontal était responsable de la déviation de la cinétique du

premier ordre. Au cours de la relaxation, la différence d'énergie au point zéro ($\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$) augmente. Ainsi, les courbes sigmoïdales montrent un effet d'auto-accelération lorsque γ_{HS} décroît.

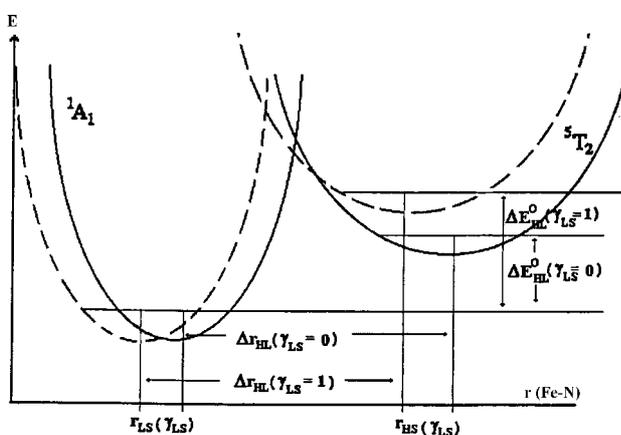


Figure I.28 : Déplacements verticaux et horizontaux des puits de potentiel HS et BS durant la relaxation HS → BS.

Jeftic et Hauser [77d] en étudiant le système $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (avec $x=0,1$) soumis à une pression extérieure ont montré que sous 1 kbar de pression, la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ était accélérée d'un ordre de grandeur et qu'un déplacement de la bande d'absorption se produisait. Cette expérience a confirmé la similitude entre une pression externe et une pression interne sur les processus de relaxation.

Dans un composé à forte interaction entre ions Fe(II) , au début de la relaxation le système est relativement stabilisé. Cependant petit à petit le basculement $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ produit une pression sur les autres centres ($r_{\text{HS}} > r_{\text{BS}}$) et le processus de relaxation s'accélère. Le traitement sigmoïdal s'exprime suivant les équations I.12 et I.13. k_{HL}^* est la constante de vitesse pour la conversion $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ et dépend de γ_{HS} et de T . E_a^* représente l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité et k_{HL} correspond au taux de relaxation à la température T .

$$\frac{\partial \gamma_{\text{BS}}}{\partial t} = -k_{\text{HL}}^* (1 - \gamma_{\text{BS}}) \quad \text{éq I.12}$$

$$k_{\text{HL}}^* = k_{\text{HL}} \exp\left(-\frac{E_a^*}{k_{\text{B}}T} \gamma_{\text{BS}}\right) \quad \text{éq I.13}$$

La dépendance de la barrière d'énergie avec la fraction HS rend les systèmes fortement coopératifs très sensibles aux inhomogénéités de photoexcitation [84]. En raison des atténuations liées à la pénétration du faisceau lumineux dans le matériau, et cela en particulier s'il est très absorbant, la population HS n'est pas identique en surface et en profondeur. Il existe donc une certaine distribution d'énergie d'activation puisque la barrière est directement reliée à la fraction HS. La signature de cette inhomogénéité de photoexcitation est une légère courbure (de type exponentielle étirée) au début des courbes de relaxation sigmoïdales.

Dans la plupart des cas, la prise en compte des effets coopératifs dus aux interactions de longue portée permet de simuler les cinétiques. Cependant, dans un certain nombre de cas, ce traitement ne reproduit pas l'allure de la cinétique aux temps longs et la prise en compte des interactions de courte portée est nécessaire. C'est le cas du composé $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \bullet \text{EtOH}$ dont la transition de spin thermique présente un palier. La présence de cette "anomalie" a été attribuée à des interactions entre proches voisins qui stabilisent les paires HS-BS [85]. Hauser et Spiering ont montré que les cinétiques de relaxation de l'état photoinduit déviaient du comportement auto-accéléré sigmoïdal (Figure I.29a) [86]. A partir de $\gamma_{\text{HS}} < 0,4$, le processus

de relaxation ralentit. Le suivi des relaxations après conversion partielle de l'échantillon a révélé des différences de comportement. (Figure I.29b). Cet ensemble de relaxation a été modélisé par des simulations Monte Carlo en tenant compte des interactions à courte portée [86]. La différence majeure entre la courbe de relaxation après conversion totale et les courbes de relaxation après conversions partielles réside dans l'existence, ou non, d'interaction entre sites. Pour une conversion totale les interactions à courte distance sont fortes tandis que pour une conversion partielle les espèces BS et HS sont aléatoirement distribuées.

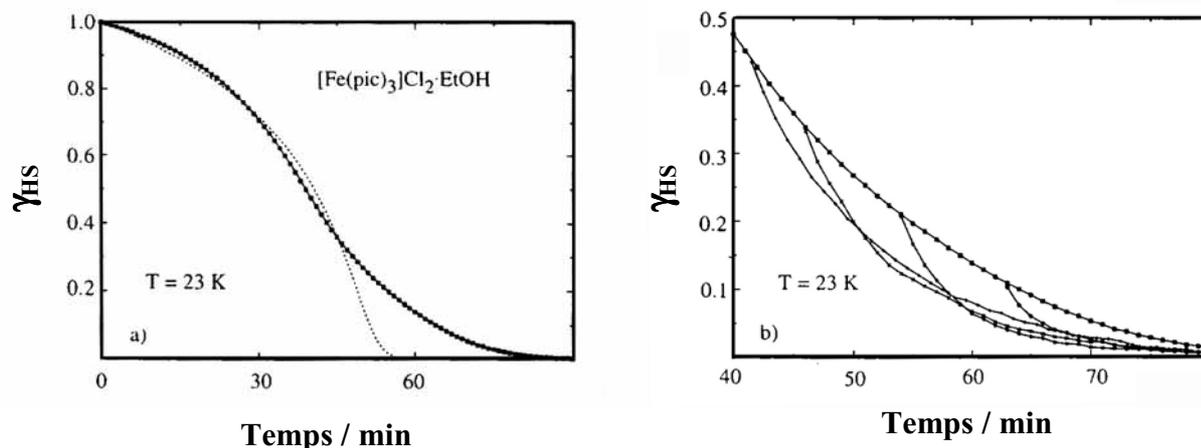


Figure I.29 : Relaxations HS \rightarrow BS pour le $[Fe(pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$ à 23 K ; (a) (■) Courbes expérimentales, (---) simulation dans le cadre de l'approximation du champ moyen; (b) Courbes de relaxation après conversion partielle en HS avec la courbe (■) comme référence [86].

I.3.3- Effet LITH

Au cours de l'étude du composé mononucléaire $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, il a été mis en évidence au laboratoire qu'une irradiation permanente à 647 nm (Laser Kr^+) ou 830 nm (photodiode) à basse température conduisait à une hystérésis lors du traitement thermique. La Figure I.30a présente cet effet appelé LITH (acronyme de Light-Induced Thermal Hysteresis) [44a]. Cette hystérésis thermique photoinduite a également été observée par le Prof. Varret sur le système $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]H_2O$ [87]. Il a été proposé une équation maîtresse permettant de prendre en compte à la fois la population et la dépopulation du système [88].

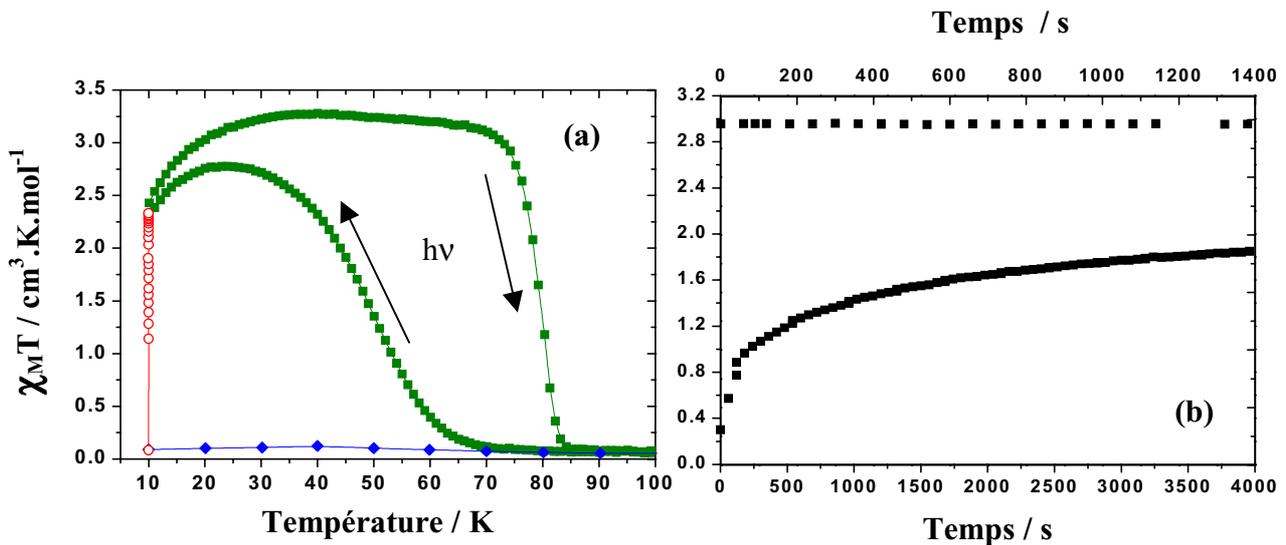
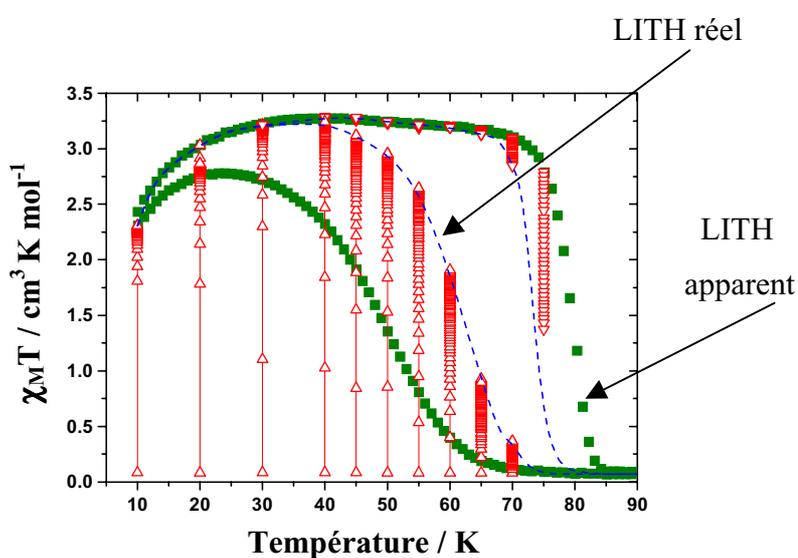


Figure I.30 : (a) Effet LITH sur le $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Sous irradiation permanente, le système présente une hystérésis thermique. Le taux de population diffère suivant la longueur d'onde utilisée – 20 % avec une irradiation à 647 nm et 100 % avec une irradiation à 830 nm; (b) Points photostationnaires à 60 K.

L'influence de la compétition entre population et relaxation a été analysée à partir des points photostationnaires enregistrés à différentes températures. La Figure I.30b présente l'expérience enregistrée à 60 K. A cette température, le système est irradié jusqu'à ce qu'il atteigne la saturation, sur la branche du haut (montée en température) et sur la branche du bas (descente en température). Notons que ces deux courbes ne se rejoignent pas.

Par la suite, cette expérience reproduite à différentes températures a permis de reconstruire l'enveloppe de l'hystérésis beaucoup plus proche de la zone de bistabilité réelle [89]. L'hystérésis apparente provenant d'une variation de la température beaucoup trop rapide par rapport à l'état d'équilibre du système (Figure I.31). Un temps beaucoup plus long



d'irradiation permet ainsi d'atteindre l'équilibre (population et relaxation) à chaque température.

Figure I.31 : Les différents points photostationnaires permettent de décrire l'enveloppe de l'hystérésis réelle limitant les effets cinétiques par rapport à l'hystérésis apparente.

I.3.4- REMARQUES

L'effet LIESST présente de nombreux intérêts pour le stockage de l'information. Tout d'abord, c'est un processus moléculaire actif en phase solide. Conceptuellement le stockage d'une information par molécule est envisageable. Par ailleurs, ce processus est réversible : on peut écrire une information (LIESST) puis l'effacer (Reverse-LIESST). Les phases d'écriture et d'effacement se font avec deux longueurs d'onde différentes situées dans le domaine du visible. Les temps d'adressage à l'échelle de la molécule peuvent être estimés inférieurs à la nanoseconde et le processus est quasi-infatigable.

Cet effet LIESST a principalement été étudié dans des complexes de type FeN_6 , néanmoins il a été récemment montré que l'environnement FeP_4X_2 permettait également d'observer un état HS photoinduit [90]. Il n'est donc pas exclu d'observer l'effet LIESST dans d'autres sphères de coordination.

Jusqu'à très récemment, l'effet LIESST avait été rapporté uniquement dans des dérivés du Fe(II). Pour les complexes du Fe(III), Hauser [80a] a suggéré que les vitesses de relaxation de l'effet tunnel étaient de l'ordre de 10^5 à 10^7 s^{-1} en raison d'une différence de distance métal-ligand entre les formes HS et BS (voisine de 0,11 Å) plus faible que pour celle de l'ion Fe(II) (autour de 0,2 Å). Cependant, une publication récente a rapporté un dérivé du Fe(III) présentant un effet LIESST exceptionnellement long à basse température, ouvrant ainsi des perspectives très intéressantes [91].

I.4 - REFERENCES

- [1] (a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13 (1931) 809; (b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A 15 (1932) 266; (c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, B 15 (1932) 329; (d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 70 (1937) 2067.
- [2] J.S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A*, 235 (1956) 23.
- [3] C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 538.
- [4] R.C. Stoufer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3732.
- [5] A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc. A.*, 280 (1964) 235.
- [6] (a) D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1989) 1322; (b) M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (4) (1993) 421.
- [7] (a) J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7883; (b) M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7669; (c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics*, 6 (1987) 1912.
- [8] (a) R.C. Stouter, D.W. Smith, E.A. Cleavenger, T.E. Norris, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1167; (b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 589; (c) J. Zarembowitch, *New. J. Chem.*, 16 (1992) 255; (d) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5535; (e) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5457.
- [9] (a) P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 241; (b) L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 3503.
- [10] (a) W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 700; (b) P. Gülich, B.R. Mc Garvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3704; (c) W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 915; (d) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2722; (e) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3977.
- [11] (a) W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1184; (b) H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 293.
- [12] (a) P. Gülich, *Structure and Bonding (Berlin)*, 44 (1981) 83; (b) L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, 2 (1967) 173.

- [13] (a) R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4442; (b) T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 119.
- [14] F. Grandjean, G.J. Long, B.B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J.D. Holcomb, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4406.
- [15] G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers 1996, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- [16] J.R. Sams, T.B. Tsin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 488.
- [17] W.L. Driessen, P.H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 217.
- [18] P.L. Franke, J.G. Haasnoot, A.P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta*, 59 (1982) 5.
- [19] J.G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers 1996, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- [20] V. Petrouleas, J.P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.*, 137 (1987) 21.
- [21] S.M. Nelson, P.D.A Mc Llroy, C.S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1986) 991.
- [22] W.S.J. Kelly, G.H. Ford, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 388.
- [23] M. Bacci, C.A. Ghilardi, A. Orlandini, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2798.
- [24] (a) W. Levason, C.A. Mc Auliffe, M.M. Khan, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1778; (b) F. Cecconi, M. Di. Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3423; (c) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3430; (d) E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1241.
- [25] (a) C.K. Jørgensen, Thèse de l'université de Copenhague, 1957; (b) E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 48.
- [26] J. Wajnfłasz, *J. Phys. Stat. Solidi*, 40 (1970) 537.
- [27] R.A. Bari, J. Sivardière, *J. Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4466.
- [28] R. Zimmerman, E. König, *J. Phys. Chem. Solids*, 38 (1977) 779.
- [29] T. Kambara, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4199.
- [30] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2142.
- [31] R. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983) 151.
- [32] (a) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Müller, P. Gülich, *J. Chem. Phys.*, 68 (1982) 65; (b) N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21 (1988) 1423.

- [33] (a) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Japan.*, 33 (1972) 575; (b) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 555.
- [34] K.F. Purcell, M.P. Edwards, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2620.
- [35] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 219.
- [36] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, (1993) 53.
- [37] R.H. Petty, E. V. Dose, M.F. Tweedle, L.J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1064.
- [38] E.V. Dose, M.A. Hoselton, N. Sutin, M.F. Tweedle, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1141.
- [39] J.K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.*, 32 (1988) 1.
- [40] E. König, *Struct. Bonding*, 76 (1991) 51.
- [41] A. Hauser, J. Adler, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, 152 (1988) 468.
- [42] R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4442.
- [43] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 3008.
- [44] (a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4432; (b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 985.
- [45] (a) E. König, G. Ritter, *Sol. State Comm.*, 18 (1976) 279; (b) E. König, G. Ritter, W. Irlner, *Chem. Phys. Lett.*, 66 (1979) 336.
- [46] (a) E.W. Muller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2074; (b) J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gütlich, *Z. Phys. B.*, 100 (1996) 523; (c) L. Wiehl, *Acta. Cryst.*, B 49 (1993) 289.
- [47] (a) T. Buchen, P. Gütlich, K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1134 ; (b) K.H. Sugiyarto, K. Weitner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 50 (1997) 869.
- [48] M. Sorai, J. Ensling, K.M. Hasselbach, P. Gütlich, *Chem. Phys.*, 20 (1977) 197.
- [49] (a) B. Hutchinson, L. Daniels, E. Henderson, P. Neill, G.J. Long, L.W. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 1003; (b) F. Granjean, G.J. Long, B. Hutchinson, L.D. Ohlhausen, P. Neill, J.D. Holcomb, *Inorg. Chem.*, 24 (1989) 4406.
- [50] R.N. Sylva, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 479 ; (b) G. Ritter, E. König, W. Irlner, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 224.
- [51] Z.J. Zhong, J.Q. Tao, Z.Yu, C.Y. Dun, Y.J. Liu, X.Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1998) 327.

- [52] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 10861.
- [53] W. Vreugdenhil, J.H. van Diemen, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, 9 (1990) 2971.
- [54] (a) R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M.F. Rudolf, Conference Proceedings, *ICAME-95*, 50 (1996) 15; (b) M.F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, 3rd Spin Crossover Family Meeting, Seeheim-Jugenheim, 17-19 Avril 1998.
- [55] J.G. Haasnoot, G. Vos, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, 32b (1977) 1421.
- [56] a) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1833; b) A. Michalowicz et al., 3rd TMR-TOSS Midterm Review Meeting, 5th Spin Crossover Family Meeting, 5-7 Mai 2000.
- [57] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G.L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 6357.
- [58] (a) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim*, 12 (1986) 207; (b) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim*, 16 (1990) 654.
- [59] (a) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.*, 15 (1991) 181 ; (b) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 718 ; (c) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Series*, 644 (1996) 298; (d) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, 354 (1996) 359; (e) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.*, 20 (1996) 503; (f) O. Kahn, C. Martinez-Jay, *Science.*, 279 (1998) 44.
- [60] Communication privée, Prof. Rudolf.
- [61] H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 234 (1993) 275.
- [62] (a) L. Wiehl, G. Kiel, C.P. Köhler, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1565; (b) C. P. Köhler, R. Jacobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids.*, 51 (1990) 239.
- [63] B. Gallois, J.A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1152.
- [64] J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928 (1992).
- [65] (a) S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1; (b) S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 430; (c) S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2174.

- [66] (a) J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 234 (1993) 247; (b) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, 190 (1999) 47.
- [67] (a) Thèse de C. Roux, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1992; (b) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2273.
- [68] (a) K.F. Purcell, J.P. Zapata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1978) 497; (b) M.P. Edwards, C.D. Hoff, B. Curnette, J.S. Eck, J.K. Purcell, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2613.
- [69] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 3975.
- [70] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* (1999) 179.
- [71] M.-L. Boillot, H. Soyer, *New J. Chem.* (1997) 21, 889 ; (b) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaès, *Langmuir*, 14 (1998) 5890.
- [72] Thèse d'H. Soyer, Université de Bordeaux I (1998).
- [73] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2117.
- [74] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 124 (1986) 543.
- [75] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 2741.
- [76] (a) J.J. Mc Garvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 906; (b) C. Creutz, M. Chou, T.L. Netzel, M. Okomura, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1309.
- [77] (a) A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4245; (b) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 8710 ; (c) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 192 (1992) 65 ; (d) J. Jeftic, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 248 (1996) 458 ; (e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, 17 (1995) 17 ; (f) J. Jeftic, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, 57(11) (1996) 1743.
- [78] C. L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6981.
- [79] E. Buhks, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2918.
- [80] (a) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 111 (1991) 275; (b) A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.*, 190-192 (1999) 471.
- [81] C.J. Donnelly, G.F. Imbush, *Nato ASI Series, Series B (Ed. Bartolo) Physics*, Vol. 246 (1991) 175.
- [82] T. Buchen, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, 220 (1994) 262.
- [83] J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 3020.
- [84] O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 335 (1999) 541.

- [85] T. Kohlhass, H. Spiering, P. Gütlich, *Z. Phys. B.*, 102 (1997) 455.
- [86] H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 2 (1998) 265.
- [87] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J.*, B 6 (1998) 183.
- [88] (a) F. Varret, K. Boukheddaden, J. Jęftic, O. Roubeau, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 335 (1999) 561; (b) O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J.Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 335 (1999) 541.
- [89] J.-F. Létard, Habilitation à diriger les recherches, 2000.
- [90] C.C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gütlich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5539.
- [91] S. Hayami, Z.Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7126.

PARTIE II : ETUDES PRELIMINAIRES :

EFFETS PHOTOMAGNETIQUES

ET CRITERES INDUSTRIELS

II.1 - INTRODUCTION	55
II.2 - ADAPTATION DU LD-LISC : VERS UNE REACTION A L'ETAT SOLIDE ?	59
II.3 - EFFET LIEST DANS UNE HYSTERESIS THERMIQUE	71
II.4 - RELAXATION HS → BS ET COOPERATIVITE	87
II.5 - CONCLUSION	97
II.6 - REFERENCES	99

II.1 - INTRODUCTION

Cette partie retrace les études préliminaires menées pendant les premiers mois de thèse afin de sélectionner l'effet photomagnétique le plus prometteur en terme d'application. Rappelons que les conditions majeures à remplir pour envisager l'utilisation du phénomène de TS photoinduit sont les suivantes :

- Le processus doit être observable à **température ambiante**.
- L'état photoinduit doit être **stable**.
- La transition de spin doit se produire à l'**état solide**.
- La commutation d'un état à l'autre doit être **rapide**.
- La commutation doit être accessible à **deux longueurs d'onde différentes dans le domaine du visible**.
- La **commutation** entre les deux formes doit être **totale** et **quasi-infatigable**.
- Le dispositif final doit être **peu cher** et **non toxique**.

Devant un tel cahier des charges, aucun des deux processus photomagnétiques connus (LD-LISC et LIESST) ne présente l'ensemble des critères.

- L'intérêt majeur de l'**effet LD-LISC** est la température d'utilisation modulable quasiment à la demande [1]. Cette dernière a été ajustée autour de la température ambiante avec le composé $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$. Cependant l'effet LD-LISC est loin de satisfaire aux autres critères ;

- i) La photoisomérisation *cis-trans* qui associe une grande modification moléculaire n'est pas observable à l'état solide. Seule l'insertion en matrice souple permet d'observer l'effet photomagnétique.
- ii) Le passage d'un système "tout *trans*" à un système "tout *cis*" n'est pas possible. L'état photostationnaire formé est un mélange des deux isomères.
- iii) Un autre problème soulevé par le processus de photoréaction est la fatigabilité du système. La photoisomérisation dans la forme *cis* est en compétition avec un processus de cyclisation. Les rendements quantiques de photoisomérisation sont certes largement supérieurs à ceux de la cyclisation, toutefois la présence d'oxydant conduit irréversiblement à un dérivé polyaromatique.

- iv) Le temps nécessaire pour passer d'un état à l'autre est aussi un facteur extrêmement important. Celui-ci doit être le plus court possible pour que la réponse du matériau soit rapide. Dans la thèse de C. Roux sont rapportées quelques indications concernant le temps de conversion du système [1b]. L'état photostationnaire lors de l'irradiation du ligand en matrice souple est obtenu au bout de 10 min. Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{t-Stpy})_4(\text{NCS})_2]$ en matrice souple, les spectres UV évoluent encore après 7min 30s d'irradiation.
- v) Enfin la commutation *cis-trans* est obtenue en irradiant à courte longueur d'onde. Or les irradiations UV sont connues pour être néfastes et leur utilisation industrielle est difficile à mettre en œuvre quelque soit l'application visée.

• **L'effet LIESST** présente de nombreux intérêts pour le stockage de l'information. La commutation BS \leftrightarrow HS qui met en jeu un mouvement électronique centré sur le métal est un processus infatigable et actif en phase solide. Les temps de commutation moléculaire sont estimés inférieurs à la nanoseconde. Il existe cependant un certain nombre de limites.

- i) La plus importante est sans conteste le domaine de température dans lequel l'information photoinscrite peut être stockée. Généralement ce domaine est limité aux températures inférieures à 50 K.
- ii) Dans certains cas les phases d'écritures et d'effacement se font avec deux longueurs d'ondes différentes situées dans le domaine du visible. Notons néanmoins que la réversibilité entre les processus LIESST et reverse-LIESST n'est pas totale en raison du recouvrement spectral entre les transitions électroniques $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ et $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ (cf. Partie I.3.1). Par ailleurs, certains composés présentent une bande de transfert de charge entre le métal et le ligand (MLCT) associée à l'état BS. Cette transition fortement autorisée masque les transitions d-d faiblement autorisées. La première conséquence est la perte du thermochromisme associé à la TS. La deuxième est que l'irradiation dans la bande MLCT permet d'induire l'état HS métastable par contre l'adressage en retour de l'état BS par reverse-LIESST n'est pas réalisable. A 850 nm, la bande d-d de l'état HS masquée par la transition MLCT conduit uniquement à la conversion BS \rightarrow HS (effet LIESST).

Cette rapide analyse des potentialités des deux effets photomagnétiques face aux critères industriels est assez sévère. Chacun des effets présente des atouts indéniables mais de réelles modifications doivent être envisagées.

Le premier chapitre présente les travaux réalisés autour de l'effet LD-LISC. Nos efforts ont porté sur l'obtention d'un effet photomagnétique en phase solide. La réaction photochimique sélectionnée a été la dimérisation de l'anthracène.

Le deuxième chapitre est consacré à l'effet LIESST. Nous présenterons les tentatives effectuées afin d'obtenir du photomagnétisme directement dans la boucle d'hystérésis thermique à partir i) de différents composés purs présentant des hystérésis de température ambiante à basse température et ii) d'un effet de dilution réalisé autour des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (avec PM-PEA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)-aniline et $0 \leq x \leq 1$).

Enfin, dans le **troisième chapitre** nous présenterons la caractérisation des propriétés photomagnétiques de quelques composés à basse température. Différentes relaxations HS \rightarrow BS seront rapportées.

II.2 - ADAPTATION DU LD-LISC : VERS UNE REACTION A L'ETAT SOLIDE ?

Les travaux de Zarembowitch et de Boillot ont montré l'intérêt du LD-LISC photoactif à température ambiante [1]. Ces études utilisent comme photoréaction l'isomérisation *cis/trans* de la double liaison C=C. L'inconvénient est la fatigabilité du processus photochimique (réaction de cyclisation) et surtout l'impossibilité d'être actif en phase solide. Tout naturellement, il convient de se demander si une réaction photochimique active en phase solide serait capable d'induire l'effet LD-LISC.

II.2.1- CHOIX D'UNE PHOTOREACTION

A ce jour, il existe différentes réactions photochimiques réalisables en phase solide [2]. On peut citer notamment la photodimérisation de dérivés de l'acide cinnamique [3], de la coumarine [4], de l'anthracène [5a], la photocyclisation de dérivés diaryléthène [6], le transfert de proton dans les dérivés de type base de schiff [7]... On trouve également des réactions qui peuvent se produire dans des matrices molles telles que la photoréaction des photochromes de type spiropyranes, spirooxazines, fulgides...[8].

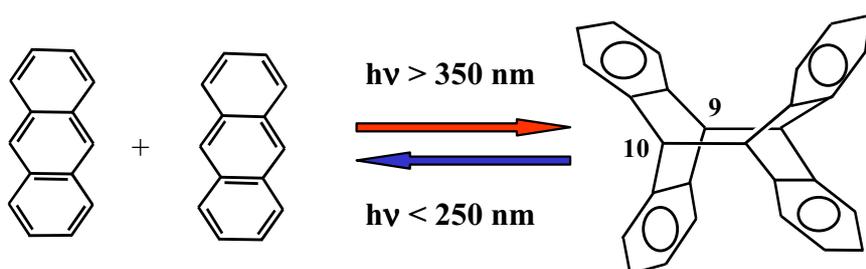
Dans le cas de l'application visée, il est nécessaire d'utiliser un système dont la photoréaction soit réversible et active à l'état solide. Toutefois, un compromis doit être trouvé entre le temps de synthèse du système et l'obtention du composé final. En effet, rappelons qu'il est impossible, à ce jour, de prévoir le comportement magnétique d'un composé et que seul un petit nombre de dérivés du Fe(II) présente une transition de spin. La synthèse de molécules nécessitant un grand nombre d'étapes est donc risquée. En tenant compte de ces différents critères notre choix s'est porté sur l'anthracène.

L'unité anthracénique a déjà été employée dans la littérature pour moduler l'émission de complexes métalliques en solution. Belser et coll. ont utilisé la dimérisation de deux unités anthracènes portées par le ligand d'un complexe métallique de rhénium pour réaliser un commutateur moléculaire [5b]. Avant photodimérisation l'émission du complexe de rhénium est quenchée en raison d'un rapide transfert d'énergie du complexe métallique vers les unités anthracènes. Après dimérisation le système n'est plus conjugué et le dimère formé ne joue plus le rôle de quencheur. On observe alors l'émission du complexe de rhénium.

II.2.2- PHOTODIMERISATION DE L'ANTHRACENE

La photodimérisation de l'anthracène et de ses dérivés est connue depuis fort longtemps, elle provoque une importante modification du spectre d'absorption électronique [5]. C'est Luther et Weigert qui ont rapporté pour la première fois la photodimérisation de l'anthracène à l'état cristallin [9]. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés sur la photodimérisation de dérivés anthracéniques à l'état cristallin [10] ou dispersés en pastille KBr [11]. Le microscope à force atomique a récemment été utilisé pour suivre la photodimérisation de l'anthracène à l'état solide [12].

La photodimérisation de l'anthracène est un processus réversible. L'irradiation avec une longueur d'onde supérieure à 350 nm conduit à la formation du photodimère tandis qu'une longueur d'onde inférieure à 250 nm forme le monomère (Figure II.1). Cette commutation confère à ces matériaux des propriétés photochromes très intéressantes d'autant que des études en matrice rigide ont révélé une bonne résistance à la fatigue ouvrant des perspectives en holographie [13].



*Figure II.1 :
Photodimérisation de
l'anthracène.*

La formation du photodimère est généralement associée à la création d'un excimère (acronyme de excited dimer). Cet excimère est un complexe formé d'une molécule à l'état excité en interaction avec une molécule à l'état fondamental qui dépend de la distance entre les unités anthracéniques. Les techniques d'absorption électronique et de fluorescence stationnaire se prêtent bien à l'étude des interactions moléculaires du noyau aromatique.

En règle générale, les spectres d'absorption des dérivés anthracéniques présentent deux bandes intenses, l'une située entre 300 et 400 nm, l'autre entre 200 et 300 nm (Figure II.2) [14]. La bande d'absorption située vers les faibles énergies (au delà de 300 nm) est attribuée à la transition $A \rightarrow {}^1L_a$ (transition théoriquement interdite) polarisée selon le petit axe de la molécule. L'absorption comprise entre 200 et 300 nm correspond à la transition $A \rightarrow {}^1B_b$ (transition permise) polarisée suivant le grand axe du noyau anthracénique. La transition $A \rightarrow {}^1L_b$ est masquée par la transition $A \rightarrow {}^1L_a$.

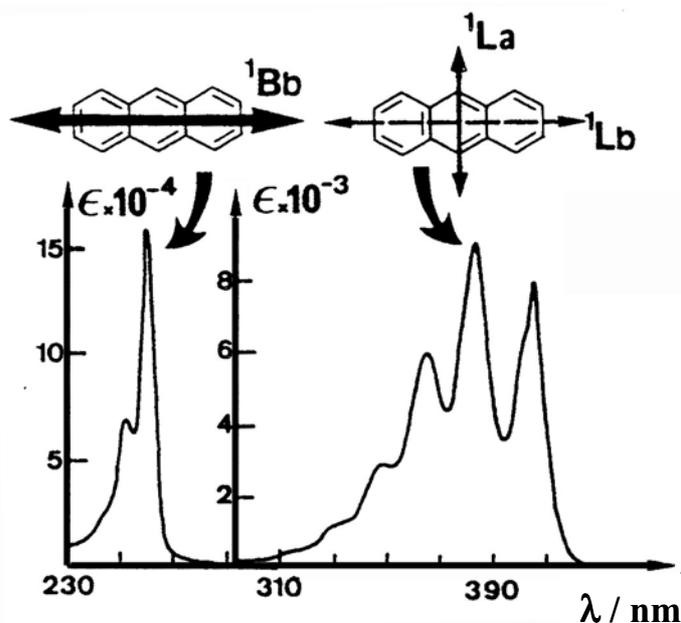


Figure II.2 : Spectre d'absorption électronique caractéristique d'un dérivé anthracénique [10].

Le chromophore anthracénique est caractérisé par une intense émission de fluorescence fonction de la proximité des noyaux anthracéniques (Figure II.3) [15]. Dans le cas où les molécules d'anthracène sont isolées, le spectre de fluorescence se situe autour de 450 nm et se présente en première approximation comme l'image du spectre d'absorption par rapport à un miroir. A l'inverse, si les molécules d'anthracène sont suffisamment proches pour interagir, le spectre de fluorescence est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement est caractéristique de la formation d'un excimère, complexe bimoléculaire stable dans l'état excité et instable dans l'état fondamental car associé à une surface d'énergie potentielle répulsive (Figure II.4). La nature répulsive de l'état fondamental explique l'absence de structure pour le spectre de fluorescence de l'excimère. A l'état fondamental, les deux unités anthracéniques sont à une distance inférieure à la distance de Van der Waals [16]. Les calculs théoriques et les données expérimentales donnent comme description de l'excimère une configuration où les deux unités d'anthracène sont quasiment parallèles entre elles avec une distance interplan de 3 à 3,6 Å [17]. Ainsi, la position du maximum de la fluorescence de l'excimère est une fonction croissante du degrés de recouvrement des noyaux anthracènes passant du bleu (400-450 nm) au vert (580 nm).

Il est désormais admis que la formation du photodimère se fait par l'intermédiaire de l'excimère. La photodimérisation de l'anthracène et de ses dérivés met en jeu une cycloaddition de type (4+4) où interviennent généralement les sommets méso notés (9,10, cf. Figure II.1) [10]. La photodimérisation peut être suivie directement par la diminution de la fluorescence dans la région 400-580 nm. En effet, le dimère formé se comporte comme des unités de benzène et l'émission se situe vers 300 nm.

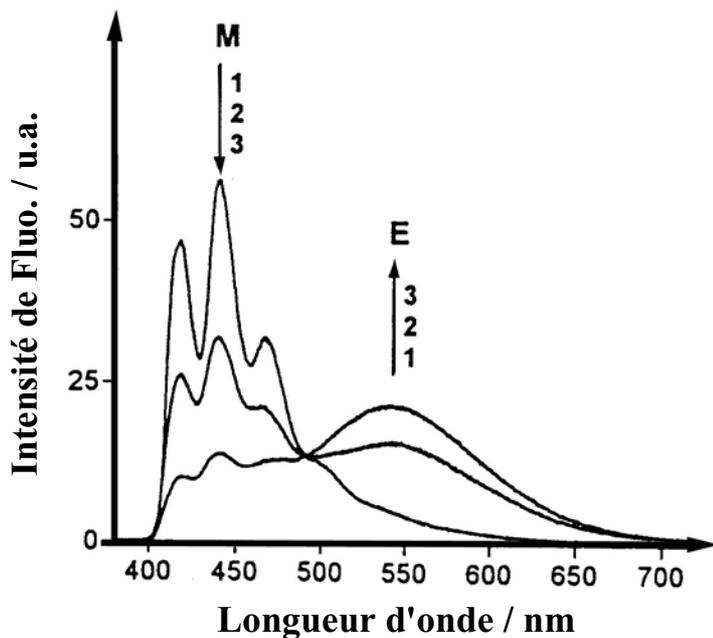


Figure II.3 : Spectres de fluorescence de l'anthracène en solution. L'augmentation de la concentration des solutions est indiquée par le sens des flèches. A faible concentration, la fluorescence (M) est celle des espèces isolées. Lorsque la concentration augmente, on observe une augmentation de la fluorescence de type (E) qui est caractéristique de la formation d'excimère. De 1 à 3 la concentration augmente de 10^{-5} à 10^{-2} mol.l⁻¹.

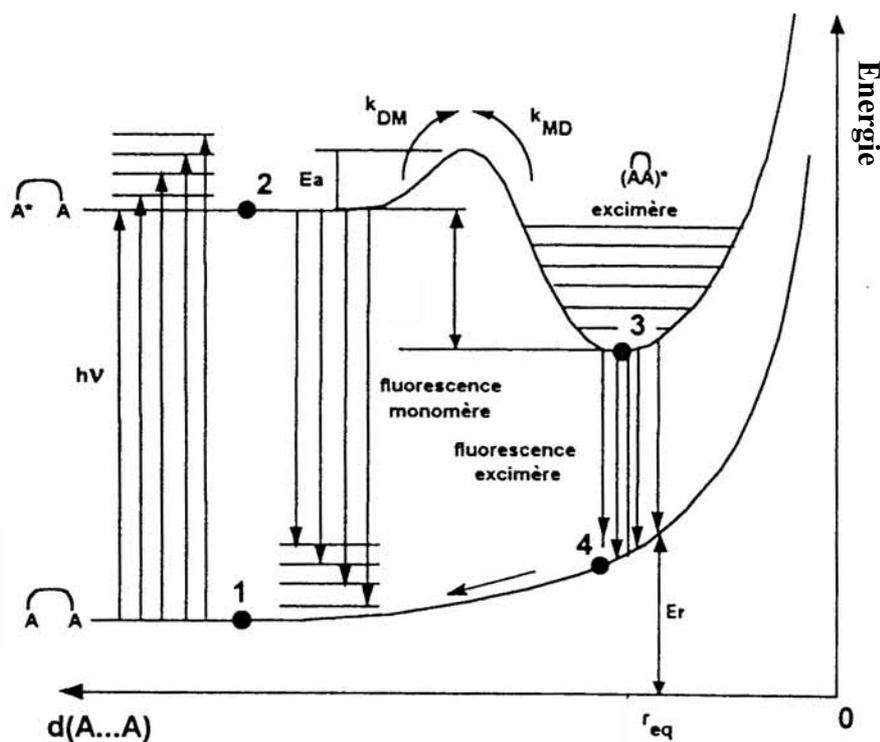
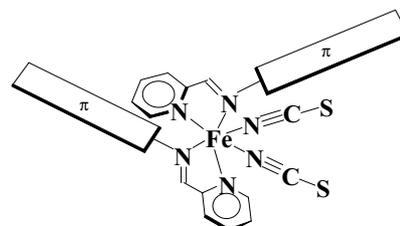


Figure II.4 : Diagramme d'énergie potentielle simplifié régissant la formation et la désactivation de l'excimère.

II.2.3- ETUDE DU COMPOSE [Fe(PM-DIA)₂(NCS)₂]

II.2.3.1- Choix du ligand

Comme nous venons de l'indiquer la photodimérisation de l'antracène met en jeu la formation de l'excimère, il est donc indispensable de préorganiser les unités anthracéniques afin d'obtenir une réaction en phase solide. Pour des raisons de synthèse nous avons choisi comme unité complexante une base de Schiff imine-pyridine. Ce type de ligand bidenté est actuellement très étudié dans notre laboratoire et la substitution avec différents groupements aromatiques a déjà permis d'obtenir des composés à TS abrupte avec ou sans hystérésis [18].



Afin de préorganiser les unités anthracéniques au mieux nous avons utilisé la modélisation moléculaire [19]. Après différentes constructions moléculaires, nous avons sélectionné le ligand PM-DiA (Figure II.5). La fonction amine permet d'associer deux unités anthracéniques par ligand. La Figure II.5 présente les conformations attendues suivant une optimisation en mécanique moléculaire [19]. Il est intéressant de noter que ces calculs prévoient des unités anthracéniques quasiment parallèles avec une distance intergroupe autour de 3,6 Å. Une telle configuration est favorable à la formation d'excimère.

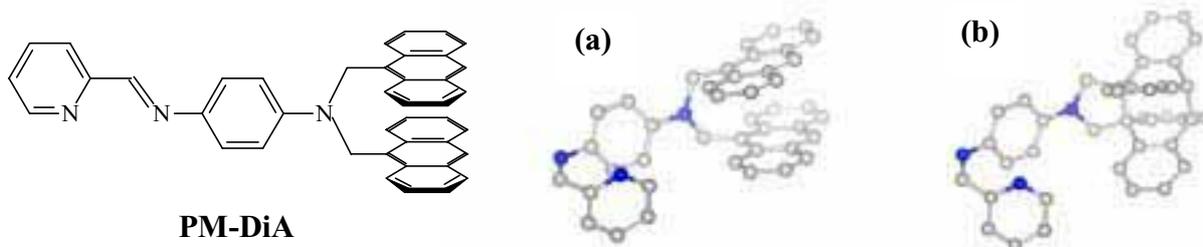


Figure II.5 : Modélisation moléculaire (a) du ligand PM-DiA et (b) de son équivalent dimérisé.

II.2.2.2- Synthèse et propriétés magnétiques

La Figure II.6 présente la voie de synthèse utilisée pour obtenir le ligand PM-DiA. La première étape est une substitution nucléophile entre le 9-chlorométhylantracène et le 4'-aminoacétalimide. La seconde étape est la déprotection de la fonction amine. Enfin, la dernière étape consiste à former la base de Schiff. Le rendement global de formation du ligand PM-DiA est de 10 %.

La synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$ a été réalisée sous atmosphère d'azote. Dans un premier temps le fer thiocyanate est formé à partir du sulfate de fer et du thiocyanate de potassium, puis est ajouté le ligand.

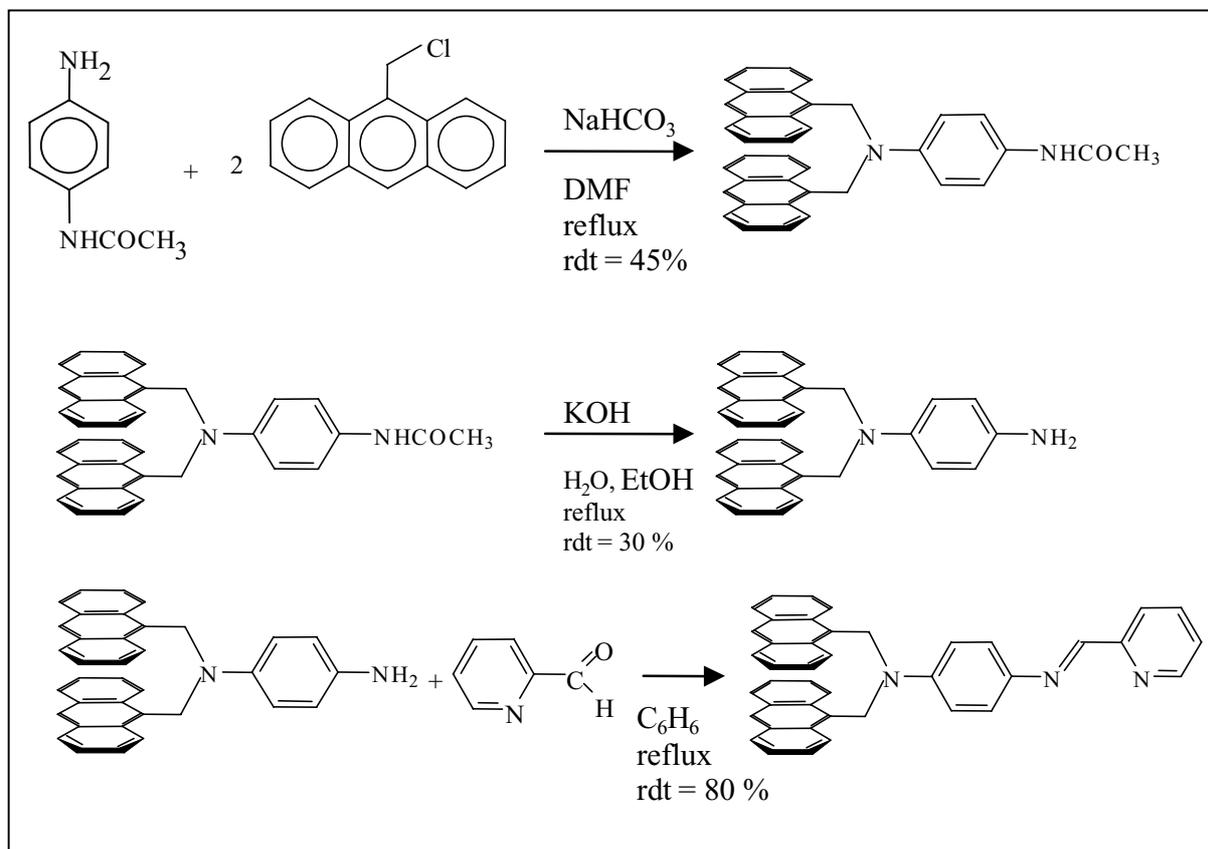


Figure II.6 : Schéma de synthèse du ligand PM-DiA

Le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$ en fonction de la température est caractéristique d'un état HS; produit $\chi_{\text{MT}} \approx 3,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ quasi inchangé de 10 à 300 K (Figure II.7).

Pour augmenter le champ de ligand et tenter d'induire ainsi une transition de spin avec ce ligand PM-DiA, les groupements NCSe^- et CN^- , respectivement, ont été utilisés. La synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCSe})_2]$ est identique à celle préalablement décrite pour $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$; le thiocyanate de potassium étant simplement remplacé par le sélénocyanate de potassium. Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ est obtenu de la façon suivante. Le ligand est dissout dans du méthanol distillé et ajouté à une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ dans du méthanol distillé. A ce mélange réactionnel vert est ajouté une solution de KCN dans du méthanol. Après condensation d'une partie de la solution, le précipité formé est filtré. Les analyses obtenues sont déficitaires en carbone et en azote par rapport aux valeurs

attendues. Toutefois, la présence de chlore suggère une coprécipitation entre le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ et le chlorure de potassium.

Le comportement magnétique des composés $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCSe})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ a été enregistré en fonction de la température. A l'identique du composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$, le dérivé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCSe})_2]$ présente une réponse magnétique

caractéristique de l'état HS de 90 à 300 K. A l'opposé, le composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ avec une réponse magnétique proche de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est dans l'état BS (Figure II.7).

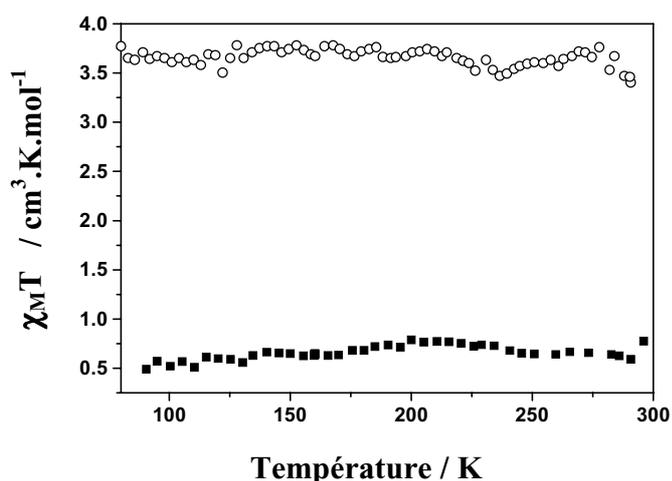


Figure II.7 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ (■) et $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$ (○).

II.2.3.3- Dimérisation des unités anthracéniques en phase solide

Les premiers essais de photodimérisation ont été réalisés à l'aide d'un magnétomètre SQUID couplé par une fibre optique à une source lumineuse (lampe Xénon). Pour les deux composés $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ sous forme de poudre, la réponse magnétique en fonction de l'irradiation est restée inchangée. Différentes longueurs d'onde ont été tentées ($\lambda > 350 \text{ nm}$ ou $\lambda < 300 \text{ nm}$) avec des puissances de 5 à 20 mW/cm^2 et des temps d'irradiation de quelques minutes à plusieurs heures, malheureusement aucune modification du signal n'a été enregistrée. Ce résultat peut être interprété de deux façons ; - soit la dimérisation de l'unité anthracénique n'a pas lieu dans ces composés - soit cette réaction photochimique se produit sans modifier la réponse magnétique des deux composés.

Afin de répondre à cette question nous avons suivi la dimérisation de l'anthracène en utilisant la spectroscopie par fluorescence. Dans un premier temps, nous avons étudié le ligand PM-DiA. La Figure II.8 présente le spectre de fluorescence enregistré sur poudre avant irradiation ($t=0$). L'allure non-structurée avec un maximum autour de 520 nm indique la proximité des unités anthracéniques et la formation d'un excimère en accord avec la modélisation moléculaire. La Figure II.8 rapporte les spectres de fluorescence en fonction du

temps d'irradiation. La diminution du signal (environ un tiers en trois heures) démontre qu'en phase solide le ligand PM-DiA présente une dimérisation.

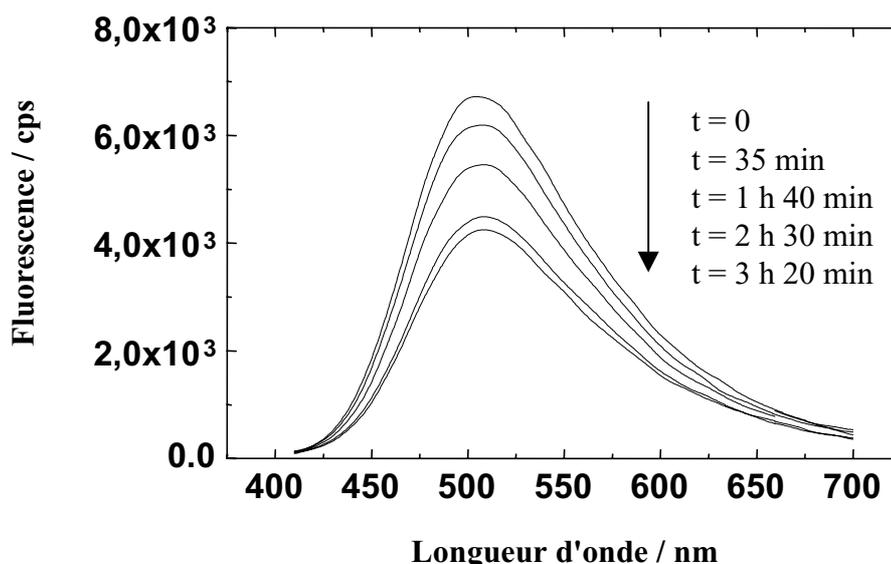
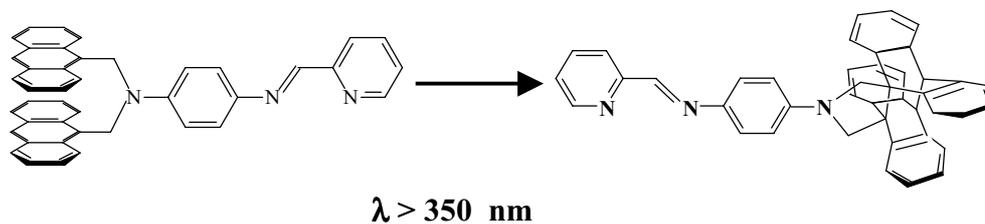


Figure II.8 : Spectres de fluorescence du ligand PM-DiA à l'état solide en fonction du temps d'irradiation ($\lambda > 350 \text{ nm}$).

Nous avons tenté ensuite de répondre à cette même question dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$. Toutefois il est connu que les composés du Fe(II) ne présente aucune émission de fluorescence en raison d'une désexcitation non radiative via les orbitales d du métal [20]. En réalité, une faible fluorescence peut-être obtenue provenant de ligands non-coordinés. Notre idée a été d'utiliser la présence de ces "sondes locales" afin de collecter des informations.

La Figure II.9 présente le spectre de fluorescence obtenu à partir de la poudre de $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$. L'allure du spectre de fluorescence de la matrice de $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ (Figure II.9) est très similaire à celui obtenu pour le ligand PM-DiA (Figure II.8). Seule l'intensité d'émission a fortement diminué en accord avec l'hypothèse de trace de ligand non-coordiné. Ceci montre également que l'agencement des unités anthracénique du ligand est similaire à celui préalablement décrit pour la matrice de PM-DiA pur.

Les spectres de fluorescence en fonction du temps d'irradiation sont rapportés sur la Figure II.9. L'irradiation de la matrice $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ entraîne une diminution de la fluorescence de la sonde locale, suggérant la formation du dimère. L'échelle de temps est

comparable à celle du solide contenant uniquement du ligand.

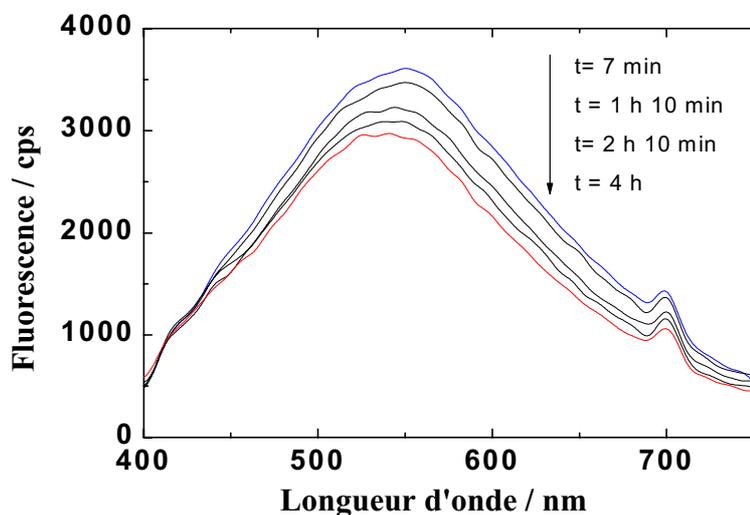


Figure II.9 : Spectres de fluorescence du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ en fonction du temps d'irradiation ($\lambda > 350 \text{ nm}$). Diminution de 20 % de la fluorescence de la matrice de $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ en quatre heures.

⇒ Au travers de ces différentes expériences, nous venons de démontrer que la photodimérisation du ligand PM-DiA est active en phase solide pur ou dilué dans une matrice de complexe $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$. Cependant, les temps de photoconversion sont trop lents en vue d'une hypothétique application. Nous avons donc décidé d'insérer l'unité photoactive dans un environnement plus souple (matrice polymérique).

II.2.3.4- Dimérisation des unités anthracéniques en matrice polymère

La matrice choisie a été l'acétate de cellulose connue pour conduire à des films de bonne qualité optique. Ces films sont obtenus après refroidissement du mélange réactionnel constitué du composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$, d'acétonitrile et d'acétate de cellulose. La Figure II.10 présente le spectre de fluorescence. Cette émission est différente de celle préalablement décrite pour le composé en phase solide (Figure II.9). En matrice polymérique la fluorescence est de type monomère avec un épaulement autour de 550 nm indiquant une faible proportion d'excimère. Les unités anthracéniques intramoléculaires semblent avoir perdu leur alignement.

Les expériences d'irradiation des films sont réalisées avec une lampe Xénon (filtre sélectionnant les longueurs d'onde supérieures à 350 nm). La Figure II.9 montre une diminution de l'intensité de l'épaule situé à ≈ 550 nm caractéristique de la photodimérisation. Nous avons ensuite tenté de mettre en évidence la réversibilité du phénomène. Pour cela nous avons irradié le composé avec un filtre sélectionnant les longueurs d'onde inférieures à 350 nm. On observe alors une augmentation de l'intensité de la bande d'excimère caractéristique de la réouverture du dimère. A partir de ce point, l'irradiation à $\lambda > 350$ nm conduit de nouveau à une diminution de la bande de l'excimère (formation du dimère).

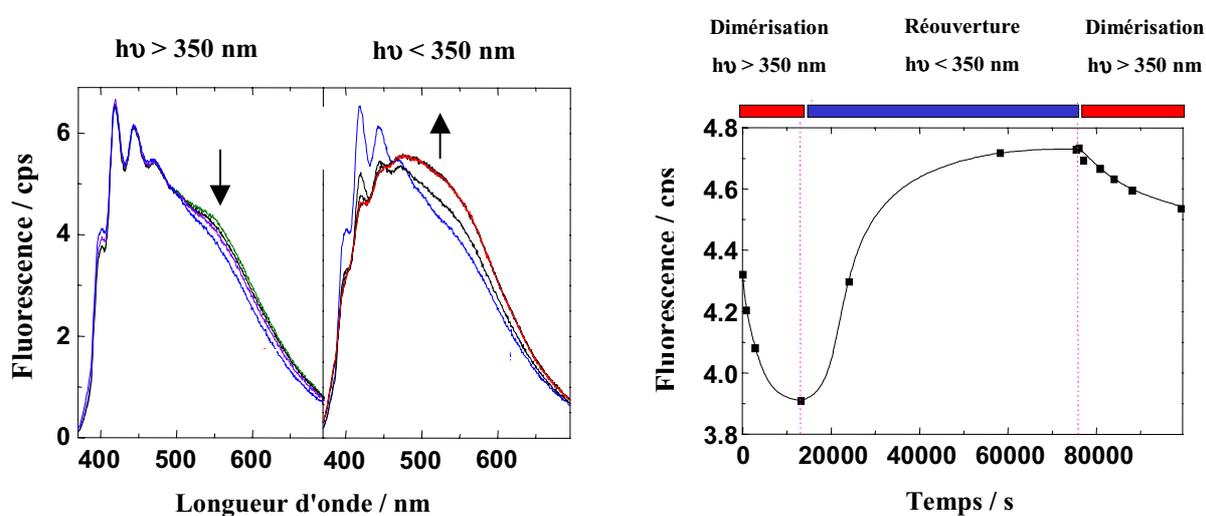


Figure II.10 : Spectres de fluorescence en fonction du temps d'irradiation du composé $[Fe(PM-DiA)_2(NC)_2]$ en film d'acétate de cellulose. A gauche est représenté l'évolution de l'intensité de fluorescence à 550 nm en fonction du temps d'irradiation.

Ces travaux démontrent la réversibilité du processus de dimérisation. Cependant, l'échelle de temps de photoréaction reste très long et comparable à la phase solide. L'insertion en matrice polymère n'a pas permis d'améliorer la rapidité du processus photochimique.

II.2.4- REMARQUES ET CONCLUSIONS

Cette étude préliminaire initiée par R. Lapouyade nous a conduit à synthétiser trois nouveaux composés du Fe(II) contenant un ligand anthracène. Le suivi des propriétés magnétiques en fonction de la température a révélé l'absence de transition de spin. Dans la gamme de température 80-290 K, les composés $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NCSe})_2]$ sont HS et $[\text{Fe}(\text{PM-DiA})_2(\text{NC})_2]$ est BS.

L'irradiation sur poudre n'a conduit à aucune modification significative de la réponse magnétique. A l'opposé, l'étude par fluorescence a mis en évidence la photodimérisation de l'anthracène en phase solide et en matrice polymérique. La fluorescence du ligand non coordonné, utilisée comme sonde locale, a montré la réversibilité du processus en matrice polymère. Cependant, l'échelle de temps de photoréaction est très long et l'insertion en matrice polymérique n'a pas permis d'améliorer le processus.

Du point de vue d'une application industrielle, l'intérêt d'un ligand anthracénique pour induire un éventuel LD-LISC reste donc très limité. Des efforts plus importants devrait être mis en œuvre pour tenter d'induire une modification du comportement magnétique sous irradiation. Il conviendrait également d'améliorer le domaine spectral d'adressage par un déplacement bathochrome dans la région du visible.

Actuellement les ligands photoréactifs sont de plus en plus utilisés dans la communauté scientifique des aimants moléculaires. L'utilisation de ligands photoréactifs permet de moduler les interactions entre deux espèces magnétiques. Citons par exemple, les travaux de Iwamura et coll. qui ont élaboré des composés comportant des groupements nitronyl nitroxides pontés par une unité azobenzène [21]. Citons également Irie et coll. qui utilisent des ligands de type diaryléthène couplés à des radicaux nitronyl nitroxides [22]. Leurs récents travaux ont mis en évidence une augmentation de l'interaction antiferromagnétique entre les deux nitronyl nitroxides entre les formes ouverte et fermée du diaryléthène. Enfin, signalons les travaux de P. Yu et coll. qui ont rapporté la première photoréaction de composés cationiques spiropyranes et spirooxazines à l'état cristallin [23]. Ces auteurs ont réalisé des composés de type $[\text{MCr}(\text{ox})_3](\text{SP})$ (avec SP = spiropyrane cationique) dont les propriétés d'aimantation sont modifiées après irradiation.

II.3 - EFFET LIESST DANS UNE HYSTERESIS THERMIQUE

Les travaux réalisés par les groupes de Gülich, Hauser et Varret ont montré clairement l'intérêt de l'effet LIESST pour le stockage de l'information. Les temps de commutation BS ↔ HS sont très rapides. Le processus est infatigable et actif en phase solide. La principale limite est son domaine d'application généralement inférieur à 50 K en raison de la stabilité relative de l'état HS photoinduit. A 10 K la durée de vie de cet état est quasi infinie par contre au-delà de 50 K le processus de relaxation est thermiquement activé et la relaxation s'accélère. L'état HS photoinduit présente autour de 50 K une durée de vie de quelques heures voire quelques minutes dans certains cas.

En conséquence, notre première idée a été d'étudier si l'effet LIESST pouvait être induit directement dans une boucle d'hystérésis thermique. Par définition la bistabilité moléculaire est la propriété pour un système de présenter deux états électroniques stables dans un certain domaine de contrainte extérieure. En réalité, un des états est véritablement stable (de plus basse énergie) et l'autre est un état métastable dans lequel le système reste piégé [24]. Ainsi, au sein d'une hystérésis thermique, le passage d'un minimum à l'autre par irradiation devrait permettre de piéger l'état métastable.

Dans ce chapitre après avoir testé notre dispositif d'irradiation, nous présenterons les diverses tentatives réalisées au centre d'une hystérésis thermique. Pour l'ensemble de ces composés la présence d'effet LIESST à 10 K sera discutée. Enfin, nous détaillerons particulièrement le cas des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ à partir des irradiations réalisées à 10 K et au centre de l'hystérésis thermique.

II.3.1- OBSERVATION DE L'EFFET LIESST

Nos premières expériences ont consisté à vérifier notre dispositif d'irradiation ; magnétomètre à SQUID couplé par une fibre optique à un Laser Krypton. Ainsi, nous avons observé une conversion BS → HS quantitative sur des cristaux du composé de référence $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ généreusement donnés par le Prof. Gülich. La Figure II.11 présente l'expérience réalisée. Le composé est tout d'abord lentement refroidi dans l'obscurité de

température ambiante jusqu'à 10 K. A cette température, la valeur magnétique enregistrée est caractéristique de l'état BS. L'irradiation lumineuse ($\lambda = 530,9$ nm, puissance = 10 mW/cm^2) entraîne rapidement une augmentation de la réponse magnétique. Au bout d'une heure un état photostationnaire est atteint et la valeur magnétique démontre une population quantitative en espèce HS, comme préalablement indiqué [25].

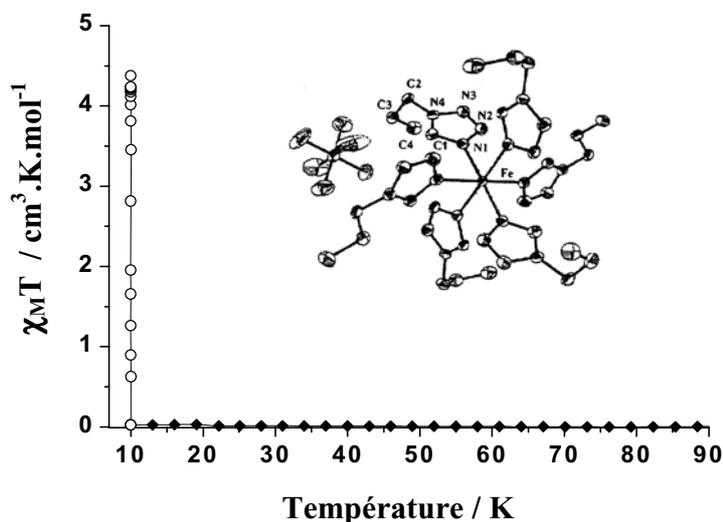


Figure II.11 : Réponse magnétique de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ en fonction de la température (♦) et de l'irradiation à 10 K (o) réalisée à partir d'un Laser Krypton (530,9 nm, 10 mW/cm^2).

II.3.2- HYSTERESIS THERMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE

En terme d'application, les composés les plus intéressants sont ceux qui présentent une hystérésis autour de la température ambiante. Ce critère nous a orienté vers la famille des composés polymères Fer-triazoles.

- Le premier composé étudié est $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (avec $\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$) qui présente une transition de spin avec hystérésis centrée légèrement au dessus de la température ambiante [26]. A haute température, le produit $\chi_M T$ égal à $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est caractéristique d'un état HS (Figure II.12). Le produit $\chi_M T$ reste constant jusqu'à 320 K puis chute pour atteindre $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K. Cette valeur demeure constante si le système est refroidi. Maintenant si le système est réchauffé, la susceptibilité magnétique évolue peu jusqu'à 340 K puis augmente brutalement pour atteindre la valeur de $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 350 K. La largeur de l'hystérésis thermique est estimée à 30 K.

Les essais d'irradiation (530,9 nm, Puissance = 10 mW/cm^2) du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ont été réalisés dans l'état BS obtenu dans la boucle d'hystérésis à la

température de 320 K. Aucune modification du signal magnétique en fonction du temps d'irradiation ($t \rightarrow 2$ à 3 heures) n'a été enregistrée.

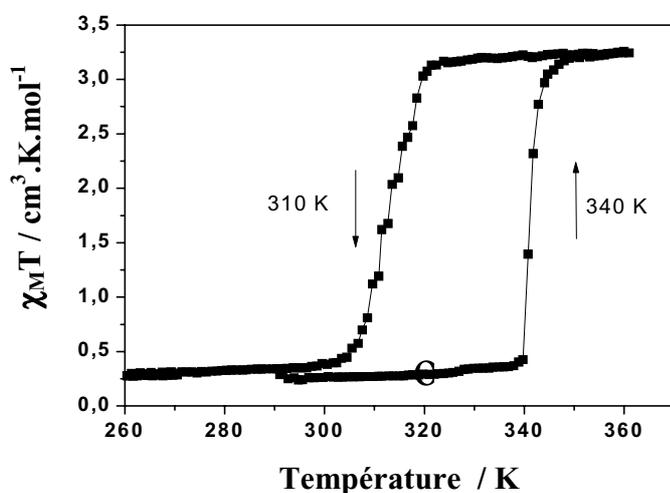


Figure II.12 : Réponse magnétique en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ et (o) tentative d'irradiation à 320 K.

- Ce type d'étude a également été effectué sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ [27] qui présente une transition de spin à $T_{1/2\downarrow} = 294$ K et $T_{1/2\uparrow} = 310$ K. L'irradiation de l'état BS obtenu dans la boucle d'hystérésis à 300 K n'a généré aucune augmentation du signal magnétique.

⇒ Au travers de ces deux premiers tests, la photoconversion au centre d'une hystérésis thermique n'a pas été mise en évidence. Les processus de relaxation sont certainement beaucoup trop rapides et avec les puissances utilisées la photoconversion n'a pas été obtenue. Notons que la proximité de la transition thermique ne permet pas l'augmentation de la puissance (en irradiation continue) par crainte d'un effet thermique.

II.3.3- HYSTERESIS THERMIQUE A BASSE TEMPERATURE

Notre idée a donc été de réaliser une deuxième série d'expériences sur des composés présentant des boucles d'hystérésis thermiques à basse température. En effet, les composés que nous avons étudié présentaient des $T_{1/2}$ autour de la température ambiante. Or, suivant la loi en "inverse de l'énergie" proposée par Hauser, il est attendu que la vitesse de relaxation à basse température soit directement corrélée à la température de transition de spin [28]. Ainsi la vitesse de relaxation pour les composés dont $T_{1/2}$ est autour de la température ambiante est donc attendue comme beaucoup plus rapide que celle des composés dont $T_{1/2}$ se situe à plus basse température.

- Le premier composé étudié est le $[Fe(hyprtz)_3](4\text{-Cl-}3\text{NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [29]. La Figure II.13 présente le comportement magnétique en fonction de la température. Le produit $\chi_M T$ égal à $3,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K (état HS) décroît pour atteindre $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 70 K (état BS). La température de transition en mode refroidissement est estimée à 120 K. Lorsque la température augmente, $\chi_M T$ augmente légèrement pour atteindre $1,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 168 K. Au delà de cette température, la réponse magnétique varie brutalement et la température de transition en mode chauffage est égale à 168 K. La largeur de l'hystérésis est donc de 48 K. Les tests d'irradiation réalisés dans l'état BS à 150 K ($\lambda = 530,9 \text{ nm}$; $P = 10 \text{ mW/cm}^2$; $t = 1 \text{ h}$) montre une absence de modification du signal magnétique.

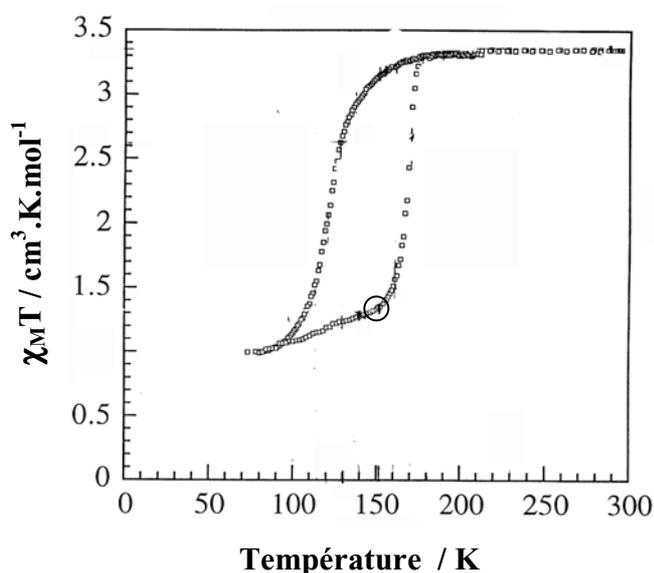


Figure II.13 : Courbe $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[Fe(hyprtz)_3](4\text{-Cl-}3\text{NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (avec $hyprtz = 4\text{-}(3'\text{-hydroxypropyl})\text{-}1,2,4\text{-triazole}$ et $4\text{-Cl-}3\text{NO}_2\text{-ps} = 4\text{-chloro-}3\text{-nitrophényl-sulfonate}$) [29]; (o) tentative d'irradiation à 150 K.

- Un autre composé présentant une hystérésis à basse température a également été étudié. Il s'agit du $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$ dont les températures de transition se situent à $T_{1/2\downarrow} = 144,5 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 123,5 \text{ K}$ [30]. Ce composé a généreusement été cédé par le Prof. Haasnoot. Après avoir enregistré la transition de spin thermique dans le noir le composé a été irradié dans l'état BS à 140 K ($\lambda = 530,9 \text{ nm}$, Puissance = 10 mW/cm^2 , temps d'irradiation = 1 heure). Aucun modification n'a été enregistrée. Nous avons poursuivi cette étude en mesurant la transition de spin thermique sous irradiation continue en lumière verte (Figure II.14). Une fois encore aucun effet d'origine optique n'a été observé.

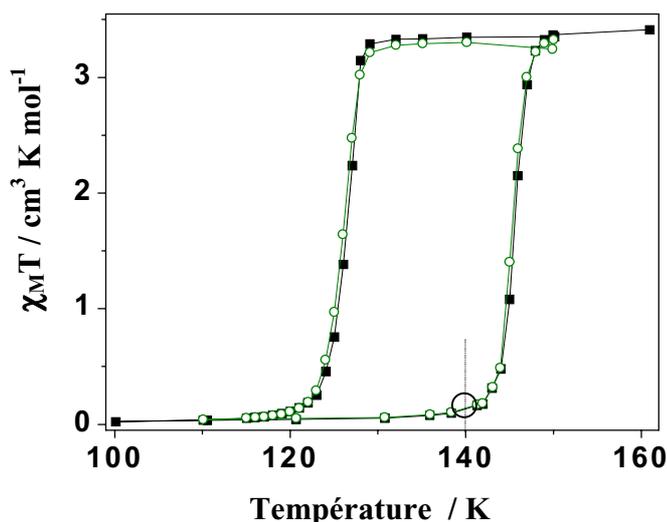


Figure II.14 : Tentatives d'irradiation dans la boucle d'hystérésis sur le composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$ (avec $btr=4,4'$ -bis-1,2,4-triazole). Irradiation à 140 K dans l'état BS avec $\lambda = 530,9$ nm; Enregistrement de la transition de spin thermique dans le noir (■) et sous lumière verte (○).

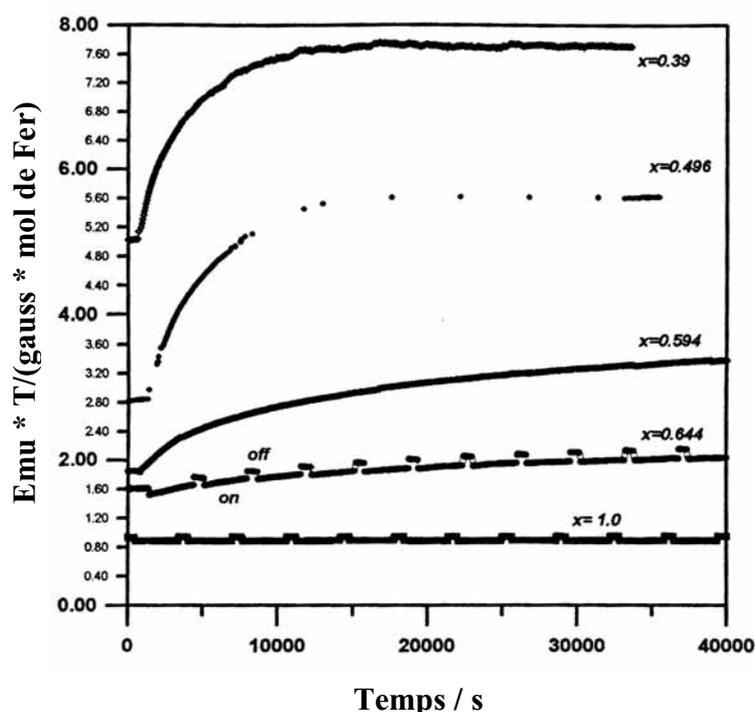
II.3.4- EFFET LIESST A 10 K

Nous venons de montrer l'absence de modification du signal dans la boucle d'hystérésis sous irradiation pour les composés $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, $[Fe(NH_2trz)_3](CH_3SO_3)_2$, $[Fe(hyptrz)_3](4-Cl-3NO_2-ps)_2 \cdot 2H_2O$ et $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$. Afin d'en comprendre la raison nous avons tenté d'induire l'effet LIESST à 10 K par irradiation à 530,9 nm. Pour tous les composés la réponse magnétique est restée quasi-inchangée. Seul le composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$ présente une modification de 1 à 2 %. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux préalablement effectués sur la famille des $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$ par le groupe du Prof. Varret [31]. La Figure II.15 rapporte le suivi de la susceptibilité magnétique de cette série de composés obtenue à partir d'un SQUID couplé par une fibre optique à une lampe Xénon [31]. Le composé pur $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$ présente une faible augmentation du signal magnétique à l'opposé des systèmes dilués.

Toutefois, l'équipe du Prof. Varret a décrit par réflectivité une population quantitative de l'état HS en surface pour l'ensemble des $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$, dont $[Fe(btr)_2(NCS)_2]$. Cette différence entre la mesure magnétique effectuée au SQUID et celle par réflectivité a été attribuée à un effet de pénétration du faisceau d'irradiation. La mesure effectuée au SQUID est une mesure en volume tandis que celle par réflectivité sonde la surface. Ainsi, lorsque la conversion BS \rightarrow HS s'effectue uniquement à la surface, le suivi de la réponse magnétique est une technique peu sensible pour détecter l'effet LIESST.

Figure II.15 : Evolution de l'aimantation pendant l'éclairement en lumière blanche (5 mW/cm^2) des composés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ [31].

La question qu'il convient d'analyser maintenant est la suivante : Quelle différence notable existe-t-il entre le système pur $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ et les composés dopés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$?



Généralement, la pénétration d'un faisceau d'irradiation au sein d'un matériau est directement corrélée à son absorbance. Toutefois, on peut penser que la différence spectrale entre les composés de la famille $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ est relativement faible. L'intensité du thermochromisme associée à la TS est comparable à celle du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ connu pour induire une photoconversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ quantitative. Par contre, il existe une réelle différence des comportements magnétiques entre les systèmes (Figure II.16). La largeur de l'hystérésis diminue avec l'effet de dilution. Ainsi en comparant les Figures II.15 et II.16, il semble que l'accroissement de la coopérativité entraîne une diminution du taux de photoexcitation. Ce résultat peut-être interprété comme une résultante des inhomogénéités de photoexcitation [32]. En raison des atténuations liées à la pénétration du faisceau lumineux dans un matériau, surtout s'il est très absorbant, la population HS n'est pas identique en surface et en profondeur. Il existe donc une certaine distribution d'énergie d'activation puisque la barrière est directement reliée à la fraction HS (cf. Partie I, traitement sigmoïdal des systèmes coopératifs). Généralement, la signature de cette inhomogénéité de photoexcitation est une légère courbure (de type exponentielle étirée) au début des courbes de relaxation sigmoïdales. Toutefois, dans les systèmes présentant de large hystérésis thermiques (fortement coopératifs) les effets sont beaucoup plus marqués. A la surface les sites HS photoinduit sont suffisamment nombreux et donc stabilisés tandis qu'en profondeur la pression interne générée par la matrice essentiellement BS est telle que les processus de relaxation sont très rapides.

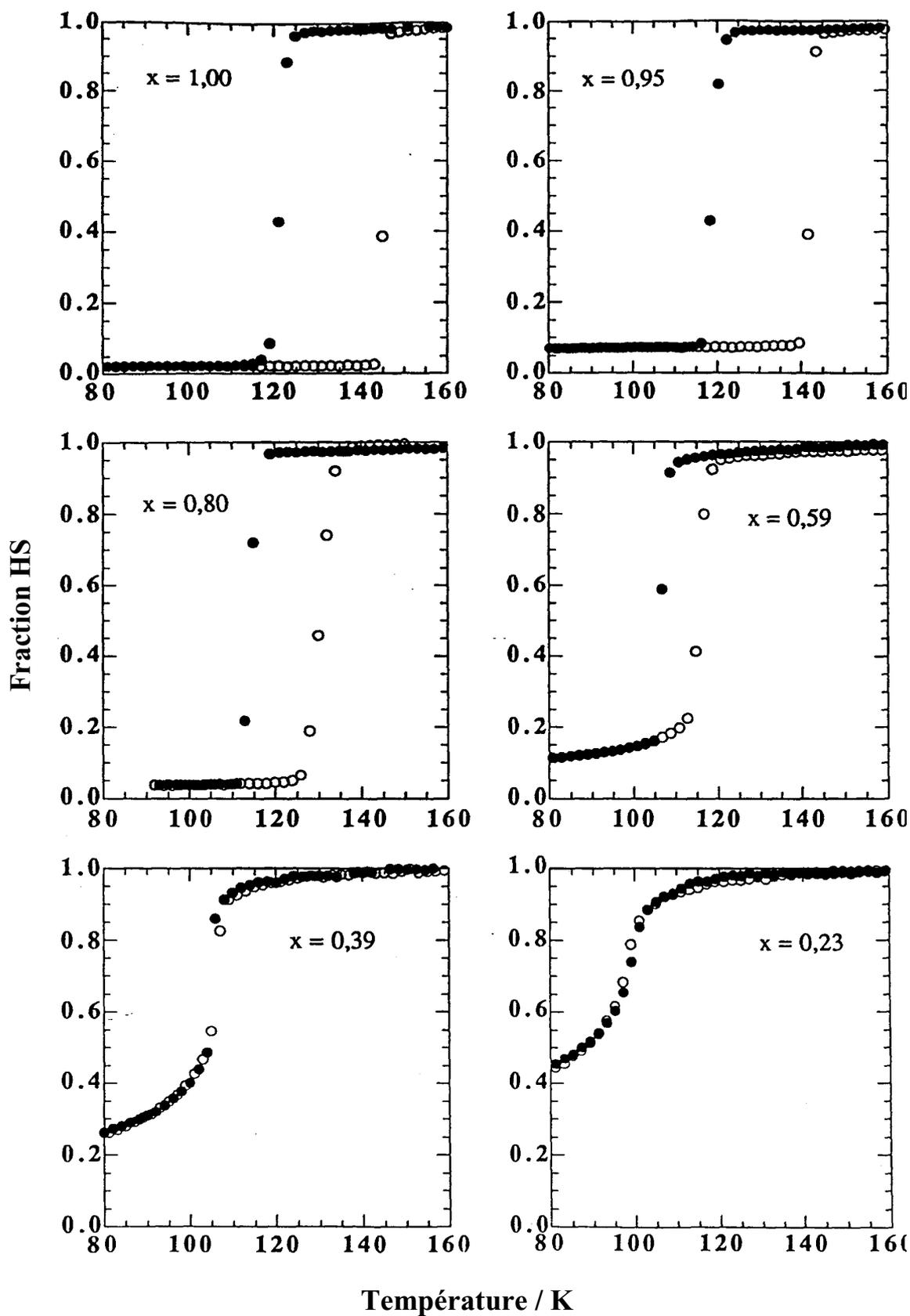


Figure II.16 : Fraction HS en fonction de la température pour divers taux de dilution (x) :

$[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ [33]. L'ion $Co(II)$, d^7 , est dans l'état HS ($S = 3/2$).

Ce phénomène d'auto-accélération est peut-être à l'origine de l'absence d'effet photomagnétique enregistré dans la boucle d'hystérésis. Afin de répondre à cette éventualité, il s'agit de sélectionner un composé possédant une boucle d'hystérésis thermique et un état photoinduit quantitatif à basse température mesuré par magnétomètre SQUID (modification dans l'ensemble du composé et non en surface). Dans ce cas, les effets d'inhomogénéité de photoexcitation étant atténués, l'irradiation dans la boucle d'hystérésis thermique devrait être favorisée. Nous allons mener cette étude autour de la famille des $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$.

II.3.5- ETUDE DES COMPOSES $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$

II.3.5.1- Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$

Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ synthétisé préalablement au laboratoire présente sous forme de poudre une hystérésis de 60 K (Figure II.17). Cette large hystérésis a été attribuée, d'une part à la présence de très fortes interactions inter- et intra- feuillets (Figure II.18) et d'autre part, à un changement de groupe d'espace au cours de la transition de spin. Dans l'état HS (mesuré à 298 K), le groupe d'espace est monoclinique ($P2_1/c$) et les centres

métalliques sont agencés en quinconce (Figure II.18a), ce qui conduit à de très courtes distances interfeuillets. Dans l'état BS (mesuré à 140 K), le groupe d'espace est orthorhombique ($Pccn$) et l'atome de fer est situé sur un axe C_2 (Figure II.18b) [18b].

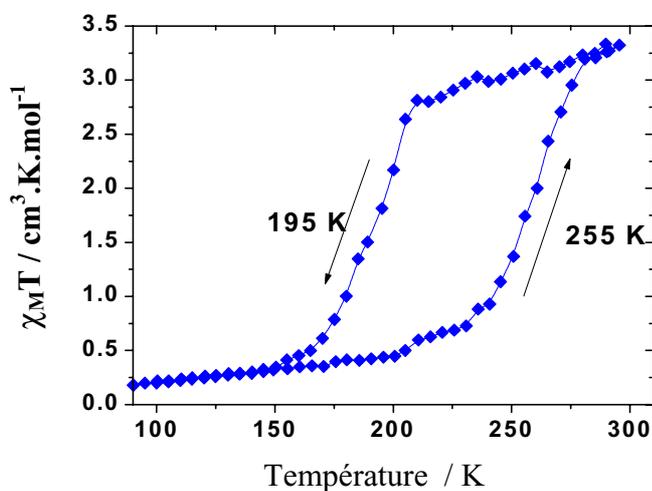


Figure II.17 : Courbe $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$.

A 10 K, des essais d'irradiation ont été effectués sur la poudre du composé pur $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ à différentes longueurs d'onde (530,9; 647,1-676,4; 752,5-799,3 et 830 nm) et avec des puissances variables (jusqu'à 50 mW/cm^2). L'efficacité de conversion BS \rightarrow HS n'a jamais dépassé 5 %. Ceci a été obtenu avec les conditions suivantes ; 647,1-676,4 nm, puissance = 10 mW/cm^2 .

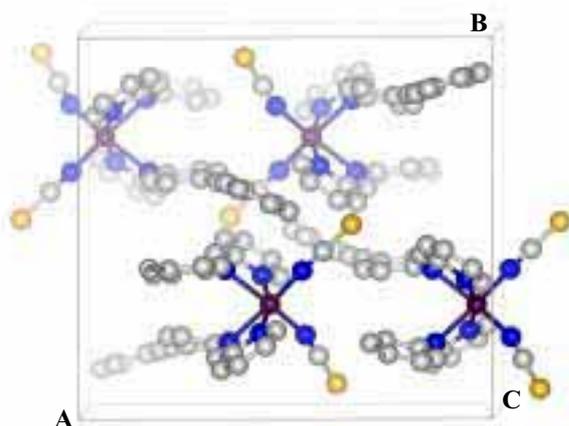
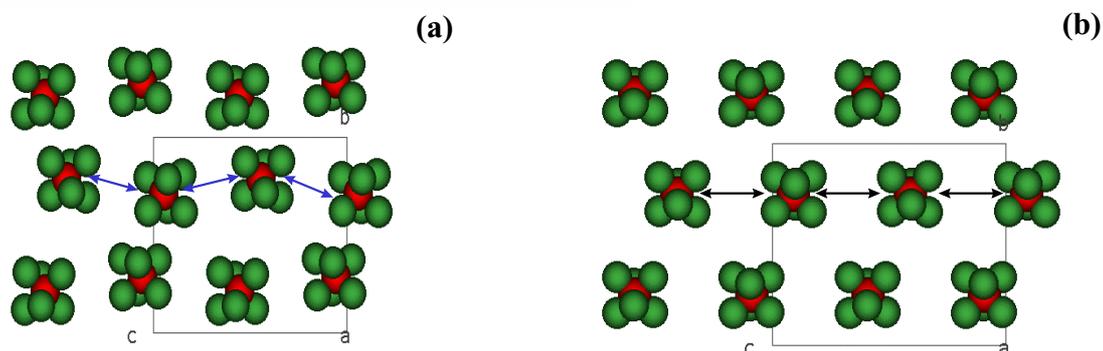


Figure II.18 : Structure cristalline de $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ dans l'état HS; Agencement des groupes FeN_6 dans les états HS (a) et BS (b) pour $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$.



II.3.5.2- Synthèse des composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$

La synthèse des composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ (avec $x = 0,9; 0,8; 0,75; 0,7; 0,6; 0,5; 0,2$) a été réalisée sous atmosphère d'azote. La première étape consiste à solubiliser dans du méthanol fraîchement distillé les sulfates de fer et de zinc et le thiocyanate de potassium. Après filtration du sulfate de potassium l'ajout à une solution de ligand conduit immédiatement à un précipité vert de $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$. La filtration et le lavage à l'éther éthylique conduit au composé final.

II.3.5.3- Diffraction des rayons-X, Microsonde X et spectroscopie AUGER

La Figure II.19 présente les spectres de diffraction X sur poudre pour les composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ (avec $x = 1; 0,8; 0,5; 0$). L'exploitation du diffractogramme du composé $x=1$ révèle que la phase cristallographique de la poudre est identique à celle des monocristaux décrite ci-dessus. Par ailleurs, les spectres obtenus pour $x=0,8; 0,5$ et 0 sont superposables au précédent et montrent ainsi que la substitution des atomes de fer par les atomes de zinc se produit sans changement significatif de la maille cristalline.

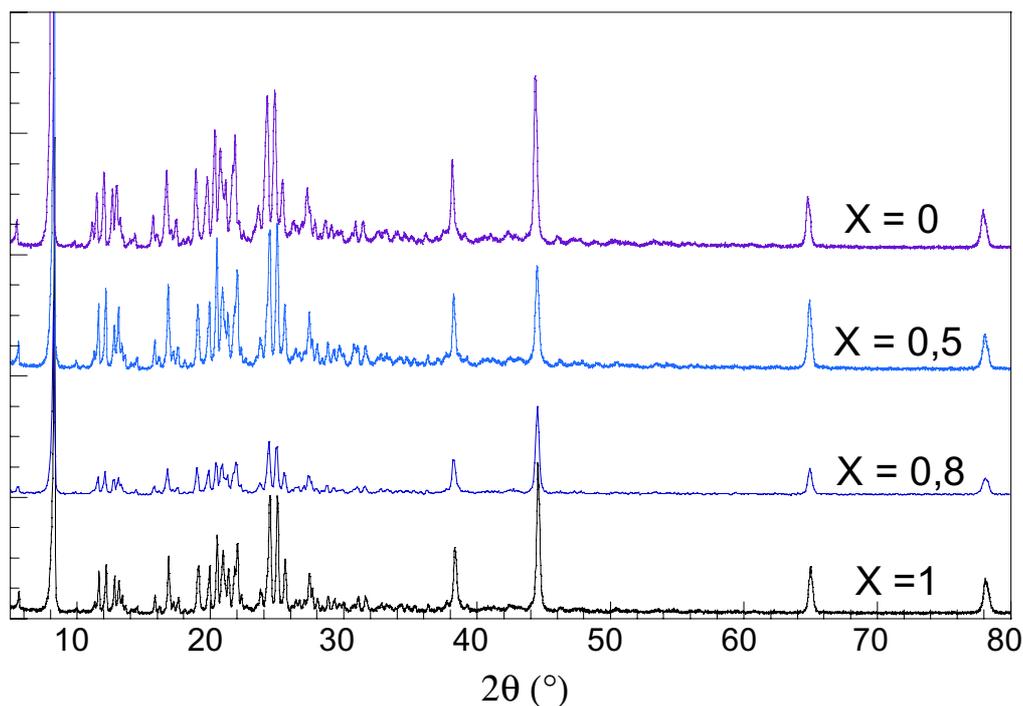
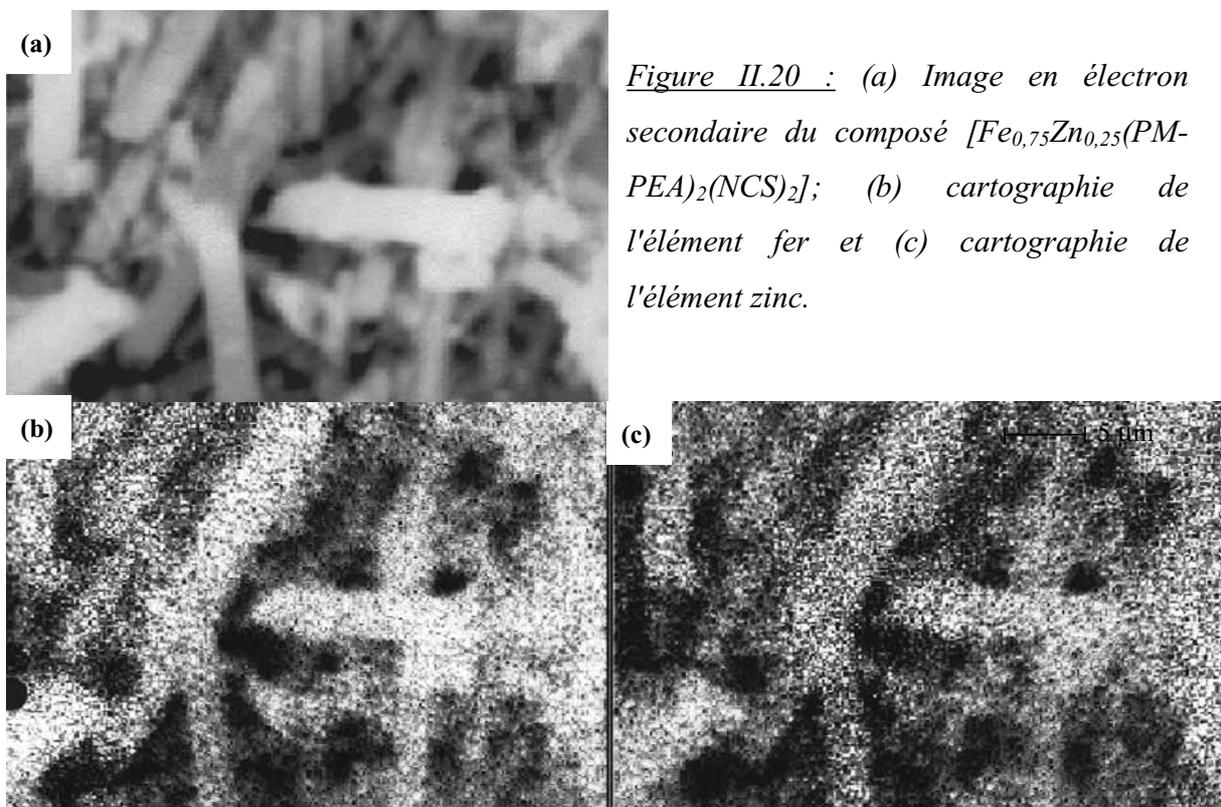


Figure II.19 : Spectres de diffraction des rayons X pour les composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ avec $x = 1 ; 0,8 ; 0,5 ; 0$.

Une cartographie par microsonde X des éléments fer et zinc a été réalisée pour le composé dopé $[Fe_{0,75}Zn_{0,25}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ et pour celui obtenu artificiellement à partir d'un mélange de poudre de $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ et $[Zn(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ en proportion 0,75 ; 0,25. Ces analyses effectuées sur un échantillon d'un volume moyen de $10 \mu m^3$ consistent en une recherche qualitative, puis quantitative des différents éléments de l'échantillon. Pour optimiser le rendement des émissions des raies K_α des raies du fer et du zinc il a fallu travailler à une tension d'accélération des électrons de 25 kV. La Figure II.20 montre la cartographie des différents éléments dans l'échantillon $[Fe_{0,75}Zn_{0,25}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$. Cette analyse révèle une répartition homogène à l'échelle du micron entre le zinc et le fer. A l'opposé, le mélange artificiel a conduit comme attendu à des domaines très marqués.

La caractérisation du composé $[Fe_{0,75}Zn_{0,25}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ a été complétée par une cartographie par spectroscopie AUGER. Cette technique permet d'obtenir des images de répartition élémentaires avec une résolution spatiale très élevée, de l'ordre de quelques dizaines de nm en diamètre et de quelques couches atomiques en profondeur. Une analyse des différents éléments (Figure II.21a) a montré qu'il serait impossible d'étudier la répartition du

zinc en raison d'un signal trop faible. La quantité moyenne de fer est inférieure à 1 % atomique et est proche du seuil limite de détection de 0,2 %. Aussi pour analyser l'échantillon, le temps d'acquisition sur chaque point a été augmenté. La possible dérive de l'échantillon pendant la durée de l'expérience a été évaluée en prenant une image en électron secondaire de l'échantillon avant et après expérience. Le résultat a montré que la dérive était négligeable. L'écart type sur la valeur des mesures en chaque point a été optimisé en prenant une moyenne effectuée sur 9 points voisins; ce qui reste physiquement acceptable, puisque cela représente une zone totale de 24 nm de large (8 nm x 3), soit une valeur inférieure à la résolution théorique.



L'image obtenue (Figure II.21b) ne fait apparaître aucune zone de ségrégation particulière. L'histogramme du nombre de pixel en fonction de l'intensité (Figure II.21c) ne fait apparaître qu'un seul pic, preuve que la répartition des intensités se fait autour d'une seule valeur, caractéristique de la teneur moyenne en Fer. Ce résultat suggère qu'il n'existe pas de microdomaines de taille supérieure à 50 nm.

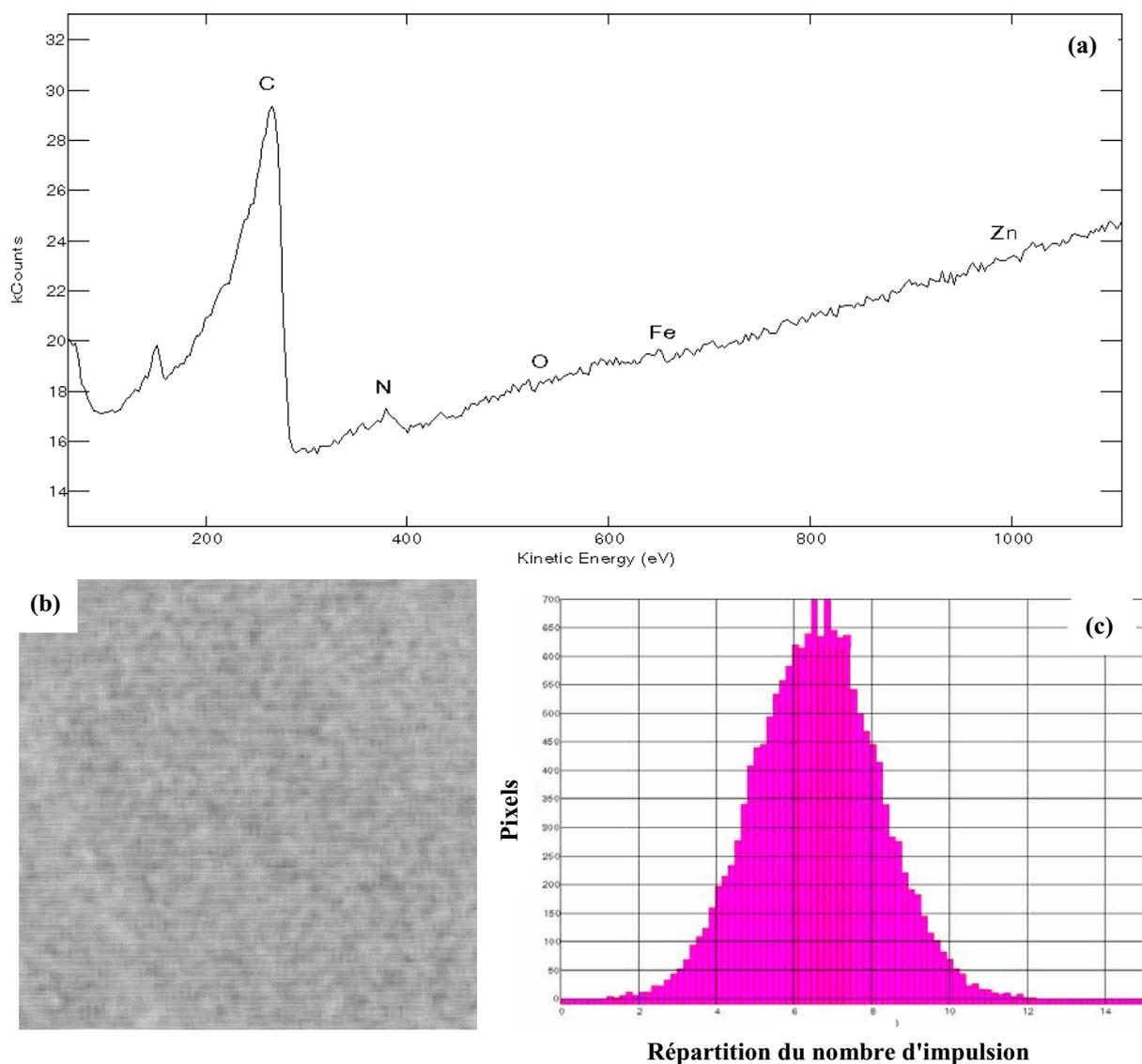


Figure II.21 : (a) Spectre Auger du composé $[\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$; (b) cartographie de l'élément fer (raie LMM2) et (c) histogramme du nombre de pixels en fonction de l'intensité des électrons émis.

II.3.5.4- Propriétés magnétiques en fonction de la température

Les comportements magnétiques des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (avec $x=0,9 ; 0,8 ; 0,75 ; 0,7 ; 0,5$) sont rapportés sur la Figure II.22 en fonction de la fraction HS définie par $\gamma_{\text{HS}} = \chi_{\text{M}}T / (\chi_{\text{M}}T)_{290 \text{ K}}$. Le produit $\chi_{\text{M}}T$ à 290 K est collecté dans le Tableau II.1. Ces valeurs sont proches de celles calculées à partir du taux de fer présent dans les matériaux sachant que le zinc est diamagnétique.

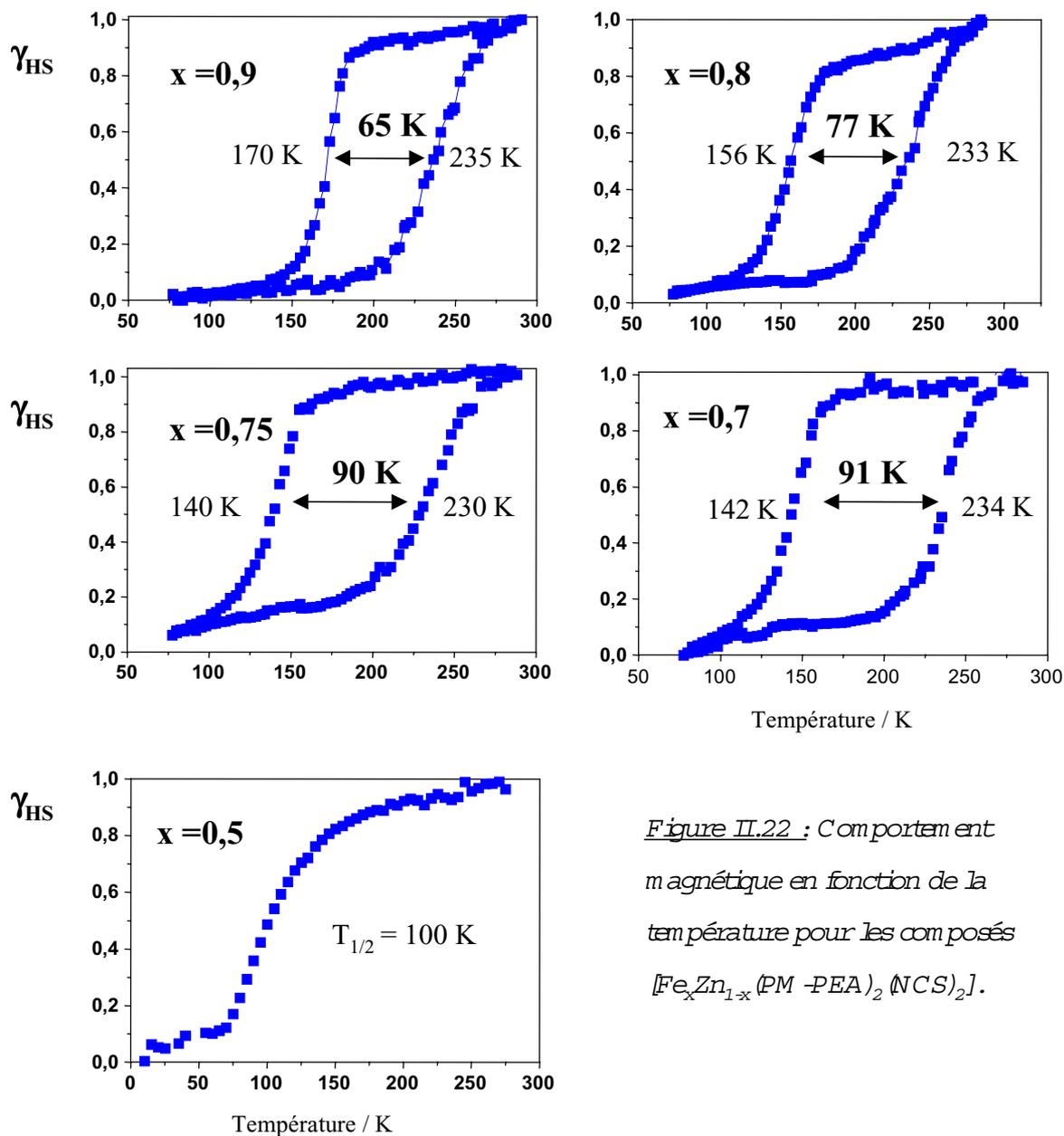


Figure II.22 : Comportement magnétique en fonction de la température pour les composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$.

x	$\chi_M T$ (290 K) Expérimental	$(\chi_M T)_{HS}$ Calculé
0,9	3,1	3,15
0,8	2,8	2,80
0,75	2,8	2,65
0,7	2,4	2,5
0,6	2,2	2,1
0,5	1,7	1,75
0,2	0,7	0,73

Tableau II.1: Produit $\chi_M T$ expérimental et calculé à 290 K pour les composés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$.

La Figure II.23 montre l'évolution de $T_{1/2}(\downarrow)$, $T_{1/2}(\uparrow)$ et ΔT en fonction du taux de fer. La largeur de l'hystérésis s'accroît lorsque le taux de fer varie de 1 à 0,7 puis l'hystérésis disparaît au-delà de $x = 0,6$. L'augmentation de l'hystérésis est principalement liée à un déplacement vers les basses températures de $T_{1/2}(\downarrow)$. La température de transition $T_{1/2}(\uparrow)$ est

quasi constante pour x variant de 1 à 0,7 puis diminue brusquement. Pour $x = 0,6$, la transition de spin est graduelle.

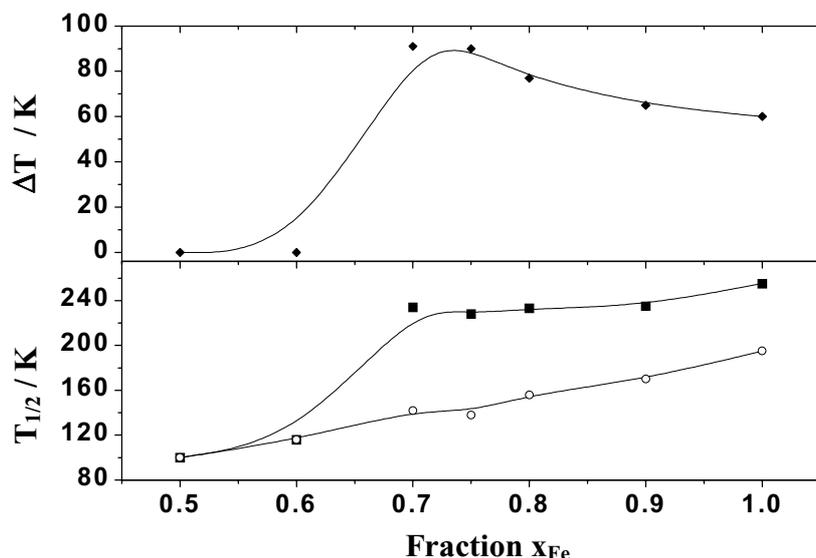


Figure II.23 : Evolution de $T_{1/2}(\downarrow)$, $T_{1/2}(\uparrow)$ et ΔT pour le système $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$.

Ces résultats sont différents de ceux rapportés par Martin sur la série des $[Fe_xM_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$ (avec $M = Ni, Co$) [33], où il avait été montré une diminution de la largeur de l'hystérésis thermique avec l'accroissement du taux de dilution.

II.3.5.5- Effet LIESST

Des essais d'irradiation ont été réalisés sur les composés dopés $[Fe_xZn_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ avec $x = 0,9 ; 0,8 ; 0,75$ et $0,5$. Les expériences réalisées à 10 K ($\lambda = 647,1-676,4$ nm, puissance = 10 mW/cm²) sont rapportées sur la Figure II.24.

Plusieurs observations découlent de ces données :

i) L'augmentation de la dilution s'accompagne d'une amélioration de l'efficacité de l'effet LIESST. A partir de $x = 0,75$, la formation en état HS métastable est quantitative.

ii) Pour le composé $[Fe_{0,5}Zn_{0,5}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ si l'irradiation est maintenue pendant l'augmentation de la température on observe que la courbe rejoint le début de la transition de spin. Dans ce composé on se rapproche d'un cas où l'on passerait continûment d'un état HS photoinduit à un état HS thermique.

iii) Le composé $[\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ combine une hystérésis thermique à haute température et un effet LIESST quantitatif à 10 K. Ce composé a donc été sélectionné pour réaliser les tests d'irradiation dans la boucle d'hystérésis thermique. Le composé dans l'état BS à 150, 180 et 205 K a été irradié ($\lambda = 647,1\text{-}676,4 \text{ nm}$; $P = 10 \text{ mW/cm}^2$ et $t \approx 3 \text{ h}$). Cependant, une fois encore, aucune modification du signal magnétique sous irradiation n'a été enregistrée.

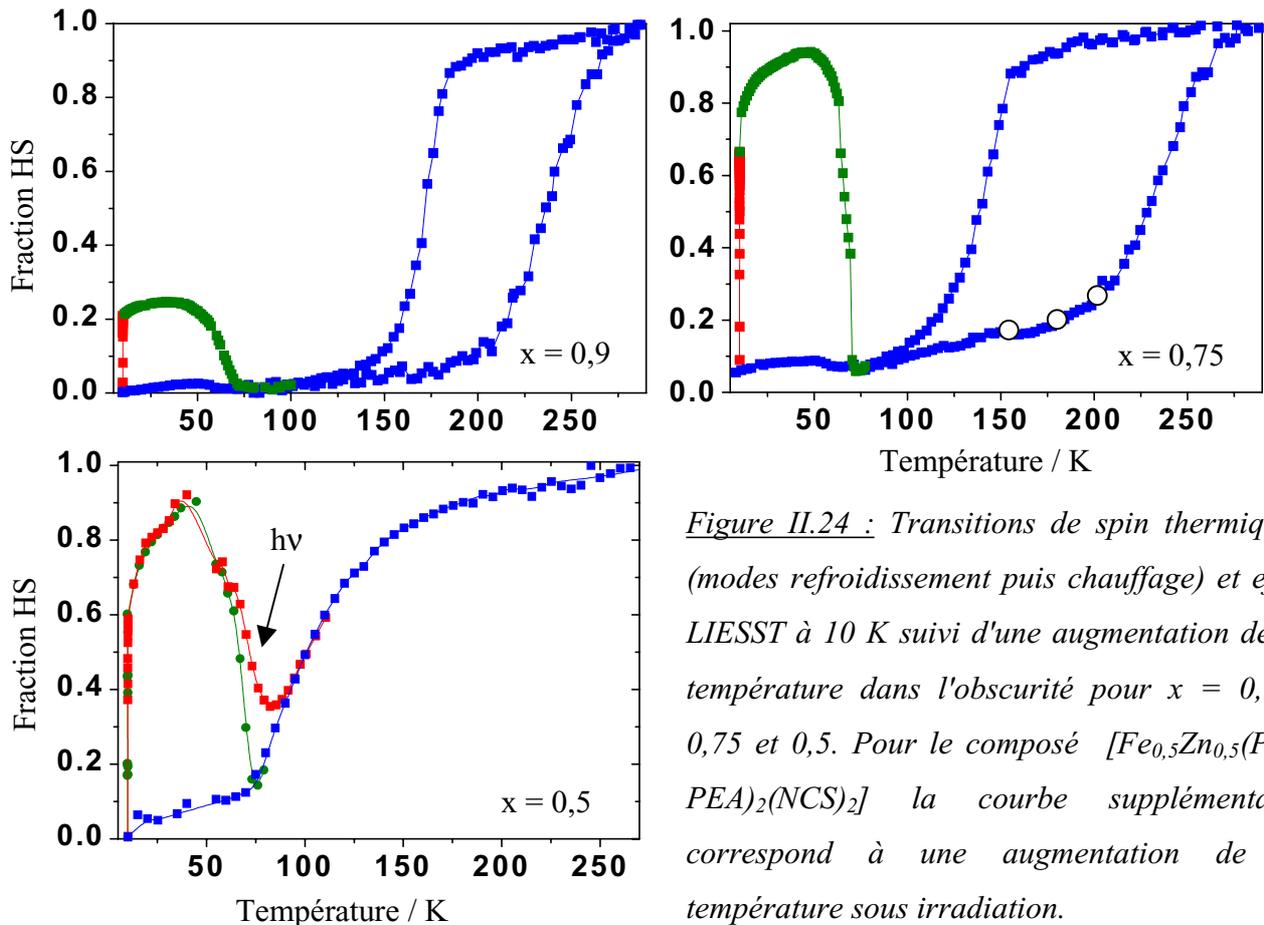


Figure II.24 : Transitions de spin thermiques (modes refroidissement puis chauffage) et effet LIESST à 10 K suivi d'une augmentation de la température dans l'obscurité pour $x = 0,9$; $0,75$ et $0,5$. Pour le composé $[\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ la courbe supplémentaire correspond à une augmentation de la température sous irradiation.

II.3.6- REMARQUES

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les études réalisées autour de l'hystérésis thermique et d'une éventuelle irradiation pouvant induire la commutation par effet LIESST. Certes, ces expériences ne sont pas exhaustives toutefois la commutation de l'état BS vers l'état HS métastable semble impossible par irradiation (puissance autour de 10 mW/cm^2) au centre d'une hystérésis thermique.

Une des raisons avancée pour l'absence d'effet photomagnétique au centre de l'hystérésis a été la coopérativité et les inhomogénéités de photoexcitation. Au travers de

l'étude des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ nous avons recherché une composition chimique (dilution fer/zinc) qui permettrait de combiner l'effet LIESST quantitatif à basse température et une hystérésis thermique à haute température. Ce comportement a été obtenu avec le composé $[\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$.

Toutefois, la encore aucun effet photomagnétique n'a été enregistré au centre de l'hystérésis. Ce résultat est en contradiction avec les expériences rapportées par Renz sur le composé $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ (avec phy = 1,10-phénantroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone) par spectroscopie Mössbauer [34]. En effet, cet auteur a indiqué qu'il était possible d'induire une perturbation de l'hystérésis thermique par action de la lumière. Cette différence suggère que ce composé est vraiment atypique ou bien que l'effet observé par Renz est la conséquence d'un échauffement du composé sous irradiation.

II.4 - RELAXATION HS → BS ET COOPERATIVITE

Dans le chapitre précédent nous venons de montrer l'absence d'effet LIESST au centre d'une hystérésis thermique. Dans un premier temps, nous avons soupçonné le rôle joué par les inhomogénéités de photoexcitation dans les systèmes coopératifs. Cependant, pour le composé $[\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente un effet LIESST quantitatif à 10 K, aucune photoexcitation n'a été enregistrée à haute température au centre de l'hystérésis thermique. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la coopérativité sur les processus de relaxation.

De façon générale, les processus de relaxation ont été largement décrit par Hauser à partir des composés $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [35]. Cet auteur a montré que la relaxation dépendait de la concentration x . En l'absence d'interaction entre centres métalliques, un composé présente un comportement de type exponentielle étirée. A l'opposé, dans le cas d'une forte coopérativité (composé pur) un déclin sigmoïdal a été décrit. La Figure II.25 compare les processus de relaxation en fonction de la température pour différents dopages [35]. Ce résultat suggère une accélération des processus de relaxation dans le système $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ lorsque x augmente ; c'est-à-dire avec l'accroissement de la coopérativité. Toutefois, dans cet effet de dilution il doit être remarqué que l'élément dopant possède un rayon atomique comparable à l'espèce Fe(II) HS. Ceci peut induire une certaine stabilisation

de l'espèce HS dans les systèmes les plus dilués.

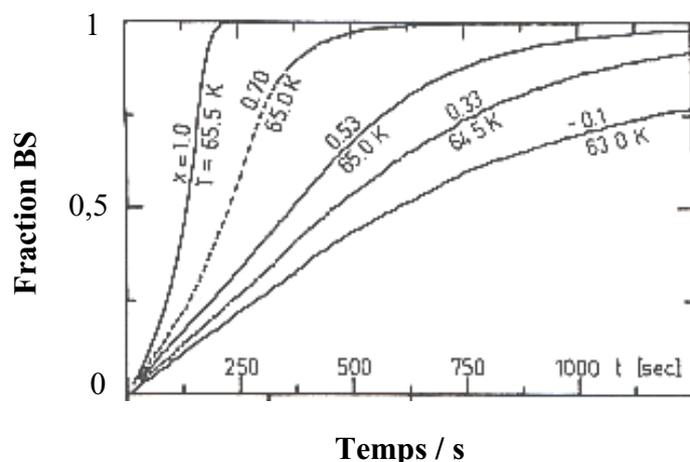


Figure II.25 : Relaxation de l'état HS photoinduit pour $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ en fonction de x à une même température [35].

Nous allons dans ce chapitre étudier les processus de relaxation d'un ensemble de composés purs et les comparer à leur coopérativité estimée à partir de la TS thermique.

II.4.1- SYNTHESE DES COMPOSES CHOISIS

Les composés que nous avons étudié sont $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ (avec $X = \text{S}, \text{Se}$), $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$. Ces composés sont présentés sur la Figure II.26.

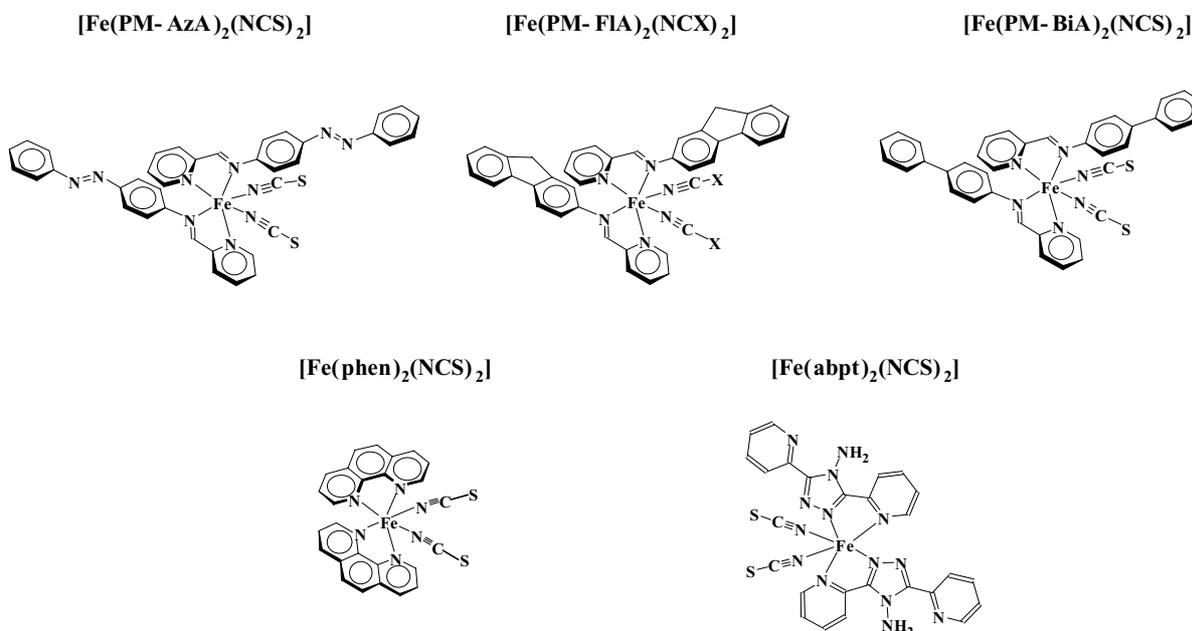


Figure II.26 : Représentation des systèmes étudiés.

Les composés de la famille des $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ont été élaborés au laboratoire des Sciences Moléculaires. Les ligands PM-BiA = N-(2'-pyridyl-méthylène)-4-aminobiphényle, PM-AzA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-phénylazaaniline et PM-FIA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-aminofluorène ont été synthétisés à partir de la condensation de la pyridine-2-carboxaldéhyde et de l'aminoaryle correspondant. Les complexes ont été obtenus par réaction du ligand et de la forme " $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ " (ou " $\text{Fe}(\text{NCSe})_2$ ") formée à partir du sulfate de Fe(II) et du thiocyanate (sélénocyanate) de potassium. Le composé $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (avec abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) a été élaboré par l'équipe du Prof. Real [36].

II.4.2- COOPERATIVITE DE LA TRANSITION DE SPIN THERMIQUE

II.4.2.1- Propriétés magnétiques

La Figure II.27 rapporte les comportements magnétiques des différents composés en fonction de la température.

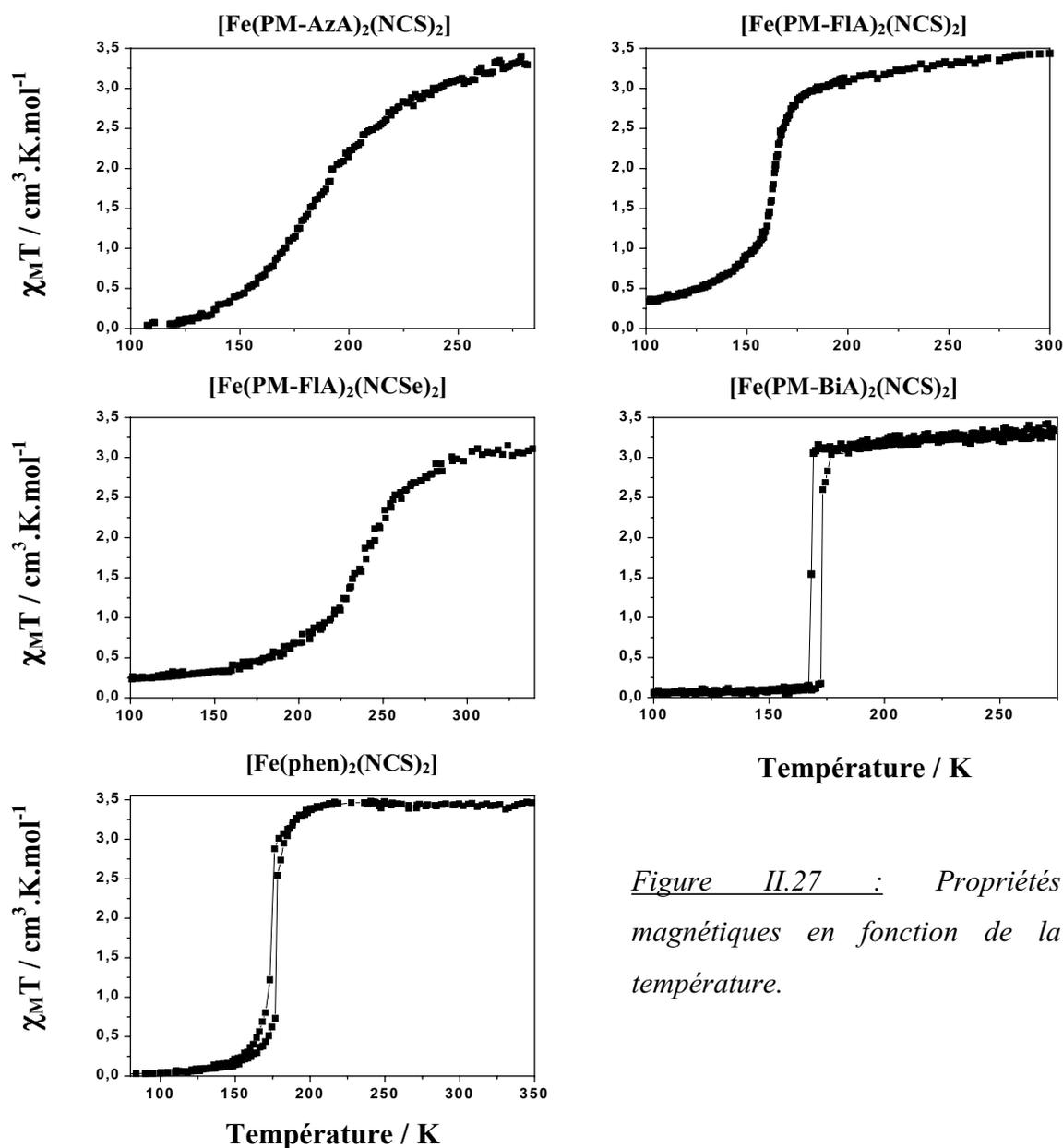


Figure II.27 : Propriétés magnétiques en fonction de la température.

Pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, à température ambiante, $\chi_M T$ est proche de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (état HS). Lorsque la température diminue, $\chi_M T$ décroît continûment jusqu'à une valeur proche de zéro à 100 K. Ce résultat démontre une TS graduelle et complète ($T_{1/2} = 189$ K). Pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$, $\chi_M T$ est proche de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante puis décroît pour atteindre la valeur de $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100 K. Ce composé présente une transition de spin relativement abrupte ($T_{1/2} = 165$ K). Pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$ la valeur de $\chi_M T$ est proche de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante et décroît pour atteindre la valeur de $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 90 K ($T_{1/2} = 235$ K). Pour le composé

[Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂], $\chi_{\text{M}}T$ est proche de 3,5 cm³.K.mol⁻¹ à température ambiante. Cette valeur diminue lentement pour atteindre 3,06 cm³.K.mol⁻¹ à 169 K, puis chute abruptement en 2 K jusqu'à $\chi_{\text{M}}T = 0,15$ cm³.K.mol⁻¹ à 167 K ($T_{1/2\downarrow} = 168$ K). Pendant la remontée en température, une variation abrupte de $\chi_{\text{M}}T$ sur 1 K est observée à $T_{1/2\uparrow} = 173$ K. Le composé [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] présente une TS extrêmement abrupte avec une hystérésis de 5 K. Pour le composé [Fe(phen)₂(NCS)₂] la valeur de $\chi_{\text{M}}T$ est proche de 3,5 cm³.K.mol⁻¹ à température ambiante [37]. La susceptibilité magnétique reste constante jusqu'à 210 K puis diminue légèrement pour atteindre la valeur de 3,1 cm³.K.mol⁻¹ à 180 K. Au-delà de cette température le signal chute brusquement et atteint 0,2 cm³.K.mol⁻¹ à 150 K. A 90 K le produit $\chi_{\text{M}}T$ est proche de zéro. Lors de la remontée en température, la susceptibilité magnétique augmente légèrement jusqu'à 0,15 cm³.K.mol⁻¹ à 150 K puis augmente brusquement pour atteindre 2,7 cm³.K.mol⁻¹ à 180 K. Au-delà de cette température le produit $\chi_{\text{M}}T$ augmente légèrement pour atteindre 3,5 cm³.K.mol⁻¹ à 290 K. Ce composé présente une transition de spin autour de 176 K avec une faible hystérésis. Pour le composé [Fe(abpt)₂(NCS)₂], la valeur de $\chi_{\text{M}}T$ est égal 3,4 à cm³.K.mol⁻¹ à température ambiante. Lorsque la température diminue la susceptibilité magnétique décroît continûment pour atteindre la valeur de 0,77 cm³.K.mol⁻¹ à 100 K. La transition de spin est graduelle et centrée autour de 180 K [36].

II.4.2.2- Coopérativité

Pour quantifier les interactions intermoléculaires qui gouvernent la TS thermique nous avons appliqué à cette série de composés le modèle de Slichter et Drickamer décrit dans la partie I [37]. Toutefois, nous utiliserons le facteur de coopérativité C, défini comme $\Gamma / 2RT_{1/2}$ [38], afin d'estimer la coopérativité de façon indépendante de $T_{1/2}$.

$$T(\gamma_{\text{HS}}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{R \ln \left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right) + \Delta S} \quad (\text{éq. II.1})$$

Pour estimer le facteur C dans la série des [Fe(PM-L)₂(NCS)₂] la variation d'enthalpie au cours de la transition de spin a été mesurée par calorimétrie et l'entropie a été déterminée comme le rapport $\Delta H / T_{1/2}$. La fraction HS de chaque composé a été déterminée à partir de $\chi_{\text{M}}T / (\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$, avec $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$ la limite magnétique à haute température (proche de 3,5 cm³. K. mol⁻¹). A basse température, les composés [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂] et [Fe(PM-FIA)₂(NCSe)₂]

présentent une fraction HS résiduelle (Figure II.27). Cette dernière a été prise en compte à partir de l'expression II.2 [33 b] :

$$T(\gamma_{\text{HS}}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 + f_{\text{HS}} - 2\gamma_{\text{HS}})}{R \ln \left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}} - f_{\text{HS}}} \right)} + \Delta S \quad (\text{éq. II.2})$$

avec f_{HS} la fraction résiduelle HS à basse température.

La Figure II.28 présente l'application du modèle de Slichter et Drickamer aux composés $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Dans le cas des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{py})_2(\text{NCS})_2] \bullet \text{py}$ (avec py = pyridine) l'estimation du paramètre C a été réalisée à partir des données calorimétriques rapportées dans la littérature [36,39,40]. Le Tableau II.2 présente les résultats obtenus pour l'ensemble de ces composés.

Tableau II.2 : Température de transition de spin $T_{1/2}$ [K], variation d'enthalpie ΔH_{HL} [kJ.mol⁻¹] et d'entropie ΔS_{HL} [J.K⁻¹.mol⁻¹] et paramètre C obtenu suivant le modèle de Slichter et Drickamer [41].

Composés	$T_{1/2}$	ΔH_{HL}	ΔS_{HL}	C
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$	189	6,68	35,3	0,48
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$	165	5,19	31,4	1,00
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$	235	6,58	28,0	0,76
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	168	10,06	59,88	1,16
	173	10,05	58,09	
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	176,29 ^[39]	8,60 ^[39]	48,78 ^[39]	1,18
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$	231,26 ^[39]	11,60 ^[39]	51,22 ^[39]	0,83
$[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$	180 ^[36]	5,80 ^[36]	33 ^[36]	0,80
$[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{phen})(\text{NCS})_2] \bullet \text{py}$	106 ^[40]	3,70 ^[40]	37 ^[40]	0,86

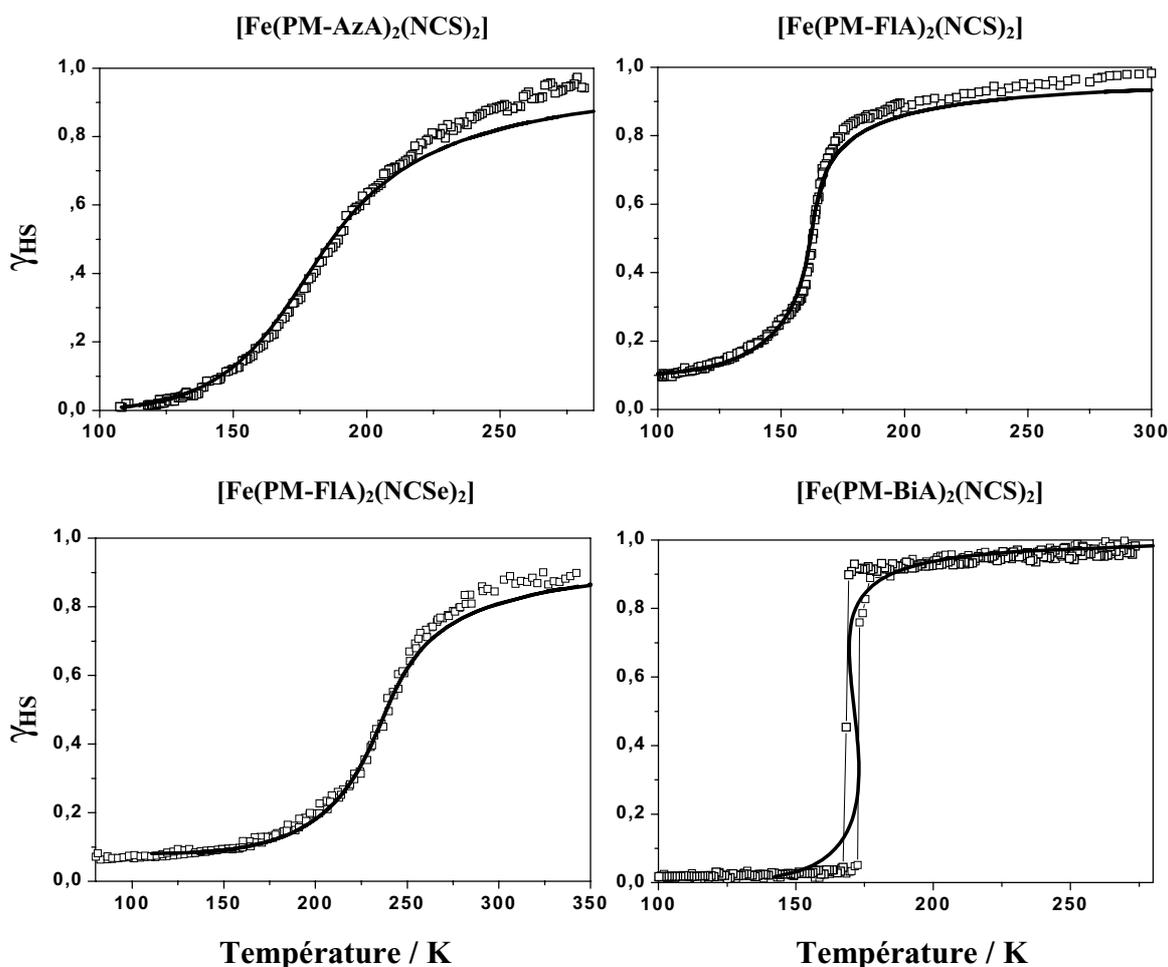


Figure II.28 : Modèle de Slichter et Drickamer appliqué aux transitions de spin thermiques.

Fraction résiduelle $f_{HS} = 0,1$ pour $[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$ et

$0,08$ pour $[Fe(PM-FIA)_2(NCSe)_2]$.

II.4.3- PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES

Les cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS des composés étudiés ont été enregistrées à différentes températures pendant une heure (Figure II.29). Ces composés illustrent parfaitement la diversité des comportements photomagnétiques que l'on peut rencontrer. Les différences semblent être liées à l'existence d'interactions intermoléculaires. Les composés $[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$, $[Fe(abpt)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-FIA)_2(NCSe)_2]$ dont les transitions de spin thermique sont graduelles présentent des relaxations HS \rightarrow BS de type exponentielle étirée. A l'inverse, les composés $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, $[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, caractérisés par une TS thermique abrupte montre un processus de relaxation de type sigmoïdal.

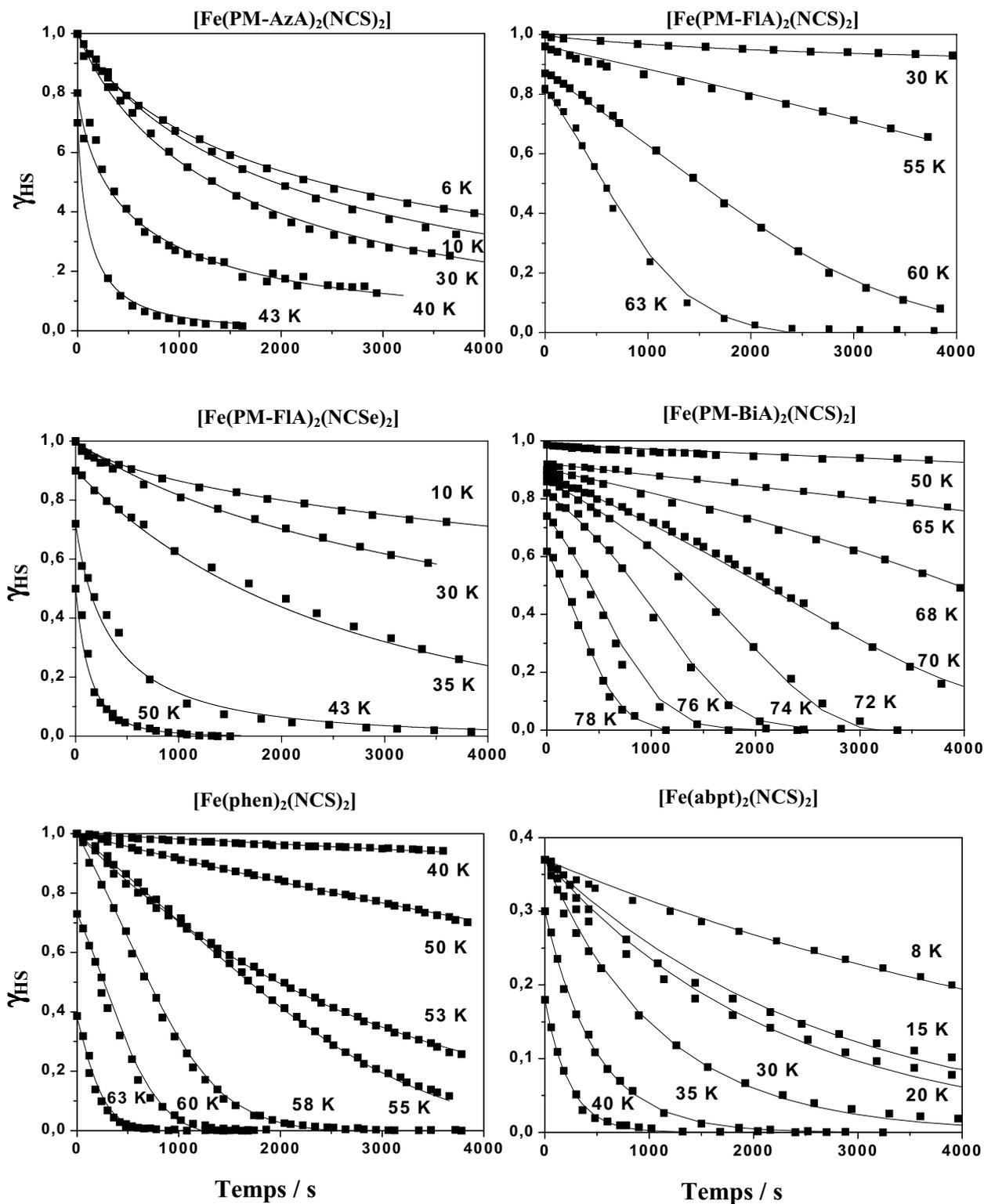


Figure II.29 : Cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS.

A partir de l'étude des cinétiques, nous avons déterminé l'évolution de la vitesse de relaxation en fonction de la température pour les différents composés. A titre d'exemple, la Figure II.30 présente l'évolution du logarithme de la relaxation, $\ln k_{HL}$, en fonction de l'inverse de la température pour les composés $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. Comme attendu à basse température on observe un régime indépendant de la température tandis qu'à partir de 20 K pour les composés $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{FIA})_2(\text{NCSe})_2]$ et 55 K pour $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ le régime devient thermiquement activé.

Tableau II.3 : Dans le domaine basse température gouverné par l'effet tunnel, E_a^{LT} [cm^{-1}] est l'énergie d'activation, k_∞^{LT} [s^{-1}] est le facteur préexponentiel. Dans la région activée thermiquement, E_a^{HT} [cm^{-1}] est l'énergie d'activation, E_a^ [cm^{-1}] est l'énergie d'activation additionnelle associée à la coopérativité et k_∞^{HT} [s^{-1}] est le facteur préexponentiel. Le terme σ [cm^{-1}] correspond à l'écart type sur l'énergie d'activation pour les relaxations exponentielles étirées.*

Composés	Domaine basse température ^(a)		Domaine haute température activé thermiquement ^(b)		
	k_∞^{LT}	E_a^{LT}	k_∞^{HT}	$E_a^{\text{HT}} (\pm\sigma)$	E_a^*
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[41]	3×10^{-4}	0,2	9×10^{-2}	100 ± 27	0
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[41]	6×10^{-8}	0,4	$1,7 \times 10^6$	870	70
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$ ^[41]	3×10^{-5}	0,2	5×10^{-1}	180 ± 26	0
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[18]	4×10^{-6}	0,5	$8,7 \times 10^5$	980	118
$[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ ^[35]			1×10^5	797	164
$[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ ^[36]	$6,6 \times 10^{-4}$	7	2	170	0
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	$2,4 \times 10^{-5}$	13	$1,5 \times 10^6$	810	80

(a-b) Incertitudes importantes en raison (a) d'une faible relaxation et (b) du recouvrement entre le domaine de relaxation dans l'effet tunnel et dans le régime activé thermiquement.

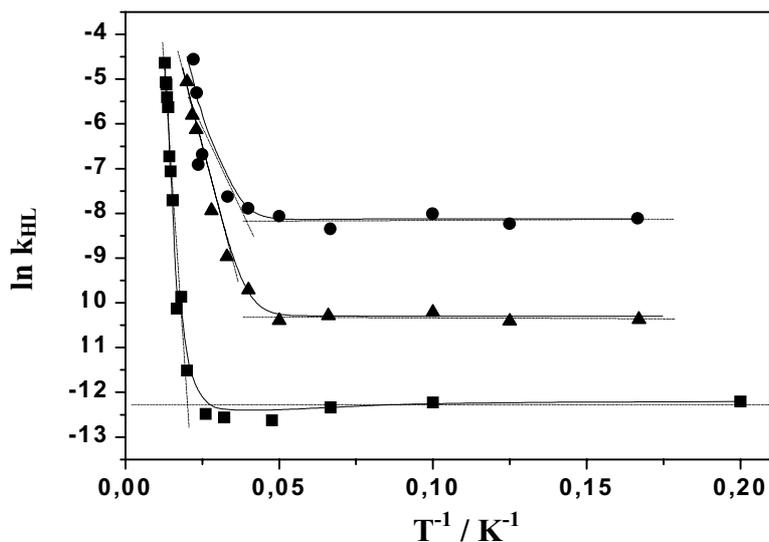


Figure II.30 : $\ln(k_{HL})$ en fonction de $1/T$ pour $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ (\bullet), $[\text{Fe}(\text{PM-FlA})_2(\text{NCSe})_2]$ (\blacktriangle) et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (\blacksquare).

Les paramètres de relaxation pour les différents composés estimés dans les deux domaines de température sont rapportés dans le Tableau II.3. A basse température, l'énergie d'activation de l'ensemble des composés est proche de zéro en accord avec un mécanisme de relaxation par effet tunnel entre les niveaux de plus basse énergie des états BS et HS. On observe également que l'énergie d'activation dans le domaine activé thermiquement est plus faible pour les composés qui relaxent de façon exponentielle que pour les composés qui présentent des relaxations sigmoïdales. L'énergie d'activation est de l'ordre de 100 à 200 cm^{-1} dans le cas des relaxations exponentielles alors qu'elle atteint 800 à 1000 cm^{-1} dans le cas des relaxations sigmoïdales.

II.4.4- DISCUSSION

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude des relaxations HS \rightarrow BS d'une série de composés en comparant l'allure des relaxations à la coopérativité liée au paramètre d'interaction C. Il semble que la détermination de C lors de la transition de spin thermique donne une idée de la nature des relaxations HS \rightarrow BS. Ainsi, les composés $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-FlA})_2(\text{NCSe})_2]$, qui possèdent des relaxations de type exponentielle étirée, présentent un facteur de coopérativité inférieur ou égal à 0,8. Par contre les composés $[\text{Fe}(\text{PM-FlA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, qui présentent des relaxations de type sigmoïdal, ont un facteur de coopérativité supérieur ou égal à 1. Ces résultats montrent qu'au-delà d'une valeur seuil du paramètre C, situé autour de 0,8-1, les relaxations évoluent d'exponentielles étirées à sigmoïdales.

Nous pouvons également noter que les composés possédant des relaxations de type sigmoïdal présentent des énergies d'activation supérieures à celles issues de systèmes exponentielles étirées. Toute chose étant égale par ailleurs, une énergie d'activation plus élevée devrait permettre de stabiliser l'état photoinduit à plus haute température. Dans l'objectif d'augmenter la température limite d'utilisation de l'effet LIESST, il semble intéressant pour le chimiste de tenter de concevoir des systèmes à fortes interactions intermoléculaires. Cependant, cet effort de synthèse soulève le problème de la comparaison des composés entre eux. Il doit être remarqué que l'utilisation d'un SQUID présente des limites dans la détermination précise des paramètres de relaxation.

- A basse température la relaxation est régie par un effet tunnel entre les deux niveaux de plus basse énergie des états HS et BS et le processus de désexcitation est très lent. Les cinétiques doivent donc être enregistrées sur des échelles de temps beaucoup plus longues pour être significatives.

- A plus haute température, le phénomène de relaxation résulte d'une somme d'effet tunnel à partir des niveaux thermiquement peuplés. Lorsque la température devient supérieure à 100-150 K l'évolution de la vitesse de relaxation avec la température peut être décrite par une loi d'Arrhénius [35b,42]. Toutefois, les cinétiques enregistrées à l'aide d'un magnétomètre SQUID doivent être supérieures à cinq minutes. Or dans la plupart des composés cette limite est atteinte pour des températures comprises entre 50-80 K. Ainsi, les énergies d'activation déduites étant situées dans la zone intermédiaire entre l'effet purement tunnel et celui de type Arrhénius (cf. zone de courbure autour de 50-100 K, Figure II.30) sont sous-estimées et difficilement comparables.

Par ailleurs, la détermination des propriétés photomagnétiques de chaque composé nécessite un temps d'étude important. En effet, il est nécessaire pour chaque produit d'enregistrer un grand nombre de cinétiques de relaxation. Cet ensemble de raisons nous a conduit à proposer une nouvelle procédure expérimentale, notée $T_c(\text{LIESST})$, afin d'entreprendre une étude comparative des propriétés photomagnétiques d'un grand nombre de composés à transition de spin. La partie III est consacrée à la constitution de cette base de données.

II.5 - CONCLUSION

Cette partie a été consacrée à une étude préliminaire des deux processus photomagnétiques connus pour l'ion Fe(II).

Pour tenter d'induire un effet LD-LISC à l'état solide nous avons utilisé la photoréaction de l'anthracène. L'étude de la fluorescence du ligand pur ou inséré dans la matrice du complexe a démontré la présence de photoréaction à l'état solide. Inséré dans une matrice d'acétate de cellulose, la réversibilité du processus a été mise en évidence. Toutefois, les temps de commutation sont extrêmement longs et incompatibles avec les critères industriels. Par ailleurs, une optimisation doit être envisagée afin d'obtenir une modification de la réponse magnétique sous irradiation.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la possibilité d'induire l'effet LIESST dans la boucle d'hystérésis thermique. Les premiers essais réalisés sur des composés présentant des températures de TS autour de la température ambiante ont montré une absence de modification du signal magnétique sous irradiation. Ce même résultat a été obtenu pour des hystérésis à basse température et pour des systèmes dopés présentant un effet LIESST quantitatif à 10 K.

Le troisième chapitre a été consacré à un suivi des cinétiques de relaxation HS \rightarrow BS à basse température afin de comparer les propriétés photomagnétiques de différents composés. Les premiers résultats corrélient la nature des relaxations avec la force des interactions intermoléculaires déduite de la transition de spin thermique. Nous avons ainsi démontré que l'augmentation de la coopérativité dans un composé pur ralentissait les processus de relaxation.

II.6 - REFERENCES

- [1] (a) J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928 (1992); (b) Thèse de C. Roux, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1992); (c) J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 234 (1993) 247; (d) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2273; (e) M.-L. Boillot, C. Roux, J.P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 3975; (f) M.-L. Boillot, H. Soyer, *New J. Chem.*, 21 (1997) 889; (g) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, 190 (1999) 47; (h) M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* (1999) 179; (i) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, 190 (1999) 47; (j) A. Sour, M.L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2117.
- [2] (a) N. B. Singh, R. J. Singh, N. P. Singh, *Tetrahedron*, 50 (1994) 6441; (b) V. Ramamurthy, Photochemistry in Organized and Constrained Media, VCH Publishers Inc., New York, Weinheim, Cambridge (1991); (c) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 433.
- [3] (a) Stoemer, Foerster, *Ber*, 52 (1919) 1263; (b) Stobbe, *Ber*, 52 (1919) 666; (c) H. I. Bernstein, W. C. Quimby, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1845; (d) M. D. Cohen, G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1996; (e) M. D. Cohen, G.M.J. Schmidt, F.I.J. Sonntag, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2000; (f) G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2014; (g) F. Nakanishi, H. Nakanishi, M. Tsuchiya, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 3096.
- [4] (a) J. N. Moorthy, K. Venkatesan, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 3292; (b) M.M. Bhadbade, G.S. Murthy, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *Chem. Phys. Lett.*, 109 (1984) 259; (c) K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2337; (d) W. Li, V. Lynch, H. Thompson, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 7211.
- [5] (a) I. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, 101 (1867) 333; (b) A. Beyeler, P. Belser, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 2779.

- [6] (a) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, (1999) 899; (b) M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 985; (c) S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 2380; (d) S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999) 8450; (e) T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, M. Irie, *Chem. Lett.*, (1999) 1003; (e) T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 1589.
- [7] (a) E. Hadjoudis, M. Vitorakis, I. Moustakeli-Mabridis, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1345 ; (b) J. Huruda, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 5809.
- [8] J.C. Crano, R.J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol 1, Plenum Press, New York and London (1999).
- [9] R. Luther, F. Weigert, *Z. Physik Chem.*, 51 (1905) 297.
- [10] (a) B. Stevens, *Spectrochimica Acta*, 18 (1962) 439; (b) B. Stevens, T. Dickinson, *Spectrochimica Acta*, 19 (1963) 1865; (c) B. Stevens, T. Dickinson, R. R. Sharpe, *Nature*, 204 (1964) 876; (d) B. Stevens, R. R. Sharpe, S. A. Emmons, *Photochem. Photobiol.*, 4 (1965) 603; (e) Thèse de J. P. Desvergnès, Université de Bordeaux, (1971).
- [11] (a) J. K. S. Wan, R. N. Mc Cormick, E. J. Baum, J. N. Jr Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4409 ; (b) E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3564 ; A. Bernas, D. Leonardi, M. Renaud, *Photochem. Photobiol.* , 5 (1966) 721.
- [12] G. Kaupp, J. Scheyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Kermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 276 (1996) 315.
- [13] (a) W.J. Tomlinson, E.A. Chandross, *Advances in Photochemistry*, Ed. J.N. Jr Pitts, G.S. Hammond, K. Gollnick, J. Wiley Interscience, New York, 12 (1980) 20; (b) H. Bouas-Laurent, J.P. Desvergnès, *Photochromism; Molecules and Systems*, Ed. H. Dürr et H. Bouas-Laurent, Elsevier (1990) 561.
- [14] H.H. Jaffé, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Ed. J. Wiley and Sons, Inc. (1962).
- [15] J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Ed. J. Wiley and Sons, Inc. (1970).
- [16] (a) W. R. Ware, *Survey of Progress in Chemistry*, Academic Press, NY, 4 (1968) 253; (b) A. Castellan, Thèse de 3^{ème} cycle, Bordeaux (1970) 11.
- [17] (a) J. N. Murrell, T. Tanuka, *Mol. Phys.*, 4 (1964) 363; (b) F. J. Smith, A. I. Armstrong, S. P. Mc Glynn , *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 442; (c) J. B. Birks, A. A. Kazzaz, T. A. King, *Proc. Roy. Soc.*, A291, (1966) 556; (d) R. L. Barnes, J. B. Birks, *Proc. Roy. Soc.*, A291, (1966) 570 ; (e) J. Ferguson, A. Castellan, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Chem. Phys. Lett.*, 78 (1981) 446.

- [18] (a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4432; (b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 985; (c) J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 10861.
- [19] Cerius_2 3.0, San Diego: Molecular Simulations Inc., Avril 1997.
- [20] D.W. Fink, W.E. Ohnesorge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 18, 4995.
- [21] K. Hamachi, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 2937.
- [22] (a) K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.*, 16 (2000) ; (b) K. Matsuda, M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 2577; (b) K. Matsuda, M. Irie, *ICMM2000*, San Antonio, Sept. 16-21 (2000).
- [23] (a) S. Bénard, P. Yu, *Adv. Matt.*, 12 (2000) 48 ; (b) S. Bénard, P. Yu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (2000) 65; (c) S. Bénard, P. Yu ; K. Nakatani, J.-F. Delouis , *ICMM2000*, San Antonio, Sept. 16-21 (2000).
- [24] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, (1993) 53.
- [25] (a) S. Decurtins, P. Gülich, C.P Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1; (b) S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2174.
- [26] (a) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Chim*, 12 (1986) 207; (b) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Series*, 644 (1996) 298.
- [27] R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, G. Wojcieszczyk, M. F. Rudolf, Conference Proceedings, *ICAME95*, 50 (1996) 11.
- [28] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 111 (1991) 275.
- [29] Thèse de Y. Garcia, Académie de Bordeaux (1999).
- [30] W. Vreugdenhil, J.H. van Diemen, R.A.G. de Graaf, J.G. Haasnoot, J. Reedjik, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, 9 (1990) 2971.
- [31] Thèse de H. Constant-Machado, Académie de Paris VI (1997).
- [32] O. Roubeau, J. G. Hasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 335 (1999) 541.
- [33] (a) J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J.G. Hasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2617; (b) Thèse de J.-P. Martin, Université de Paris XI Orsay, 1993.

- [34] (a) F. Renz, H. Spiering, H. Goodwin, P. Gütlich, 4th Spin Crossover Family Meeting, Seeheim-Jugenheim, 30 Avril-2 Mai 1999 ; (b) F. Renz, H. Spiering, H. Goodwin, P. Gütlich, *hyperfine interactions*, 126 (2000) 155.
- [35] (a) A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4245; (b) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 8710; (c) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 192 (1992) 65 ; (d) J. Jestic, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 248 (1996) 458; (e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, 17 (1995) 17
- [36] (a) N. Moliner, M.C. Muñoz, P.J. Van Koningsbruggen, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta.*, 274 (1998) 1; (b) N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta.*, 291 (1999) 279.
- [37] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2142.
- [38] K.F. Purcell, M.P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 23 (1984) 2620.
- [39] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 555.
- [40] R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4492.
- [41] L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 12, 2246.
- [42] C. L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6981.

PARTIE III : CREATION D'UNE BASE DE DONNEES : LE T_c (LIESST)

III.1 - LA NOTION DE T_c(LIESST)	105
III.2 - LE T_c(LIESST) : UN ELEMENT DE COMPARAISON	117
III.3 - TRANSITIONS DE SPIN THERMIQUES ET PHOTOMAGNETIQUES DANS DES COMPOSES FeP_4X_2	127
III.4 - ETUDE DES COMPOSES $[Fe(3pp)_3]X_2 \cdot nH_2O$ et $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$	139
III.5 - CONCLUSION	153
III.6 - REFERENCES	155

III.1 - LA NOTION DE T_c (LIESST)

L'ensemble des résultats que nous avons décrit dans la partie précédente oriente nos recherches vers le contrôle des processus de relaxation de l'effet LIESST. Le but de cette démarche est de comprendre comment ralentir les processus de relaxation pour stabiliser l'état photoinduit à haute température. Il est donc indispensable de comparer les composés entre eux. Toutefois pour caractériser l'ensemble du processus de relaxation HS \rightarrow BS d'un composé, il est nécessaire d'avoir à la fois accès aux vitesses de relaxation sur des temps très longs à basse température et sur des temps très courts à haute température. De plus cela nécessite un nombre important d'expériences. Aussi, pour mener à bien ce travail nous proposons d'utiliser une nouvelle procédure de comparaison du comportement photomagnétique des composés à transition de spin, notée T_c (LIESST).

III.1.1- Présentation de la notion de T_c (LIESST)

Le principe utilisé pour collecter le T_c (LIESST) est identique pour tous les composés. La Figure III.1 illustre schématiquement l'expérience. Le composé est introduit dans un magnétomètre SQUID à température ambiante. Puis la température est abaissée jusqu'à 10 K pour permettre à la transition de spin thermique de se produire. Le composé dans l'état bas spin est ensuite irradié avec i) la longueur d'onde de 530,9 nm pour les composés qui présentent uniquement la transition électronique d-d, et ii) une longueur d'onde, beaucoup plus variable, étendue jusqu'à 830 nm pour les composés caractérisés par une bande de transfert de charge métal-ligand (autorisation d'une transition MLCT nettement supérieure à celle des transitions d-d).

L'irradiation lumineuse à 10 K entraîne un accroissement rapide du signal magnétique, preuve de la conversion BS \rightarrow HS. L'état photostationnaire est généralement atteint au bout d'une heure. L'irradiation lumineuse est alors stoppée et la température est augmentée à la vitesse constante de 0,3 K.min⁻¹. A basse température, la relaxation de l'état photoinduit est gérée par l'effet tunnel et le signal magnétique demeure constant. Lorsque la température augmente, le processus devient thermiquement activé et le signal chute rapidement. **L'information HS reste donc inscrite jusqu'à une certaine température notée**

$T_c(\text{LIESST})$. Cette valeur représente en quelque sorte **la limite d'utilisation** pour un **matériau en vue d'application photomagnétique**.

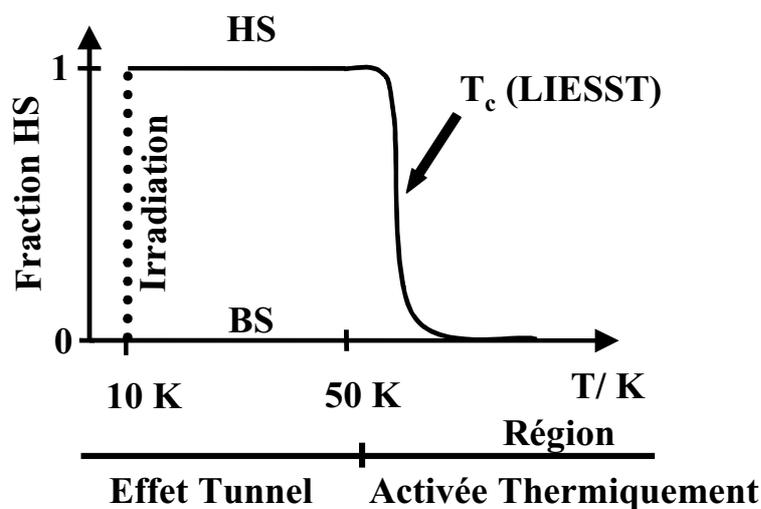


Figure III.1 : Schéma du protocole expérimental de la mesure du $T_c(\text{LIESST})$.

La Figure III.2 rapporte l'expérience obtenue avec le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. La valeur du $T_c(\text{LIESST})$ est estimée précisément à partir du produit $\partial\gamma_{\text{HS}}/\partial T$, qui représente la dérivée de la fraction HS par rapport à la température.

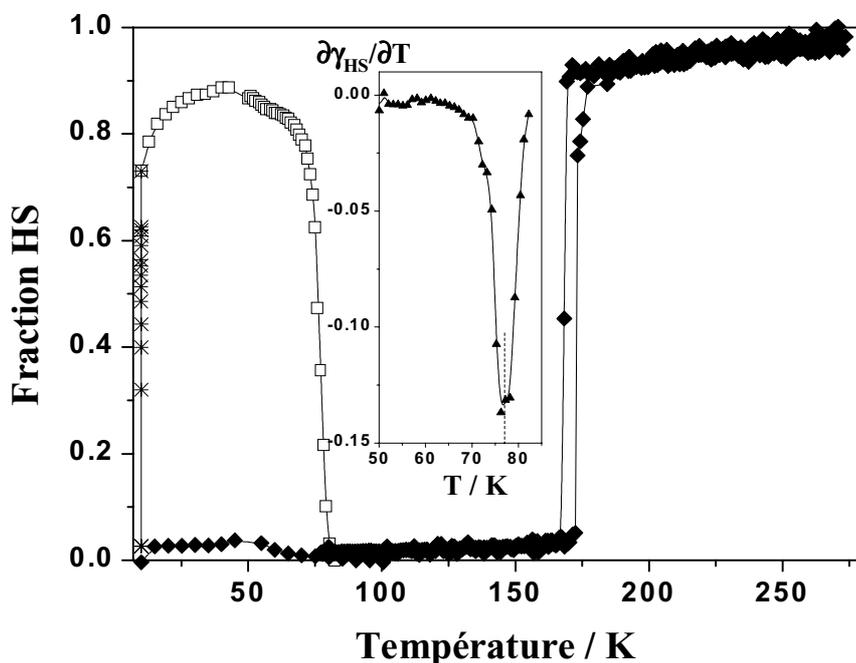
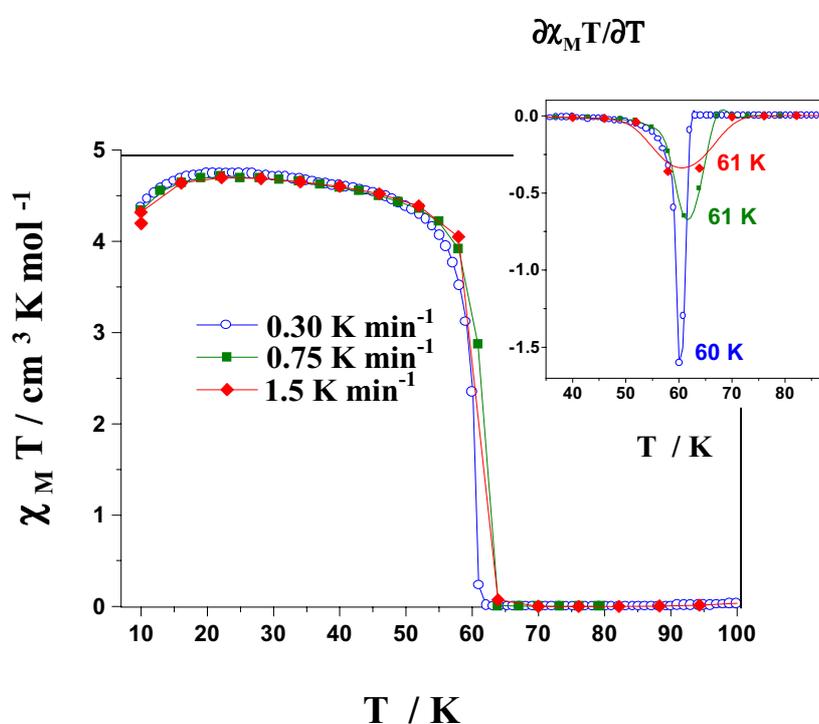


Figure III.2 : Propriété photomagnétique de $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ en fonction de la température. (\diamond) Transition de spin thermoinduite, (\times) irradiation à 752 nm et (\square) suivi de la disparition de l'information HS photoinscrite en fonction de la température (vitesse de chauffage $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

III.1.2- Influence de la vitesse de montée en température

La mesure du $T_c(\text{LIESST})$ présente l'avantage d'être rapide et de permettre de comparer les composés suivant un critère simple. Cette valeur prend en compte la relaxation de l'état photoinduit en fonction de la température et du temps. Bien entendu, cette valeur de $T_c(\text{LIESST})$ est liée à la méthode de mesure de par l'importance du facteur temps dans la relaxation. Nous avons donc cherché à connaître l'importance de ce facteur. Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, nous avons vérifié qu'une vitesse de montée en température cinq fois supérieure n'affectait pas de façon significative la valeur du $T_c(\text{LIESST})$ (Figure III.3). Toutefois, il doit être gardé en mémoire que cette étude a été réalisée sur une toute petite fenêtre de temps : La valeur du $T_c(\text{LIESST})$ serait différente si le temps de mesure était infime



ou à l'inverse très grand. Dans la suite de ce travail de comparaison, nous garderons la valeur de montée en température constante ($0,3 \text{ K min}^{-1}$).

Figure III.3 : Effet de la variation de la vitesse de montée en température sur l'expérience de $T_c(\text{LIESST})$ du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

III.1.3- Originalité de la notion de $T_c(\text{LIESST})$

Il doit être signalé que la Figure III.1 avait été présentée auparavant dans deux articles. La Figure 8 de l'article de Gütllich et coll. [1] montre une expérience proche d'une détermination de $T_c(\text{LIESST})$. Néanmoins, aucune discussion n'est faite autour de la température critique de relaxation. En 1986, Herber [2] rapporte une étude infrarouge à partir des vibrations ν_{CN} de composés à transition de spin. Cet auteur irradie le composé à basse température, puis dans l'obscurité il augmente la température pour observer la dépopulation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$. Le diagramme de la Figure 1 de l'article de Herber [2a] est donc identique à celui

présenté ici en Figure III.1. Toutefois, la température notée T_2 (cf. Table I [2b]) est estimée "approximativement". Dans le travail que nous proposons, la valeur $T_c(\text{LIESST})$ est précisément obtenue à partir du minimum du produit $\partial\gamma_{\text{HS}}/\partial T$. Par ailleurs, la vitesse de montée en température n'avait pas été discutée par Herber [2]. Ce paramètre est pourtant important et nous proposons de fixer la vitesse de montée en température à $0,3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Examinons maintenant si la démarche du $T_c(\text{LIESST})$ présente un intérêt par rapport aux méthodes traditionnellement utilisées. La première comparaison des propriétés LIESST entre composés a été rapportée par Hauser en 1991 [3]. Cet auteur a montré une corrélation directe entre le taux de relaxation à $T \rightarrow 0$ (k_0^{LT}) et $T_{1/2}$ dans des composés dilués. L'estimation de k_0^{LT} nécessite un temps d'enregistrement très long car les cinétiques de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ à basse température sont très lentes. A l'opposé, la détermination du $T_c(\text{LIESST})$ est très rapide. En moins de 6 heures, les propriétés d'un composé sont enregistrées. Ce critère permet ainsi d'acquérir des informations sur un grand nombre de composés et constitue un outil pour le chimiste.

De façon générale, la valeur du $T_c(\text{LIESST})$ combine les paramètres décrits par Hauser [3]. Ainsi, nous devrions retrouver les effets des facteurs S et p sur le $T_c(\text{LIESST})$; c'est-à-dire l'influence de la variation de la distance fer-ligand entre les états BS et HS ($\Delta\bar{r}$) et de la température de transition de spin ($T_{1/2}$). Nous espérons que cette collecte d'information pourra nous guider dans le choix des composés à synthétiser en vue d'obtenir des matériaux plus performants en terme de photomagnétisme.

III.1.4- Détermination de quelques $T_c(\text{LIESST})$: Premières remarques

Pour initier la constitution d'une base de données, nous avons mesuré le $T_c(\text{LIESST})$ de différents composés [4] :

- deux composés de référence dans le domaine des transitions de spin : $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$
- des composés de type $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ (avec $X = \text{S}$ ou Se) où L est un ligand bidenté, tels que les dérivés de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$

- des composés [Fe(L)(L')] présentant des ligands L et L' de nature différentes, tels que [Fe{H₂B(Pz)₂}₂phen] et [Fe{H₂B(Pz)₂}₂bipy]
- des composés présentant des ligands phosphorés
- des composés dinucléaires [{Fe(bt)(NCX)₂}₂bypm] avec X= S, Se

Ces composés réunissent différents types de transition de spin thermique : graduelle, abrupte avec ou sans hystérésis. Les températures de transition de spin varient entre ≈ 100 et 240 K. Les composés étudiés sont sous forme de poudre. Suivant les bandes d'absorption des composés l'irradiation a été réalisée avec $\lambda = 530,9$ nm, $\lambda = 634,7 - 647$ nm (laser Krypton, P = 10 mW/cm²) ou $\lambda = 830$ nm (diode laser, P = 30 mW/cm²). Les résultats sont collectés dans le tableau III.1. Les composés notés 1,2,3,4,9 et 10 ont été synthétisés par l'équipe du Prof. Real.

Tableau III.1 : Transition de spin en mode refroidissement [$T_{1/2}(\downarrow)$, K] et chauffage [$T_{1/2}(\uparrow)$, K], largeur d'hystérésis [ΔT , K], point photostationnaire obtenu après irradiation à 10 K [$(\chi_M T)_{lim}$, cm³ . K . mol⁻¹] et valeur de T_c (LIESST) [K] pour différents composés.

N	Composés ^{a)}	$T_{1/2}(\downarrow)$	$T_{1/2}(\uparrow)$	ΔT	$(\chi_M T)_{lim}$	T_c (LIESST)
1	[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	186 ^{b)}	186 ^{b)}	0	1 ^{j)}	40 ^{j)}
2	[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂]	224 ^{b)}	224 ^{b)}	0	1 ^{j)}	32 ^{j,l)}
3	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ phen]	161.8 ^{c)}	165.6 ^{c)}	3.8 ^{c)}	3.76	44
4	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ bipy]	160 ^{c)}	160 ^{c)}	0	4.02	52
5	[Fe(ptz) ₆](BF ₄) ₂	128.0 ^{d)}	134.2 ^{d)}	6.2 ^{d)}	4.57	60
6	[Fe _{0.7} Zn _{0.3} (ptz) ₆](BF ₄) ₂	96	96	0	3.37	64
7	[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176.3 ^{e)}	176.3 ^{e)}	0	2.28	62
8	[Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂]	231 ^{e)}	231 ^{e)}	0	1.36	47
9	[{Fe(bt)(NCS) ₂ } ₂ bypm]	180 ^{f)}	180 ^{f)}	0	2.03 ⁱ⁾	62 ^{k)}
10	[{Fe(bt)(NCSe) ₂ } ₂ bypm]	244 ^{f)}	244 ^{f)}	0	2.90 ⁱ⁾	46
11	[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	184	184	0	0.51	44
12	[Fe(PM-AzA) ₂ (NCSe) ₂]	255	255	0	1.95	25

Tableau III.1 (suite) :

N	Composés ^{a)}	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT	(χ _M T) _{lim}	T _c (LIESST)
13	[Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂]	167	167	0	1.81	64
14	[Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂]	236	236	0	1.37	40
15	[Fe _{0.9} Zn _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	170	235	65	0.76	65
16	[Fe _{0.75} Zn _{0.25} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	140	230	90	1.80	67
17	[Fe _{0.5} Zn _{0.5} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	100	100	0	1.05	69
18	[Fe _{0.9} Ni _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	168	252	84	1.99	66
19	[Fe _{0.8} Ni _{0.2} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	176	268	92	1.35	66
20	[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	168 ^{g)}	173 ^{g)}	5	0.71	78 ^{g)}
21	[Fe(PM-A) ₂ (NCS) ₂]	186	186	0	2.89	49
22	[Fe(dppen) ₂ (Cl) ₂] [•] 2CH ₂ Cl ₂	195 ^{h)}	195 ^{h)}	0	3.48	58
23	[Fe(py) ₂ (phen)(NCS) ₂] [•] 0,5py	103	103	0	1	47
24	[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂] [•] CH ₃ CN	168 ⁱ⁾	168 ⁱ⁾	0	1.2	52 ^{l)}
25	[Fe(dppen) ₂ (Br) ₂] [•] 2CHCl ₃	171 ^{h)}	171 ^{h)}	0	2,5	66

a) abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole; H₂B(pz) = dihydrobis(1-pyrazolyl) borate; phen = 1,10-phénantroline; bipy = 2,2'-bipyridine; ptz = 1-propyl-tétrazole; bt = 2,2'-bi-2-thiazoline; bpym = 2,2'-bipyrimidine; PM-AzA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(phénylazo)aniline; PM-FIA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(2-amino)fluorène; PM-PEA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline; PM-BiA = (N-2'-pyridylméthylène)-4-aminobiphényle; PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-amino-diphénylméthane ; dppen = cis-1,2-bis(di-phénylphosphino)éthylène; b) [5]; c) [6]; d) [7]; e) [8]; f) Transition de spin en deux étapes [{Fe(bt)(NCS)₂ }₂bpym] (163 K and 197 K) [9] et [{Fe(bt)(NCSe)₂ }₂bpym] (223 K and 265 K) [10]; g) [11]; h) [12]; i) [13]; j) [14]; k) [15] ; l) Mesures réalisées sur cristaux.

III.1.4.1- Valeur limite du point photostationnaire.

Les valeurs obtenues pour (χ_MT)_{lim} sont pour certains composés largement en dessous de la valeur de 3,5 cm³. K. mol⁻¹ attendue pour un peuplement total (Tableau III.1). Ce résultat peut avoir différentes origines :

- L'opacité de l'échantillon peut gêner la propagation du faisceau lumineux au sein du matériau. En effet la majorité de ces composés sont de couleur foncée. Ils présentent une bande MLCT dans l'état BS qui s'étend sur un large domaine spectral avec une autorisation plus importante que celle des bandes d-d. A titre d'exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ en solution dans l'acétonitrile à température ambiante présente une MLCT centrée à 585 nm avec une autorisation de $\log(\epsilon) = 3,1$ [16]. En revanche, pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ la transition d-d associée à l'état BS (${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$) est donnée avec un $\log(\epsilon) = 1,4$ et celle de l'état HS (${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$) avec un $\log(\epsilon) = 0,7$ [17]. Cette forte transition MLCT peut donc entraîner des inhomogénéités de peuplement au sein de l'échantillon. Comme nous l'avons préalablement indiqué (cf. Partie II.3.4), ces effets de pénétration d'onde lumineuse au sein d'un matériau ont été mis en évidence notamment par le suivi simultané de la population par réflectivité et par mesure magnétique sur les composés $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ [18,19]. La conséquence directe est une valeur de χ_{MT} inférieure à celle attendue pour une conversion totale, la mesure de SQUID étant un reflet d'une modification volumique et non surfacique comme la technique de réflectivité.

- Le point photostationnaire obtenu à 10 K est le résultat d'un compromis entre population et relaxation. Dans cette zone de température, la relaxation est généralement lente. Ainsi la durée de vie de l'état HS photoinduit pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ est supérieure à 10^6 s. Par contre pour certains composés la relaxation est déjà rapide à basse température. Ainsi, les cinétiques de relaxation enregistrées dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2]$ montrent que le système relaxe totalement en 50 min à 10 K [14]. Dans ce cas, la relaxation n'est plus négligeable et peut jouer un rôle dans la valeur de l'état photostationnaire obtenu.

- Un échauffement local de l'échantillon peut être également envisagé. Toutefois, cette perturbation peut-être minimisée par une diminution de l'intensité. La signature d'un échauffement est une augmentation très rapide de la valeur magnétique dès l'arrêt de l'irradiation.

- L'éclatement en champ nul (Zéro Field Splitting, ZFS) de l'état HS peut conduire à une valeur de χ_{MT} qui n'est pas proportionnelle à γ_{HS} . Pour mettre en évidence de façon qualitative l'effet du ZFS sur la valeur magnétique obtenue nous avons réalisé l'expérience suivante sur le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$: Le composé a été irradié à 10 K avec $\lambda = 830$ nm. Lorsque l'état photostationnaire est atteint, l'irradiation est coupée et la température est abaissée à 2 K. Le signal magnétique est alors enregistré depuis 2 K jusqu'à 100 K (Figure

III.4). On observe nettement une augmentation du signal de 2 K jusqu'à environ 40 K. On atteint alors un plateau, puis lorsque la température augmente au-delà de 70 K le signal chute brusquement. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basse température la relaxation est très lente et l'allure de la courbe est gouvernée par le ZFS. Par contre lorsque la température augmente, l'effet du ZFS s'atténue et la relaxation s'accélère ce qui conduit à une chute du signal magnétique. Nous avons tenté de quantifier l'effet du ZFS avec les équations III.1. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour $D = 16 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,2$. Cependant, il est à noter que D est anormalement élevé, ce qui laisse supposer la présence d'interactions magnétiques entre porteurs de spin.

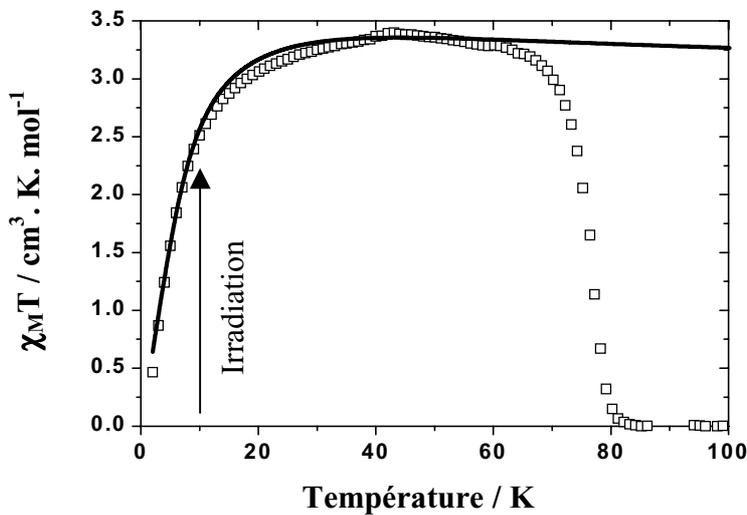


Figure III.4 : Le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ est irradié à 10 K. Une fois l'état photostationnaire atteint, l'irradiation est stoppée et la température est abaissée à 2 K. Le signal magnétique est alors enregistré de 2 K à 100 K (□). La simulation est réalisée avec $D = 16 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,2$ (—).

$$\chi_M T_{//} = \frac{3}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{e^{-D/kT} + 4e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}}$$

$$\chi_M T_{\perp} = \frac{1}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{kT}{D} \cdot \frac{9 - 7e^{-D/kT} - 2e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}}$$

$$(\chi_M T)_{ZFS} = \frac{\chi_M T_{//} + 2 \cdot \chi_M T_{\perp}}{3} \quad (\text{éq. III.1})$$

III.1.4.2- Les différentes allures du $T_c(\text{LIESST})$.

L'étude que nous avons conduit à partir de la série de composés décrits dans le Tableau III.1 nous a permis d'observer des allures de $T_c(\text{LIESST})$ différentes. Ainsi les composés dont les *transitions de spin thermiques sont graduelles* présentent généralement une courbe de $T_c(\text{LIESST})$ qui décroît également de façon graduelle. C'est le cas notamment des composés $[Fe(abpt)_2(NCS)_2]$ (Figure III.5) et $[Fe(AzA)_2(NCS)_2]$. Pour ce type de composés l'allure graduelle de la relaxation se traduit par un extremum moins bien défini.

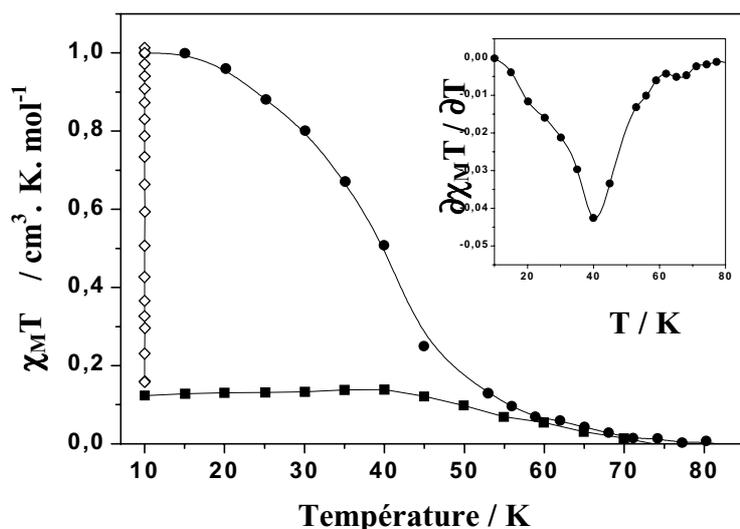


Figure III.5 : Détermination du T_c (LIESST) pour le composé $[Fe(abpt)_2(NCS)_2]$ (avec $abpt = 4$ -amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole [14]). (■) $\chi_M T$ sans irradiation, (◇) $\chi_M T$ sous irradiation lumineuse ($\lambda = 647,1$ - $679,4$ nm) et (●) évolution du produit $\chi_M T$ après irradiation lumineuse.

Les composés aux *transitions de spin thermiques abruptes* possèdent des courbes de T_c (LIESST) qui chutent également brutalement en quelques kelvins. C'est le cas, notamment, de $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (Figure III.6). Un comportement identique a été observé pour les composés $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, $[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$. La dérivée du signal magnétique en fonction de la température présente un extremum marqué.

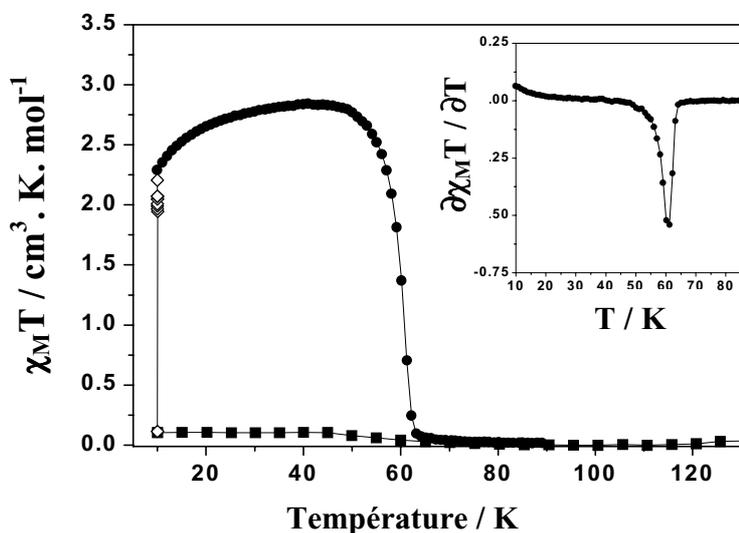


Figure III.6 : Détermination du T_c (LIESST) pour le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$. (■) $\chi_M T$ sans irradiation, (◇) $\chi_M T$ sous irradiation lumineuse ($\lambda = 647,1$ - $676,4$ nm) et (●) évolution du produit $\chi_M T$ après irradiation lumineuse.

Pour les composés *dinucléaires*, un comportement particulier a été observé [15]. La Figure III.7 présente l'expérience réalisée sur le composé $\{[Fe(bt)(NCS)_2]_2bypm\}$. A basse température, l'irradiation lumineuse conduit à une faible augmentation du produit $\chi_M T$. Lorsque le point photostationnaire est atteint, l'irradiation lumineuse est alors stoppée et la température est abaissée à 2 K. On enregistre ensuite l'évolution du signal magnétique avec l'augmentation de la température de 2 à 90 K. On observe une augmentation du produit $\chi_M T$

jusqu'à environ 45 K puis une chute rapide. Ce comportement est totalement différent de celui enregistré pour un composé mononucléaire (Figures III.2 et III.4-6). L'évolution du $T_c(\text{LIESST})$ a été expliquée par la présence à basse température d'interactions magnétiques [15].

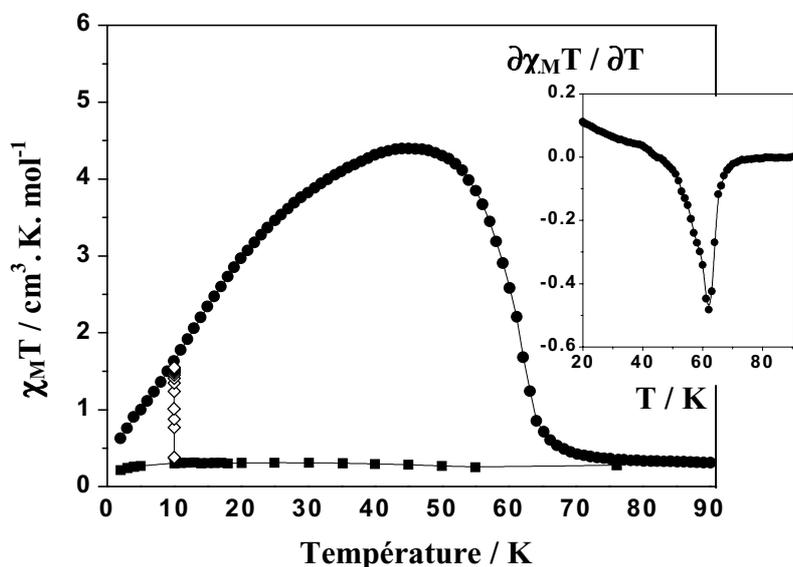


Figure III.7a : Expérience de $T_c(\text{LIESST})$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bypm}$ après irradiation lumineuse. (■) $\chi_M T$ sans irradiation, (◇) $\chi_M T$ sous irradiation lumineuse ($\lambda = 647,1\text{-}679,4 \text{ nm}$) et (●) évolution du produit $\chi_M T$ après irradiation lumineuse [15].

L'irradiation du composé entraîne la conversion de chaque ion Fe(II) de l'état BS vers l'état HS. Hors dans cette famille de composés, il a été montré la présence d'interactions antiferromagnétiques (composé $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ [20]). Rappelons, qu'un couplage antiferromagnétique entre deux ions Fe(II) HS conduit à cinq niveaux électroniques : $S = 0, 1, 2, 3$ et 4 . L'état diamagnétique $S = 0$ est l'état de plus basse énergie. Ainsi pour la paire HS-HS, l'état atteint par irradiation à basse température est un état diamagnétique. Ceci explique la faible valeur magnétique obtenue après irradiation à 10 K. Lorsqu'on élève la température, les niveaux d'énergie supérieurs ($S = 1, 2, 3$ et 4) sont progressivement peuplés. Ces niveaux sont paramagnétiques et conduisent à l'augmentation du produit $\chi_M T$. Lorsque la température augmente, la relaxation s'accélère et on observe alors une brusque chute du signal magnétique. Le $T_c(\text{LIESST})$ peut alors être déterminé comme pour les composés mononucléaires en calculant la dérivé du produit ($\chi_M T$) par rapport à la température.

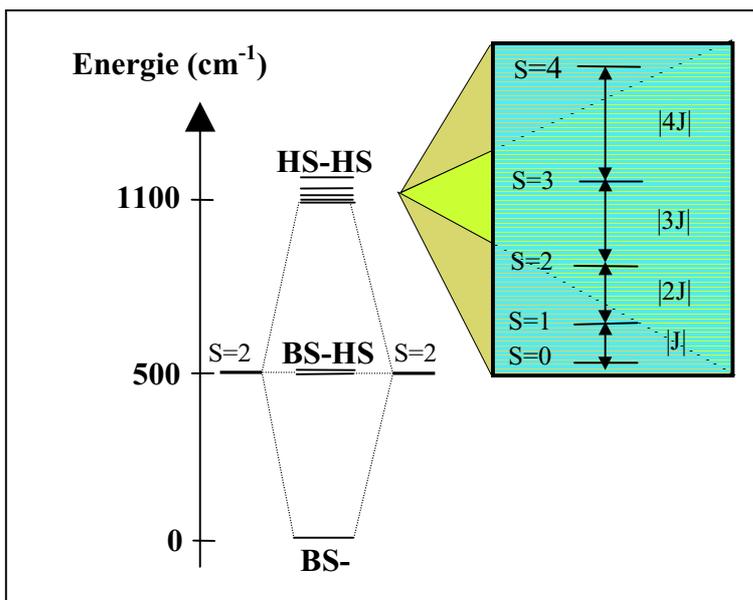


Figure III.7b : Diagramme d'énergie du système dinucléaire. L'état HS-HS est éclaté en cinq niveaux d'énergie sous l'effet du couplage antiferromagnétique.

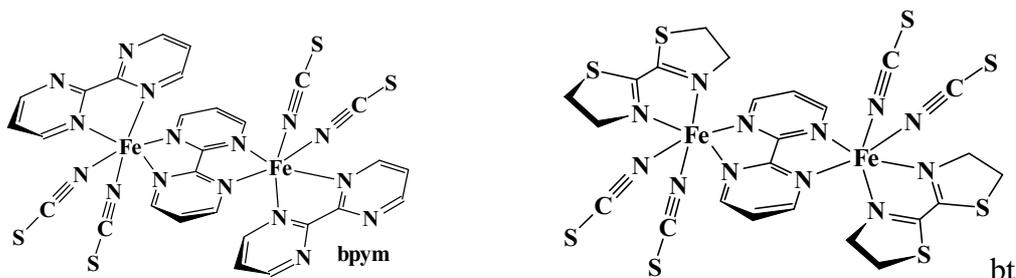


Figure III.7c : Composés [$\{\text{Fe}(\text{bpy})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}$] et [$\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpy}$].

III.2 - LE $T_c(\text{LIESST})$ UN ELEMENT DE COMPARAISON

III.2.1- EVOLUTION DU $T_c(\text{LIESST})$ EN FONCTION DE $T_{1/2}$

A partir des données collectées dans le Tableau III.1, nous avons recherché l'existence de liens entre les composés. Hauser avait montré que les constantes de relaxations à basse température (k_0^{LT}) suivaient la théorie multiphonon non-adiabatique [21] : k_0^{LT} augmente avec $T_{1/2}$ (cf. Partie I, Figure I.25) [3]. Nous avons donc décidé de comparer l'évolution du $T_c(\text{LIESST})$ avec la température de transition de spin thermique ($T_{1/2}$) pour l'ensemble des composés rapporté dans le Tableau III.1. La Figure III.8 présente le graphe $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ [4].

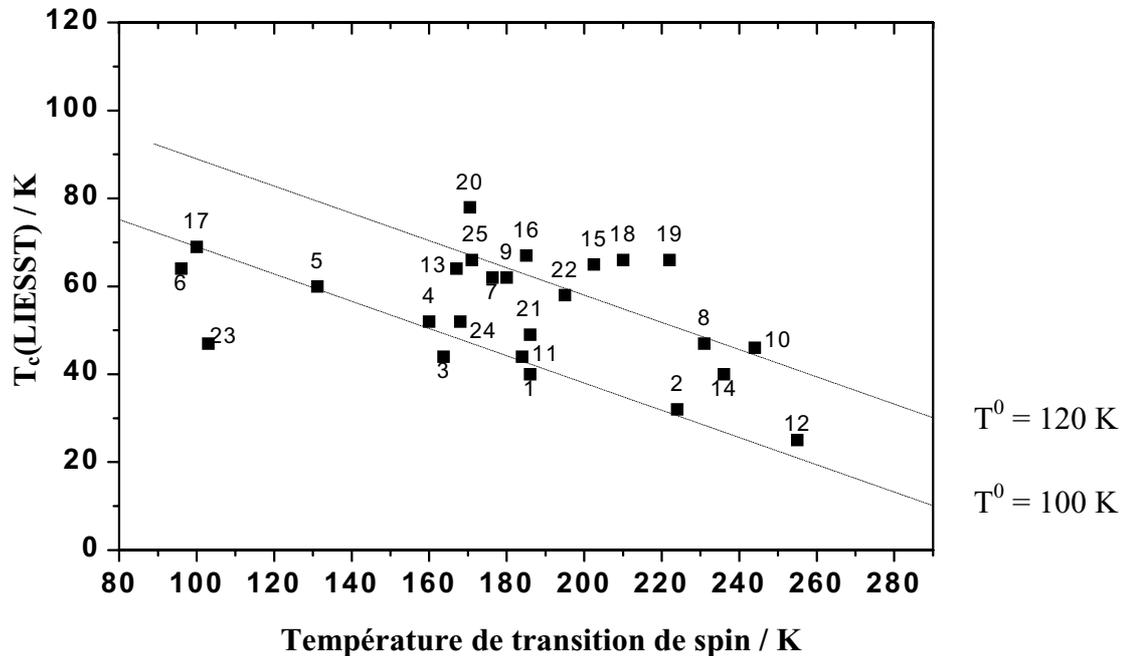


Figure III.8 : $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour une série de composés à transition de spin [4].

Un examen attentif des résultats obtenus pour les composés de type $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$, avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, montre qu'il est possible de définir des droites parallèles sur lesquelles se positionnent les couples $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCSe})_2]$ pour un même ligand. Sur la première droite ($T^0 = 100 \text{ K}$) sont placés les couples $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCX})_2]$ (11 et 12) et $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ (1 et 2). La seconde droite ($T^0 = 120 \text{ K}$) contient les composés $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ (13 et 14) et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ (7 et 8). Les composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Cl}_2) \bullet \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (22) et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Br}_2) \bullet \text{CHCl}_3]$ (25) où le solvant varie se trouvent également sur cette droite.

Dans les deux cas, ces droites sont décrites suivant l'équation empirique III.2 :

$$T_c(\text{LIESST}) = T^0 - 0,31 \cdot T_{1/2} \quad (\text{éq. III.2})$$

Notons que $T_{1/2}$ et $T_c(\text{LIESST})$ sont deux données macroscopiques. $T_c(\text{LIESST})$ reflète le paramètre de relaxation $k_{\text{HL}}(T)$. Il est donc relié - suivant une "vue classique" à la barrière d'énergie (E_a^{HT}) entre l'état HS métastable et l'état BS, et - suivant la théorie multiphonon non-adiabatique à la fonction de recouvrement entre les niveaux vibrationnels des états HS et BS (facteurs p et S). $T_{1/2}$ est une grandeur liée à la variation d'enthalpie et d'entropie.

III.2.1.1- Supposons dans un premier temps que le facteur d'entropie soit constant.

Cette hypothèse a également été faite par Hauser et coll. [3] dans la corrélation entre k_{O}^{LT} et $T_{1/2}$. Une entropie constante impose que la modification de $T_{1/2}$ (et donc de $p = \Delta E_{\text{HL}}^0 / \hbar \omega$) soit reflétée uniquement par un déplacement vertical des puits de potentiels entre les états HS et BS ($\hbar \omega$ constant). De même, cela impose que le facteur de Huang-Rhys S évolue uniquement en fonction de $\Delta \bar{r}$ (f constant).

Pour un $\Delta \bar{r}$ donné, un $T_{1/2}$ bas correspond à un ΔE_{HL}^0 faible, c'est-à-dire à une valeur de p faible et donc à des relaxations HS \rightarrow BS lentes, soit un $T_c(\text{LIESST})$ élevé. A l'opposé, un $T_{1/2}$ important signifie un ΔE_{HL}^0 (et donc un facteur p) grand, des cinétiques de relaxation rapides et un $T_c(\text{LIESST})$ faible. Ainsi l'inclinaison des droites $T_c(\text{LIESST})/T_{1/2}$ est en accord avec la loi en "énergie inverse" proposée par Hauser [3] à partir de la corrélation entre k_{O}^{LT} et $T_{1/2}$.

A titre d'exemple, les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (7) et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ (8) caractérisés par un $T_{1/2}$ différent (176 et 231 K) possède un ΔS proche (48,78 et 51,22 J. $\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et donc seul ΔH change (8,6 et 11,6 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$) [8]. Sur la droite $T^0=120$ K, ces deux composés ont respectivement un $T_c(\text{LIESST})$ de 62 K (7) et 47 K (8) [4].

III.2.1.2- Supposons maintenant que le facteur d'enthalpie soit constant.

Cette hypothèse impose que la variation de $T_{1/2}$ se reflète uniquement dans le terme d'entropie. Un changement de p influence directement $\hbar \omega$, puisque l'énergie ΔE_{HL}^0 est fixée comme constante. A notre connaissance, il n'existe pas encore de modèle prédisant l'influence sur les processus de relaxation. La situation est complexe puisque le facteur Huang-Rhys S dépend maintenant du changement de la constante de force f , de $\hbar \omega$ et du facteur Δr .

III.2.1.3- Décalage vertical des droites $T_c(\text{LIESST})/T_{1/2}$

Pour un $T_{1/2}$ proche, deux composés peuvent présenter un $T_c(\text{LIESST})$ différent et se situer sur l'une ou l'autre des droites. C'est le cas notamment des composés $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2]$ (2) et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ (8). Le composé (2) possède un $T_{1/2}$ de 224 K, un $T_c(\text{LIESST})$ de 32 K et le point se situe sur la droite définie par $T^0 = 100$ K. Le composé (8) à un $T_{1/2}$ de 231 K, un $T_c(\text{LIESST})$ de 47 K et se situe sur la droite définie par $T^0 = 120$ K.

Les raisons de ce décalage vertical sont à priori nombreuses :

- variation moyenne de la distance fer-ligand entre les états HS et BS ($\Delta \bar{r}$),
- modification de la distorsion de l'octaèdre FeN_6 entre les états HS et BS (n_Σ),
- effet de la coopérativité (facteur C),
- variation des facteurs d'enthalpie, d'entropie, etc...

Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire les évolutions du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction des paramètres, C , $\Delta \bar{r}$ et n_Σ .

III.2.2- PARAMETRES QUI INFLUENCENT T_c (LIESST)

III.2.2.1- Influence de la coopérativité

La caractérisation des processus de relaxation HS \rightarrow BS pour des composés fortement coopératifs ou dilués avec un métal "hôte" a permis à Hauser de mettre en évidence le rôle joué par la coopérativité. Dans le cas d'une dilution avec le zinc (rayon proche de l'état HS), Hauser a montré que la coopérativité accélérât le processus de relaxation [22]. Toutefois dans la partie II nous avons proposé une situation différente pour les composés purs. La présence d'une forte coopérativité accroît l'énergie d'activation E_a^{HT} (Tableau II.3) et diminue la vitesse de relaxation. Nous avons donc recherché l'influence de la coopérativité sur le T_c (LIESST). L'objectif est de pouvoir déterminer si la présence d'interactions dans un composé permet ou non d'accroître le T_c (LIESST). Cette information pourrait alors guider le chimiste vers la synthèse de matériaux plus performants. Nous rapportons ici les premiers éléments obtenus dans le cadre de cette étude.

Une comparaison « rapide » des composés présents sur l'une ou l'autre des droites de la Figure III.8 suggère un certain effet de la coopérativité sur le T_c (LIESST). En effet, les composés distribués sur la droite inférieure ($T^0 = 100$ K) présentent généralement une TS thermique relativement graduelle. Par contre, les composés qui décrivent la droite supérieure ($T^0 = 120$ K) transitent de façon plus abrupte.

Pour quantifier les interactions intermoléculaires qui gouvernent la TS thermique nous avons utilisé de nouveau le modèle de Slichter et Drickamer (cf. Partie II.3). A partir des données du tableau II.2 (cf. Partie II), nous avons obtenu le graphe de la Figure III.9. Ce résultat suggère une certaine évolution du T_c (LIESST) en fonction du facteur C. Ainsi, il semble que pour cette série de composés, tout au moins, l'augmentation de la coopérativité permet de stabiliser l'état métastable photoinduit. Bien entendu, cette étude doit être poursuivie afin d'accroître le nombre de composés et établir une conclusion définitive.

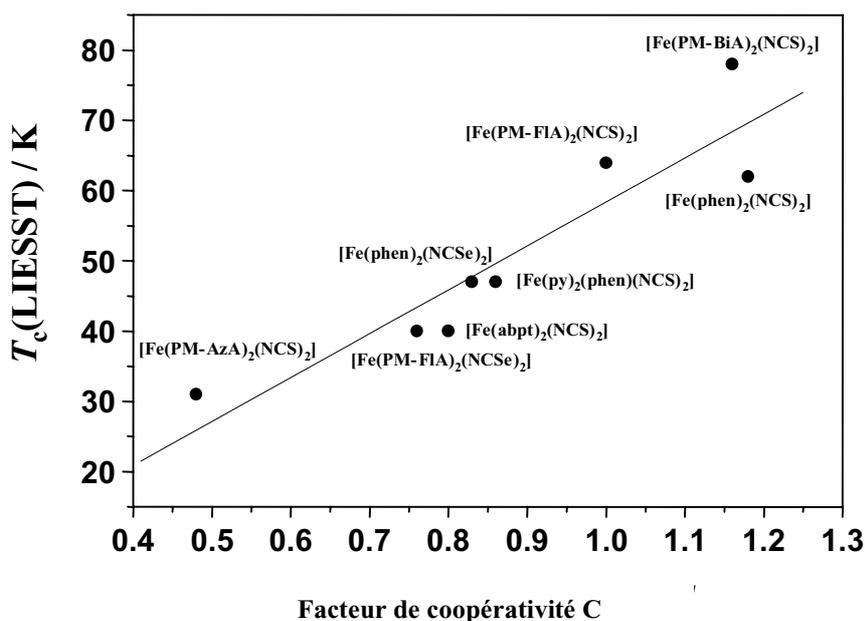


Figure III.9 : $T_c(\text{LIESST})$ en fonction du facteur de coopérativité C.

III.2.2.2- Influence du $\Delta\bar{r}$

D'après la théorie multiphonon non-adiabatique [21], Hauser a montré que la vitesse de relaxation est fonction du facteur Huang-Rhys S [23]. Toute chose égale par ailleurs, la variation de S est directement reliée à un changement du facteur $\Delta\bar{r}$. On peut donc supposer qu'un accroissement de $\Delta\bar{r}$ augmente le $T_c(\text{LIESST})$.

A ce jour, il existe encore peu de composés à TS thermique dont les données structurales sont connues dans les états HS et BS. Nous avons reporté sur la Figure III.10 et collecté dans le Tableau III.2, la variation du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $\Delta\bar{r}$ pour certains composés.

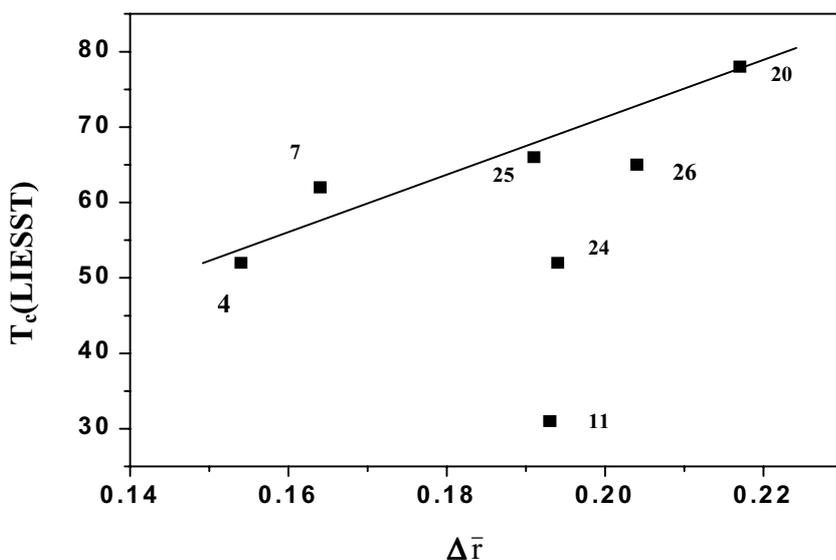


Figure III.10 : Variation du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $\Delta\bar{r}$.

Tableau III.2 : Données cristallographiques et photomagnétiques pour différents composés à transition de spin.

N	Composés	$\Delta \bar{r}$ (Å)	T _c (LIESST)
4	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ bipy]	0,154 ^{a)}	52
7	[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	0,164 ^{b)}	62
11	[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	0.193 ^{c)}	31
20	[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	0,217 ^{c)}	78
24	[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂]	0,194 ^{d)}	52
25	[Fe(dppen) ₂ (Br) ₂]•2CHCl ₃	0,191 ^{e)}	66
26	[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	0.204 ^{c)}	65 ^{f)}

a) [6]; b) [24]; c) [25]; d) [13]; e) [12]; f) La mesure réalisée au SQUID révélant seulement une conversion BS → HS de 5 % n'a pas permis d'estimer le T_c(LIESST). La valeur rapportée est celle du T_c(LIESST) obtenue pour le composé [Fe_{0.9}Zn_{0.1}(PM-PEA)₂(NCS)₂].

Il semble que le T_c(LIESST) a tendance à augmenter légèrement avec l'augmentation du $\Delta \bar{r}$. Toutefois, le composé [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] faiblement coopératif ne suit pas cette tendance. Ce point démontre la nécessité d'enrichir cette base de données afin de dissocier les effets combinés, entre autres, du changement de T_{1/2}, de la coopérativité, etc... Par ailleurs, l'étude des propriétés photomagnétiques des composés a été réalisée sur poudre. L'influence de la forme cristalline sur le T_c(LIESST) reste donc à étudier.

III.2.2.3- T_c(LIESST) et distorsion de l'octaèdre

L'une des caractéristiques principales de la transition de spin est la variation de la distance fer-ligand entre les états BS et HS. Cette observation a conduit à considérer cette variation de distance comme la coordonnée de réaction lors du changement d'état de spin. Une approche alternative consiste à considérer la distorsion de l'octaèdre. Cette hypothèse a pour origine les travaux de Purcell et Vanquickenborne [26,27]. Ces auteurs établissent un lien entre la racémisation de complexes d⁶ et le changement d'état de spin. Lors de la racémisation il se produit une torsion intramoléculaire via un état transitoire de type prisme trigonal. C'est le cas notamment du complexe [Fe(phen)₃]²⁺ [26]. Les calculs effectués par ces auteurs montrent que cette distorsion de l'octaèdre conduit à un croisement des états singulet

et quintuplet, ce qui suggère que l'énantomérisation se produit via un changement d'état de spin. Ces résultats ont inspiré les travaux de Mc Garvey [28] et d'Hendrickson [29] qui se sont interrogés sur l'influence des modes de torsion de l'octaèdre sur le changement d'état de spin.

L'étude structurale d'une série de composés à base de ligand hexadentate a permis de mettre en évidence que le changement d'état de spin s'accompagnait à la fois de l'augmentation des distances fer-ligand comme attendu mais également de l'augmentation de la distorsion de l'octaèdre. Les deux effets semblent donc corrélés et il est difficile d'identifier le facteur déterminant. Une étude des relaxations ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ par photolyse laser flash a permis de mettre en évidence une énergie d'activation plus faible dans le cas de composés présentant des ligands tridentates que pour ceux ayant des ligands hexadentates. Ce résultat suggère que lorsque le mouvement relatif des deux faces de l'octaèdre est aisé (cas du ligand tridentate) la conversion de spin est facilitée. Les auteurs soulignent que cette tendance suggère le rôle central des modes de torsion de l'octaèdre dans la conversion de spin.

Il est donc intéressant d'analyser l'influence de la distorsion de l'octaèdre sur le T_c (LIESST). Dans l'étude réalisée par Hendrickson, les composés sont de type hexadentates et présentent des similarité structurales importantes. Il existe au sein de la molécule un pseudo-axe C_2 et l'angle de torsion Θ utilisé est l'angle de torsion de Bailar [30]. Dans nos systèmes, nous avons utilisé un paramètre, noté Σ , qui est utilisé dans d'autres domaines comme, par exemple, l'étude des sphères de coordination de complexes organo-métalliques à base de Mn [31]. Ce paramètre est égal à la somme des valeurs absolues des déviations par rapport à 90° des 12 angles *cis* de l'octaèdre. Un octaèdre parfait est alors, à l'évidence, caractérisé par une valeur de Σ nulle. Ce paramètre rend compte de la déformation globale de la molécule et permet de comparer des molécules différentes entre elles. Dans le Tableau III.3, nous notons n_Σ le rapport de Σ entre la valeur dans l'état haut spin et la valeur dans l'état bas spin.

Tableau III.3 : Calcul de la déformation de l'octaèdre de coordination du Fe(II) à partir du paramètre $\Sigma = \sum_{i=1} |90 - \theta_i|$. n_{Σ} est le rapport entre les valeurs de Σ à 295 K (HS) et à basse température (BS). L'écart type est inférieur à 2° sur Σ et inférieur à 0.08 sur n_{Σ}

	T _c (LIESST)	Structures Cristallines			
		T(K)	Etat de Spin	Σ	n_{Σ}
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	31	110	BS	47	1,77
		295	HS	83	
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂]	78	140	BS	48	1,81
		295	HS	87	
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	70	140 K	BS	56	1,51
		295 K	BS	85	
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	62	130 K	BS	36	1,78
		293 K	HS	64	
[Fe(tap) ₂ (NCS) ₂]	52	135	BS	37	2,16
		290	HS	80	
[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ bipy]	52	139	BS	37	1,30
		293	HS	48	
[Fe(dppen) ₂ (Br) ₂]•2CHCl ₃	66	143	BS	75	1,19
		193	HS	89	

Ces quelques exemples semblent montrer que la valeur n_{Σ} est caractéristique de l'état de spin et permet de quantifier la régularisation de l'octaèdre lors de la conversion de l'état HS à l'état BS par voie thermique. En revanche, dans ce même tableau, nous avons rapporté les T_c(LIESST) correspondants. Il semble qu'il n'existe pas de réelle tendance entre T_c(LIESST) et n_{Σ} . A court terme, nous devons étendre cette procédure à un plus grand nombre de composés pour vérifier une telle analyse.

III.2.3- DISCUSSION

Les travaux présentés dans ce chapitre ont montré l'influence des déplacements vertical (corrélation de $T_c(\text{LIESST})$ et $T_{1/2}$ à ΔS constant) et horizontal des puits de potentiel (corrélation $T_c(\text{LIESST})$ et $\Delta \bar{r}$) préalablement décrite par Hauser (entre les facteurs p et S). Ceci démontre la validité de cette "norme" $T_c(\text{LIESST})$. Cette valeur constitue donc un outil utile pour la communauté des chimistes puisqu'il permet une comparaison rapide (en moins de 6 heures) des propriétés LIESST entre les composés. Rappelons toutefois que la vitesse de montée en température doit être fixée. Nous avons décidé arbitrairement de la fixer à $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les droites exploratrices $T_c(\text{LIESST})/T_{1/2}$ que nous avons construites (Figure III.15) ont été réalisées à partir de la substitution NCS/NCS_e. Actuellement, nous cherchons à évaluer l'influence d'autres modifications telles que des alliages de ligand, une modification de l'anion, l'insertion de molécules de solvant, etc. Ces connaissances devraient permettre au chimiste d'accéder à "certaines tendances empiriques" pouvant guider la synthèse de matériaux à $T_c(\text{LIESST})$ élevé.

Nous avons montré que l'accroissement de la coopérativité entraînait une augmentation de $T_c(\text{LIESST})$ pour les composés purs. Cette évolution semble confirmée par un résultat récent publié par Sato sur le Fe(III) [32]. Cet article rapporte le premier état HS photoinduit avec une durée de vie suffisamment longue pour permettre une caractérisation par SQUID. Les auteurs attribuent ce résultat à l'existence de fortes interactions π - π au sein du matériau $[\text{Fe}(\text{pap})_2\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons également recherché le rôle joué par $\Delta \bar{r}$ sur le $T_c(\text{LIESST})$. La Figure III.10 indique un accroissement léger de la valeur moyenne de $\Delta \bar{r}$ avec le $T_c(\text{LIESST})$. Toutefois, la distance moyenne de la liaison Fe-N dans les composés FeN_6 est de l'ordre de $1,96 - 2 \text{ \AA}$ à l'état BS, $2,16 - 2,2 \text{ \AA}$ dans l'état HS et le $\Delta \bar{r}$ moyen varie de $0,16 - 0,22 \text{ \AA}$ [33]. Il est possible que cette plage de variation de $\Delta \bar{r}$ soit trop faible pour ralentir de façon significative la relaxation. Par ailleurs, il convient de s'interroger sur la pertinence de raisonner en $\Delta \bar{r}$ moyen et non en tenant compte de la plus grande élongation fer-ligand. Le chapitre III.3 va tenter de répondre à cette question au travers d'une étude de composés à base de ligands phosphorés, connus pour présenter des distances Fe-P plus longues que les distances Fe-N.

Sur la base des travaux rapportés par Hendrickson et coll. nous avons recherché l'influence de la distorsion de l'octaèdre sur le $T_c(\text{LIESST})$. Nous avons observé que si le facteur n_Σ est clairement sensible à la TS thermique, il ne semble pas corrélé à la valeur de $T_c(\text{LIESST})$. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse sur l'influence de la sphère de coordination sur le $T_c(\text{LIESST})$ le chapitre III.4 sera consacré à une étude comparative des propriétés photomagnétiques de deux systèmes présentant soit des ligands bidentes (3pp = 3-(pyridin-2-yl)pyrazole) soit tridentates (bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine).

III.3 - TRANSITIONS DE SPIN THERMIQUES ET PHOTOMAGNETIQUES DANS DES COMPOSES FeP_4X_2 .

III.3.1- INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous nous sommes interrogés sur la nature de Δr . Nous avons cherché à déterminer s'il convient de raisonner sur le $\Delta \bar{r}$ moyen de la molécule ou bien s'il faut prendre en compte la plus grande variation de longueur de liaison fer-ligand. Pour tenter de répondre à cette question nous avons étudié les propriétés photomagnétiques des composés FeP_4X_2 qui sont connus pour présenter des liaisons Fe-P plus longues que les liaisons Fe-N. Ainsi, les structures des composés à TS $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (avec $\text{dppen} = \text{cis-1,2-bis(diphénylphosphino)éthylène}$, Figure III.11) résolues à haute et basse température ont montré des variations moyennes de la liaison Fe-P respectivement égale à 0,28 et 0,27 Å [12,34b]. En comparaison, dans les composés FeN_6 les variations moyennes de la liaison Fe-N sont de l'ordre de 0,16-0,2 Å [33]. De plus, Wu et coll. ont montré que l'irradiation à 514,5 nm des composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot n\text{S}$, ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- et $\text{S} = \text{CHCl}_3$, CH_2Cl_2) conduisait à basse température à une photoconversion totale $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ [12]. La détermination des vitesses de relaxation à basse température a révélé un processus plus lent que dans les composés de type FeN_6 . Ce comportement a été attribué à une variation supérieure de la liaison fer-ligand pour les dérivés FeP_4X_2 que pour les dérivés FeN_6 .

La perspective d'accroître la stabilité de l'état HS photoinduit par augmentation de la variation de distance fer-ligand était très séduisante, aussi nous avons poursuivi cette idée en collaboration avec P. Lefloch, P. Rosa et F. Mathey du laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique. Cependant, la majorité des complexes de l'ion Fe(II) obtenus avec des ligands phosphorés se présente sous la forme HS ou BS [35]. Seul pour les composés appartenant à la famille des $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot n\text{S}$, ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- et $\text{S} = \text{CHCl}_3$, CH_2Cl_2) le phénomène de transition de spin été observé [12,34]. Nous avons donc débuté nos travaux par l'étude des composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot n\text{S}$ puis nous avons cherché à induire une transition de spin thermique et photomagnétique dans d'autres composés contenant des ligands phosphorés. Pour des raisons de stabilité chimique, nous nous sommes intéressés aux ligands $\text{opdp} = \text{o-phénylènebis(diphénylphosphine)}$ et $\text{ptdp} = \text{phénylène tétra(diphénylphosphine)}$. Notons que le ligand opdp permet d'accéder à des systèmes

mononucléaires tandis que ptdp ouvre des perspectives intéressantes vers l'élaboration de nouveaux oligomères et polymères (Figure III.11).

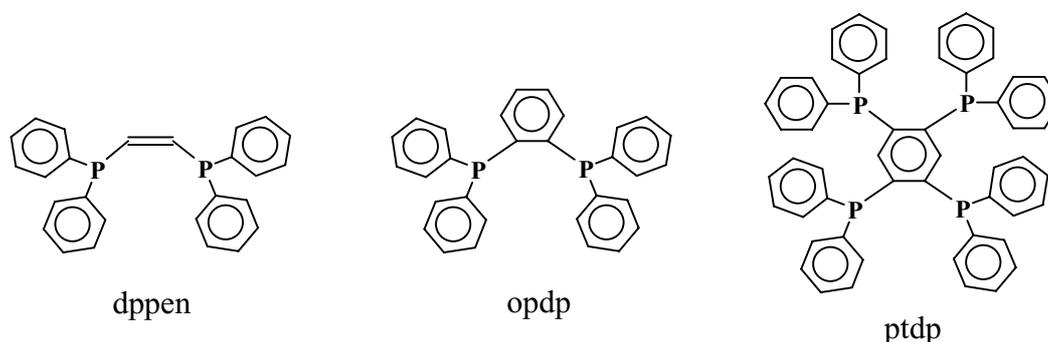


Figure III.11 : Description des ligands étudiés.

La synthèse et la caractérisation magnétique des composés $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{X}_2]$ (avec $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- et I^-) avaient déjà été rapportées [35c,36]. Suivant la nature de X il a été montré la formation de deux isomères : une forme jaune qui prédomine pour $\text{X} = \text{Cl}^-$ et une forme orange-rouge pour $\text{X} = \text{I}^-$ [35c]. Une détermination de la structure a montré que le complexe de couleur jaune était associé à une sphère de coordination octaédrique tandis que la forme orange-rouge était issue d'une sphère de type pentavalente (Figure III.12) [36]. Pour les composés octaédriques $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Br}_2]$, les propriétés magnétiques à température ambiante avaient révélé un état HS [35c]. Par contre, à notre connaissance aucune caractérisation en fonction de la température n'avait été décrite. Nous avons donc repris cette étude et synthétisé par analogie les composés avec le ligand ptdp. Ces travaux ont conduit à décrire de nouveaux composés possédant des propriétés magnétiques et photomagnétiques.

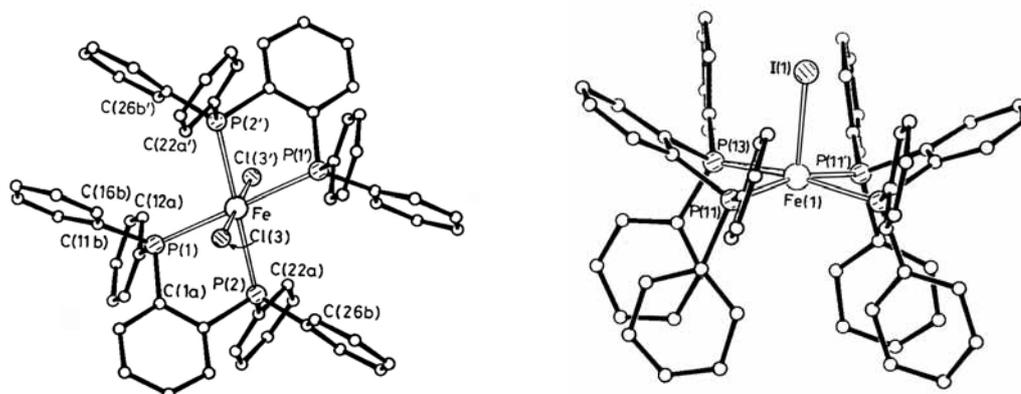


Figure III.12 : Structures cristallines du composé $[\text{Fe}(\text{opdp})_2(\text{Cl})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{I}]^+$ [36].

III.3.2- SYNTHÈSES DES COMPOSÉS

La synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2] \cdot 2\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- et $\text{S} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, CHCl_3) ainsi que des nouveaux composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ a été réalisée suivant la méthode décrite par Cecconi [34b]. L'ensemble des étapes a été réalisé sous atmosphère d'azote. Le mode opératoire est le suivant : une solution de ligand ($5 \cdot 10^{-4}$ moles) dans le solvant S est ajoutée à une solution de FeX_2 ($2,5 \cdot 10^{-4}$ moles) dans l'éthanol absolu. Cette addition entraîne instantanément une coloration vert foncé du milieu réactionnel et la formation d'un précipité jaune. Après filtration et lavage avec du méthanol puis de l'éther de pétrole, le composé cible est obtenu.

Les composés de la famille des $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{X}_2]$ (avec $\text{X} = \text{Cl}^-$ et Br^-) ont également été obtenus en utilisant la méthode décrite par Cecconi. Notons que dans ce cas, l'addition des réactifs conduit à une coloration rouge-orangé de la solution et la filtration rapide permet d'isoler un précipité de couleur jaune. Dans le cas de l'anion Br^- , l'une des synthèses réalisées a conduit à l'obtention d'une forme orangée. Cette forme a été obtenue par précipitation lente.

A partir du ligand tétradentate ptdp qui possède deux sites de coordination nous avons cherché à isoler le dinucléaire et le polynucléaire. La synthèse de ces composés a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les composés de type $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{X}_2]$. Les édifices dinucléaires $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$ ont été obtenus en faisant réagir deux moles de FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) avec 3 moles de ligand ptdp. Le composé de type polymère $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$ a été synthétisé à partir de la réaction d'une mole de FeBr_2 et d'une mole de ligand ptdp. Pour les composés $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$ et $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{X}_2]$ nous avons tenté à plusieurs reprises d'obtenir des cristaux en jouant sur différents paramètres : la vitesse de diffusion des solvants, l'ajout de co-solvants et l'effet de température. Cependant, seule une poudre amorphe a été obtenue. La Figure III.13 présente la modélisation moléculaire du polymère $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$ qui semble indiquer une organisation linéaire des atomes de Fe(II).

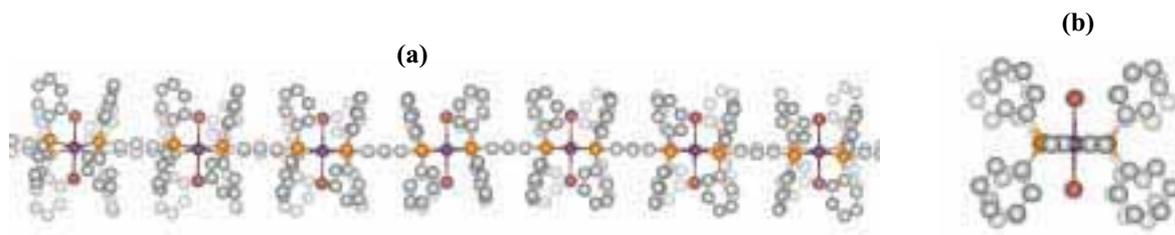


Figure III.13a-b : Visualisation de la modélisation moléculaire du polymère $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$.

III.3.3- TRANSITION DE SPIN THERMIQUE

III.3.3.1- Composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2]\cdot 2\text{S}$

Les propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2]\cdot 2\text{S}$ sont rapportées dans le Tableau III.4. La Figure III.14 présente les TS enregistrées pour les composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{S}$. On peut remarquer que pour les composés déjà publiés, $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{CHCl}_3$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, les températures de transition de spin sont similaires à celles rapportées dans la littérature (± 5 K) [12]. Dans le cas des deux

nouveaux effets de solvant (CCl_4 et Benzène), seul le composé $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ présente une TS douce et incomplète autour de 220 K.

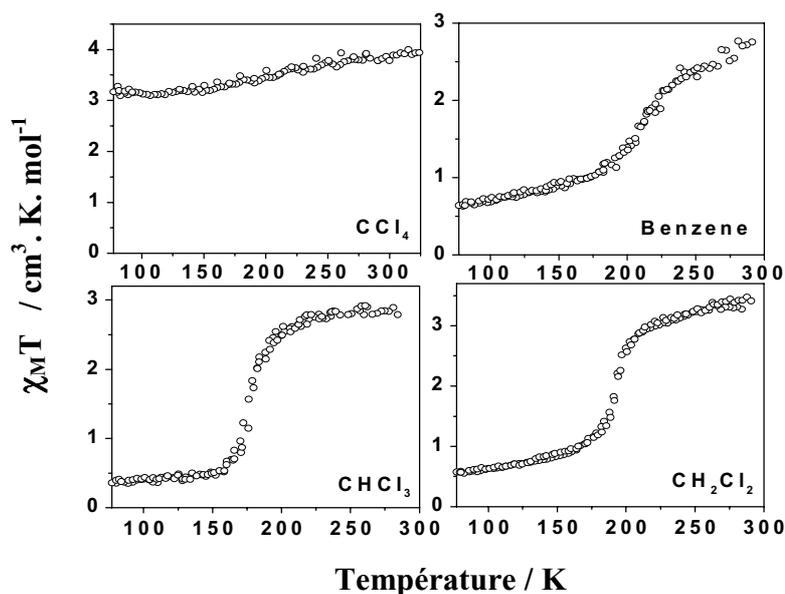


Figure III.14 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés de la famille $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{S}$.

Tableau III.4 : Données magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{X}_2]\cdot 2\text{S}$.

N	Composés	$T_{1/2}$ K	$\chi_M T(290 \text{ K})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\chi_M T(80 \text{ K})$ $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
22	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	195	3,5	0,6
25	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Br})_2]\cdot 2\text{CHCl}_3$	171	3	0,3
26	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Br})_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	160	3	0,2
27	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{CHCl}_3$	178	2,9	0,4
28	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	215	2,7	0,6

La variation de la réponse magnétique en fonction de la température pour les composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{CHCl}_3$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ est rapportée sur la Figure III.15. Ce comportement est conforme aux données préalablement publiées [12].

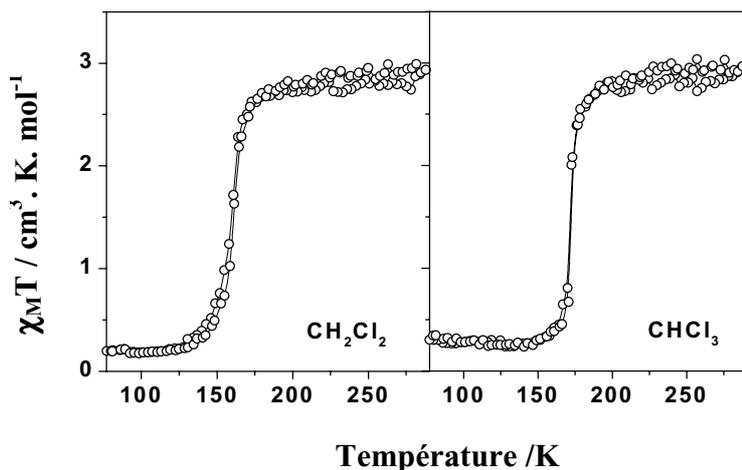


Figure III.15 : Produit χ_{MT} en fonction de la température pour les composés de la famille $[Fe(dppen)_2Br_2] \cdot 2S$.

III.3.3.2- Composés $[Fe(opdp)_2X_2]$

L'étude des propriétés magnétiques du composé $[Fe(opdp)_2Cl_2]$ a montré que ce dernier demeurait HS sur toute la gamme de température (80-290 K) tandis que la forme jaune du composé $[Fe(opdp)_2Br_2]$ présente une transition de spin thermique complète autour de 226 K (Figure III.16). Ce comportement décrit pour la première fois a été confirmé par une étude en spectroscopie Mössbauer (Tableau III.5 et Figure III.16) réalisée en collaboration avec A. Bousseksou et J.P. Tuchagues. La transition de spin a également été suivie par calorimétrie différentielle à balayage. L'enthalpie du système, ΔH , a été estimée à $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'entropie associée ($\Delta S = \Delta H/T_{1/2}$) à $44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La réponse magnétique de la forme orangée du dérivé $[Fe(opdp)_2Br_2]$ est proche de $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 290 K puis diminue légèrement jusqu'à $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 150 K. Le signal reste alors quasi-constant jusqu'à 80 K (Figure III.16).

Tableau III.5 : Données Mössbauer de la forme jaune du composé $[Fe(opdp)_2Br_2]$. Les déplacements isomériques ($\delta = -0,127 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) se réfèrent au fer métallique.

T(K)	$\delta(\text{HS})$	$\Delta E_Q(\text{HS})$	$\delta(\text{BS})$	$\Delta E_Q(\text{BS})$	γ_{HS}
80			$0,392 \pm 0,001$	$0,677 \pm 0,002$	0
230	$0,719 \pm 0,007$	$2,737 \pm 0,012$	$0,333 \pm 0,004$	$0,544 \pm 0,007$	0,37
293	$0,692 \pm 0,004$	$2,640 \pm 0,008$			1

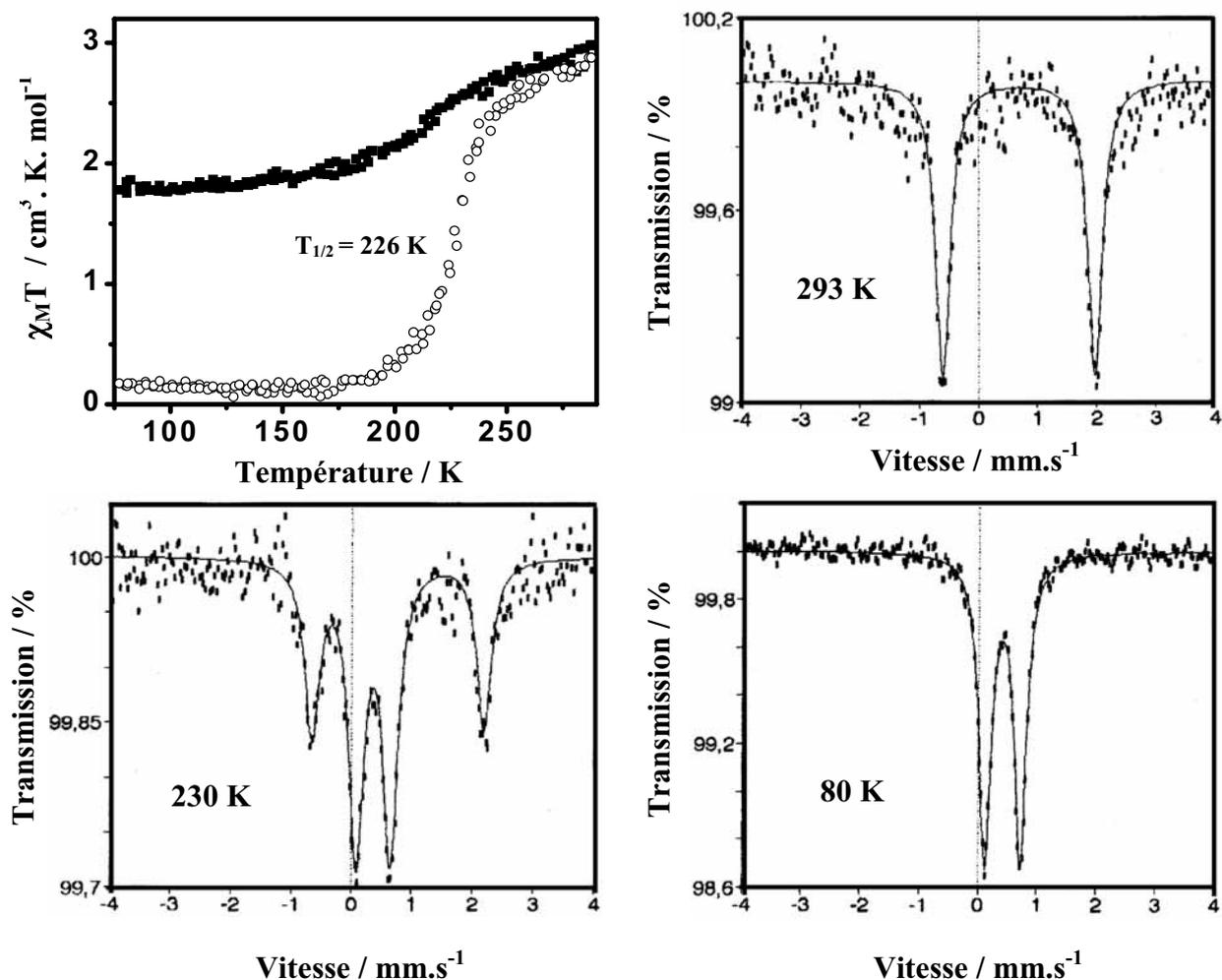


Figure III.16 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température (O) de la forme jaune du composé $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Br}_2]$ et de la forme orangée (■); Spectres Mössbauer de la forme jaune du composé $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Br}_2]$ à 293, 230 et 80 K.

III.3.3.3- Composés $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$

La Figure III.17 présente la variation de la réponse magnétique en fonction de la température pour les composés $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$ (avec $\text{X} = \text{Cl}^-$ et Br^-). Pour chacun de ces dimères une transition de spin thermique est observée; $T_{1/2} = 221$ K pour $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{Cl}_4]$ et $T_{1/2} = 193$ K pour $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{Br}_4]$. Dans le cas du composé $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{Br}_4]$, la TS a également été suivie par spectroscopie Mössbauer. Les spectres sont rapportés sur la Figure III.17 et les données collectées dans le Tableau III.6. Ces résultats démontrent l'absence de résidu HS à basse température. Par ailleurs, un seul doublet correspondant aux états HS et BS est observé, ce qui indique une nature similaire pour les centres Fe(II) du dimère.

Tableau III.6 : Données Mössbauer du composé $[Fe_2(ptdp)_3Br_4]$. Les déplacements isomériques ($\delta = -0,128 \text{ mm.s}^{-1}$) se réfèrent au fer métallique.

T(K)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	γ_{HS}
80			$0,394 \pm 0,001$	$0,740 \pm 0,003$	0
190	$0,741 \pm 0,008$	$2,929 \pm 0,016$	$0,364 \pm 0,006$	$0,694 \pm 0,012$	0,47
260	$0,700 \pm 0,004$	$2,849 \pm 0,007$	$0,330 \pm 0,000$	$0,584 \pm 0,040$	0,85

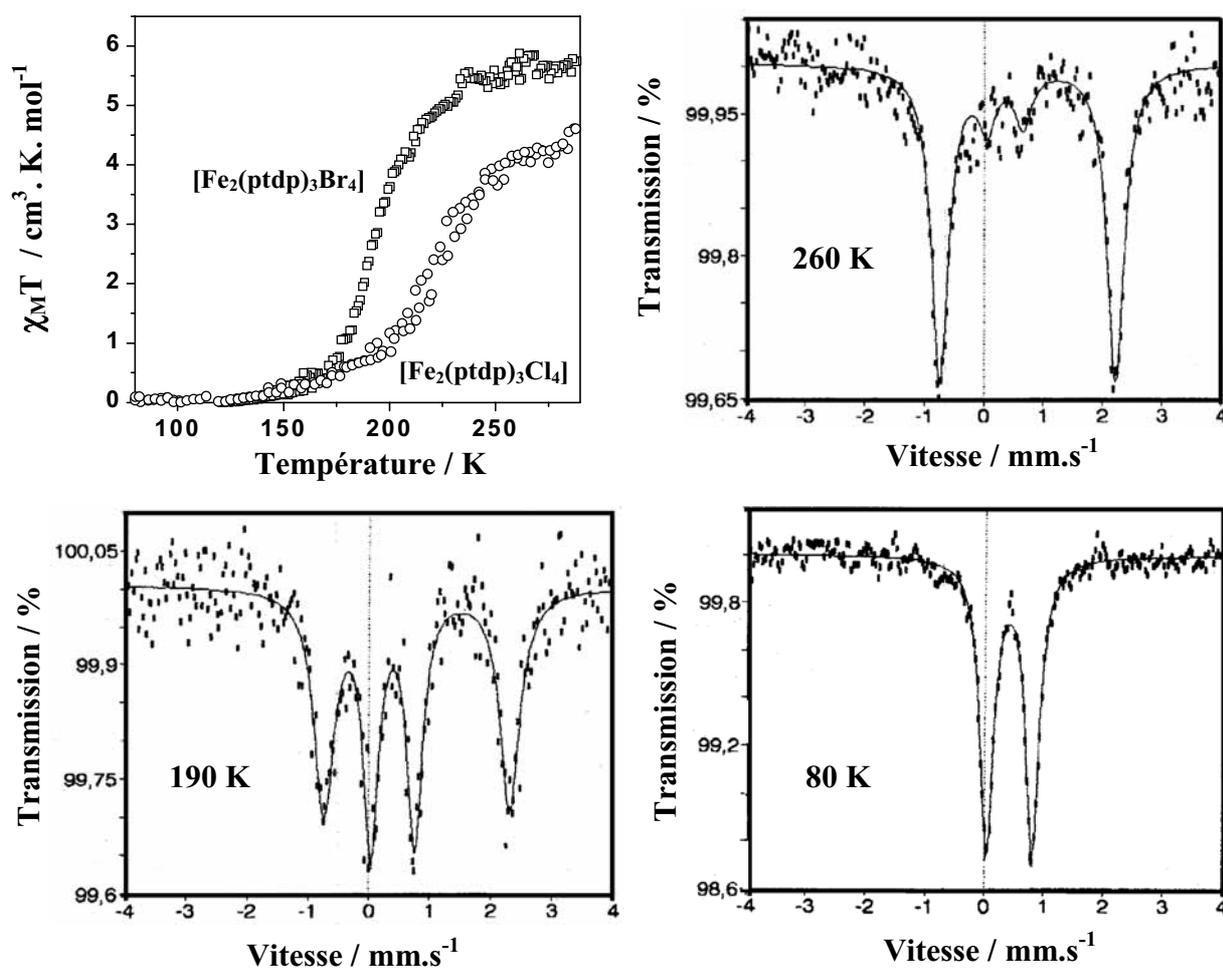


Figure III.17 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés $[Fe_2(PTDP)_3X_4]$ et spectres Mössbauer du composé $[Fe_2(PTDP)_3Br_4]$.

III.3.3.4- Composés $[Fe(ptdp)X_2]$

Les polymères $[Fe(ptdp)Cl_2]$ et $[Fe(ptdp)Br_2]$ présentent une TS relativement graduelle, respectivement, autour de 220 K et 184 K (Figure III.18). Aucune hystérésis thermique n'a été mise en évidence pour ces composés. Le polymère $[Fe(ptdp)Br_2]$ a également été caractérisé

par spectroscopie Mössbauer (Tableau III.7 et Figure III.18). Comme pour le dimère, un seul doublet correspondant à l'état HS et à l'état BS est observé. Ce résultat est en accord avec la modélisation moléculaire qui prévoyait une structure linéaire et donc une certaine équivalence entre les centres Fe(II) du polymère.

Tableau III.7 : Données Mössbauer du composé [Fe(ptdp)Br₂]. Les déplacements isomériques ($\delta = -0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) se réfèrent au fer métallique.

T(K)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	γ_{HS}
80			$0,396 \pm 0,001$	$0,740 \pm 0,002$	0
180	$0,752 \pm 0,005$	$2,908 \pm 0,010$	$0,368 \pm 0,002$	$0,720 \pm 0,004$	0,37
293	$0,663 \pm 0,004$	$2,773 \pm 0,007$			1

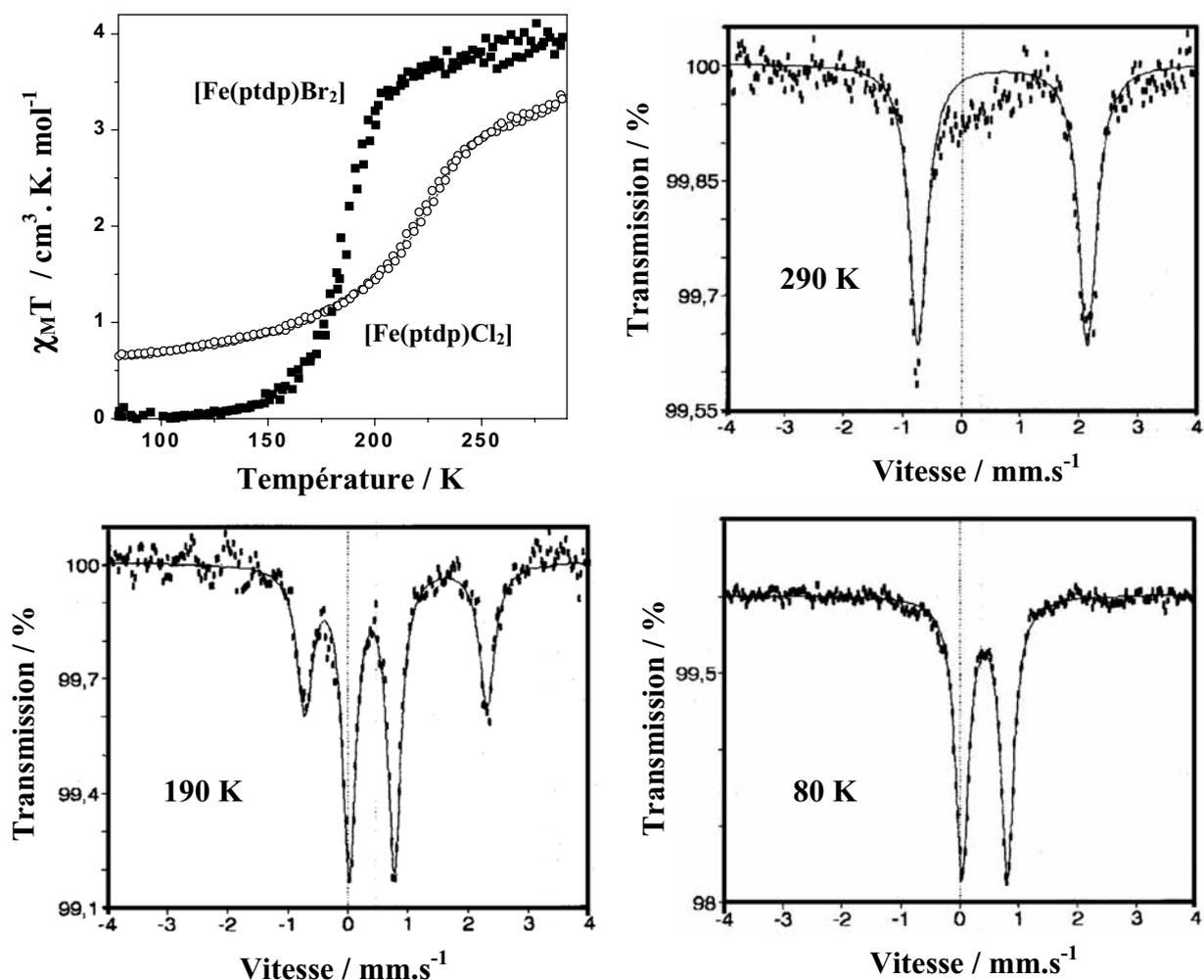


Figure III.18 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{X}_2]$ et spectres Mössbauer du composé $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$.

III.3.4- PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES

L'étude des propriétés photomagnétiques des différents composés a été réalisée par irradiation à 534 nm (Puissance 20 mW/cm²). Le T_c(LIESST) des composés est rapporté dans le Tableau III.8. A titre d'exemple, la Figure III.19 présente les T_c(LIESST) des composés [Fe(opdp)₂Br₂] et [Fe(ptdp)Br₂].

La série des composés [Fe(dppen)₂X₂]•2S avec X = Cl, Br et S = CH₂Cl₂, CHCl₃ conduit à des T_c(LIESST) de l'ordre de 48-66 K. Dans le cas où S= C₆H₆, l'effet photomagnétique s'est révélé trop faible pour pouvoir déterminer le T_c(LIESST). Le composé [Fe(opdp)₂Br₂] présente un T_c(LIESST) égal à 37 K. Dans le cas des composés [Fe₂(ptdp)₃Br₄] et [Fe(ptdp)Br₂], le T_c(LIESST) est équivalent et de l'ordre de 45 K.

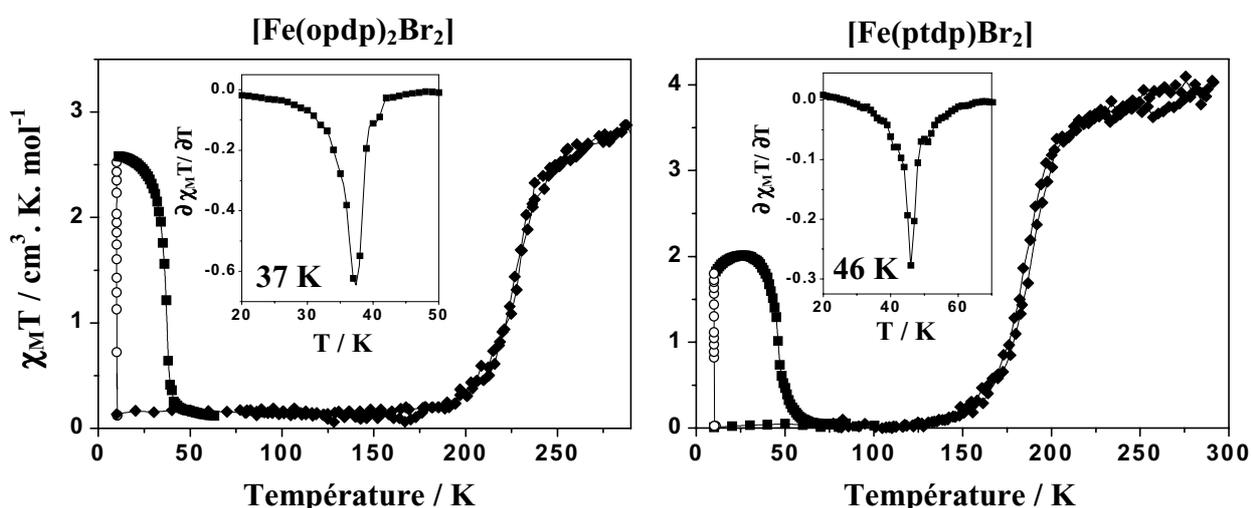


Figure III.19 : Exemples de TS thermiques et optiques de deux composés à base de ligand phosphoré.

La Figure III.20 présente l'évolution de T_c(LIESST) en fonction de T_{1/2} pour les complexes à ligands phosphorés. Cette représentation montre que les composés ne se différencient pas de façon significative des composés de type FeN₆. A titre d'exemple les composés [Fe(dppen)₂Br₂]•2 CH₂Cl₂ et [Fe(H₂B(Pz₂)₂bipy)] possèdent le même T_{1/2} égal à 160 K et présentent un T_c(LIESST) respectivement égal à 65 K et 52 K. De même, les composés [Fe(dppen)₂Cl₂]•2CHCl₃ et [Fe(phen)₂(NCS)₂] avec une TS, respectivement, à 177 K et 176 K présentent un T_c(LIESST) de 48 K et 62 K.

Tableau III.8 : $T_{1/2}$ [K], $T_c(\text{LIESST})$ [K] et valeur magnétique de l'état photostationnaire atteint après irradiation à 10 K, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$].

N	Composés	$T_{1/2}$	$T_c(\text{LIESST})$	$(\chi_M T)_{\text{lim}}$
22	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	195	58	3.5
25	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2 \text{CHCl}_3$	171	66	2,5
26	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	160	65	2,2
27	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$	178	48	2,1
28	$[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	215		
29	$[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Cl}_2]$	HS		
30	$[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{Br}_2]$	226	37	2,6
31	$[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$	187	46	1,9
32	$[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{Br}_4]$	193	45	3

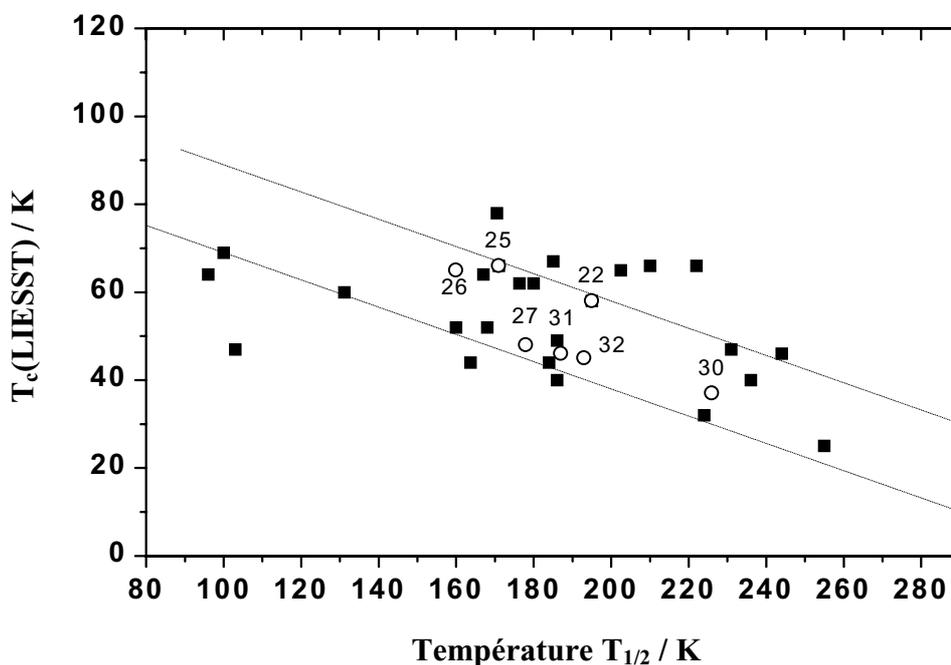


Figure III.20 : Variation du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour les composés contenant des ligands phosphorés (o) et azotés (■).

III.3.5- DISCUSSION

Dans ce travail nous avons cherché à déterminer l'influence de la variation de distance fer-ligand sur le $T_c(\text{LIESST})$. Les composés FeP_4X_2 sont connus pour présenter des variations de distance de liaison Fe-P importantes lors de la TS (# 0,28 Å) tandis que les liaisons Fe-X restent quasi-inchangées (0,033 Å de variation) [12,34b]. Ce comportement diffère de celui des FeN_6 où l'ensemble des liaisons Fer-ligand est modifié de manière significative avec la TS. A titre d'exemple la résolution de la structure du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ montre une variation moyenne de 0,2 Å pour les liaisons Fe-phen et de 0,1 Å pour les liaisons Fe-NCS [24]. Ainsi, si on détermine le $\Delta\bar{r}$ moyen de la molécule FeP_4X_2 (moyenne des variations des longueurs de liaison) la grande variation de la liaison Fe-P est compensée par la faible variation de la liaison Fe-X. On obtient alors pour les composés $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ et $[\text{Fe}(\text{dppen})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ un $\Delta\bar{r}$ moyen autour de 0,19-0,20 Å, comparable aux composés FeN_6 .

La Figure III.20 montre des propriétés photomagnétiques comparables entre les composés phosphorés et azotés. Ce résultat illustre l'importance de raisonner en $\Delta\bar{r}$ moyen et non en coordonnée d'élongation privilégiée pour accroître le $T_c(\text{LIESST})$. Cependant, il est difficile de jouer sur le $\Delta\bar{r}$ moyen sans perdre la transition de spin. A titre d'exemple, Nelson en remplaçant les halogènes de la sphère de coordination FeP_4X_2 par des ligands NCS a obtenu un état BS [35a]. La limite associée à la TS est donc très subtile et laisse peu de liberté au chimiste. Tout espoir n'est pas perdu comme le montre le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente une TS complète et un $\Delta\bar{r}$ moyen de 0,217 Å [25].

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé le polymère $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$. L'irradiation de ce composé à basse température a permis de mettre en évidence l'effet LIESST. Ce comportement est différent de celui des polymères Fer-triazoles où à ce jour aucun effet photomagnétique n'a été observé (cf. Chapitre II.2). Une telle différence de comportement peut-être attribuée à première vue à la coopérativité. Rappelons que le composé $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$ présente une TS graduelle avec des interactions faibles entre les centres métalliques tandis que les composés fer-triazoles sont caractérisés par des TS avec hystérésis et des interactions intermoléculaires fortes au sein du matériau. Le ligand ptdp plus volumineux que le ligand 1,2,4-triazole entraîne des distances Fe-Fe plus importantes dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$. La modélisation moléculaire réalisée sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{Br}_2]$ indique des distances Fe-Fe de 9 Å contre 3,65 Å pour les dérivés Fe-triazoles $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (spectroscopie EXAFS) [37].

III.4 - ETUDE DES COMPOSES $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dans le chapitre précédent, nous venons de montrer l'importance de raisonner en $\Delta\bar{r}$ moyen et non en élongation privilégiée d'une des liaisons fer-ligand. Dans ce chapitre, nous nous sommes interrogés sur le rôle de la sphère de coordination sur la relaxation HS \rightarrow BS. Comme nous l'avons déjà mentionné (cf. I.1.2), la sphère de coordination des composés à TS du Fe(II) peut être de différente nature. Parmi les composés de type FeN_6 , il existe une variété d'environnement suivant que la sphère de coordination est composée de six ligands monodentes, trois ligands bidentes, deux ligands tridentes ou bien d'une combinaison de ligands monodentes et bidentes, etc. Il est très difficile d'évaluer l'influence de la sphère de coordination sur la stabilisation de l'état HS photoinduit. Cependant, cette connaissance pourrait se révéler utile dans la conception de systèmes plus performants en terme de photomagnétisme. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, nous avons étudié deux séries de composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentant des ligands proches, l'un bidentate, l'autre tridentate.

Les composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec 3pp = 3-(pyridin-2-yl)pyrazole et X = BF_4^- [38], ClO_4^- [38], PF_6^- [38], CF_3SO_3^- [41]) et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine et X = BF_4^- [38,39], ClO_4^- [38], PF_6^- [39], Br^- [39], I^- [39], NO_3^- [39], CF_3SO_3^- [40]) ont été synthétisés pour la première fois par Sugiyarto et Goodwin. Dans le cas du ligand 3pp le groupe pyridine est monosubstitué en position 2 par un cycle pyrazole alors que le ligand bpp est constitué par un groupe pyridine disubstitué en position 2 et 6 par des groupes pyrazoles (Figure III.21). Ces composés sont connus pour présenter des TS thermiques et les propriétés photomagnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont révélé des relaxations HS \rightarrow BS exceptionnellement lentes [42-43].

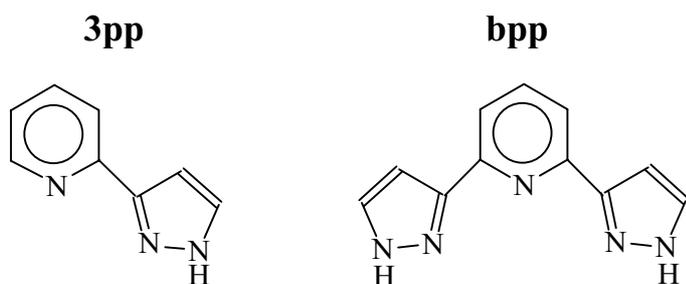


Figure III.21 : Représentation des ligands 3pp et bpp.

III.4.1- SYNTHÈSE DES COMPOSÉS

III.4.1.1- Ligands 3pp et bpp

La synthèse des ligands 3pp (= 3-(pyridin-2-yl)pyrazole) et bpp (= 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine) est réalisée en deux étapes suivant le mode opératoire décrit par Lin et Lang [44]. La première étape consiste à former la 3-diméthylamino-2-propèn-1-one à partir du N,N-diméthylformamide diméthyl acétal et du précurseur acétylaryle. Il s'agit du dérivé monosubstitué 2-diacétylpyridine dans le cas du ligand 3pp et du dérivé disubstitué 2,6-diacétylpyridine dans le cas du bpp. La seconde étape consiste à faire réagir la 3-diméthylamino-2-propèn-1-one avec l'hydrazine hydrate pour former le cycle pyrazole. La synthèse des ligands est détaillée dans la partie IV.

III.4.1.2- Composés [Fe(3pp)₃]X₂•nH₂O et [Fe(bpp)₂]X₂•nH₂O

La synthèse des composés [Fe(3pp)₃]X₂•nH₂O et [Fe(bpp)₂]X₂•nH₂O (avec X = BF₄⁻, I⁻ et CF₃SO₃⁻) a été réalisée suivant le mode opératoire décrit par Sugiyarto et Goodwin [38].

a) Synthèse des composés [Fe(3pp)₃](BF₄)₂•nH₂O et [Fe(bpp)₂](BF₄)₂•nH₂O

Les composés ont été obtenus par addition d'une solution éthanolique chaude de [Fe(BF₄)₂]•6H₂O à une solution éthanolique de ligand. Au milieu réactionnel devenu brun foncé quelques gouttes d'éther éthylique sont ajoutées. Après filtration du précipité, lavage avec un mélange éthanol/éther, la poudre obtenue est séchée à l'air.

Dans le cas des composés [Fe(bpp)₂](BF₄)₂•nH₂O, nous avons obtenu sans réelle reproductibilité deux phases. La phase I se présente sous la forme de poudre rouge tandis que la phase II est une poudre orange.

b) Synthèse des composés [Fe(3pp)₃]I₂•nH₂O et [Fe(bpp)₂]X₂•nH₂O (avec X = I⁻ et CF₃SO₃⁻)

Le mode opératoire pour obtenir les composés présentant l'anion I⁻ et CF₃SO₃⁻ est le suivant. Une solution aqueuse de [FeCl₂]•6H₂O est additionnée à chaud à une solution éthanolique de ligand. Après ajout du sel NaX en solution aqueuse, le précipité formé est filtré, lavé (mélange éthanol/éther) puis séché à l'air.

c) Synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dans le cas des composés présentant l'anion NO_3^- nous avons utilisé la méthode décrite pour les composés $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3](\text{NO}_3)_2$ [45]. Une solution aqueuse de sulfate de fer et d'acide ascorbique est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse de nitrate de barium. Le précipité blanc de sulfate de barium est filtré au bout de 20 minutes. L'addition du filtrat à une solution éthanolique chaude de ligand conduit à une coloration orange foncée du milieu réactionnel. Après ajout d'éther éthylique le précipité est filtré, lavé (mélange éthanol/éther) et séché à l'air.

III.4.1.3- Remarques

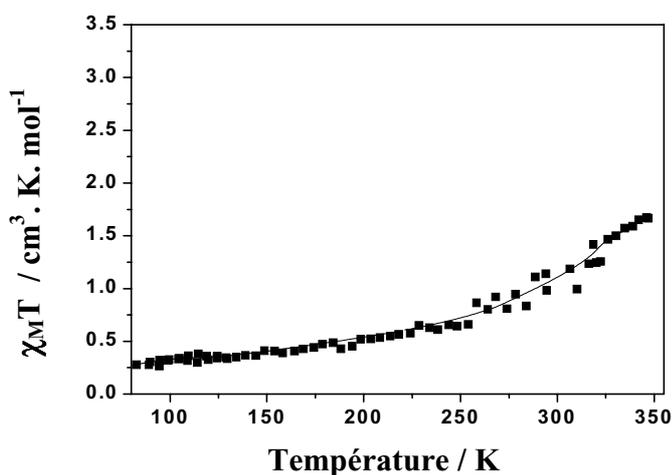
Les travaux de Sugiyarto et de Goodwin ont montré la solvataion de n molécules d'eau pour les composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [38-41]. L'étude des analyses centésimales conduit aux formulations suivantes : $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Une analyses thermogravimétrique entre 300 et 370 K a été réalisée sur les composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. On observe dans les deux cas une perte de masse progressive qui démarre dès la température ambiante. Pour le composé $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la perte de masse est de 5,5 % et correspond à la perte de deux molécules d'eau. Pour le composé $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la perte de masse est de 8 % et équivaut au départ de trois molécules.

Dans le cas des dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentant l'anion NO_3^- ou CF_3SO_3^- les résultats des analyses sont en accord avec la présence de trois molécules d'eau au sein des composés. Une analyse thermogravimétrique sur le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indique une très faible perte de masse (de l'ordre de 0,4 % à 370 K). Ce comportement est similaire à celui du dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour lequel Goodwin et Sugiyarto ont rapporté l'absence de déshydratation [39]. Dans le cas des dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ les phases I et II semblent contenir trois molécules d'eau. Toutefois, les résultats de la phase I sont partiels, l'azote n'ayant pu être dosé. Enfin, les analyses du composé iodé indiquent quatre molécules d'eau. Une analyse thermogravimétrique a mis en évidence deux pertes de masse successives dans ce composé. La première se situe entre 300 et 325 K et la seconde entre 340 et 365 K. Chaque perte de masse est égale à 4,5 % et correspond au départ de deux molécules d'eau.

III.4.2- PROPRIETES MAGNETIQUES

III.4.2.1- Composés bidentates $[Fe(3pp)_3]X_2 \cdot nH_2O$

Les mesures magnétiques des composés $[Fe(3pp)_3](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$, $[Fe(3pp)_3](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ et $[Fe(3pp)_3]I_2 \cdot 3H_2O$ révèlent un état BS à température ambiante. La Figure III.22 présente la variation de la susceptibilité magnétique du composé



$[Fe(3pp)_3](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ avec la température. Le produit $\chi_M T$ est proche de $1 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ à 290 K et augmente faiblement jusqu'à 350 K ($1,5 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$).

Figure III.22 : Comportement magnétique du composé $[Fe(3pp)_3](BF_4)_2 \cdot 2H_2O$.

III.4.2.2- Propriétés magnétiques des composés $[Fe(bpp)_2]X_2 \cdot nH_2O$

a) composés $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$

Les propriétés magnétiques des phases I et II de $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$ sont présentées sur la Figure III.23.

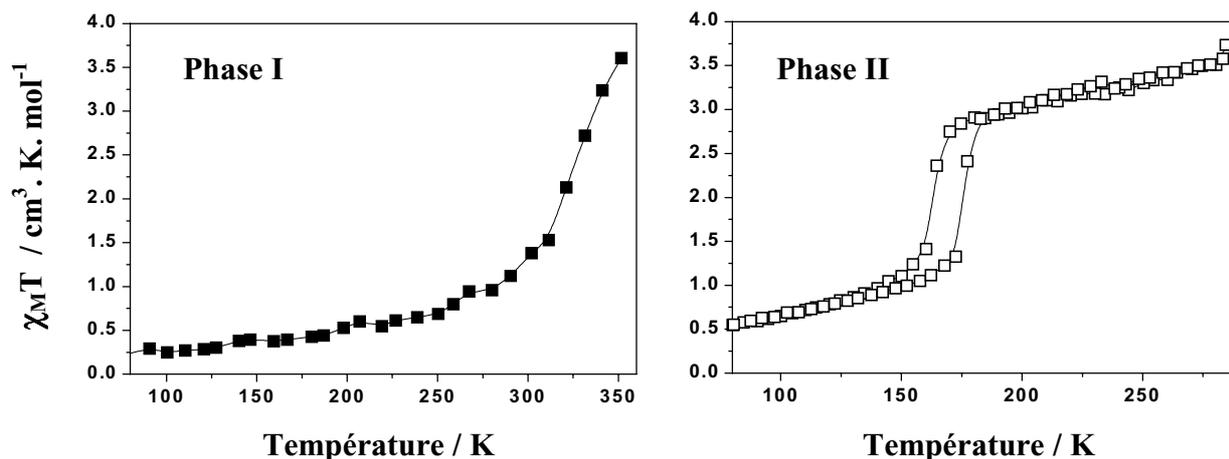


Figure III.23: Comportement magnétique des phases I et II du composé $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$

La susceptibilité magnétique de la phase I est de l'ordre de $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 80 K et augmente légèrement jusqu'à température ambiante. Au-delà de 300 K la susceptibilité magnétique augmente pour atteindre $3,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 350 K. Les travaux de Goodwin ont montré que ce comportement est lié à la déshydratation du composé et n'est pas une transition de spin intrinsèque au composé [38]. Dans le cas de la phase II le résidu BS à 80 K est de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. La susceptibilité magnétique augmente graduellement jusqu'à 172 K puis brutalement pour atteindre $2,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 185 K. La susceptibilité magnétique augmente alors graduellement jusqu'à $3,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 290 K. En mode refroidissement le produit $\chi_M T$ chute brutalement à 170 K pour atteindre $1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 160 K. Ce composé présente une transition de spin avec une hystérésis de 12 K ($T_{1/2}(\downarrow) = 163 \text{ K}$ et $T_{1/2}(\uparrow) = 175 \text{ K}$). Notons que ce comportement magnétique est similaire à celui rapporté pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ déshydraté ; TS estimée à 173-183 K [38], 175-183 K [46], 170-180 K [42]. Toutefois la phase II n'est pas issue d'une déshydratation. Par ailleurs les propriétés magnétiques restent inchangées après plusieurs mois et l'analyse centésimale indique la présence de trois molécules d'eau. La synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été reproduite plusieurs fois. Dans la majorité des cas, nous avons obtenu un comportement magnétique similaire à celui de la phase I (Figure III.23). Quelques synthèses ont conduit à un comportement magnétique complexe suggérant un mélange de plusieurs phases. Malheureusement, la phase II n'a été obtenue qu'une seule fois (Figure III.23). Ces composés semblent très sensibles à l'état d'hydratation.

b) Propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$ et CF_3SO_3^-)

La Figure III.24 rapporte la courbe $\chi_M T$ en fonction de T du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La valeur du produit $\chi_M T$ est proche de zéro jusqu'à 325 K puis augmente brusquement pour atteindre $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ autour de 350 K. Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la réponse magnétique est proche de zéro à 290 K et atteint $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 350 K. Pour les deux composés ce comportement magnétique est stable et reproductible dans le temps.

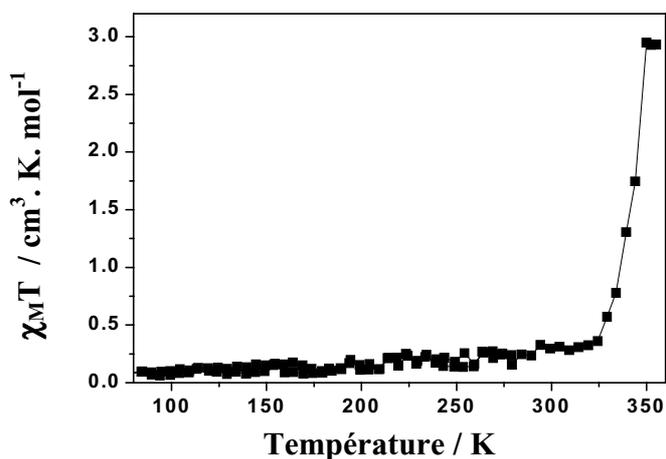


Figure III.24 : Comportement magnétique du composé $[Fe(bpp)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

c) Propriétés magnétiques du composé $[Fe(bpp)_2]I_2 \cdot nH_2O$

La Figure III.25 présente le comportement magnétique du composé $[Fe(bpp)_2]I_2 \cdot nH_2O$ fraîchement synthétisé et après plusieurs mois.

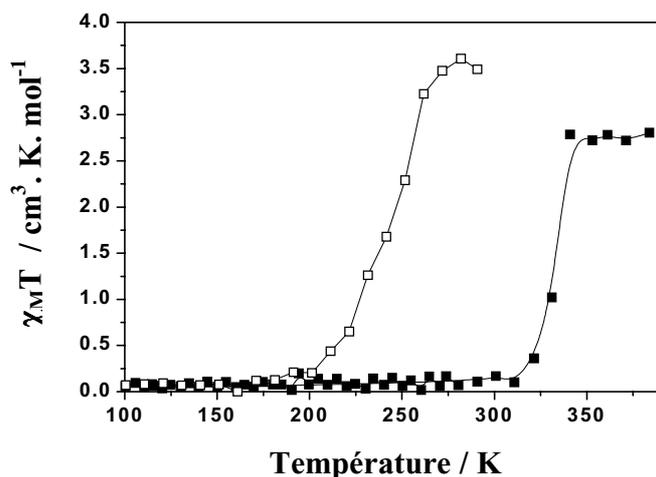


Figure III.25: Comportement magnétique du composé $[Fe(bpp)_2]I_2 \cdot nH_2O$ après synthèse (■) et quelques mois (□).

Juste après la synthèse, le composé $[Fe(bpp)_2]I_2 \cdot nH_2O$ présente une réponse magnétique similaire à $[Fe(bpp)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot 3H_2O$; un état BS à température ambiante et une TS autour de 330 K. Ce résultat est en accord avec les travaux rapportés par Sugiyarto et Goodwin décrivant une susceptibilité magnétique égale à $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 313 K [39]. L'augmentation brutale du produit $\chi_M T$ a été attribuée à la déshydratation du composé. Cependant, l'enregistrement des propriétés magnétiques du composé quelques mois après la synthèse révèle un comportement différent. La transition de spin thermique est alors centrée autour de 245 K. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène est la modification du taux d'hydratation du composé.

Il est à noter que dans le cas des autres composés étudiés aucune modification dans le temps des propriétés magnétiques n'a été observée.

III.4.2.3- Essais de déshydratation des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les travaux de Goodwin et coll. montrent qu'il est possible d'obtenir par déshydratation des composés dont les caractéristiques magnétiques sont radicalement différentes des espèces hydratées [38-41]. Nous avons tenté de reproduire ces différents tests. Rappelons qu'il est décrit que les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus par déshydratation sont stables [38,40]. A l'opposé, les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2$ obtenus par déshydratation sont décrits comme très hygroscopiques [39].

a) Déshydratation du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La phase I du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été portée à 100°C pendant 8 heures sous courant d'azote pour éliminer les molécules d'eau selon la procédure proposée par Goodwin [38]. Lors de cette étape le composé initialement rouge devient jaune. Cette couleur jaune est conservée lors du refroidissement sous azote. Lorsque le composé est mis en

présence d'air il reprend rapidement une couleur orange-rouge. Le comportement magnétique du composé est alors enregistré (Figure III.26).

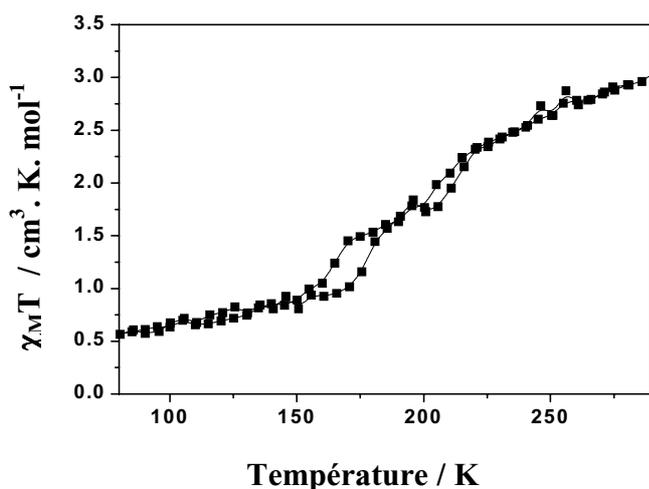


Figure III.26 : Comportement magnétique de la phase I après chauffage à 100°C sous courant d'azote pendant 8 heures.

L'allure de la courbe est très différente de celle avant déshydratation (Figure III.23) et suggère la présence de plusieurs espèces liée certainement à une réhydratation partielle du composé. Nous avons tenté de reproduire ces essais de déshydratation en augmentant la température de chauffage et / ou en rallongeant la durée du traitement. Cependant, le résultat suggère toujours un mélange inhomogène et aucune forme stable n'a été obtenue.

Nous avons également étudié la déshydratation de la phase II. Les propriétés magnétiques avant et après traitement thermique sont inchangées. Ce résultat semble indiquer que la phase II serait plutôt celle issue du composé non solvatoé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$.

b) Déshydratation des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ et I^-)

Différents essais de déshydratation ont été réalisés sur le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthétisé dans cette étude suivant la procédure décrite par Goodwin et Sugiyarto [40]. Suivant la température de chauffage, ces auteurs ont obtenu une espèce monohydratée stable ou un composé anhydre hygroscopique. Les essais que nous avons réalisés ont conduit à l'obtention de composés hygroscopiques présentant des TS douces. En exemple, la Figure III.27 présente les comportements magnétiques du dérivé juste après 8 h de traitement thermique à 90°C sous courant d'azote et 24 h après être resté à l'air ambiant. Après déshydratation, le composé est HS à température ambiante et présente une transition de spin graduelle centrée autour de 260 K. Ce comportement est différent de celui décrit pour le composé solvaté (Figure III.24). L'enregistrement des propriétés magnétiques après 24 heures démontre l'instabilité de la phase déshydratée. Un résultat identique (hydratation et déshydratation) a également été observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

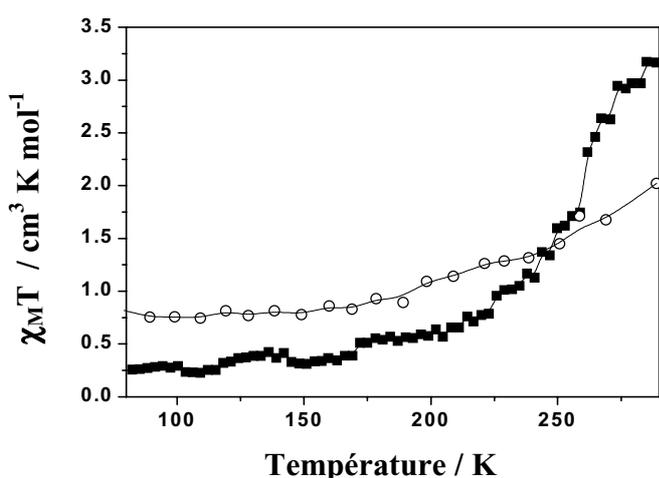


Figure III.27: Comportement magnétique du dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ après 12 h de chauffage à 90°C sous azote (■); Evolution de la susceptibilité magnétique du composé 24 h après le traitement (○).

c) Discussion des résultats

Dans les différents travaux rapportés par Sugiyarto, Goodwin et coll. il n'est pas rapporté de phénomène de réhydratation des composés. Dans un cas seulement les auteurs mentionnent que le composé monohydraté $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par aération de la forme anhydre [39]. Seul les dérivés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été décrits comme très hygroscopiques et la déshydratation a été réalisée directement dans l'appareil de mesure magnétique. Dans nos travaux, malgré tous nos efforts, nous n'avons pas pu isoler de formes stables après déshydratation.

Dans le cas des essais réalisés sur la phase I du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nous avons observé un comportement magnétique complexe probablement dû à un mélange de composés présentant des degrés de déshydratation différents. Dans le cas des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}$ et CF_3SO_3) les espèces obtenues après déshydratation sont modifiées rapidement en raison d'une réhydratation.

III.4.3- PROPRIETES PHOTOMAGNETIQUES

III.4.3.1- Composés bidentates $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

L'irradiation des composés bidentates à base de ligands 3pp a été réalisée avec le laser krypton ($\lambda = 530,9 \text{ nm}$). Pour tous les composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{BF}_4^-$, NO_3^- et Γ) un comportement similaire est obtenu. La Figure III.28 présente l'expérience réalisée sur le composé $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A 10 K sous irradiation, l'augmentation du signal est faible (de

l'ordre de 15 %). Il est donc difficile d'estimer le $T_c(\text{LIESST})$ de ces composés bidentates. Toutefois, on peut constater que l'effet photomagnétique semble disparaître autour de 60-70 K.

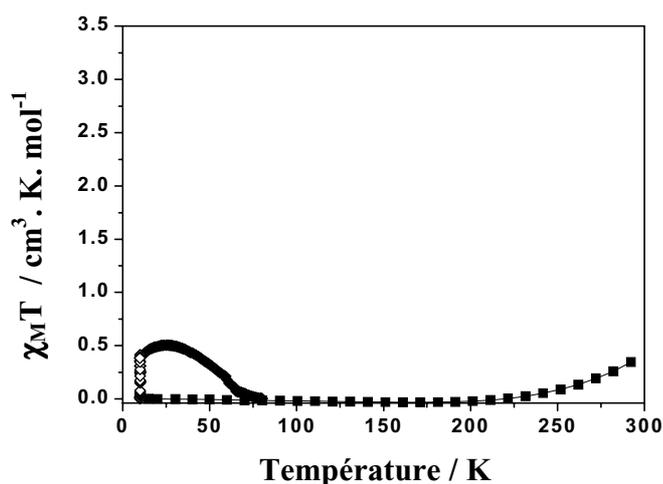


Figure III.28 : Produit $\chi_M T$ en fonction de la température et de l'irradiation pour le composé $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

III.4.3.2- Composés tridentates $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

a) Composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les propriétés photomagnétiques des phases I et II ont été étudiées. Le $T_c(\text{LIESST})$ de la phase I est égal à 57 K. L'expérience de $T_c(\text{LIESST})$ de la phase II est reportée sur la Figure III.29. Pour réaliser l'effet photomagnétique sur ce composé, nous avons pris soin de refroidir progressivement le composé afin d'éviter l'effet de trempe. Ce composé présente un $T_c(\text{LIESST})$ particulièrement élevé, d'une valeur égale à 107 K.

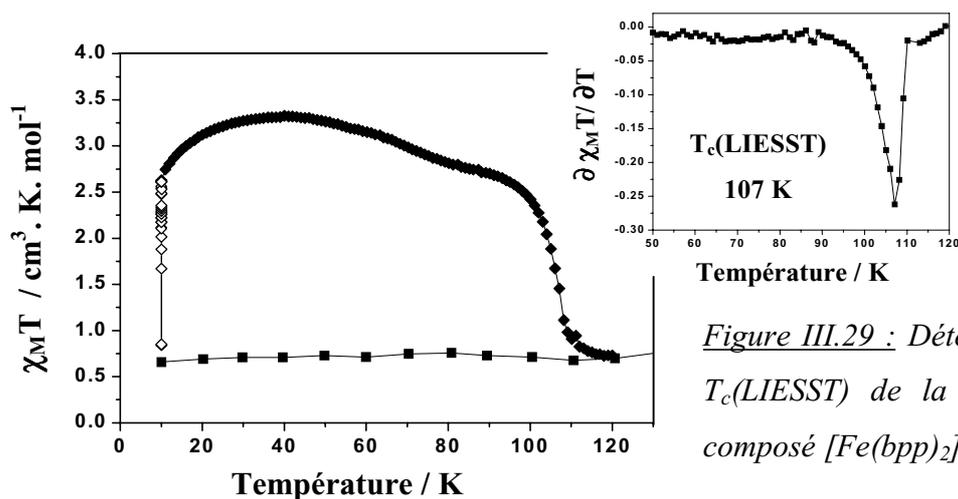


Figure III.29 : Détermination du $T_c(\text{LIESST})$ de la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

b) Composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Γ et CF_3SO_3^-)

Dans le cas du dérivé iodé, l'étude a été réalisée quelques mois après la synthèse et le composé présente alors une TS autour de 245 K (cf. III.4.2.2). Le $T_c(\text{LIESST})$ obtenu est égal à 77 K. L'irradiation du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conduit à un $T_c(\text{LIESST})$ égal à 55 K. Le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ présente un $T_c(\text{LIESST})$ de 32 K. A titre d'exemple, la Figure III.30 rapporte l'expérience du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

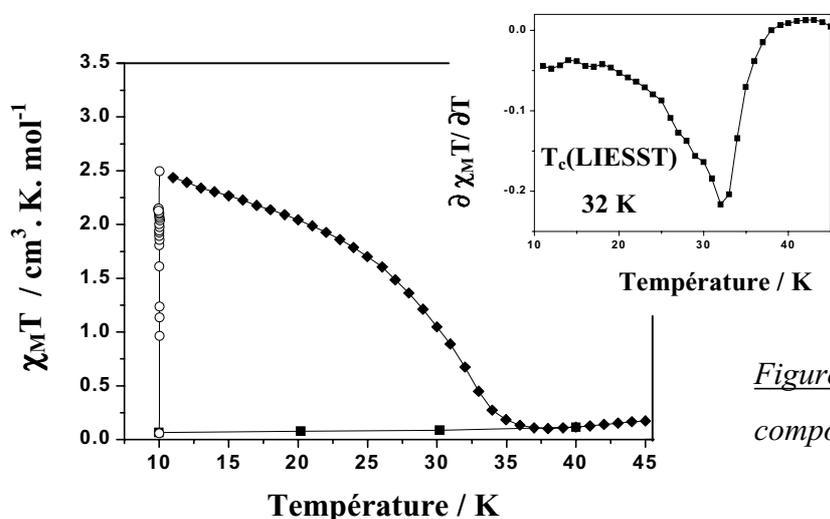


Figure III.30: $T_c(\text{LIESST})$ du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

III.4.3.3- Composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et diagramme $T_c(\text{LIESST}) - T_{1/2}$

A partir des informations obtenues, les points expérimentaux des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ peuvent être reportés sur le diagramme $T_c(\text{LIESST}) - T_{1/2}$ (Figure III.31). Les composés qui présentent une transition de spin sont la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La température de TS de la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est estimée comme le milieu de l'hystérésis thermique (170 K). Pour

la phase I du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et le dérivé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont les propriétés magnétiques se modifient seulement autour de 300-350 K, nous avons considéré $T_{1/2}$ comme la température à laquelle la moitié des espèces transitent, c'est à dire respectivement autour de 325 et 345 K. Bien entendu il s'agit de déshydratation et non d'une véritable transition de spin.

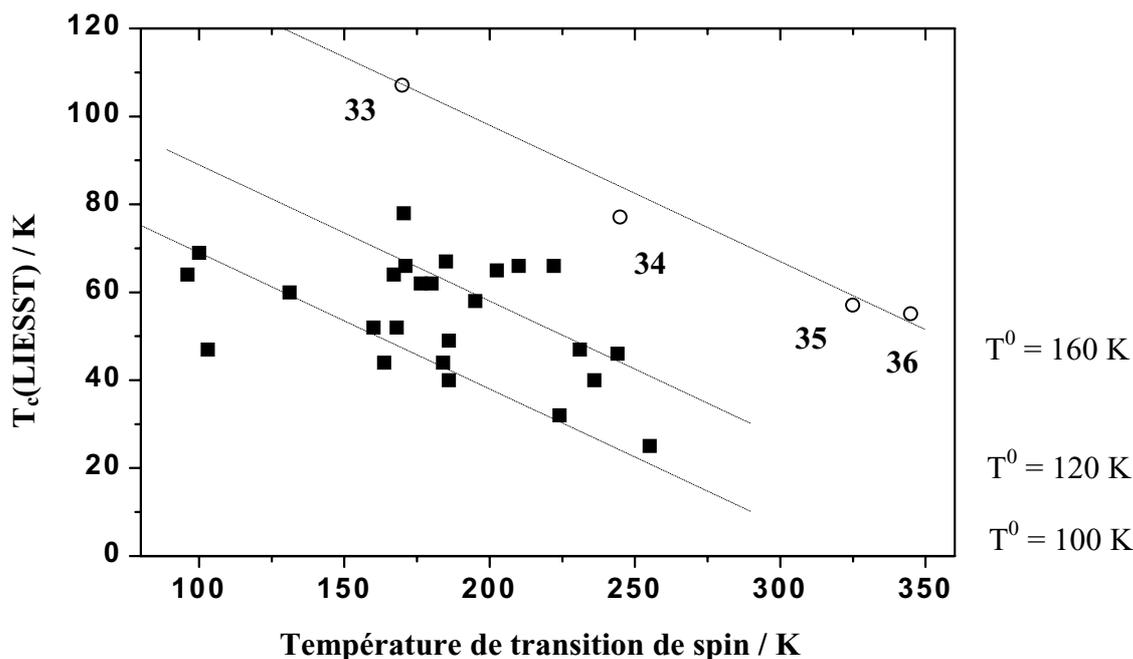


Figure III.31 : $T_c(\text{LIESST})$ en fonction de $T_{1/2}$ pour les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (33) phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (34) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (35) phase I du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (36) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Pour les composés (35) et (36) la température $T_{1/2}$ reportée en abscisse est associée à la déshydratation.

La présentation des résultats sur le graphe du $T_c(\text{LIESST})$ montre que ces composés se différencient nettement des composés préalablement étudiés. En effet, à $T_{1/2}$ équivalent la valeur de $T_c(\text{LIESST})$ obtenue pour les composés de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est plus élevée que celle obtenue pour les autres systèmes étudiés. A titre d'exemple, la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui présente une TS avec $T_{1/2}(\downarrow) = 163 \text{ K}$ et $T_{1/2}(\uparrow) = 175 \text{ K}$ possède un $T_c(\text{LIESST})$ égal à 107 K. En comparaison, le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ dont la TS se situe à $T_{1/2}(\downarrow) = 168 \text{ K}$ et $T_{1/2}(\uparrow) = 173 \text{ K}$ présente un $T_c(\text{LIESST})$ égal à 78 K.

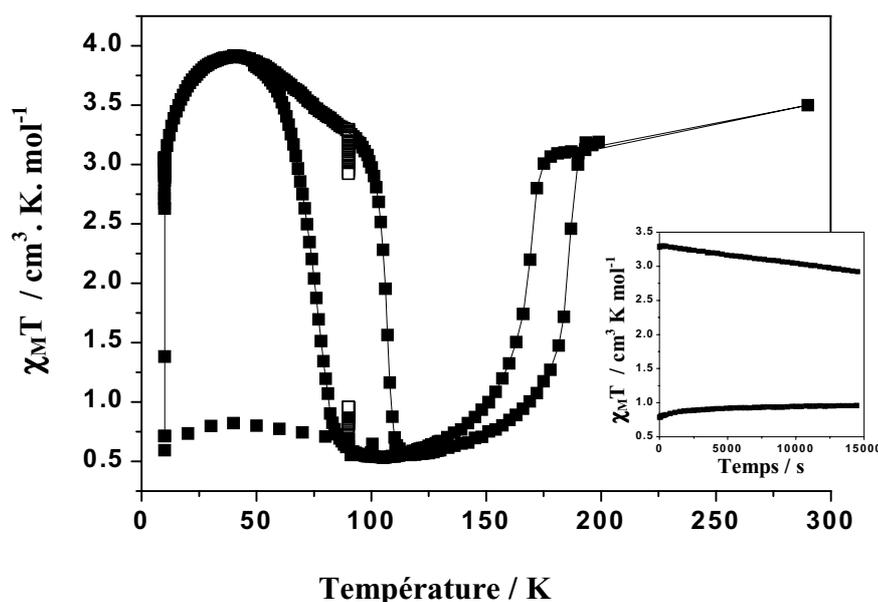
Il est intéressant de noter que les propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2(\text{X})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se distribuent autour d'une même droite, parallèle aux précédentes. (Figure III.8); L'équation étant : $-0.31T + T_0$, avec cette fois $T_0 = 160 \text{ K}$.

III.4.3.4- Effet LITH de la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2(\text{BF}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Devant la valeur record de 107 K pour la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nous avons recherché l'existence ou non d'une hystérésis thermique sous irradiation continue.

L'expérience de LITH est présentée sur la Figure III.32.

Figure III.32 : Effet LITH réalisé sur la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\lambda = 530,9 \text{ nm}$; Points photostationnaires enregistrés à 90 K.



Le composé a été irradié à 10 K. Lorsque l'état photostationnaire est atteint, le composé est maintenu sous irradiation et la température est augmentée. On observe une montée du produit $\chi_M T$ jusqu'à $3,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 40 K puis la susceptibilité magnétique décroît progressivement pour atteindre $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 98 K. Au-delà, le signal chute rapidement et le composé est totalement dépeuplé à 112 K. La descente en température est effectuée sous irradiation. Jusqu'à 86 K, la susceptibilité magnétique n'est pas modifiée par l'irradiation lumineuse. En dessous de cette température le signal augmente rapidement pour rejoindre à 50 K la courbe obtenue en montée en température. Nous avons également enregistré l'évolution du signal magnétique à 90 K sur la branche de montée en température et sur celle de descente en température (Figure III.32). Sur la branche du bas, on atteint rapidement l'état photostationnaire. Sur la branche du haut le signal décroît progressivement et l'état photostationnaire n'est pas atteint après 4 heures. Toutefois, l'écart entre les deux signaux magnétiques reste important et suggère que cette boucle d'hystérésis n'est pas due à des effets cinétiques.

III.4.4- DISCUSSION

Au travers des différents résultats photomagnétiques reportés, les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentent des $T_c(\text{LIESST})$ beaucoup plus élevés que leurs analogues $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dans le chapitre III.1 nous avons étudié l'influence de C et $\Delta\bar{r}$ sur le $T_c(\text{LIESST})$. Pour la phase II du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui présente une transition de spin avec hystérésis autour de 170 K on peut supposer que le terme de coopérativité C est supérieur à 1. Cependant, dans le cas des composés BS la coopérativité associée à la TS est inconnue. Par ailleurs, le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui présente une TS graduelle se distribue autour de la même droite $T_c(\text{LIESST}) - T_{1/2}$ avec $T^\circ = 160$ K.

Il serait également intéressant de connaître le $\Delta\bar{r}$ moyen des composés étudiés. A ce jour, peu d'informations structurales sont connues dans ces séries de complexes. La difficulté principale vient du fait que lors de la déshydratation le composé devient amorphe. Cependant, la structure du composé $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été résolue par diffraction des rayons X dans la forme BS à température ambiante [41]. La distance moyenne fer-ligand est égale à 1,97 Å. Les structures des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [39], $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [39] et $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [40] ont également été résolues à température ambiante. Ces complexes sont majoritairement dans la forme BS. Les auteurs précisent que la géométrie de ces trois complexes est similaire et la valeur de la distance moyenne Fe-N est de l'ordre de 1,95 Å [41]. Cette valeur est de l'ordre de celles attendues pour les composés BS [33,48,49]. Une étude EXAFS a été réalisée sur le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ [50]. Les résultats obtenus montrent que la première sphère de coordination présente des distances plus courtes dans l'état BS que dans l'état HS. Les distances Fe-N ont été évaluées à 1,97 Å dans l'état BS et à 2,16 Å dans l'état HS. On peut remarquer que le $\Delta\bar{r}$ moyen obtenu, égal à 0,19 Å, n'est pas particulièrement élevé.

Les propriétés exceptionnelles des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en terme de stockage d'information photoinduite semblent donc être reliées à une autre caractéristique physique. A ce stade du raisonnement l'hypothèse de "l'élasticité de la sphère de coordination" peut être avancée. Il est possible que la rigidité du ligand tridentate conduise à une géométrie favorable à la stabilisation de l'état HS photoinduit ralentissant le retour HS \rightarrow BS.

Cependant, il faut noter que les composés $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentent également des propriétés remarquables. En effet, ces composés, majoritairement BS à température ambiante, présentent un effet photomagnétique à basse température. Cette population de l'état photoinduit indique des vitesses de relaxation inférieures à $1/600 \text{ s}^{-1}$. Cependant, suivant les travaux d'Hauser, le terme p d'un composé BS est de l'ordre de 10 et avec $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$, la vitesse de relaxation $k_{\text{HL}}(T)$ à basse température pour $S = 45$ est de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Il existe donc une réelle particularité pour ces deux séries de composés.

III.5 - CONCLUSION

A partir de la température limite de stockage d'information notée $T_c(\text{LIESST})$ nous avons constitué une base de données. Dans un futur proche, nous allons tenter d'enrichir cette base de donnée afin de dissocier les paramètres entre eux. Cette démarche peut paraître fastidieuse, néanmoins, nous espérons accéder ainsi à une "vue d'ensemble". L'influence de la coopérativité, par exemple, doit être confirmée. En effet, peut-on réellement comparer la coopérativité de la transition thermique avec celle de la transition photoinduite ? Cela conduit à s'interroger sur les structures de l'état HS thermiquement et optiquement induit. L'équipe du Prof. Gülich a réussi à obtenir des informations en déterminant les mailles cristallographiques du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ photoexcité [51]. Ils ont montré que l'accroissement du volume de la maille de l'état HS photoinduit était intermédiaire entre celui de l'état BS et de l'état HS thermiques. Récemment, une étude réalisée par Wang et coll. [52] sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ par EXAFS a confirmé cette différence entre la structure de l'état HS thermique et photoinduit. La détermination de la structure de l'état HS photoinduit devrait permettre d'améliorer considérablement la compréhension des phénomènes de relaxation.

Au travers de l'étude des dérivés du phosphore nous nous sommes interrogés sur l'apport de la liaison Fe-P. Nos résultats montrent que les dérivés phosphorés ont un comportement similaire aux dérivés azotés et révèlent la nécessité de raisonner sur le $\Delta \bar{r}$ de la molécule. Il convient dans le futur d'augmenter l'ensemble des variations de distance fer-ligand.

L'étude de la famille $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a conduit à des $T_c(\text{LIESST})$ qui se différencient significativement des composés préalablement étudiés. Pour tenter de comprendre la raison de ce comportement il sera intéressant d'étendre l'étude à d'autres composés présentant des sphères de coordination similaires.

III.6 - REFERENCES

- [1] J. S. Decurtins, P. Gütlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2174.
- [2] a) R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 847; b) R. Herber, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 173.
- [3] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 111 (1991) 275
- [4] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 313 (1999) 115.
- [5] (a) N. Moliner, M.C. Muñoz, P.J. Van Koningsbruggen, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta.*, 274 (1998) 1
- [6] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 3008.
- [7] E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2074.
- [8] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 555.
- [9] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4650.
- [10] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 455.
- [11] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4432.
- [12] C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gütlich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5339.
- [13] J.A. Real, M.C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3587.
- [14] N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, 291 (1999) 279.
- [15] J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10630.
- [16] J.-B. Gaudry, L. Capes, P. Langot, S. Marcén, M. Kollmannsberger, O. Lavastre, E. Freyz, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 324 (2000) 321.
- [17] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 4 (1991) 2741.

- [18] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 335 (1999) 541.
- [19] E. Codjovi, W. Morscheidt, J. Jeffic, J. Linares, M. Nogues, A. Goujon, O. Roubeau, H. Constant-Machado, A. Desaix, A. Bousseksou, M. Verdaguer, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 335 (1999) 583.
- [20] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 455.
- [21] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 9,2918.
- [22] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4245.
- [23] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 8710.
- [24] B. Gallois, J.A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1152.
- [25] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Matter. Chem.*, 9 (1999) 985.
- [26] K.F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5147.
- [27] L.G. Vanquickenborne, K. Pierloot, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3673.
- [28] J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 252
- [29] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 2100.
- [30] C.S. Springer, R.E. Sievers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 852.
- [31] Thèse de J.E. Metcalfe, The Queen's University of Belfast, 1998.
- [32] S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7126.
- [33] a) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2024; b) E. König, *Structure and Bonding*, 76 (1991) 51.
- [34] a) W. Levason, C.A. McAuliffe, M.M. Khan, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1975) 1778; b) F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3423; c) E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. sacconi, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1241.
- [35] a) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3430; b) W. Levason, C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 14 (1972) 173; c) J.E. Barclay, G.J. Leigh, A. Houlton, J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1988) 2865 ; d) W. A. Baker, P.M Lutz, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 5.
- [36] J.E. Barclay, A. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1988) 2871.
- [37] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Matter.*, 7 (1995) 1833

- [38] K.H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1645.
- [39] K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 47 (1994) 869.
- [40] K.H. Sugiyarto, K. Weitzner, D.C. Craig, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 50 (1997) 869.
- [41] L.S. Harimanov, K.H. Sugiyarto, D.C. Craig, M.L. Scudder, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 52 (1999) 109.
- [42] T. Buchen, P. Gutlich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 4573.
- [43] T. Buchen, P. Gutlich, K.H. Sugyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1134.
- [44] Y. Lin, S. A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.*, 14 (1977) 345.
- [45] L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khimi.*, 12 (1996) 207.
- [46] H. A. Goodwin, K. H. Sugyarto, *Chem. Phys. Lett.*, 139 (1987) 470.
- [48] A.T. Baker, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 38 (1985) 207.
- [49] A.T. Baker, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 39 (1986) 209.
- [50] R. Lübbers, G. Nowitzke, H.A. Goodwin, G. Wortmann, *J. Phys. IV*, C2, (1997) 651.
- [51] a) L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, K. Knorr, *J. Appl. Cryst.*, 23 (1990) 151; b) J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000) 201.
- [52] J.-J. Lee, H.S. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.C. Wang, C.H. Huang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 5742.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Ce travail a été réalisé afin d'évaluer les potentialités des composés à transition de spin du Fe(II) vis à vis d'un adressage optique.

Dans ce sens, nous avons initié différents travaux portant sur les deux processus connus permettant d'induire une modification de l'état de spin par la lumière. Les premiers travaux réalisés ont porté sur la synthèse de composés du Fe(II) présentant des unités anthracènes. Cependant le suivi de la dimérisation de l'anthracène a montré que le temps de photoréaction était très long et nous n'avons pas poursuivi dans cette voie. Nous avons également tenté d'induire l'effet LIESST au sein de la boucle d'hystérésis thermique. Ces expériences, réalisées à l'aide du magnétomètre SQUID, ne nous ont pas conduit à détecter de modification du signal magnétique. Des travaux sont actuellement en cours, en collaboration avec le groupe du Dr. Freysz du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), pour réaliser le même type d'expérience avec une résolution en temps permettant d'avoir accès à des temps très courts. Nous espérons que ces expériences permettront de déterminer si l'irradiation dans la boucle modifie la vitesse de relaxation HS \rightarrow BS.

Nous avons également étudié les propriétés photomagnétiques d'un grand nombre de composés à transition de spin. Pour cela nous avons utilisé une procédure de mesure notée $T_c(\text{LIESST})$. Nous avons initié l'étude de l'évolution du $T_c(\text{LIESST})$ en fonction des paramètres qui régissent la relaxation. Les premiers résultats semblent montrer que $T_c(\text{LIESST})$ augmente avec la force des interactions intermoléculaires. Cependant, il s'avère nécessaire d'enrichir la base de données afin de confirmer cette tendance et de dissocier les effets des différents paramètres. La construction de cette base de données nous semble précieuse pour guider le chimiste vers la synthèse de matériaux plus performants.

Nos études sur les dérivés phosphorés nous ont permis d'obtenir de nouveaux composés à transition de spin. Les études photomagnétiques n'ont pas révélé d'augmentation significative du $T_c(\text{LIESST})$ par rapport aux valeurs obtenues pour des composés FeN_6 . Sur ces composés un travail de conception est envisagé afin de conférer une modification importante de chaque liaison fer-ligand et tenter ainsi d'augmenter le $T_c(\text{LIESST})$. Il serait également intéressant de chercher à renforcer les interactions intermoléculaires dans ces composés.

Les travaux réalisés sur les composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nous ont permis de mettre en évidence deux comportements particuliers :

- un $T_c(\text{LIESST})$ de 107 K a été obtenu. Cette valeur est la plus élevée que nous ayons enregistré au cours de notre étude.
- l'observation de l'effet LIESST avec des $T_c(\text{LIESST})$ de l'ordre de 60-70 K a été réalisé sur des composés BS à température ambiante.

Ces résultats ainsi que ceux obtenus par Buchen et coll. [1] sur cette famille de composés soulignent leur intérêt. Cependant, l'origine de ce comportement est encore à déterminer.

Si la température à laquelle l'information photoinscrite disparaît est encore trop basse aujourd'hui pour envisager une application à court terme, nous sommes cependant convaincu que celle-ci peut être augmentée. Pour cela, il est nécessaire d'unir les efforts des différents acteurs : chimistes, physiciens et théoriciens pour élaborer des systèmes plus performants.

Les composés à transition de spin peuvent également se révéler intéressants en vue d'autres applications. Nous tentons actuellement d'utiliser les modifications liées au changement d'état de spin pour concevoir des "sondes thermosensibles". Ce projet est développé en collaboration avec l'équipe de Résonance Magnétique des Systèmes Biologiques (RMSB) et le groupe de Bioélectromagnétisme du laboratoire de Physique des Interactions Ondes Matières (PIOM).

Nous cherchons également à déterminer les potentialités de ces matériaux dans le domaine de l'optique non-linéaire. L'objectif est de déterminer si le changement d'état de spin permet la modulation de la réponse non-linéaire. Cette étude est réalisée en collaboration avec l'équipe du Dr. Delhaès et du Dr. Mingotaud du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) et le groupe du Dr. Freysz (CPMOH). Nous avons montré tout récemment sur des composés en configuration octaédrique que la réponse non-linéaire était particulièrement sensible à la configuration électronique de l'ion métallique (à titre d'exemple, $\beta = 540 \cdot 10^{-30}$ esu pour $[\text{Mn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$ et $\beta = 230 \cdot 10^{-30}$ esu pour $[\text{Zn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$) (avec $\text{PM-2PEA} = \text{N-2'-pyridyl-méthylène-4-(phényl-éthynyl)aniline}$) [2]. Des travaux sont actuellement en cours pour suivre l'évolution de la réponse non-linéaire avec la transition de spin.

Récemment, Bousseksou et coll. ont montré que l'application d'un champ magnétique intense permettait de modifier la réponse magnétique d'un composé à TS [3]. Les travaux réalisés sur le $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ont révélé que l'application d'un pulse de champ magnétique de 50 T conduisait à une augmentation irréversible de la fraction HS sur la branche ascendante de l'hystérésis et à une diminution réversible sur la branche descendante de l'hystérésis. Les auteurs ont montré que cet effet était analogue à l'application d'un pulse de température. Ceci ouvre un champ d'étude supplémentaire sur les composés à TS.

Enfin, de nombreux travaux sont également réalisés sur d'autres types de composés possédant des propriétés photomagnétiques. Il s'agit des systèmes dérivés du bleu de prusse. Ces composés présentent des propriétés photomagnétiques dues à un transfert optique d'électron du Fe(II) au Co(III) suivi par un changement de l'état de spin du Co(II) photoinduit [4]. Récemment, il a été montré que la relaxation thermique de l'état photoinduit d'un système $\text{Cs}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ se produit autour de 140 K [5].

REFERENCES

- [1] a) T. Buchen, P. Gutlich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 4573; b) T. Buchen, P. Gutlich, K.H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996).
- [2] J.-B. Gaudry, L. Capes, P. Langot, S. Marcén, M. Kollmannsberger, O. Lavastre, E. Freyz, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 324 (2000) 321.
- [3] A. Bousseksou, N. Nègre, M. Goiran, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.*, 13 (2000) 451.
- [4] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, H. Hashimoto, *Science*, 272 (1996) 704.
- [5] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *ICMM2000*, San Antonio, sept 16-21 (2000).

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION	169
IV.2 - SYNTHESE DES MATERIAUX	173
IV.3 - REFERENCES	193

IV.1- TECHNIQUES DE CARACTERISATION

IV.1.1- CARACTERISATION DES MATERIAUX

IV.1.1.1- Spectroscopie Infrarouge

Nous avons utilisé un appareil Perkin Elmer ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) du Laboratoire des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 200 mg de KBr).

IV.1.1.2- Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils Bruker (200 et 400 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Les produits sont solubilisés dans le CDCl_3 . Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet et dd : doublet dédoublé.

IV.1.1.3- Point de fusion

Les points de fusion des produits ont été mesurés sur un banc de Kofler ($60^\circ\text{C} < F < 350^\circ\text{C}$) préalablement étalonné.

IV.1.1.4- Analyses centésimales

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

IV.1.1.5- Analyses thermogravimétriques

Les mesures ont été réalisées par D. Denux et L. Rabardel au sein de l'ICMCB à l'aide d'un appareil de type TAG 24 dans la gamme de température allant de 300 à 370 K, à une vitesse de chauffage de $0,5\text{ K. min}^{-1}$ sous balayage d'azote.

IV.1.1.6- Diffraction des rayons-X sur poudre

Les diffractogrammes ont été enregistré entre 5 et 80° (2θ) à la vitesse de $0,02^\circ/\text{s}$. La radiation utilisée est la raie $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406\text{ \AA}$). L'indexation des paramètres de maille a été réalisée à l'aide du logiciel DICVOLGV.

IV.1.1.7- Microsonde-X

Les mesures ont été réalisées sur un appareil CAMECA SX100. La tension d'accélération des électrons utilisée est de 25 kV et le courant de 6 nA. L'étude a été réalisée sur les raies K_{α} du fer et du zinc.

IV.1.1.8- Spectroscopie Auger

La microanalyse Auger permet d'obtenir des images de répartitions élémentaires avec une résolution spatiale très élevée, de l'ordre de quelques dizaines de nm en diamètre et de quelques couches atomiques en profondeur. La résolution en profondeur est égale au libre parcours moyen des électrons Auger dans la matière. La résolution latérale est obtenue en additionnant la taille du faisceau des électrons primaires et la diffusion latérale des électrons en surface de l'échantillon. L'élément prédominant reste la taille du faisceau d'électron qui doit être minimale tout en ayant une densité suffisante pour engendrer une intensité d'électrons Auger analysable. Ceci est réalisé grâce à un canon à émission de champ.

L'appareil utilisé est le VG Microlab 310 F. Les conditions d'analyse du composé $[\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ sont les suivantes:

- HT: 20 kV; courant absorbé: 1 nA; taille du spot: 35 nm (15 + diffusion = 20 nm); profondeur moyenne d'échappement : 5 nm.

- Élément analysé: Fer (Raie LMM2 à 650 eV) (raie la plus intense des trois raies du fer) (pénétration estimée à 5 couches atomiques). Le zinc n'a pas pu être dosé car le signal était trop faible.

- Obtention des images calculées suivant: $I = (I_p + I_f) / I_f$, avec I_p l'intensité du pic, I_f l'intensité totale intégrant le bruit de fond. Cette méthode permet de corriger les effets de surface.

- Nombre de points: 128 * 128 sur 1 micron de large soit environ 8 nm par point, 1 s d'analyse par point; temps total d'acquisition 4 h 33 min. La quantité moyenne de fer est inférieure à 1 % atomique et proche du seuil limite de détection 0,2 %. Pour pouvoir analyser l'échantillon, le temps d'acquisition sur chaque point a été augmenté. La possible dérive de l'échantillon pendant la durée de l'expérience a été évaluée en prenant une image de l'échantillon avant et après expérience. Le résultat montre que la dérive est négligeable. L'autre possibilité était d'augmenter l'intensité du courant mais la résolution spatiale s'en trouverait affectée. Afin de resserrer l'écart type sur la valeur des mesures en chaque point, une moyenne a été effectuée sur les 8 points voisins, ce qui reste physiquement acceptable, puisque cela représente une zone totale de 24 nm de large (8 nm * 3), soit une valeur inférieure à la résolution théorique.

IV.1.2- MESURES MAGNETIQUES

IV.1.2.1- Balance de Faraday

Afin de mettre en évidence la transition de spin du complexe, on utilise une balance de Faraday Bruker. On place un échantillon (environ exactement 20 mg) entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide de $77\text{ K} < T < 350\text{ K}$). La méthode de Faraday (1845) consiste à mesurer la variation de force que subit un échantillon de masse m lorsqu'il est placé dans un gradient d'induction magnétique. Cette variation de force est mesurée à l'aide d'une microbalance préalablement étalonnée (la relation poids-courant mesurée est linéaire, la mesure des forces est réalisée avec une précision de l'ordre de 1 à 2 μg). Cette mesure nous permet donc d'accéder à la courbe donnant l'évolution de la susceptibilité magnétique moléculaire en fonction de la température.

IV.1.2.2- Magnétomètre à SQUID

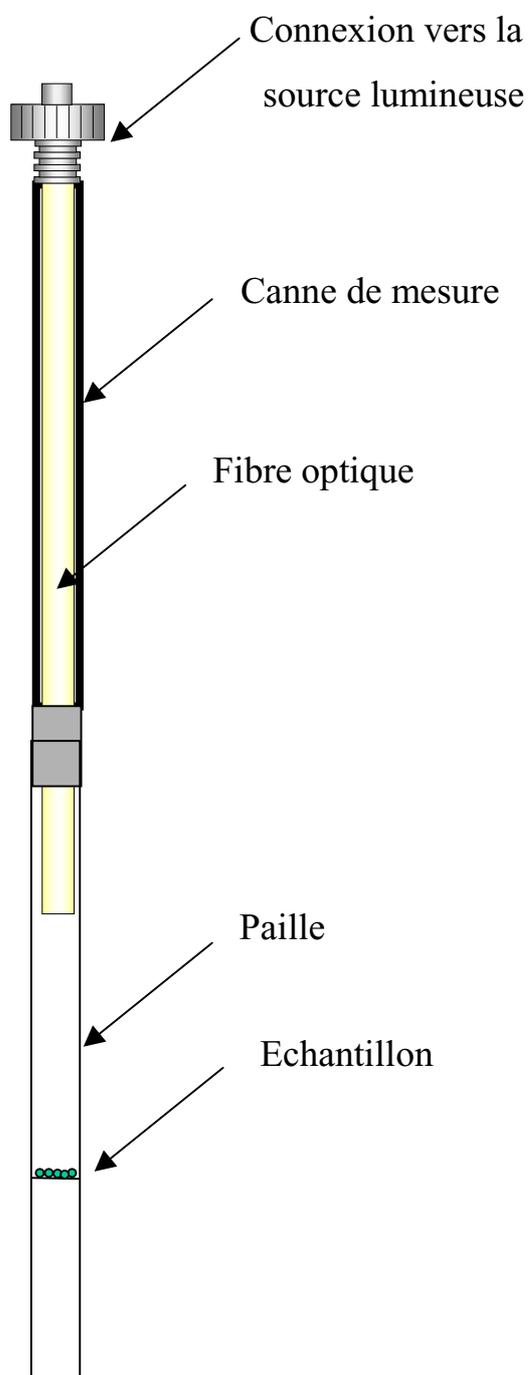
Le SQUID mesure l'aimantation d'un composé. L'échantillon se déplace dans un champ magnétique H appliqué avec une grande précision grâce à une bobine supraconductrice. Le déplacement de l'échantillon provoque une certaine variation de flux dans les bobines de mesure qui transmettent ces variations sous formes de flux à travers une boucle supraconductrice appelée SQUID. Cette boucle supraconductrice est coupée par une jonction appelée jonction de Josephson. Le flux à travers une boucle supraconductrice est quantifié et sa valeur est de $2.068 \cdot 10^{-5}$ Wb. Cette valeur appelée quantum de flux, Φ_0 , correspond au flux dû à un champ magnétique 10^{-5} fois plus petit que le champ magnétique terrestre à travers une boucle de 1 mm^2 .

Le SQUID est équipé d'un système de cryogénie qui permet d'étudier l'aimantation entre la température ambiante et la température de 1,7 K. Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Un système de régulation de température permet de se placer à une température désignée. Les températures inférieures à 4,2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium. La chaleur latente de vaporisation permet de refroidir l'hélium liquide et l'échantillon.

IV.1.3- TECHNIQUE D'IRRADIATION

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide de l'appareillage SQUID couplé à une source lumineuse qui peut être: i) un laser Krypton, longueurs d'ondes : 530,9 nm; 647,1-676,4 nm; 752,5-799,3 nm; ii) une lampe Xenon qui émet en lumière blanche, les longueurs d'ondes sont alors sélectionnées avec des filtres; iii) une diode laser qui émet à 830 nm. La canne de mesure du SQUID a été modifiée pour permettre le passage d'une fibre optique et à l'extrémité est fixée une paille contenant l'échantillon (Figure IV.1). Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,5 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille. Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre elle ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse m pesée exactement.

Figure IV.1 : Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID.

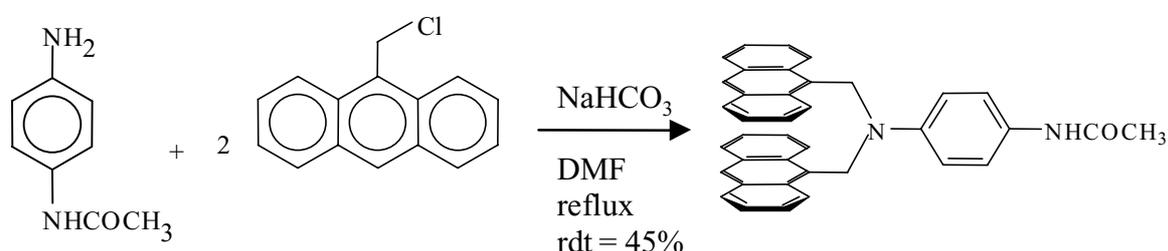


IV.2- SYNTHESE DES MATERIAUX

IV.2.1- ELABORATION DU COMPOSE [FE(PM-DiA)₂(NCS)₂]

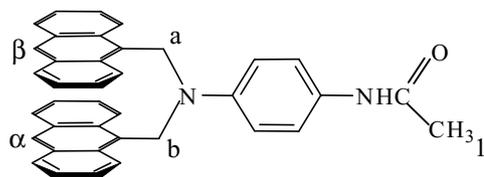
IV.2.1.1- Synthèse du ligand PM-DiA : *N*-(2'-pyridylméthylène)-4-((*N,N'*-bis(9''-méthylantracène)amino)aniline)

- *para*(*N,N*-Bis(9-méthylantracène)amino)acétalimide. Cette étape est une substitution nucléophile entre le 9-chlorométhylantracène et le 4'-aminoacétalimide.



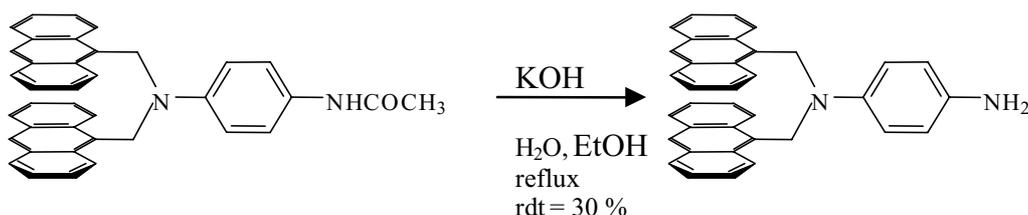
9-chlorométhylantracène	M = 226 g.mol ⁻¹	m = 4,52 g	n = 2 10 ⁻² mol
4'-aminoacétalimide	M = 150 g.mol ⁻¹	m = 1,50 g	n = 1 10 ⁻² mol

Les produits de départ sont dissous dans 50 ml de DMF et le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 12 h. La solution est alors extraite avec du dichlorométhane (3*30 ml). Les phases du dichlorométhane sont lavées à l'eau (3*20 ml). Le milieu est purifié sur colonne de silice (SDS, 70-200 microns, pH neutre) avec un mélange dichlorométhane / éther de pétrole. On récupère une première fraction qui correspond au composé attendu et une seconde fraction constituée par le produit monosubstitué (environ 30 %). Le rendement de la réaction est de 45 %. La fraction de composé monosubstitué a été retraitée avec un excès de 9-chlorométhylantracène en présence de Na₂CO₃ pour obtenir la disubstitution.



RMN ¹H (CDCl₃): 2,1 (s, 3H, CH₃ (1)); 5,12 (s, 4H, CH₂ (a,b)); 6,9 (d, 2H, CH_{aro}); 7,0-7,2 (m, 5H, CH_{aro}); 7,2-7,4 (m, 5H, CH_{aro}); 7,8-7,9 (m, 8H, CH_{aro}); 8,2 (s, 2H, CH_{aro} (α, β)).

- Déprotection de la fonction amine.



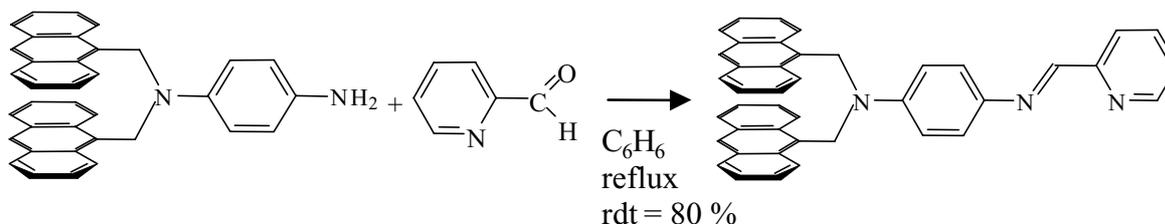
para(N,N-Bis(9-méthylanthracène)
-amino)acétalidine $M = 530 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 0,53 \text{ g}$ $n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Hydroxyde de potassium $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 0,22 \text{ g}$ $n = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le produit de départ est ajouté à une solution de KOH dans un mélange eau / éthanol (7 ml/ 15 ml). Le milieu est chauffé à 70°C pendant douze heures. La solution est alors neutralisée avec HCl puis extraite avec CH₂Cl₂. Le milieu est alors purifié sur colonne de silice avec CH₂Cl₂ comme éluant. La première fraction correspond au produit attendu. Le produit de départ qui n'a pas réagi est obtenu en réalisant une élution avec un mélange CH₂Cl₂/MeOH. Le rendement de la déprotection est faible (30 %).

Le composé déprotégé se présente sous forme de poudre rouge. La déprotection est vérifiée par RMN qui confirme la disparition du signal du CH₃ de la fonction acétalidine.

- Formation de la base de Schiff.

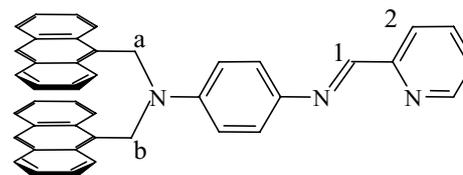


para(N,N-Bis(9-méthylanthracène)
-amino)aniline $M = 488 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 130 \text{ mg}$ $n = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Pyridine-2-carboxaldéhyde $M = 107 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 28 \text{ mg}$ $n = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

La condensation de l'amine sur la fonction aldéhyde est effectuée à l'aide d'un montage de type Dean Stark. Ce type de montage permet de piéger l'eau formée au cours de la réaction de manière à déplacer l'équilibre vers la droite de la réaction. Les deux réactifs sont additionnés dans du benzène. Quelques gouttes d'acide acétique sont additionnées comme catalyseur. On porte au reflux (120°C) durant deux heures. Le benzène est alors éliminé par distillation sous pression réduite. Le solide obtenu est repris avec 100 ml d'eau. Après

neutralisation le coordinat est extrait au dichlorométhane (3x50ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le dérivé final est recristallisé à froid dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole.

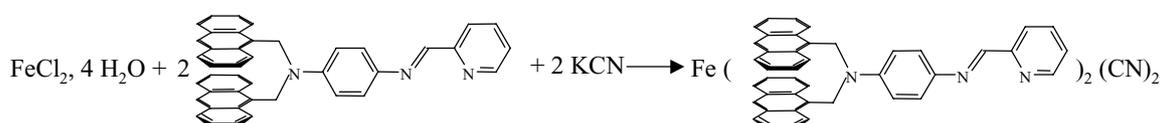


F = 210-212°C

RMN ¹H (CDCl₃) = 5,2 (s, 4H, CH₂ (a,b)) ; 7-7,4 (2m, 12H, CH_{aro}) ; 7,8 (m, 8H, CH_{aro}) ; 8,2 (s, 4H, CH_{aro}) ; 8,6 (s, 1H, CH (1)) ; 8,7 (d, 1H, CH_{aro} (2))

IV.2.1.2- Synthèse des complexes

- Synthèse du composé [Fe(PM-DiA)₂(NC)₂]



La synthèse est réalisée sous azote. Le ligand est dissout dans du dichlorométhane distillé et ajouté à une solution de FeCl₂•4H₂O dans du méthanol distillé. La solution devient verte. On ajoute alors une solution de KCN dans du méthanol. Le composé précipite après condensation d'une partie de la solution.

Analyses centésimale de FeC₈₆H₆₂N₈: Calculé: Fe 4,42 % ; C 81,76 % ; N 8,87 % ; H 4,94 %. Trouvé: Fe 3,42 % ; C 67,26 % ; N 4,96 % ; H 5,07 % ; Cl 7,76 %.

Les analyses sont fortement déficitaires en carbone et en azote. Par contre elles révèlent la présence importante de chlore. Il est possible que la précipitation du composé s'accompagne également de la précipitation de KCl. Nous avons estimé que pour obtenir un taux de chlore de 7 % il faudrait qu'il précipite trois moles de KCl par moles de complexe. Les analyses pour le système [Fe(PM-DiA)₂(NC)₂]•3KCl sont les suivantes : Calculé: Fe 3,76 % ; C 69,46 % ; N 7,53 % ; H 4,20 % , Cl 7,15 %.

- Synthèse des composés [Fe(PM-DiA)₂(NCX)] avec X = S, Se. Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'azote. On solubilise FeSO₄•7H₂O et KNCX dans du méthanol anhydre sous atmosphère d'azote en présence d'acide ascorbique de manière à éviter l'oxydation rapide du Fe(II) en Fe(III). La solution filtrée est ajoutée goutte à goutte à une solution de ligand dissous dans du dichlorométhane anhydre. Le milieu réactionnel se colore

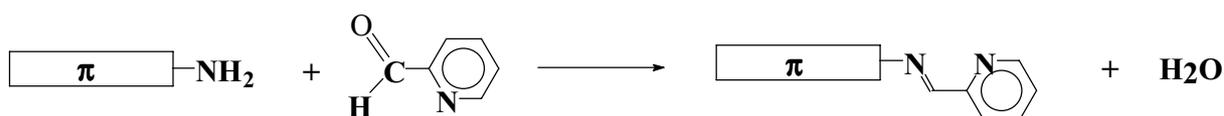
instantanément et un précipité vert est formé. Après filtration et lavage à l'éther éthylique, le rendement est autour de 50 %.

- Préparation du film polymère $[Fe(PM-DiA)_2(NC)_2]$. A une solution de 10 ml d'acétonitrile portée au reflux est ajouté le complexe (quelques milligrammes). Après quelques minutes, on ajoute environ 200 mg d'acétate de cellulose, puis on laisse la solution s'homogénéiser et s'évaporer lentement (environ 30 min). Au point de gélification, le milieu est déposé à l'aide d'une seringue sur une plaque préalablement chauffée. Cette précaution évite le choc thermique qui fige le polymère en le rendant cassant.

IV.2.2- ELABORATION DES COMPOSES $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$

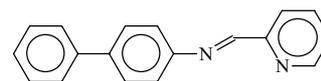
IV.2.2.1. Synthèse des ligands PM-L

Le schéma général de synthèse des ligands PM-L est présenté ci-dessous.



Les ligands PM-L sont des bases de Schiff synthétisées à partir de la pyridine-2-carboxaldéhyde et de l'ainoaryle L. Les aminoaryles utilisés sont commerciaux, à l'exception du 4-amino-diphénylacéthylène. La condensation de l'amine sur la fonction aldéhyde est effectuée à l'aide d'un montage de type Dean Stark comme décrit précédemment.

- Synthèse du ligand PM-BiA : N-(2'-pyridylméthylène)-4-aminobiphényle.

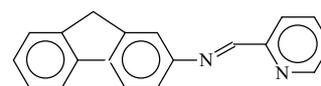


4-Aminobiphényle	M = 169 g.mol ⁻¹	m = 2,00 g	n = 1,2 10 ⁻² mol
pyridine-2-carboxaldéhyde	M = 107 g.mol ⁻¹	m = 1,28 g	n = 1,2 10 ⁻² mol

On obtient 2,9 g de cristaux de couleur jaune, Rdt = 94 %.

IR (KBr, cm⁻¹) : 1632,8 (s, C=N) ; 1581, 1563 (s, C=C). **RMN ¹H** 200 MHz (CDCl₃): 7,30-7,49 (m, 6H) ; 7,62-7,66 (t, 4H) ; 7,83-7,84 (t, 1H) ; 8,22-8,25 (d, 1H) ; 8,88 (s+d, 2H).

- Synthèse du ligand PM-FLA : N-(2'-pyridylméthylène)-4-



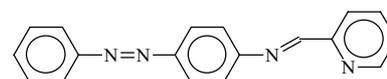
(2-amino)fluorène

4-aminofluorène	M= 181 g.mol ⁻¹	m = 2,00 g	n = 1,1 10 ⁻² mol
pyridine-2-carboxaldéhyde	M = 107 g.mol ⁻¹	m = 1,18 g	n = 1,1 10 ⁻² mol

Nous obtenons 2,5 g de poudre jaune, Rdt = 84%.

IR (KBr, cm⁻¹) : 2919 (s, CH₂) ; 1627 (s, C=N) ; 1584, 1564 (s, C=C). **RMN** ¹H 200 MHz (CDCl₃) : 3,85 (s, 2H, CH₂) ; 7,30–7.4 (m, 4H, CH_{aro}) ; 7,51-7.54 (m, 2H, CH_{aro}) ; 7,77-7,84 (m, 3H, CH_{aro}) ; 8,21–8,25 (d, 1H, CH_{aro}) ; (d, 1H, CH_{aro}) ; 8,71 (s+d, 2H, CH_{aro}).

- Synthèse du ligand PM-AzA : N-(2'-pyridylméthylène)-



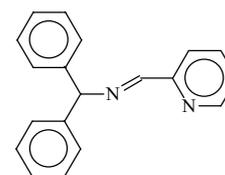
4-(phénylazo)aniline

4-phénylazoaniline	M= 197 g.mol ⁻¹	m = 2,00 g	n = 1 10 ⁻² mol
pyridine-2-carboxaldéhyde	M = 107 g.mol ⁻¹	m = 1,09 g	n = 1 10 ⁻² mol

Nous obtenons 2,3 g de poudre orangée, Rdt = 80%.

IR (KBr, cm⁻¹) : 1618 (s, C=N) ; 1507, 1560 (s, C=C). **RMN** ¹H 400 MHz (CDCl₃) : 7,38-7,44 (m, 3H) ; 7,45-7,55 (m, 3H) ; 7,82-7,87 (t, 1H) ; 7,92-7,94 (d, 2H) ; 7,99-8,02 (d, 2H) ; 8,22-8,24 (d, 1H) ; 8,66 (s, 1H) ; 8,73-8,75 (d, 1H).

- Synthèse du ligand PM-A : N-(2'-pyridylméthylène)



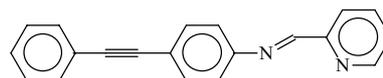
-aminodiphénylméthane

Aminodiphénylméthane	M = 183 g.mol ⁻¹	m = 1,00 g	n = 5,5 10 ⁻³ mol
pyridine-2-carboxaldéhyde	M = 107 g.mol ⁻¹	m = 0,58 g	n = 5,5 10 ⁻³ mol

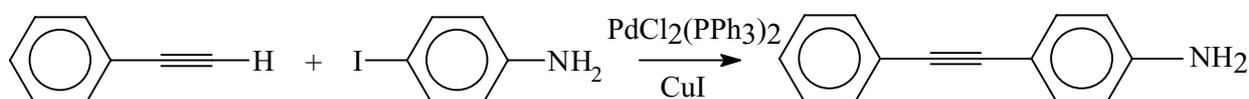
On obtient 0,86 g d'une poudre marron clair, Rdt = 57 %. **F** = 104 °C. **IR** (KBr, cm⁻¹) : 1648 (s, C=N). **RMN** ¹H 200 MHz (CDCl₃) : 7,3 (m, 10 H) ; 7,45 (t, 1 H) ; 7,76 (t, 1 H) ; 8,23 (d, 1 H) ; 8,53 (s, 1 H) ; 8,83 (d, 1H).

- Synthèse du ligand PM-PEA: N-(2'-pyridylméthylène)-

4-(phényléthynyl)aniline



- La première étape consiste à synthétiser la 4-aminodiphénylacétylène.



Phénylacétylène	M = 102 g.mol ⁻¹	m = 4,66 g	n = 4,6 10 ⁻² mol
4-iodoaniline	M = 219 g.mol ⁻¹	m = 10,00 g	n = 4,6 10 ⁻² mol

Dans un ballon, on introduit le phénylacétylène et la 4-iodoaniline dans 50 mL de diéthylamine. Le milieu réactionnel étant précautionneusement dégazé, le bistriphénylphosphine chlorure de palladium (0,5 % molaire) et l'iodure de (0,5 % molaire) sont ajoutés afin de catalyser la réaction. La solution jaune pâle est agitée à température ambiante pendant 20 heures à l'abri de la lumière, jusqu'à obtenir une solution hétérogène orange. Après évaporation sous vide des solvants, le 4-aminodiphénylacétylène est séparé sur silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole, 9v/1v). L'évaporation des solvants à l'aide d'un rotavapor conduit à l'obtention de 8,3 g de poudre jaune, Rdt = 93,5 %.

IR (KBr, cm⁻¹) 3476 et 3380 (s, NH₂), 2212 (s, C≡C), 1617, 1592 (s, C=C).

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) : 3,8 (s, 2H, NH₂) ; 6,6 (m, 2H) ; 7,3 (m, 5H) ; 7,5 (m, 2H).

- La deuxième étape permet d'obtenir le ligand PM-PEA par condensation entre la 4-aminodiphénylacétylène et la pyridine-2-carboxaldéhyde. Rdt = 88 %. **IR** (KBr, v cm⁻¹) 2212 (s, C≡C) ; 1622 (s, C=N) ; 1588, 1500 (s, C=C). **RMN ¹H** 200 MHz (CDCl₃) : 7,1-7,4 (m, 6H) ; 7,4-7,6 (m, 4H) ; 7,9 (t, 1H) ; 8,2 (d, 1H) ; 8,6 (s, 1H) ; 8,8 (d, 1H).

IV.2.2 2. Synthèse des composés [Fe(PM-L)₂(NCX)₂] avec X = S, Se

Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'azote comme décrit pour la synthèse du [Fe(PM-DiA)₂(NCX)]. On solubilise FeSO₄•7H₂O et KNcX dans du méthanol anhydre sous atmosphère d'azote en présence d'acide ascorbique de manière à éviter l'oxydation rapide du Fe(II) en Fe(III). La solution est filtrée et tombe goutte à goutte dans la solution de ligand dissous dans du dichlorométhane anhydre. Il se produit un changement de couleur instantané et un précipité se forme. Ce précipité est filtré et lavé à l'éther éthylique.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$

Sulfate de fer heptahydraté	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 2,69 \text{ g}$	$n = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 1,84 \text{ g}$	$n = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
PM-BiA	$M = 258 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 5,00 \text{ g}$	$n = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

On obtient 6,5 g d'une poudre de couleur vert foncé, Rdt = 97 %. **IR** (KBr, cm^{-1}) : 2068 (groupe NCS). **Analyse centésimale** de $FeC_{38}H_{28}N_6S_2$: Calculé : Fe, 8,14 % ; C, 66,28 % ; H, 4,07 % ; N, 12,21 % ; S, 9,30 %. Trouvé: Fe, 7,55 % ; C, 66,16 % ; H, 4,11 % ; N, 12,25 % ; S, 9,32 %.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-FIA)_2(NCS)_2]$

Sulfate de fer heptahydraté	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 0,36 \text{ g}$	$n = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 0,25 \text{ g}$	$n = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
PM-FIA	$M = 270 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 0,70 \text{ g}$	$n = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Nous obtenons 0,4 g de poudre microcristalline de couleur verte, Rdt = 43 %. **IR** (KBr, cm^{-1}) : 2065 (groupe NCS). **Analyses centésimales** de $FeC_{40}H_{28}N_6S_2$: Calculé: Fe, 7,87 % ; C, 67,42 % ; H, 3,93 % ; N, 11,80 % ; S, 8,99 %. Trouvé: Fe, 7,79 % ; C, 67,27 % ; H, 3,93 % ; N, 11,52 % ; S, 8,70 %.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-FIA)_2(NCSe)_2]$ **IR** (KBr, ν , cm^{-1}) : 2057 (groupe NCSe). **Analyses centésimales** de $FeC_{40}H_{28}N_6Se_2$: Calculé: C, 59,57 % ; H, 3,50 % ; N, 10,42 % ; Se, 19,58 % ; Fe, 6,93 %. Trouvé: C, 58,35 % ; H, 3,50 % ; N, 10,16 % ; Se, 18,41 % ; Fe, 7,26 %.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$

Sulfate de fer heptahydraté	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 97 \text{ mg}$	$n = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 68 \text{ mg}$	$n = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
PM-AzA	$M = 286 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 200 \text{ mg}$	$n = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Nous obtenons 0,16 g de cristaux de couleur verte, Rdt = 63%. **IR** (KBr, ν , cm^{-1}) : 2061 (groupe NCS). **Analyses centésimales** de $FeC_{38}H_{28}N_{10}S_2$: Calculé: Fe, 7,50 % ; C, 61,29 % ; H, 3,79 % ; N, 18,81 % ; S, 8,61 %. Trouvé: Fe, 7,43 % ; C, 60,51 % ; H, 3,80 % ; N, 18,50 % ; S, 8,28 %.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-AzA)_2(NCSe)_2]$ IR (KBr, cm^{-1}) : 2059 (groupe NCSe).

Analyses centésimales de $FeC_{38}H_{28}N_{10}S_2$: Calculé: C, 54,44 % ; H, 3,37 % ; N, 16,71 % ; Se, 18,34 % ; Fe, 6,66 %. Trouvé: C, 52,77 % ; H, 3,24 % ; N, 16,11 % ; Se, 17,74 % ; Fe, 7,04 %.

- Synthèse du composé $[Fe(PM-A)_2(NCS)_2]$

Sulfate de fer heptahydrate	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 281 \text{ mg}$	$n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 196 \text{ mg}$	$n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
PM-A	$M = 272 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 550 \text{ mg}$	$n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On récupère 0,12 g d'une poudre de couleur foncée, Rdt = 17 %. Le mauvais rendement est dû au fait que le complexe est très soluble dans le dichlorométhane et le méthanol. IR (KBr, cm^{-1}) : 2051 (groupe NCS). **Analyses centésimales** de $FeC_{38}H_{28}N_6S_2$: Calculé: Fe, 7,79 % ; C, 67,03 % ; H, 4,50 % ; N, 11,72 % ; S, 8,95 %. Trouvé: Fe, 7,53 % ; C, 66,43 % ; H, 4,63 % ; N, 11,18 % ; S, 8,64 %.

- Synthèse du $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$

Sulfate de fer heptahydraté	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 148 \text{ mg}$	$n = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 103 \text{ mg}$	$n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
PM-PEA	$M = 282 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 300 \text{ mg}$	$n = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Après formation du complexe, 0,34 g de poudre verte est obtenue, Rdt = 92 %. IR (KBr, cm^{-1}) : 2060 (groupe NCS). **Analyses centésimales** de $FeC_{42}H_{28}N_6S_2$: Calculé: Fe, 7,61 % ; C, 68,48 % ; H, 3,8 % ; N, 11,41 % ; S, 8,7 %. Trouvé: Fe, 7,6 % ; C, 68,78 % ; H, 3,77 % ; N, 11,14 % ; S, 8,85.

- Synthèse des composés $[Fe_xM_{1-x}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ avec $M = Ni \text{ et } Zn$. La synthèse de ces composés est réalisée sous atmosphère d'azote. Les deux sels métalliques sont préalablement dissous dans du méthanol anhydre puis ajoutés. On additionne alors au milieu réactionnel une solution de thiocyanate de potassium dans du méthanol anhydre. Le précipité est filtré et la solution est ajoutée au ligand dissous dans du dichlorométhane anhydre. La solution se colore en vert foncé et un précipité se forme. Il est filtré puis lavé au méthanol puis à l'éther éthylique.

Formule	Quantité				Rendement
	FeSO ₄ •7H ₂ O	NiSO ₄ •7H ₂ O	KSCN	PM-PEA	
Fe _{0,9} Ni _{0,1}	3,37. 10 ⁻⁴ mol	1,77. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	85 %
Fe _{0,8} Ni _{0,2}	3,19. 10 ⁻⁴ mol	3,54. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	81 %

Analyses centésimales de Fe_{0,9}Ni_{0,1}C₄₂H₂₈N₆S₂. Calculé: C, 68,45 % ; N, 11,40 % ; Fe, 6,82 % ; Ni, 0,80 %. Trouvé: C, 67,48 % ; N, 11,24 % ; Fe, 6,57 % ; Ni, 1,00 %.

Analyses centésimales de Fe_{0,8}Ni_{0,2}C₄₂H₂₈N₆S₂. Calculé: C, 68,42 % ; N, 11,40 % ; Fe, 6,06 % ; Ni, 1,59 %. Trouvé: C, 66,87 % ; N, 11,32 % ; Fe, 5,66 % ; Ni, 1,73 %.

Formule	Quantité				Rendement
	FeSO ₄ •7H ₂ O	ZnSO ₄ • 7H ₂ O	KSCN	PM-PEA	
Fe _{0,95} Zn _{0,05}	3,37 10 ⁻⁴ mol	1,77. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	91 %
Fe _{0,9} Zn _{0,1}	3,19. 10 ⁻⁴ mol	3,54. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	89,1 %
Fe _{0,8} Zn _{0,2}	2,84. 10 ⁻⁴ mol	7,05. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	88,6 %
Fe _{0,75} Zn _{0,25}	2,66. 10 ⁻⁴ mol	8,86. 10 ⁻⁵ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	84,9 %
Fe _{0,7} Zn _{0,3}	2,48. 10 ⁻⁴ mol	1,06. 10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	83,5 %
Fe _{0,6} Zn _{0,4}	2,13. 10 ⁻⁴ mol	1,42. 10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	84 %
Fe _{0,5} Zn _{0,5}	1,77. 10 ⁻⁴ mol	1,77. 10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	7,09.10 ⁻⁴ mol	82,8 %

Analyses centésimales de Fe_{0,9}Zn_{0,1}C₄₂H₂₈N₆S₂. Calculé: C, 68,39 % ; H, 3,83 % ; N, 11,39 % ; S, 8,69 % ; Fe, 6,81 % ; Zn, 0,89 %. Trouvé: C, 66,55 % ; H, 3,99 % ; N, 10,98 % ; S, 8,60 % ; Fe, 6,61 % ; Zn, 0,70 %.

Analyses centésimales de Fe_{0,8}Zn_{0,2}C₄₂H₂₈N₆S₂. Calculé: C, 68,30 % ; H, 3,82 % ; N, 11,38 % ; S, 8,68 % ; Fe, 6,05 % ; Zn, 1,77 %. Trouvé: C, 66,91 % ; H, 3,84 % ; N, 11,42 % ; S, 8,57 % ; Fe, 5,97 % ; Zn, 1,58 %.

Analyses centésimales de Fe_{0,75}Zn_{0,25}C₄₂H₂₈N₆S₂. Calculé: C, 68,25 % ; H, 3,82 % ; N, 11,37 % ; S, 8,68 % ; Fe, 5,67 % ; Zn, 2,21 %. Trouvé: C, 66,77 % ; H, 3,87 % ; N, 11,30 % ; S, 8,51 % ; Fe, 5,60 % ; Zn, 2,12 %.

Analyses centésimales de $\text{Fe}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$. Calculé: C, 68,21 % ; N, 11,36 % ; Fe, 5,29 % ; Zn, 2,65 %. Trouvé: C, 66,65 % ; N, 11,29 % ; Fe, 5,33 % ; Zn, 2,41 %.

Analyses centésimales de $\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$. Calculé: C, 68,12 % ; N, 11,35 % ; Fe, 4,52 % ; Zn, 3,53 %. Trouvé: C, 67,05 % ; N, 11,26 % ; Fe, 4,39 % ; Zn, 3,41 %.

Analyses centésimales de $\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$. Calculé: C, 68,03 % ; N, 11,33 % ; Fe, 3,77 % ; Zn, 4,41 %. Trouvé: C, 64,94 % ; N, 11,02 % ; Fe, 3,91 % ; Zn, 3,98 %.

Analyses centésimales de $\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$. Calculé: C, 67,77 % ; H, 3,79 % ; N, 11,29 % ; S, 8,61 % ; Fe, 1,50 % ; Zn, 7,03 %. Trouvé: C, 66,82 % ; N, 11,19 % ; Fe, 1,55 % ; Zn, 6,87 %.

IV.2.3- ELABORATION DES COMPOSES [Fe(L)₂(NCS)₂]

IV.2.3.1- Synthèse des composés [Fe(phen)₂(NCX)₂] avec phen = 1,10-phénantroline

Les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ ont été synthétisés de façon analogue aux composés $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$.

- $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. IR (KBr, cm^{-1}) : 2060 (groupe NCS). **Analyses centésimales** de $\text{FeC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_2$: Calculé: Fe, 10,53 % ; C, 58,65 % ; H, 3,01 % ; N, 15,79 % ; S, 12,03 %. Trouvé: Fe, 10,08 % ; C, 57,80 % ; H, 2,93 % ; N, 15,43 % ; S, 12,27 %.

- $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$. IR (KBr, cm^{-1}) : 2047 (groupe NCSe).

IV.2.3.2- Synthèse du composé [Fe(tap)₂(NCS)₂].CH₃CN avec tap = 1,4,5,8-Tétra-azaphénantrène

La synthèse a été réalisée selon la procédure décrite par A. Real et coll. [1]. La première étape consiste à synthétiser le composé $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ avec py = pyridine. La seconde étape consiste à échanger deux ligands pyridine par un ligand tap pour obtenir le composé $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2]$.

- *synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$*

Sulfate de fer heptahydraté	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 1,76 \text{ g}$	$n = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Thiocyanate de potassium	$M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 1,23 \text{ g}$	$n = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
Pyridine	$M = 79 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 1,00 \text{ g}$	$n = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

La synthèse est réalisée sous atmosphère d'azote. Le sulfate de fer et le thiocyanate de potassium sont dissous dans du méthanol anhydre. Le milieu réactionnel filtré est ajouté à une solution de pyridine. Un précipité jaune est filtré puis conservé sous azote. Rdt= 70 %.

- synthèse du composé $[Fe(tap)_2(NCS)_2] \cdot CH_3CN$

$[Fe(py)_4(NCS)_2]$ $M = 487,8 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 66 \text{ mg}$ $n = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

tap $M = 182 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 50 \text{ mg}$ $n = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

La synthèse est réalisée sous azote. Le composé $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ est dissous dans de l'acétonitrile distillé (10 ml) puis ajouté au ligand tap dissous dans 25 ml d'acétonitrile distillé. La solution se colore en bleu foncé. L'agitation est maintenue pendant environ 30 minutes. L'évaporation lente de la solution conduit à l'obtention de cristaux en forme de polyèdre.

Les paramètres de maille ont été mesurés par diffraction des rayons X à température ambiante. Les résultats obtenus sont les suivants : $a = 8,872 (15) \text{ \AA}$; $b = 9,340 (14) \text{ \AA}$; $c = 16,788 (10) \text{ \AA}$; $\alpha = 96,32 (9)^\circ$; $\beta = 100,40 (9)^\circ$; $\gamma = 112,76 (14)^\circ$; $V = 1373 (3) \text{ \AA}^3$. Ces paramètres sont proches de ceux obtenus par J.A. Real ($a = 8,920 (3) \text{ \AA}$; $b = 9,372(3) \text{ \AA}$; $c = 16,838 (4) \text{ \AA}$; $\alpha = 96,32 (2)^\circ$; $\beta = 100,47 (2)^\circ$; $\gamma = 112,14 (2)^\circ$; $V = 1257,30 (3) \text{ \AA}^3$.) [1].

IV.2.4- ELABORATION DES COMPOSES A BASE DE LIGANDS

PHOSPHORES

IV.2.4.1- Synthèse des composés $[Fe(dppen)_2X_2] \cdot nS$ (avec dppen = cis-1,2-bis(di-phénylphosphino)éthylène

Le ligand dppen a été synthétisé par P. Lefloch et P. Rosa du laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique. Les composés $[Fe(dppen)_2X_2] \cdot nS$ ont été synthétisés selon le mode opératoire de Cecconi [2]. Les synthèses ont été réalisées sous atmosphère d'azote. Une solution de FeX_2 ($2,5 \cdot 10^{-4}$ moles) dans l'éthanol absolu est ajoutée à une solution de ligand ($5 \cdot 10^{-4}$ moles) dans le solvant approprié. Lors de l'addition, le milieu réactionnel se colore en vert foncé et une poudre de couleur jaune précipite rapidement. Cette poudre est filtrée, lavée avec du méthanol puis de l'éther de pétrole.

*- $[Fe(dppen)_2Cl_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ Rdt = 40 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{54}H_{48}P_4Cl_6$
Calculé: Fe 5,13 % ; C 59,53 % ; H 4,44 %. Trouvé: Fe 5,25 % ; C 60,86 % ; H 4,49 %*

- $[Fe(dppen)_2Br_2] \bullet 2CH_2Cl_2$ Rdt = 76 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{54}H_{48}P_4Br_2Cl_4$
Calculé: Fe 4,74 % ; C 55,04 % ; H 4,11 %. Trouvé: Fe 4,94 % ; C 56,46 % ; H 4,15 %.

- $[Fe(dppen)_2Cl_2] \bullet 2CHCl_3$. Rdt = 70 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{54}H_{46}P_4Cl_8$:
Calculé: Fe 4,82% ; C 55,99 % ; H 4,00 %. Trouvé: Fe 5,06 % ; C 61,18 % ; H 4,42 %.

- $[Fe(dppen)_2Br_2] \bullet 2CHCl_3$. Rdt = 76 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{54}H_{46}P_4Br_2Cl_6$
Calculé: Fe 4,48% ; C 52,00 % ; H 3,72 %. Trouvé: Fe 4,86 % ; C 56,12 % ; H 4,05 %.

- $[Fe(dppen)_2Cl_2] \bullet 2C_6H_6$. Rdt = 50 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{64}H_{56}P_4Cl_2$: Calculé:
Fe 5,20 % ; C 71,45 % ; H 5,24 %. Trouvé: Fe 5,14 % ; C 71,08 % ; H 5,06 %.

IV.2.4.2- Synthèse des composés $[Fe(opdp)_2X_2]$, $[Fe_2(ptdp)_3X_4]$ et $[Fe(ptdp)X_2]$ (avec opdp = o-phénylènebis(diphénylphosphine) et ptdp = phénylène tétra(diphénylphosphine)).

Les ligands ont été synthétisés par P. Lefloch et P. Rosa du laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique.

- $[Fe(opdp)_2X_2]$. Les synthèses des composés ont été réalisées sous atmosphère d'azote. Une solution de ligand dissous dans 20 ml de chloroforme est ajoutée lentement à une solution de $FeBr_2$ hydrate dans 10 ml d'éthanol absolu. Après addition du ligand, la solution devient orangée et une poudre jaune précipite. La poudre est filtrée, lavée avec de l'éthanol absolu et séchée sous un courant d'azote.



• **X = Br**

Bromure de fer hydraté	M = 215,4 g.mol ⁻¹	m = 48 mg	n = 2,2 10 ⁻⁴ mol
opdp	M = 446 g.mol ⁻¹	m = 200 mg	n = 4,5 10 ⁻⁴ mol

- Forme jaune. Rdt = 40 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{60}H_{48}P_4Br_2$: Calculé: Fe 5,03 % ; C 65,00 % ; H 4,36 %. Trouvé: Fe 3,55 % ; C 64,81 % ; H 4,41 %.

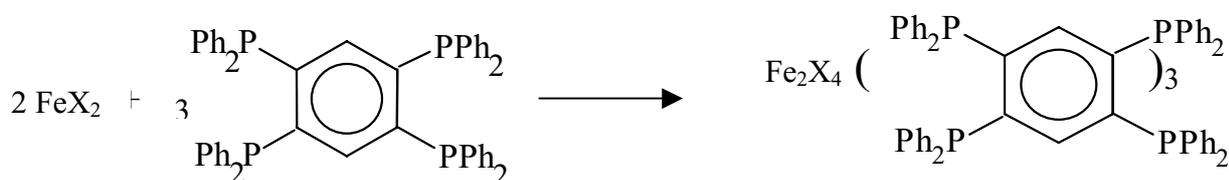
- Forme orange. Rdt = 52 %. **Analyses centésimales** de $FeC_{60}H_{48}P_4Br_2$ Calculé: Fe 5,03 % ; C 65,00 % ; H 4,36 %. Trouvé: Fe 4,13 % ; C 63,27 % ; H 4,55 %.

• **X = Cl**

Chlorure de fer hydraté	$M = 198,8 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 44 \text{ mg}$	$n = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
opdp	$M = 446 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 200 \text{ mg}$	$n = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Rdt = 35 %. **Analyses centésimales** de $\text{FeC}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Cl}_2$: Calculé: Fe 5,48 % ; C 70,67 % ; H 4,74 %. Trouvé: Fe 4,30 % ; C 68,95 % ; H 4,70 %.

- $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$. La synthèse des composés $[\text{Fe}_2(\text{ptdp})_3\text{X}_4]$ est analogue à celle des composés $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{X}_2]$. Le ligand est dissous dans 40 ml de chloroforme et ajouté lentement à une solution de sel de fer dans 5 ml d'éthanol absolu.



• **X = Br**

Bromure de fer hydraté	$M = 215 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 17 \text{ mg}$	$n = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
ptdp	$M = 814 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 100 \text{ mg}$	$n = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

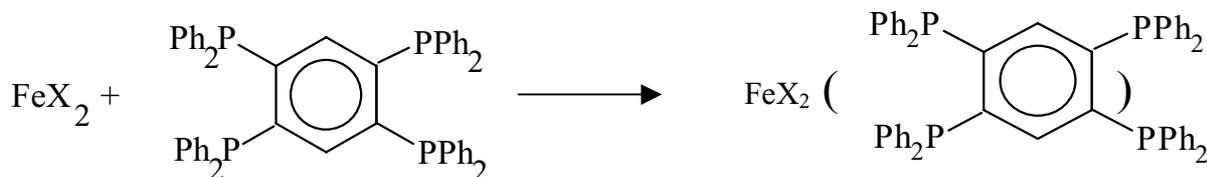
Rdt = 49 %. **Analyses Centésimales** de $\text{Fe}_2\text{C}_{162}\text{H}_{126}\text{P}_{12}\text{Br}_4$: Calculé: Fe 3,88 % ; C 67,66 % ; H 4,14 %. Trouvé: Fe 2,00 % ; C 62,03 % ; H 4,08 %.

• **X = Cl**

Chlorure de fer hydraté	$M = 198,8 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 16 \text{ mg}$	$n = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
ptdp	$M = 814 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 100 \text{ mg}$	$n = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Rdt = 82 %. **Analyses Centésimales** de $\text{Fe}_2\text{C}_{162}\text{H}_{126}\text{P}_{12}\text{Cl}_4$: Calculé: Fe 4,14 % ; C 72,12 % ; H 4,71 %. Trouvé: Fe 3,90 % ; C 69,74 % ; H 4,56 %.

- $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{X}_2]$. La synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{ptdp})\text{X}_2]$ est analogue à celle des composés $[\text{Fe}(\text{opdp})_2\text{X}_2]$. Le ligand est dissous dans 30 ml de chloroforme et ajouté lentement à une solution de sel de fer dans 5 ml d'éthanol absolu.



•X = Br

Bromure de fer hydraté	M = 215 g.mol ⁻¹	m = 26 mg	n = 1,2 10 ⁻⁴ mol
ptdp	M = 814 g.mol ⁻¹	m = 100 mg	n = 1,2 10 ⁻⁴ mol

Rdt = 80 %. **Analyses centésimales** de FeC₅H₄₂P₄Br₂ : Calculé: Fe 5,41 % ; C 62,94 % ; H 4,11. Trouvé: Fe 4,93 % ; C 61,86 % ; H 4,11 %.

• X = Cl

Chlorure de fer hydraté	M = 198,8 g.mol ⁻¹	m = 24 mg	n = 1,2 10 ⁻⁴ mol
ptdp	M = 814 g.mol ⁻¹	m = 100 mg	n = 1,2 10 ⁻⁴ mol

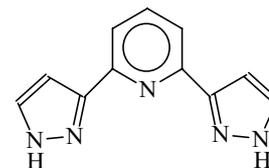
Rdt = 77 %. **Analyses centésimales** de FeC₅H₄₂P₄Cl₂ : Calculé: Fe 5,93 % ; C 68,88 % ; H 4,50 %. Trouvé: Fe 5,00 % ; C 66,79 % ; H 4,54 %.

IV.2.5- ELABORATION DES COMPOSES [Fe(bpp)₂](X)₂•xH₂O et

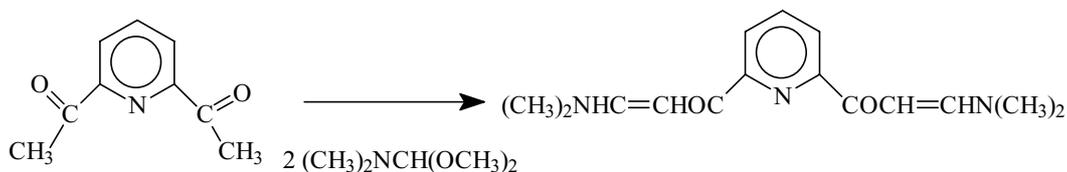
[Fe(3pp)₃](X)₂•xH₂O

IV.2.5.1-Synthèse du ligand bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine

La synthèse du bpp est réalisée en deux étapes suivant le mode opératoire décrit par Lin et Lang [3].



- Synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-diméthylamino)-2-propèn-1-one

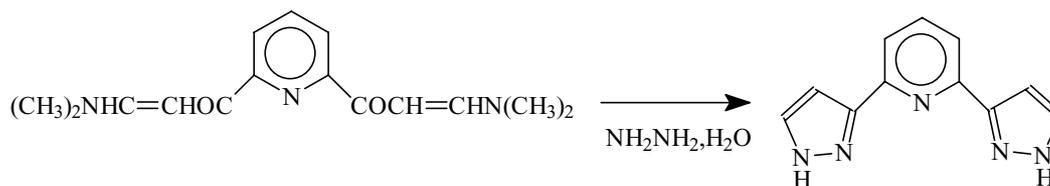


2,6-diacétylpyridine	M = 163 g.mol ⁻¹	m = 5,00 g	n = 3 10 ⁻² mol
diméthyl acétal diméthylformamide	M = 119 g.mol ⁻¹	v = 10 ml	n = 7,7 10 ⁻² mol

Une suspension de diacétylpyridine dans 10 ml de diméthyl acétal diméthylformamide est portée au reflux pendant 10 h. Le milieu réactionnel est alors refroidi. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est recristallisé à froid dans un mélange chloroforme/hexane. On obtient 5,40 g de solide jaune pâle, Rdt = 65 % (Rdt litt. = 71 %).

F = 228 °C (litt. 224-227 °C). **RMN ¹H** 200 MHz (DMSO) = 2,9-3,2 (2s, 12H, CH₃) ; 6,5 (d, 2H, CH) ; 7,8 (m, 3H, CH_{aro}) ; 8,0 (d, 2H, CH).

- Synthèse du bpp



1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-diméthylamino)-2-propèn-1-one
 $M = 273 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 3,00 \text{ g}$ $n = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Hydrazine hydrate
 $M = 50 \text{ g.mol}^{-1}$ $v = 3 \text{ ml}$ $n = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Une suspension de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-diméthylamino)-2-propèn-1-one dans 10 ml d'éthanol et 3 ml d'hydrazine hydrate est chauffé à 60°C pendant 2h30. Le milieu réactionnel est versé dans un minimum d'eau glacée. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le précipité est filtré. Rdt = 80 % (Rdt litt. = 75 %).

$F = 255 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (litt. 257-259 °C)

RMN ^1H 200 MHz (DMSO) = 6,9 (d, 2H, CH) ; 7,6 (d, 2H, CH) ; 7,8 (m, 3H, H) ; 11 (s, 1, NH) ; 11,5 (s, 1, NH).

IV.2.5.2- Synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les composés ont été synthétisés suivant la méthode de Sugiyarto et Goodwin [4]. Les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'azote. Le rendement est de l'ordre de 70 %.

- Composés $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Tétrafluoroborate de fer hexahydraté
 $M = 337,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 160 \text{ mg}$ $n = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

bpp
 $M = 211 \text{ g.mol}^{-1}$ $m = 200 \text{ mg}$ $n = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

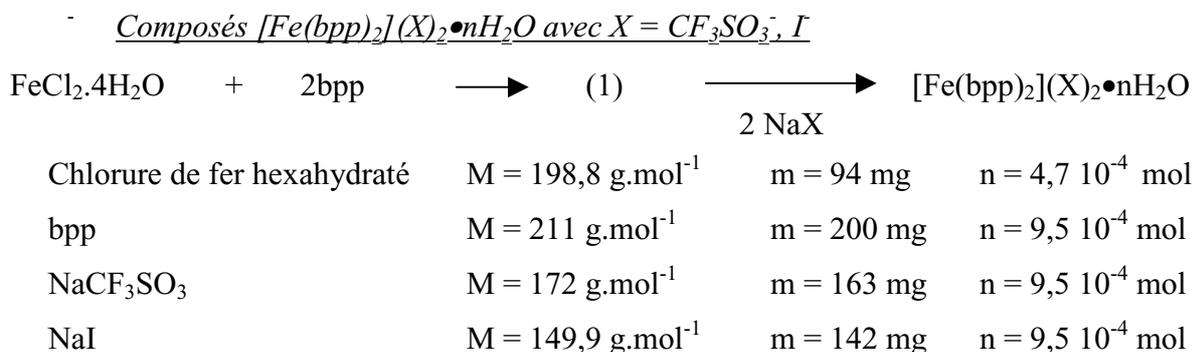
Une solution de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 5 ml d'éthanol chaud est ajoutée sous agitation à une solution de bpp dans 10 ml d'éthanol. La solution devient orangé foncé. Quelques gouttes d'éther sont alors ajoutées pour obtenir la précipitation du complexe. Le précipité est filtré et lavé avec un mélange éthanol/éther puis séché à l'air.

Les analyses obtenues pour les phases I et II sont rapportées ci-dessous. Dans le cas de la phase I, l'azote n'a pas pu être dosé par manque de produit. La formulation la plus proche

des résultats d'analyses serait donné par la présence de trois molécules d'eau dans le composé. Pour la phase II, il semble également que la formulation qui se rapproche le plus des résultats soit également donné par la présence de trois molécules d'eau. Ces résultats sont discutés dans la partie bpp.

• **Phase I. Analyses centésimales** de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_3$: Calculé: Fe 7,91 % ; C 37,43 % ; H 3,43 %. Trouvé: Fe 7,08 % ; C 37,02 % ; H 2,99 %. **IR** (KBr, cm^{-1}): 1053 (BF_4^-).

• **Phase II. Analyses centésimales** de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_3$: Calculé: Fe 7,91 %, C 37,43 %, H 3,43 %, N 19,84%. Trouvé: Fe 7,43 %, C 37,35 %, H 2,76 %, N 19,78 %. **IR** (KBr, cm^{-1}): 1052 (BF_4^-).



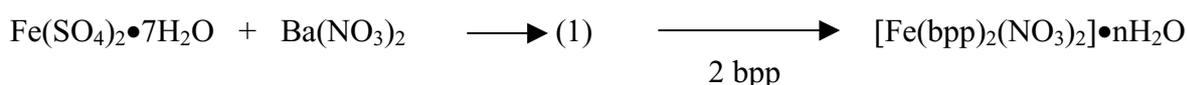
Une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 5 ml d'eau chaude est ajoutée sous agitation à une solution de bpp dans 5 ml d'éthanol chaud. La solution devient orange foncé. Une solution de NaX dans 5 ml d'eau chaude est ajoutée au milieu réactionnel. Quelques gouttes d'éther sont alors ajoutées pour obtenir la précipitation du composé.

Analyses centésimales de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{F}_6\text{O}_9\text{S}_2$: Calculé: Fe 6,72 % ; C 34,71 % ; H 2,91 % ; N 16,87 % ; S 7,72 %. Trouvé: Fe 6,85 % ; C 34,69% ; H 2,79 % ; N 16,89 % ; S 7,35 %. Pour ce composé le chlore a été dosé et la valeur est inférieure au seuil de détection, i.e. 0,2 %.

Analyses centésimales de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{I}_2\text{O}_4$: Calculé: Fe 6,94 % ; C 32,86 % ; H 3,26 % ; N 17,42 %. Trouvé: Fe 6,60 % ; C 32,92 % ; H 2,74 % ; N 17,52 %. Pour ce composé le chlore a été dosé et la valeur est inférieure au seuil de détection, i.e. 0,2 %.

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les mesures révèlent deux pertes de masse successives. La première se situe entre 290 et 325 K et la seconde entre 340 et 365 K. Chaque perte de masse est égale à 4,5 % et correspond au départ de deux molécules d'eau.

- Composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pour former le sel de fer à partir de l'anion nitrate nous avons utilisé la méthode de synthèse décrite pour les composés $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3](\text{NO}_3)_2$ [5].



$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$M = 278 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 165 \text{ mg}$	$n = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
Sulfate de barium	$M = 261 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 155 \text{ mg}$	$n = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
bpp	$M = 211 \text{ g.mol}^{-1}$	$m = 250 \text{ mg}$	$n = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

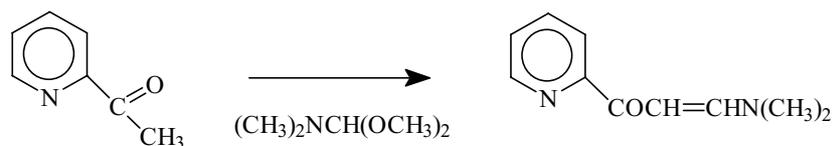
Le sel de fer $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en présence d'acide ascorbique et le nitrate de barium sont dissous séparément dans 5 ml d'eau chaude. La solution de sulfate de fer est alors ajoutée goutte à goutte dans la solution de nitrate de barium. Un précipité blanc de sulfate de barium se forme rapidement. La solution est laissée au repos pendant 20 min puis le précipité est filtré. Le filtrat qui contient le sel de fer est ajouté goutte à goutte à une solution de ligand dans 5 ml d'éthanol chaud. La solution devient orange foncé. L'ajout de quelques gouttes d'éther éthylique favorise la formation du précipité.

IR (KBr, cm^{-1}): 1384 (NO_3^-). **Analyses centésimales** de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_9$: Calculé: Fe 8,51 % ; C 40,26 % ; H 3,69 % ; N 25,61 %. Trouvé: Fe 8,68 % ; C 40,55 % ; H 3,37 % ; N 25,24 %. **Analyse thermogravimétrique** du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: faible perte de masse de l'ordre de 0,4 % à 370 K.

IV.2.5.3- Synthèse du ligand 3pp= 3-(pyridin-2-yl)pyrazole

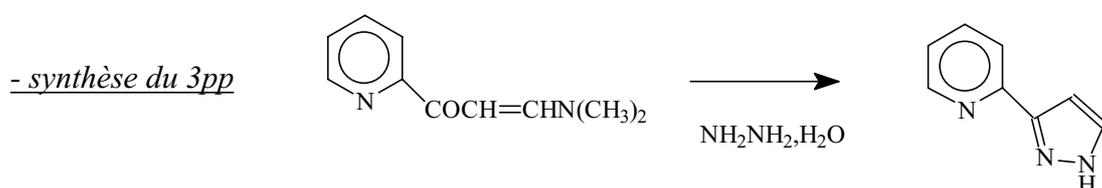
Le ligand 3pp a été synthétisé suivant la méthode décrite par Lin et Lang [3]. Le mode opératoire est similaire à celui décrit pour le ligand bpp.

-1-1'-(2-pyridinediyl)-3-diméthylamino)-2-propèn-1-one



2-acétylpyridine	M = 121 g.mol ⁻¹	m = 3,00 g	n = 2,5 10 ⁻² mol
diméthyl acétal diméthylformamide	M = 119 g.mol ⁻¹	v = 3,7 ml	n = 3,1 10 ⁻² mol

Rdt = 68 %. **RMN** ¹H 400 MHz (DMSO) = 3-3,2 (2s, 6H, CH₃) ; 6,4 (d, 1H, CH) ; 7,3 (t, 1H, CH_{aro}) ; 7,7 (t, 1H, CH_{aro}) ; 7,9 (d, 1H, CH) ; 8,1 (d, 1H, CH_{aro}) ; 8,6 (d, 1H, CH_{aro}).



1-1'-(2-pyridinediyl)-3-diméthylamino)- 2-propèn-1-one	M = 176 g.mol ⁻¹	m = 1,00 g	n = 5,7 10 ⁻² mol
Hydrazine hydrate	M = 50 g.mol ⁻¹	v = 0,7 ml	n = 1,4 10 ⁻² mol

Le rendement de la réaction est de 80 %. F = 125 °C (litt: 124-128 °C). **RMN** ¹H 400 MHz (DMSO) = 6,8 (d, 1H, CH) ; 7,2 (m, 1H, CH) ; 7,6 (d, 1H, CH) ; 7,8 (m, 2H, CH) ; 8,7 (d, 1H, CH) ; 12 (s, 1, NH).

IV.2.5.4- Synthèse des composés [Fe(3pp)₂](X)₂•nH₂O

Les composés étudiés présentent les anions BF₄⁻, NO₃⁻ et I⁻. Ils ont synthétisé selon la même méthode que leurs analogues [Fe(bpp)₂](X)₂•nH₂O. Le rendement des synthèses est de l'ordre de 70 %.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 1052 (BF₄⁻). **Analyses centésimales** de [Fe(3pp)₃](BF₄)₂•2H₂O: FeC₂₄H₂₅N₉B₂F₈O₂ Calculé: Fe 7,96 % ; C 41,12 % ; H 3,59 % ; N 17,98 %. Trouvé: Fe 7,56% ; C 41,02 % ; H 3,38 % ; N 17,64 %. **Analyse thermogravimétrique** : perte de masse progressive dès la température ambiante. La perte de masse est de 5,5 % et correspond à la perte de deux molécules d'eau.

Analyses centésimales de $[\text{Fe}(\text{3pp})_3]\text{I}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{I}_2\text{O}_3$: Calculé: Fe 6,99 % ; C 36,07 % ; H 3,40 % ; N 15,77 %. Trouvé: Fe 6,85 % ; C 36,47 % ; H 3,42 % ; N 15,78 %. **Analyse thermogravimétrique** : perte de masse progressive dès la température ambiante. La perte de masse est de 8 % et équivaut au départ de trois molécules.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1384 (NO_3^-). **Analyses centésimales** de $[\text{Fe}(\text{3pp})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeC}_{24}\text{N}_{11}\text{H}_{31}\text{O}_{11}$: Calculé: Fe 7,92 % ; C 40,86 % ; H 4,43 % ; N 21,84 %. Trouvé: Fe 7,82 % ; C 41,76 % ; H 4,28 % ; N 21,05 %.

IV.3 - REFERENCES

- [1] J. A. Real, M. C. Munoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3587.
- [2] F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3423.
- [3] Y. Lin, S.A. Lang, *J. Heterocyclic. Chem.*, 14 (1977) 345.
- [4] K.H. Sugiyarto, H.A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 41 (1988) 1645.
- [5] a) L.G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, 12 (1986) 207; b) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based magnetic materials, Suymp. Series*, 644 (1996) 298.

PUBLICATIONS

Critical temperature of the LIESST effect in iron(II) spin crossover compounds

Jean-François Létard^{a,*}, Laurence Capes^{a,c}, Guillaume Chastanet^a,
Nicolas Moliner^b, Sylvie Létard^b, José-Antonio Real^b, Olivier Kahn^a

^a *Laboratoire des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS No. 9048, F-33608 Pessac, France*

^b *Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València, Spain*

^c *MOTOROLA Centre de Recherche, Espace Technologique Saint Aubin, F-91193 Gif, France*

Received 18 June 1999; in final form 3 September 1999

Abstract

The light-induced crossover in a series of iron(II) compounds has been investigated by irradiating the sample at 10 K with a Kr⁺ laser coupled to an optical fiber within a SQUID cavity. The temperature dependence of the molar fraction of the light-induced metastable HS state has been recorded for 22 compounds. The critical LIESST temperature, T_c (LIESST), has been defined as the temperature for which the light-induced HS information was erased in the SQUID cavity. The dependence of T_c (LIESST) as a function of the thermal spin crossover temperature, $T_{1/2}$, has been discussed. The effect of cooperation has been analyzed and the influence of horizontal and vertical displacements of the LS and HS potential wells has been discussed on the basis of the non-adiabatic multiphonon theory. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that the spin conversion in iron(II) compounds may be induced by a change of temperature, of pressure, or by light irradiation [1–3]. The first photomagnetic effect on iron(II) spin-crossover was reported by Decurtins et al. in 1984 [2]. The [Fe(ptz)₆][BF₄]₂ (ptz is 1-propyltetrazole) compound was converted from the stable LS (¹A₁) state to the metastable HS (⁵T₂) state at 10 K by irradiating the sample with green light (LIESST effect;

LIESST = light-induced spin state trapping). Later on, Hauser reported the reverse-LIESST effect [3], wherein red light was used to convert the compound back to the LS state.

The possibility to address spin states through light irradiation opens the perspectives of optical switches and magneto-optical storage [4]. The weak point, however, is that trapping the system in the metastable HS state requires very low temperatures. Above a certain critical temperature defined as T_c (LIESST), the system clears the energy barrier between the two spin states and relaxes to the LS state.

Hauser et al. [5] have carefully investigated the dynamics of the LIESST effect by using optical

* Corresponding author. Fax: +33-5-56-84-26-49; e-mail: letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

spectroscopy. In their study a strong correlation was observed between the lifetime of the LIESST state, expressed as $\ln k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$, and the thermal spin crossover temperature, $T_{1/2}$. The results of these relaxation studies were interpreted on the basis of the non-adiabatic multiphonon theory originally proposed by Buhks et al. [6]. The crucial parameters in this relaxation model are the energy difference, ΔE_{HL}^0 , between the lowest vibrational levels of the HS and of LS states and the change of the metal–ligand bond length, Δr_{HL} , i.e. the relative vertical and horizontal displacements of the HS and LS potential wells. Hauser has demonstrated that the logarithm of the lifetime of the metastable LIESST state was inversely proportional to $T_{1/2}$ (assumed to vary as ΔE_{HL}^0). This relation has been named the inverse-energy-gap law [5]. Up to now, some detailed studies of LIESST kinetics for compounds with FeN_6 [7–11] and FeP_4X_2 [12] cores have revealed the influence of the metal–ligand bond length changes, Δr_{HL} . Such studies, however, requires complete kinetic measurements from the tunneling region, in which the relaxation is temperature independent, up to the thermally activated region. That is probably why so far only a few iron(II) spin crossover compounds exhibiting LIESST effect have been completely investigated. As a consequence of this, the factors which predispose the system to exhibit a photomagnetic effect in the high-temperature region are far from being well understood. In an attempt to overcome these difficulties, we undertook the present work which deals with the systematic investigation of LIESST effect on iron(II) spin crossover compounds. We will first introduce a simple procedure allowing us to compare the LIESST effect for a series of iron(II) spin crossover compounds in the high-temperature region, and to determine the $T_c(\text{LIESST})$ values. It is evident that such $T_c(\text{LIESST})$ values are somewhat dependent on the detection method. Our approach, however, is useful as it allows us to rapidly compare the photomagnetic properties of a series of spin crossover compounds, and to determine which factors play a role in the trapping effect. It is worthwhile to notice that Herber et al. used a rather similar method to determine $T_c(\text{LIESST})$, except that the detection was achieved using a variable-temperature Fourier transform infrared (VTFTIR) technique [13,14].

2. Experimental

Magnetic susceptibility measurements were carried out using two apparatuses: (1) a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magnetometer equipped with an DN-170 Oxford Instruments continuous-flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at ~ 0.8 T and in the 80–300 K temperature range; (2) a MPMS-55 Quantum Design SQUID (superconducting quantum interference device) magnetometer operating at ~ 2 T in the 2–300 K temperature range. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and for diamagnetic contributions.

LIESST experiments were carried out by using a Kr^+ laser coupled through an optical fiber to the cavity of the SQUID magnetometer. Irradiation of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ was by the single-line at 530.9 nm, while for all the other iron(II) derivatives a multi-line at 647.1 and 676.4 nm was used. The output power on the panel meter was adjusted to 20 mW. Each sample for the LIESST experiments consisted of a very thin layer of the compound. Its weight was obtained by comparing its thermal spin crossover curve with the curve recorded with a heavier and accurately weighed sample of the same compound.

3. Results and discussions

The magnetic properties of 22 iron(II) compounds were recorded in both the cooling and warming modes in the 10–290 K temperature range. $T_{1/2 \downarrow}$ and $T_{1/2 \uparrow}$ are defined as the inversion temperatures for which there are 50% of LS and 50% of HS molecules in the cooling and warming modes, respectively. In the first approximation, the HS molar fraction, γ_{HS} , was deduced from the ratio $\chi_{\text{M}}T / (\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$, where χ_{M} stands for the molar magnetic susceptibility, T for the temperature and $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HT}}$ for the high-temperature limit of $\chi_{\text{M}}T$. The $T_{1/2 \downarrow}$ and $T_{1/2 \uparrow}$ values are collected in Table 1.

The procedure to record the photomagnetic properties of iron(II) compound is: the sample was first slowly cooled down to 10 K. The sample in the LS state was then irradiated with red light in the metal-to-ligand charge-transfer band ($^1\text{MLCT}$) or with green light in the $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}$ absorption band. The

Table 1

Spin transition temperature in cooling [$T_{1/2} \downarrow$, K] and warming [$T_{1/2} \uparrow$, K] modes, hysteresis width [ΔT , K], stationary value reached after light irradiation at 10 K [$(\chi_M T)_{\text{lim}}$, $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$] and critical LIESST temperature [$T_c(\text{LIESST})$, K] for twenty-two iron(II) compounds

<i>N</i>	Compound ^a	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	ΔT	$(\chi_M T)_{\text{lim}}$	$T_c(\text{LIESST})$
1	Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂	186 ^b	186 ^b	0	1 ^j	40 ^j
2	Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂	224 ^b	224 ^b	0	1 ^j	32 ^j
3	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ phen]	161.8 ^c	165.6 ^c	3.8 ^c	3.76	44
4	[Fe{H ₂ B(Pz) ₂ } ₂ bipy]	160 ^c	160 ^c	0	4.02	52
5	Fe(ptz) ₆ (BF ₄) ₂	128.0 ^d	134.2 ^d	6.2 ^d	4.57	60
6	Fe _{0.7} Zn _{0.3} (ptz) ₆ (BF ₄) ₂	96	96	0	3.37	64
7	Fe(phen) ₂ (NCS) ₂	176.3 ^e	176.3 ^e	0	2.28	62
8	Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂	231 ^e	231 ^e	0	1.36	47
9	[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ bypm	180 ^f	180 ^f	0	2.03 ⁱ	62 ⁱ
10	[Fe(bt)(NCSe) ₂] ₂ bypm	230 ^f	230 ^f	0	2.90 ⁱ	46 ⁱ
11	Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂	184	184	0	0.51	44
12	Fe(PM-AzA) ₂ (NCSe) ₂	255	255	0	1.95	25
13	Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂	167	167	0	1.81	64
14	Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂	236	236	0	1.37	40
15	Fe _{0.9} Zn _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	170	235	65	0.76	65
16	Fe _{0.75} Zn _{0.25} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	140	230	90	1.80	67
17	Fe _{0.5} Zn _{0.5} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	100	100	0	1.05	69
18	Fe _{0.9} Ni _{0.1} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	168	252	84	1.99	66
19	Fe _{0.8} Ni _{0.2} (PM-PEA) ₂ (NCS) ₂	176	268	92	1.35	66
20	Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂	168 ^g	173 ^g	5	0.71	78 ^g
21	Fe(PM-TA) ₂ (NCS) ₂	186	186	0	2.89	49
22	Fe(dppen) ₂ (Cl) ₂ ·CH ₂ Cl ₂	195 ^h	195 ^h	0	3.48	58

^a abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole; H₂B(pz) = dihydrobis(1-pyrazolyl) borate; phen = 1,10-phenanthroline; bipy = 2,2'-bipyridine; ptz = 1-propyltetrazole; bt = 2,2'-bi-2-thiazoline; bypm = 2,2'-bipyrimidine; PM-AzA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylazo)aniline; PM-FIA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(2-amino)fluorene; PM-PEA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)aniline; PM-BiA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-aminobiphenyl; PM-TA = (*N*-2'-pyridylmethylene)-4-toluidine; dppen = *cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene.

^b From [15].

^c From [16].

^d From [17].

^e From [18].

^f Two-step spin conversions [Fe(bt)(NCS)₂]₂bypm (164 and 194 K) [19] and [Fe(bt)(NCSe)₂]₂bypm (223 and 256 K) [20].

^g From [9].

^h From [12].

ⁱ From [10].

^j From [11].

magnetic response of the compound was found to increase rapidly, and usually after 1 h the photo-stationary limit, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$, was reached (see Table 1). The light irradiation was then switched off, and the temperature was increased at the rate of 0.3 K min⁻¹. To date, two kinds of behavior have been observed depending on whether the compound is mononuclear (see Fig. 1) or binuclear (see Fig. 2).

For mononuclear compounds, the HS → LS relaxation is controlled by the tunneling process up to ~40 K, and therefore the kinetics are very slow

with respect to the time-scale of the experiment. As a matter of fact, the time required to record the data up to 40 K was ~3 h. Above ~40 K, the system reaches the thermally activated domain, and the HS → LS relaxation becomes more and more rapid. As a result of this behavior, $\chi_M T$ remains nearly constant as T increases from 10 up to 40 K, then drops rapidly. In fact, a slight increase of $\chi_M T$ is usually observed between 10 and ~20 K, owing to the zero-field splitting within the spin quartet HS state. The $\partial \chi_M T / \partial T$ vs. T plot shows an extreme at a

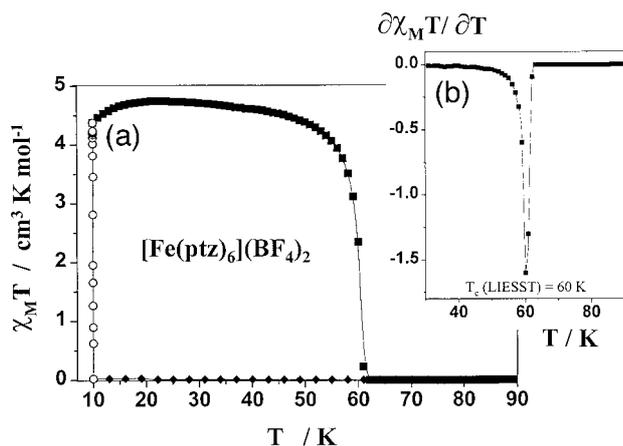


Fig. 1. (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$: (\blacklozenge) data recorded in the cooling mode without irradiation (\circ), data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; (\blacksquare), data recorded in the warming mode (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for 1 h, then turned off). (b) Derivative $\partial(\chi_M T) / \partial T$.

temperature which we propose to define as the $T_c(\text{LIESST})$ value; at that temperature, the light-induced information is erased in the SQUID setup. A typical example, that of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, is represented in Fig. 1. $T_c(\text{LIESST})$ was then found as 60 K. The effect of the warming rate on the extreme of $\partial\chi_M T / \partial T$ was also investigated in the case of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. This effect is not very pronounced. As the warming rate varies from 0.3 to 1.5 K min^{-1} , the extreme of $\partial\chi_M T / \partial T$ is displaced from 60 to 62 K. Of course, if the warming rate became very slow, the extreme of $\partial\chi_M T / \partial T$ would appear at a lower temperature.

For coupled binuclear compounds, the situation may be rather different. At low temperature, the two spin crossover sites within the binuclear unit are LS. Irradiating the compound in principle results in the population of the two HS local states. These two local states may interact magnetically to give $S = 0, 1, 2, 3$, and 4 low-lying states. If the interaction is antiferromagnetic, which is the most likely situation, the $S = 0$ state has the lowest energy. Only this diamagnetic state is populated at the absolute zero. Warming the sample from 0 K results in the progressive population of the low-lying excited states, then eventually in the HS \rightarrow LS relaxation. Therefore, at very low temperature, $\chi_M T$ is expected to remain very weak, even through light irradiation. Warming the sample results in an increase of $\chi_M T$ as the

result of the population of the low-lying excited magnetic states. When the system reaches the thermally activated region, $\chi_M T$ drops. $T_c(\text{LIESST})$ may be estimated as for mononuclear compounds as the temperature of the extreme of $\partial\chi_M T / \partial T$. Such a behavior has been observed in the case of $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$, with $\text{bt} = 2,2'$ -bithiazoline and $\text{bpym} = 2,2'$ -bipyrimidine [10].

Table 1 also collects the limiting values of $\chi_M T$, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$, reached at 10 K under light irradiation. In some case, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ is much lower than $(\chi_M T)_{\text{HT}}$. This may be due to various factors: (1) the opacity of the sample prevents the light penetration, and inhomogeneous effects can be recorded [21]; (2) the photo-stationary point reached at 10 K is a critical balance between light population and HS \rightarrow LS relaxation; (3) the zero-field splitting leads to a $\chi_M T$ value which is no longer proportional to the HS molar fraction; and (4) the compound is polynuclear and the HS sites are antiferromagnetically coupled (see above). Conversely, in some cases, $(\chi_M T)_{\text{lim}}$ can exceed $(\chi_M T)_{\text{HT}}$. Such a situation happens for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, and has been attributed to orientation effects due to the lamellar structure of the crystals [22].

Fig. 3 shows the $T_c(\text{LIESST})$ vs. $T_{1/2}$ variation for the 22 compounds considered in this work. At a first glance, the data roughly suggest a decrease of

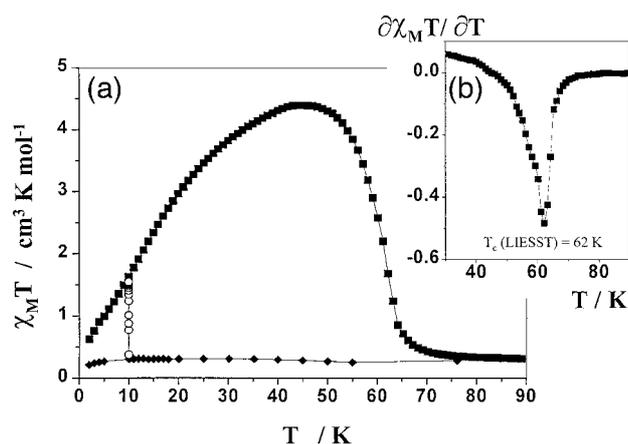


Fig. 2. (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ for $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (\blacklozenge , data recorded in the cooling mode without irradiation; \circ , data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; \blacksquare , data recorded in the warming mode (0.3 K min^{-1}) after the light irradiation was applied for 1 h, then turned off). (b) Derivative $\partial(\chi_M T) / \partial T$.

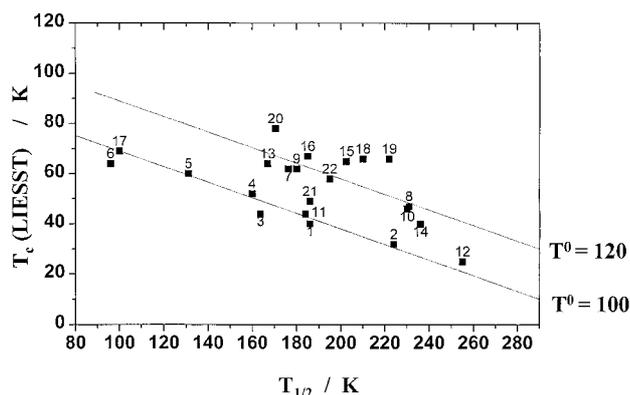


Fig. 3. Variation of T_c (LIESST) vs. $T_{1/2}$ for spin crossover compounds listed in Table 1. The lines are the results of linear regressions obtained with the compounds containing thiocyanato and selenocyanato ligands.

T_c (LIESST) as $T_{1/2}$ increases, in agreement with the inverse-energy-gap law proposed by Hauser [5]. More interestingly, the points for compounds **1–6**, **11**, **12** and **17** on the one hand, and those for compounds **7–10**, **13** and **22** on the other hand may be considered as being aligned on two parallel straight lines. We can notice that the points for a thiocyanato and a selenocyanato compounds with a same ligand L, $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ and $\text{FeL}_2(\text{NCSe})_2$, for instance **1** and **2**, or **13** and **14**, are on the same straight line. The lowest straight line corresponds to weakly cooperative compounds and the highest to strongly cooperative compounds. The most cooperative pure (non-doped) compound, **20**, is represented by a point which is above this latter straight line. Pursuing the same idea, compounds **11–14** and **20** belong to the same family, and the abruptness of the spin conversion follows the sequence $12 < 11 < 14 < 13 \ll 20$. Their representative points in Fig. 3 may be considered as being located on parallel straight lines the slopes of which vary as the abruptness of the spin conversion. To sum up, we propose that the T_c (LIESST) vs. $T_{1/2}$ experimental points can be represented by parallel lines of equation $T_c(\text{LIESST}) = T^0 - 0.31T_{1/2}$, where T^0 seems to vary as the cooperativity of the system. T^0 was found as 100 K for the former straight line and as 120 K for the latter (see Fig. 3). The role of ΔE_{HL}^0 and Δr_{HL}^0 are currently investigated. In fact, on the basis of the non-adiabatic multiphonon relaxation theory, the HS \rightarrow LS relaxation is directly sensitive to the

energy gap ΔE_{HL}^0 . The observed linear decrease of T_c (LIESST) as a function of $T_{1/2}$ is in line with this theory. Furthermore, with regard to the non-adiabatic multiphonon relaxation theory, it is expected that Δr_{HL}^0 can also influence the HS \rightarrow LS relaxation via the Huang–Rhys factor, S . A S value equal to 50 has been proposed for the spin crossover compounds with the classical FeN_6 core. On the other hand, $S = 60$ was suggested for compounds with special FeN_6 cores. ‘Special’ refers here to compounds for which close intermolecular contacts between peripheral aromatic rings happen [9]. For instance, we recently reported an unusually large change in Fe–N bond lengths ($\Delta r_{\text{HL}}^0 = 0.22 \text{ \AA}$) for the $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ compound (**20**), and we observed an extremely slow HS \rightarrow LS relaxation rate [9]. The capability of this compound to retain the HS information is also illustrated by the fact that it presents the highest T_c (LIESST) value found so far, 78 K.

4. Concluding remarks

Spin-crossover compounds presently attract considerable attention, not only for reasons of fundamental research, but also for their potential application as data-storage material, especially if the spin crossover may be light-induced. In this work, our attempt was to compare the photomagnetic properties of a series of spin crossover iron(II) compounds, and to correlate them with their thermal properties. The capability of a compound to retain the light-induced HS information was estimated through the determination of the T_c (LIESST) value. A procedure has been proposed to determine T_c (LIESST), which allows us one to record the photomagnetic properties of a sample in less than 6 h. The position of each compound in a T_c (LIESST)– $T_{1/2}$ diagram seems to be governed, at least in part, by the abruptness of the transition, i.e. by the cooperativity of this compound.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network ‘Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)’, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199.

References

- [1] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [2] S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1.
- [3] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 543.
- [4] C.J. O'Connor, in: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J.S. Miller (Eds.), *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO Adv. Stud. Inst. Ser. E, vol. 321, Kluwer, Dordrecht, 1996, p. 521.
- [5] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 275.
- [6] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
- [7] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710.
- [8] A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4245.
- [9] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- [10] J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* (1999, in press).
- [11] N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* (1999, in press).
- [12] C.-C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gülich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5339.
- [13] R. Herber, L.M. Casson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 847.
- [14] R. Herber, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 173.
- [15] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3008.
- [16] N. Moliner, M.C. Muñoz, P.J. van Koningsbruggen, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* 274 (1998) 1.
- [17] E.W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074.
- [18] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 555.
- [19] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650.
- [20] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 455.
- [21] O. Roubeau, J.G. Haasnoot, J. Linares, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1999, press).
- [22] S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2174.

Light Induced Excited Pair Spin State in an Iron(II) Binuclear Spin-Crossover Compound

Jean-François Létard,^{*,†} José Antonio Real,^{*,‡}
Nicolás Moliner,[‡] Ana B. Gaspar,[‡] Laurence Capes,[†]
Olivier Cador,[†] and Olivier Kahn^{*,†}

Laboratoire des Sciences Moléculaires
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
UPR CNRS No. 9048, 33608 Pessac, France
Departament de Química Inorgànica
Universitat de València, Dr. Moliner 50
46100 Burjassot, València, Spain

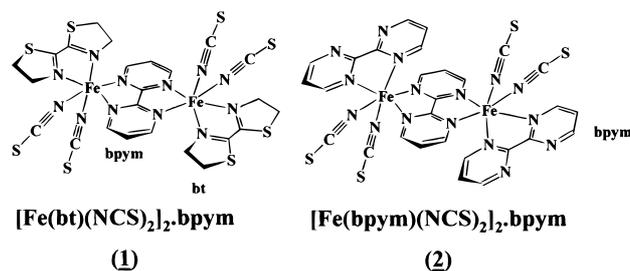
Received March 11, 1999

The phenomenon of spin crossover (SC) between LS and HS states is one of the most spectacular examples of molecular bistability.¹ It was first observed in 1931,² but it was only during the 1980s that researchers realized that SC compounds could be used as active elements in memory devices.^{3–6} SC occurs in molecular species containing an octahedrally coordinated transition metal ion with the $3d^n$ ($3 < n < 8$) electronic configuration. The most extensively studied compounds of that kind are those involving the iron(II) ion, and the SC phenomenon corresponds to an intra-ionic transfer of two electrons occurring in the nanosecond scale between the e_g and t_{2g} orbitals.

The SC phenomenon may be thermally induced when the energy of the LS state in its equilibrium geometry is slightly lower than the energy of the HS state, also in its equilibrium energy. Above a certain temperature, the thermodynamically stable state may be the HS state. This is due to the fact that the entropy of the system in the HS state is much larger than that in the LS state ($\Delta S > 0$), and the gain in $T\Delta S$, T being the temperature, compensates the energy loss.

A very interesting facet of the SC phenomenon resides in the possibility to address either spin state through light irradiation, which opens the perspectives of optical switches. In 1984, Decurtins et al. discovered that the spin-crossover compound $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) could be converted from the stable LS (1A_1) state to the metastable HS (5T_2) state at 10 K by irradiating the sample with a green light (LIESST effect).^{7,8} Later, Hauser reported the reverse-LIESST effect,⁹ wherein red light is used to convert back the compound into the LS state. Since these discoveries, several other iron(II) spin-crossover compounds have been reported to exhibit the LIESST effect. In all cases, above a certain critical temperature, T_c (LIESST),^{10–12} the system clears the energy barrier between the two spin states, and relaxes to the LS state. T_c (LIESST) refers to the thermally activated process.

Scheme 1. Schematic Representation of $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**1**) and $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**2**)



So far, the LIESST effect has only been investigated on mononuclear species. In this communication, we report a new aspect of the photomagnetism of SC iron(II) compounds occurring in polynuclear species. The compound investigated was $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**1**) (Scheme 1).

1 belongs to the family of the $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2]_2\text{bpym}$ binuclear compounds,¹³ where bpym = 2,2'-bipyrimidine is a bis-bidentate bridging ligand and L is a bidentate terminal ligand such as bpym,¹⁴ bzp = bromazepan,¹⁴ or bt = 2,2'-bithiazoline,¹⁵ and X = S or Se. In $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**2**) (Scheme 1), the two iron(II) ions are HS in the whole temperature range at ambient pressure, and interact antiferromagnetically, yielding a nonmagnetic $S = 0$ ground spin state and $S = 1, 2, 3$, and 4 low-lying excited spin states. The temperature dependence of $\chi_M T$ (where χ_M is the molar magnetic susceptibility) for **2** is displayed in Figure 1; $\chi_M T$ tends to zero as T approaches absolute zero. These magnetic data were interpreted with an intramolecular interaction parameter $J = -4.1 \text{ cm}^{-1}$, the zero-field spin Hamiltonian being expressed as $\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$.¹³ On the other hand, **1** exhibits an almost complete spin conversion occurring in two steps, as shown in Figure 1. This behavior was interpreted in terms of LS-LS \rightarrow LS-HS \rightarrow HS-HS spin conversions.^{13,14} The stabilization of the LS-HS mixed-spin isomer in the temperature range between the two steps was assigned to the synergistic effect between anticooperative intramolecular and cooperative intermolecular interactions.

Figure 2a shows the interplay between temperature and light irradiation on the magnetic properties of **1**. At 10 K, $\chi_M T$ before irradiation is equal to $0.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; the compound is in the LS-LS form, with a weak residual amount of ca. 4% of HS ions also detected by Mössbauer spectroscopy.¹⁵ When irradiating with a red light,¹⁶ $\chi_M T$ increases rapidly, and reaches $1.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Such a value seems to indicate that only ca. 24% of the iron(II) ions are converted from the ground LS state to the HS state. Without further irradiation, the temperature dependence of $\chi_M T$ was recorded. First, the temperature was slowly lowered down to 2 K, and $\chi_M T$ was found to decrease down to $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, a value which corresponds to an apparent amount of 11% of HS ions. Then, the temperature was slowly increased from 2 K up to 100 K. When doing so, $\chi_M T$ first increases dramatically up to 44

[†] Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

[‡] Universitat de València.

(1) Kahn, O.; Launay, J. P. *Chemtronics* **1988**, 3, 140.

(2) Cambi, L.; Szegő, L.; Cassano, A. *Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809.

(3) Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.

(4) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.

(5) Kahn, O.; Martinez, J. C. *Science* **1998**, 279, 44.

(6) Real, J. A.; Andrés, E.; Carmen Muñoz, M.; Julve, M.; Garnier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, 268, 265.

(7) Decurtins S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.

(8) Decurtins S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.

(9) Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.

(10) We propose to determine T_c (LIESST) as the inflexion point of the γ_{HS} versus T curve after light irradiation, where γ_{HS} is the HS molar fraction. In the case of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, T_c (LIESST) is found as 60 K.

(11) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Rabardel, L.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.

(12) Létard, J.-F.; Capes, O.; Chastanet, G.; Moliner, N.; Létard, S.; Real, J. A.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115.

(13) Real, J. A.; Castro, I.; Bousseksou, A.; Verdaguer, M.; Burriel, R.; Castro, M.; Linares, J.; Varret, F. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 455.

(14) Real, J. A.; Zarembowitch, J.; Kahn, O.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2939.

(15) Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.

(16) LIESST experiments were performed on a very thin layer of compound. The weight was estimated by comparing the thermal spin crossover curve with the curve recorded with a heavier and accurately weighed sample. Irradiation during 1 h was carried out by using a Kr⁺ laser at two wavelengths, namely 647.1 and 676.4 nm. The output power on the panel meter was adjusted to 20 mW and the attenuation factor due to the optical setup was estimated to be around 50%. The local heating of the sample may be excluded due to the fact that no change was observed on magnetic response just after irradiation; a local heating of **1** would tend to decrease the $\chi_M T$ signal.

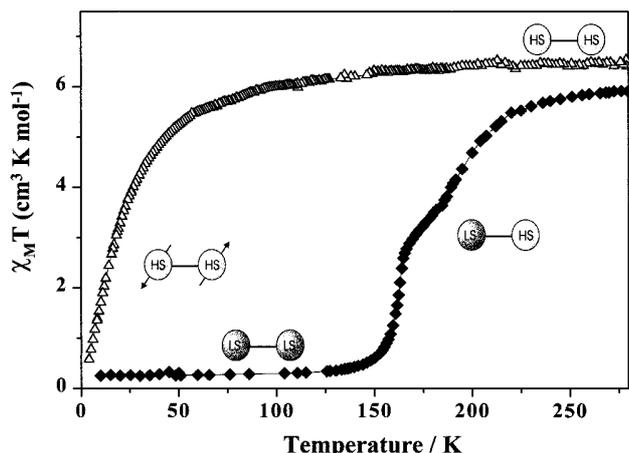


Figure 1. Temperature dependences of $\chi_M T$ for (◆) $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**1**) and (△) $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ (**2**).

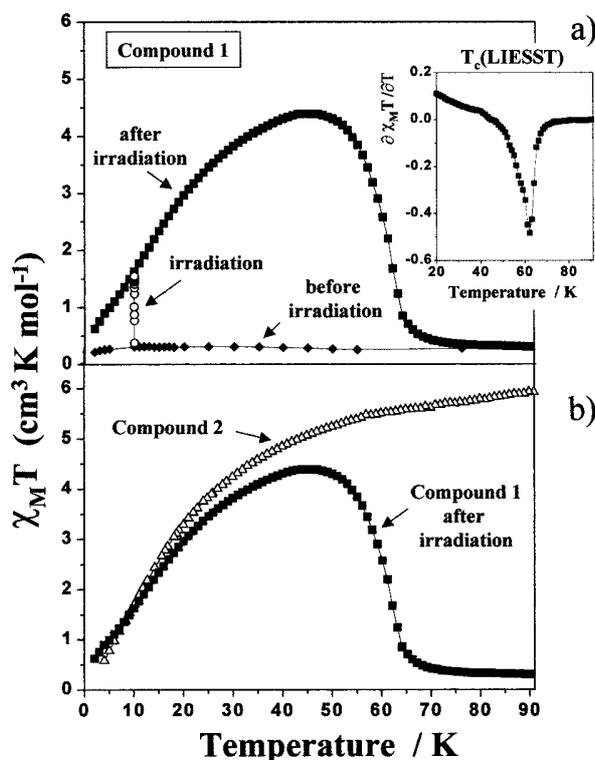


Figure 2. (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ for compound **1**: (◆) data recorded in the cooling mode without irradiation; (○) data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; (■) data recorded in the warming mode after the light irradiation was applied for 1 h, then turned off. The insert graph shows the derivative $\partial(\chi_M T)/\partial T$ plot as a function of the temperature. (b) Comparison of the $\chi_M T$ versus T curves for compound **2** (△) and compound **1** after irradiation (■).

K, where it reaches a value of $4.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, corresponding to an apparent amount of 70% of HS ions, then drops rapidly.

The temperature dependence of $\chi_M T$ after light irradiation is totally different from what is observed in LIESST experiments performed on mononuclear species. Normally, the HS molar fraction after irradiation remains nearly constant in the tunneling region where the kinetic of the relaxation back to the LS state is

very slow¹⁷ with regard to the time window of our setup. The behavior observed for **1** is due to the synergy between the LIESST effect and intramolecular antiferromagnetic interaction. Irradiating the compound at very low temperature results in the population of the local HS states of the iron(II) ions. The antiferromagnetic interaction between these HS ions within each HS-HS pair gives rise to $S = 0$ ground spin state. Only this nonmagnetic state is thermally populated when the temperature is close to absolute zero. What is remarkable is that both before and after irradiation, the compound has a diamagnetic $S = 0$ ground spin state. This does not mean that the LIESST effect does not occur. In fact, we are faced with two totally different $S = 0$ spin states. Before irradiation, the two iron(II) ions within a pair are LS, resulting in a $S = 0$ spin state. After irradiation, the two iron(II) ions are HS, and couple antiferromagnetically, resulting in another $S = 0$ ground spin state. As the temperature is increased, the low-lying magnetic spin states, $S = 1-4$, located at the energies $E(S) = -JS(S + 1)/2$ above the ground spin state, are progressively populated, and $\chi_M T$ increases. The temperature dependence of $\chi_M T$ above 44 K corresponds to the relaxation of the HS local states. The critical LIESST temperature, determined as the extreme of the derivative $\partial\chi_M T/\partial T$ (see insert of Figure 2a),¹² was found as 62 K.

The interaction parameter, J , in a coupled binuclear compound depends essentially on the nature of the bridging network. The bridging network in **1** (two-step spin conversion) is strictly the same as that in **2** (HS ions and antiferromagnetic interaction). It follows that in the temperature range where the iron(II) ions are trapped in the local HS states ($T < 44$ K) the magnetic properties of the former compound after irradiation should be very close to those of the latter. Figure 2b confirms that it is so, which suggests that the yield of the LIESST effect at 10 K for **1** is quasiquantitative, and not only 24% as it could be believed at first glance.

The population of the low-lying $S = 0$ spin state of the HS-HS pair through light irradiation is further confirmed by the field dependence of the magnetization, $M = f(H)$, at 2 K for the photoinduced species. This curve shows an inflection point around 30 kOe corresponding to the quasicrossing of the $S = 0$ spin state with the $M_S = -1$ Zeeman component of the $S = 1$ spin state.¹⁸

The binuclear nature of compound **1** also influences the kinetic of the relaxation of the photoinduced HS-HS form. For $T < \text{ca. } 17$ K, $\chi_M T$ after light irradiation increases as a function of time, in contrast with what usually happens. This behavior arises from the fact that the relaxation occurs via the $S = 2$ spin states of the LS-HS pair.

This communication points out a form of synergy between magnetic interaction and spin conversion in the presence of light. The $S = 0$ ground spin state of **1** is transformed into another $S = 0$ ground spin state under light irradiation and at very low temperature, and these two nonmagnetic molecular states store different local information.

Acknowledgment. We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network "Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)", Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199. We thank the financial assistance from the Spanish DGICYT through Project PB97-1397.

JA991476P

(17) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.

(18) The term "quasicrossing" is used to take into account the local anisotropy of the HS iron(II) ion that mixes the low-lying spin states of the HS-HS pair. Strictly speaking, the crossing between the levels $M_S = 0$ and $M_S = -1$, arising from the $S = 0$ and 1 spin states, respectively, is avoided.

Photomagnetic Properties in a Series of Spin Crossover Compounds [Fe(PM-L)₂(NCX)₂] (X = S, Se) with Substituted 2'-Pyridylmethylene-4-amino Ligands

Laurence Capes,^[a, b] Jean-François Létard,^{*[a]} and Olivier Kahn^{†[a]}

This paper is dedicated to the memory of Olivier Kahn who died on December 8, 1999

Abstract: The spin crossover (SC) compounds [Fe(PM-AzA)₂(NCX)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCX)₂] (with PM-AzA = *N*-2'-pyridylmethylene-4-(phenylazo)aniline, PM-FIA = *N*-2'-pyridylmethylene-4-(2-amino)fluorene, and X = S, Se) have been prepared. The SC regimes have been deduced from variable-temperature magnetic susceptibility data. The enthalpy and entropy changes associated with the SC have been evaluated from DSC measurements. A cooperativity factor, *C*, has been defined, and its values for the different com-

pounds have been deduced from the spin crossover curves. At 10 K, the light-induced excited spin state trapping (LIESST) effect has been observed within the cavity of the SQUID magnetometer. The critical temperatures *T*_c(LIESST) have been determined for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCX)₂], and the role of coopera-

Keywords: iron • magnetic properties • photomagnetism • spin crossover

tivity has been analyzed. A linear correlation has been found between the *T*_c(LIESST) and *C* values. The kinetics of HS → LS relaxation have been investigated; a thermally activated mechanism at elevated temperatures and a nearly temperature independent relaxation behavior at low temperatures have been found. Finally, the magnetic behavior recorded under light irradiation in the warming and cooling modes has revealed the occurrence of the light-induced thermal hysteresis (LITH) effect.

Introduction

High-spin (HS, ⁵T₂) ⇌ low-spin (LS, ¹A₁) crossovers in iron(II) compounds have been extensively studied during the last two decades. In the solid state, the spin crossover (SC) may be induced by a change of temperature, of pressure, or by light irradiation.^[1] The SC occurs when the enthalpy difference between HS and LS states, Δ*H*_{HL}, is weakly positive. At low temperature, the thermodynamically stable state is the LS state. On the other hand, when the temperature, *T*, is higher than *T*_{1/2}, the HS state becomes the thermodynamically stable state. Indeed, the entropy difference between the two states, Δ*S*_{HL}, is very large, and *T*Δ*S*_{HL} dominates Δ*H*_{HL}, so that the Gibbs free energy variation, Δ*G*_{HL}, becomes negative. *T*_{1/2} is

the inversion temperature for which there is a coexistence of 50 % of LS and 50 % of HS molecules.^[2] While the origin of SC is molecular, the temperature dependence of the HS molar fraction, γ_{HS} = *f*(*T*), is strongly affected by intermolecular interactions. The stronger these interactions are, the steeper the γ_{HS} = *f*(*T*) curve around *T*_{1/2}. A model was proposed by Slichter and Drickamer,^[3] based on a mean-field approximation, to quantify these intermolecular interactions through an interaction parameter, *Γ*. When *Γ* overcomes a threshold value equal to 2*RT*_{1/2}, a bistability domain appears.^[4] The temperature of the LS → HS transition in the warming mode, *T*_{1/2}↑, is higher than the temperature of the HS → LS transition in the cooling mode, *T*_{1/2}↓. Between *T*_{1/2}↑ and *T*_{1/2}↓ the system is bistable and its electronic state (LS or HS) depends on its history, and hence on the information that the system stores.

Together with industrial partners, one of us investigated two kinds of displays: rewritable (reversible) and single use displays.^[5] It has been proved that SC polymers offer interesting capabilities such as: i) fine tuning of the temperature working range, including room temperature; ii) wide thermal hysteresis loops; iii) short addressing time, and iv) low thermal addressing power. Regarding the last point,

[a] Prof. Dr. J.-F. Létard, L. Capes, Prof. Dr. O. Kahn[†]

Laboratoire des Sciences Moléculaires
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)
UPR CNRS No 9048, 33608 Pessac (France)
Fax: (+33)556842649
E-mail: letard@icmcb.u-bordeaux.fr

[b] L. Capes

MOTOROLA Centre de Recherche
Espace Technologique Saint Aubin
91193 Gif-sur-Yvette (France)

optical addressing would be an interesting alternative approach. In 1984, Decurtins et al.^[6] demonstrated the possibility to convert a LS state into a metastable HS state at 20 K by using a green light irradiation (LIESST effect). Later on, Hauser^[7] proved that a red-light switches the system back from the HS to the LS state. This suggests that SC compounds could be used as optical switches. The weak point, however, is that trapping the system in the metastable HS state requires to work at very low temperature. For all the iron(II) spin-crossover compounds exhibiting a LIESST effect, the system clears the energy barrier between the two spin states above a certain temperature, $T_c(\text{LIESST})$,^[8,9] and relaxes to the LS state.

Hauser et al.^[10] determined the relaxation rates and the quantum yields of all intersystem-crossing processes involved in the LIESST and reverse-LIESST mechanism. A nearly temperature independent relaxation behavior at low temperatures and a thermally activated relaxation behavior at elevated temperatures were observed. At low temperatures, the dynamics were interpreted on the basis of the non-adiabatic multiphonon relaxation theory.^[11] The crucial parameters in this relaxation model are the energy difference, ΔE_{HL}^0 , between the lowest vibrational levels of the HS and the LS states and the change of the metal-ligand bond length, Δr_{HL} , that is the relative vertical and horizontal displacements of the two potential wells. In the high-temperature region, the process is thermally activated and strongly influenced by the cooperativity.^[12] In pure compounds, the decay curves are non-exponential, whereas in doped mixed crystals single-exponential relaxation curves are observed. The kinetics of the sigmoidal decay in pure (non-doped) SC compounds reflect a self-accelerating relaxation, and the activation energy is a function of the HS molar fraction. Recently, we compared the photomagnetic properties of a series of iron(II) spin-crossover compounds and observed that $T_c(\text{LIESST})$ is governed, at least in part, by the abruptness of the spin transition.^[9]

In this paper, we focus on the series of compounds of general formula $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ where PM-L stands for a 2'-pyridylmethylene 4-amino group attached to a L aryl unit

(see Figure 1). Despite their chemical similarity, these compounds cover the whole spectrum of SC regimes (see Figure 2): i) $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, *cis*-bis(thiocyanato)-bis(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylazo)aniline iron(II), shows a gradual SC with $T_{1/2}$ around 189 K;^[13] ii) $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, *cis*-bis(thiocyanato)-bis(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(aminobiphenyl) iron(II), presents two different SC regimes, depending on the synthetic procedure, namely a gradual spin conversion (phase II) around 190 K^[14] or an exceptionally abrupt spin transition (phase I) with a very narrow hysteresis ($T_{1/2\downarrow} = 168$ K and $T_{1/2\uparrow} = 173$ K)^[8]; iii) finally, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, *cis*-bis(thiocyanato)bis(*N*-2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl) aniline iron(II), presents a very large hysteresis as well as a relatively high transition temperature; for a powder sample, $T_{1/2\downarrow}$ was found as 195 K, and $T_{1/2\uparrow}$ as 255 K.^[15]

This series of compounds offers us the opportunity to compare the photomagnetic properties of structurally related materials with different SC regimes. Up to now, only the

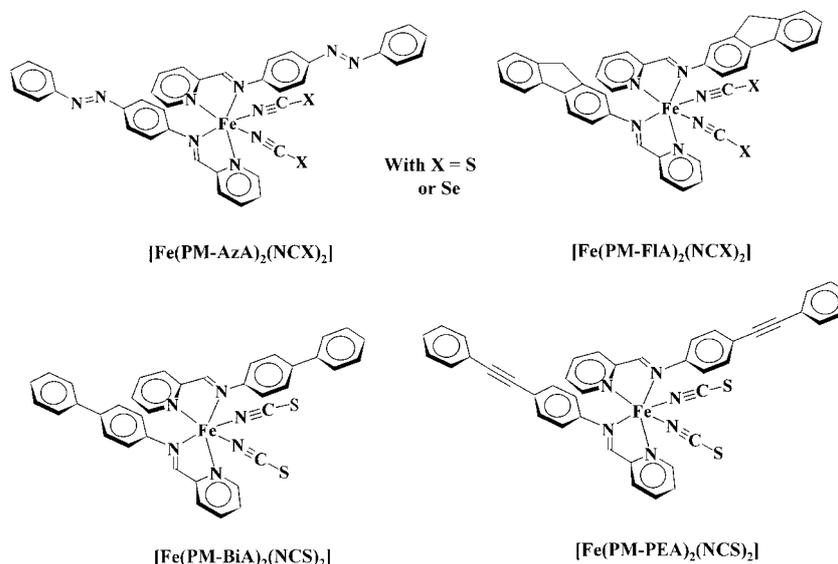


Figure 1. Schematic representation of the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds.

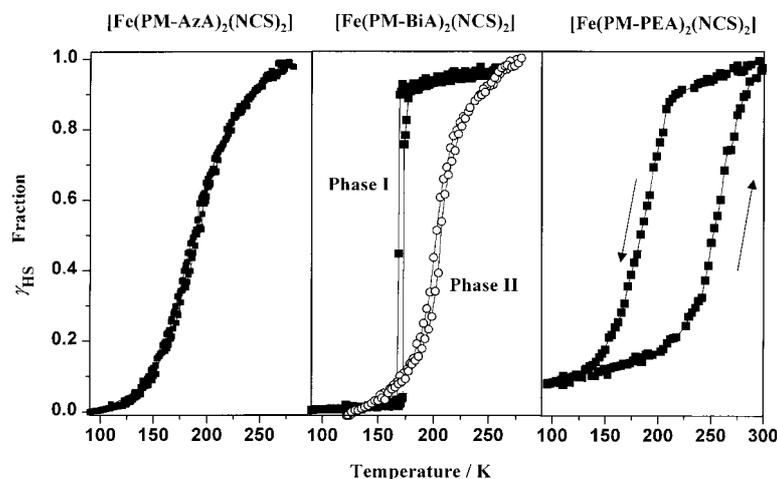


Figure 2. Temperature dependencies of the HS molar fraction for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$,^[13] $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ phase II^[8] and phase II,^[14] and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (powder sample).^[15]

LIESST properties of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in phases I and II have been reported.^[8, 14] In this paper, we report the synthesis, the magnetic properties, and the LIESST effect of some new members of this $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ family, namely $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ with PM-FIA = *N*-2'-pyridylmethylene-4-(2-amino)fluorene, and the selenocyanate derivatives $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCSe})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$. A special attention will be paid to the influence of cooperativity on the photomagnetic properties, and we will try to define the conditions which must be fulfilled to increase the T_c (LIESST) values in view of designing optical switches. We will also report the LITH (Light-Induced Thermal Hysteresis^[8]) experiments carried out on these compounds.

Experimental Section

Syntheses: The $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ (with X = S or Se) compounds were prepared using a stoichiometric amount of ligand in order to avoid the problems encountered for $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, where two phases were obtained.^[8, 14] The Schiff base PM-FIA was synthesized from 2-pyridinecarbaldehyde and 2-aminofluorene.

$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ was prepared as follows. Freshly distilled methanol (20 mL), iron(II) sulfate heptahydrate, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g, 1.8 mmol), and potassium thiocyanate, KNCS (0.4 g, 3.7 mmol) were dissolved under nitrogen atmosphere and in the presence of some crystals of ascorbic acid to prevent the iron(II) oxidation. The colorless solution of $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ was separated from the white precipitate of potassium sulfate by filtration, and added dropwise to a stoichiometric amount of PM-FIA ligand in methanol (20 mL). After 1 h a green precipitate of $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ was formed. It was filtered off, washed several times with diethyl ether, and dried in a nitrogen stream. Anal. calcd for $\text{FeC}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$: C 67.42, H 3.93, N 11.80, S 8.99, Fe 7.87; found: C 67.27, H 3.93, N 11.52, S 8.70, Fe 7.79.

Selenocyanate iron(II) compounds were prepared by using KNCS instead of KNCS. Anal. calcd for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCSe})_2]$, $\text{FeC}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{Se}_2$: C 54.44, H 3.37, N 16.71, Se 18.34, Fe 6.66; found: C 52.77, H 3.24, N 16.11, Se 17.74, Fe 7.04; anal. calcd for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$, $\text{FeC}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Se}_2$: C 59.57, H 3.50, N 10.42, Se 19.58, Fe 6.93; found: C 58.35, H 3.50, N 10.16, Se 18.41, Fe 7.26.

Physical measurements: Elemental analyses were performed by the Service Central d'Analyse (CNRS) in Vernaison, France. The heat capacities were measured with a Perkin–Elmer DSC-7 calorimeter; the cell was cooled at the velocity of 2 K min⁻¹. Magnetic susceptibility measurements were carried out over the temperature range 300–80 K by using a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magnetometer equipped with a DN-170 Oxford Instruments continuous flow cryostat and a BE 15f Bruker electromagnet operating at about 0.8 T. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and diamagnetic contributions.

The LIESST experiments were realized by using a Spectra-Physics series 2025 Kr⁺ laser system coupled to the cavity of a MPMS-55 Quantum Design SQUID magnetometer through an optical fiber. The measurements were performed on a very thin layer of powder sample. The weight was estimated by comparing the thermal SC curve with the curve recorded with an heavier and accurately weighed sample. Irradiation was carried out using the multi-line, 647.1 and 676.4 nm, of the Kr⁺ laser. The output power on the panel meter was adjusted to 20 mW and the attenuation factor due to the optical setup was estimated to be around 50%.

Results

Magnetic properties and SC regimes: The temperature dependencies of the high-spin molar fraction, γ_{HS} , for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ have already been reported and discussed;

they are recalled in Figure 2. The results for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCSe})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ (with X = S and Se) are shown in Figure 3. For these three novel compounds,

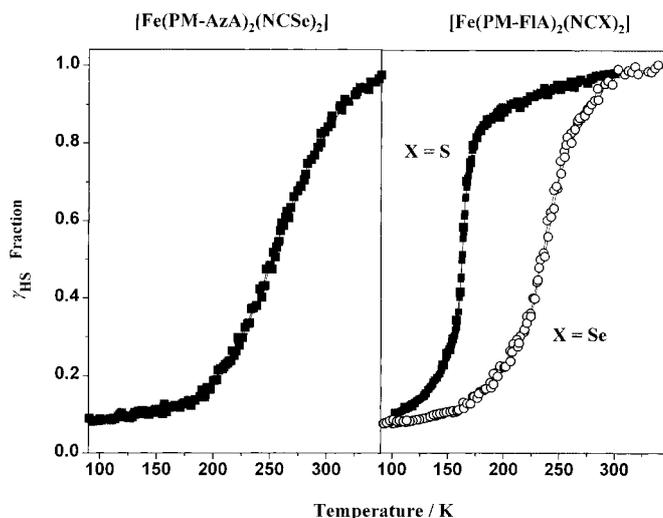


Figure 3. Temperature dependencies of the HS molar fraction for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCSe})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ with X = S and Se.

no thermal hysteresis was observed. γ_{HS} at the temperature T is deduced from the molar magnetic susceptibility, χ_M , through Equation (1), where $(\chi_M T)_{\text{HT}}$ is the high-temperature limit of $\chi_M T$.

$$\gamma_{\text{HS}} = \chi_M T / (\chi_M T)_{\text{HT}} \quad (1)$$

The $(\chi_M T)_{\text{HT}}$ value is around 3.5 cm³ K mol⁻¹, which corresponds to what is expected for a spin quintet HS state. This value is reached at about 290 K for the thiocyanate derivatives and 350 K for the selenocyanate derivatives. Let us note that for all the compounds, except $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, a residual HS molar fraction at low temperature, f_{HS} , is observed, whose value is around 0.1. The $T_{1/2}$ values for the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds as well as for some other $[\text{FeN}_4(\text{NCX})_2]$ compounds^[2, 8, 16–20] are given in the first column of Table 1. A notable increase of $T_{1/2}$ occurs when sulfur is replaced by selenium.

Heat capacity measurements and cooperativity factors: The temperature dependence of the heat capacity was recorded for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCX})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCX})_2]$. Table 1 collects the values of the enthalpy variation, ΔH_{HL} , and entropy variation, ΔS_{HL} , associated with the SC for the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds as well as for some other $[\text{FeN}_4(\text{NCX})_2]$ compounds.^[2, 8, 16–20]

The ΔS_{HL} values in the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family increases along the sequence $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (phase I) \ll $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$. The electronic contributions, ΔS_{el} , are identical for all the compounds, and equal to $R \ln(\Omega_{\text{HS}}/\Omega_{\text{LS}}) = 13.38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, Ω_{HS} and Ω_{LS} being the spin degeneracies in the HS and LS state, respectively. The contributions due to intramolecular vibrations, $\Delta S_{\text{vib.intra}}$, correspond mainly to the changes in Fe–N stretching and N–Fe–N deformation vibra-

Table 1. Inversion temperature $T_{1/2}$ [K], enthalpy variation ΔH_{HL} [kJ mol⁻¹], entropy variation ΔS_{HL} [J K⁻¹ mol⁻¹], and least-squares fitted cooperativity coefficient C (see text).

Compounds ^[a]	$T_{1/2}$	ΔH_{HL}	ΔS_{HL}	C
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	189	6.68	35.34	0.48
[Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂]	165	5.19	31.45	1.00
[Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂]	236	6.68	28.31	0.76
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂] ^[b]	168 ^[c]	10.06 ^[e]	59.88 ^[c]	1.16
	173 ^[c]	10.05 ^[e]	58.09 ^[c]	
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	188	8.86	59.65	1.60
	255		23.02	
[Fe(ptz) ₆ (BF ₄) ₂] ^[d]	128.0			
	134.2			
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176.29 ^[e]	8.60 ^[e]	48.78 ^[e]	1.18
	176.00 ^[f]	7.90 ^[f]	45.40 ^[f]	
[Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂]	231.26 ^[e]	11.60 ^[e]	51.22 ^[e]	0.83
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂] ^[g]	180	5.80	33	0.80
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂] ^[g]	224	8.60	38	
[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ ·bypm ^[h]	171.7	9.54	54.4	
	180.9			
[Fe(bt)(NCSe) ₂] ₂ ·bpym ^[h]	217.5	9.11	41.5	
	221.4			
[Fe(py) ₂ (phen)(NCS) ₂]·py	106 ^[i]	3.70 ^[i]	37 ^[i]	0.86

[a] Abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, bt = 2,2'-bi-2-thiazoline, bypm = 2,2'-bipyrimidine, phen = phenanthroline, ptz = 1-propyltetrazole, and py = pyridine. [b] Relative to phase I. [c] From ref. [8]. [d] From ref. [16]. [e] Adiabatic calorimetry^[2]. [f] From ref. [17]. [g] From ref. [18b]. [h] From ref. [19]. [i] From ref. [20].

tion modes. The crystal structures for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂], [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] (phase I), and [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] were solved in the LS and HS states.^[13b] They reveal that the modifications of the FeN₆ cores (bond lengths and angles) between HS and LS states are very similar;^[13] therefore, these $\Delta S_{\text{vib,intra}}$ contributions may be assumed to be close to each other. If this was the case, the differences in ΔS_{HL} values would reflect the differences in values of the contributions due to intermolecular vibrations, or phonons, $\Delta S_{\text{vib,inter}}$. This assumption is in line with the two-dimensional character and the stronger cooperativity for [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] with respect to [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂].^[12b]

An estimate of the magnitude of the intermolecular interactions may be obtained, using the mean-field model proposed by Slichter and Drickamer.^[3] In this model, the temperature dependence of γ_{HS} is given through the implicit Equation (2):

$$\ln \left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}} - f_{\text{HS}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{HL}} + \Gamma(f_{\text{HS}} + 1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{HL}}}{R} \quad (2)$$

where Γ is the intermolecular interaction parameter. When Γ is smaller than a threshold value equal to $2RT_{1/2}$, the transition is gradual; for $\Gamma = 2RT_{1/2}$, the transition is abrupt, but without hysteresis; $\Gamma > 2RT_{1/2}$ results in the occurrence of a hysteresis. We will define a cooperativity factor as $C = \Gamma/2RT_{1/2}$. Hysteresis may be observed for $C > 1$. Knowing the ΔH_{HL} , ΔS_{HL} , and f_{HS} values, it is possible to determine the Γ and C values by least-squares fittings of the curves of Figure 2 and Figure 3. Table 1 collects the C values obtained for the compounds of the [Fe(PM-L)₂(NCX)₂] family and for others iron(II) SC compounds. The cooperativity factor is found to

increase along the sequence [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] < [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂] < [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] (phase I) < [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂].

The thermodynamical parameters gathered in Table 1 allow us to analyze the role of the S/Se substitution. ΔH_{HL} is rather insensitive to this S/Se substitution. This is particularly true for [Fe(PM-AzA)₂(NCX)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCX)₂] compounds. In contrast, ΔS_{HL} is significantly affected by the S/Se substitution; it decreases when passing from the thiocyanate to the selenocyanate derivative. It is certainly the $\Delta S_{\text{vib,intra}}$ contribution which is the most sensitive to the replacement of sulfur by the much heavier selenium atom at the periphery of the molecule. The shift in $T_{1/2}$ associated with the S/Se substitution may be mainly attributed to an entropy change.

LIESST effect: The LIESST experiments were carried out on powder samples of [Fe(PM-AzA)₂(NCX)₂], [Fe(PM-FIA)₂(NCX)₂], and [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂]. The experimental procedure was the same for all the compounds; this procedure is illustrated in Figure 4 in the case of [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂]. The compound was first slowly cooled from

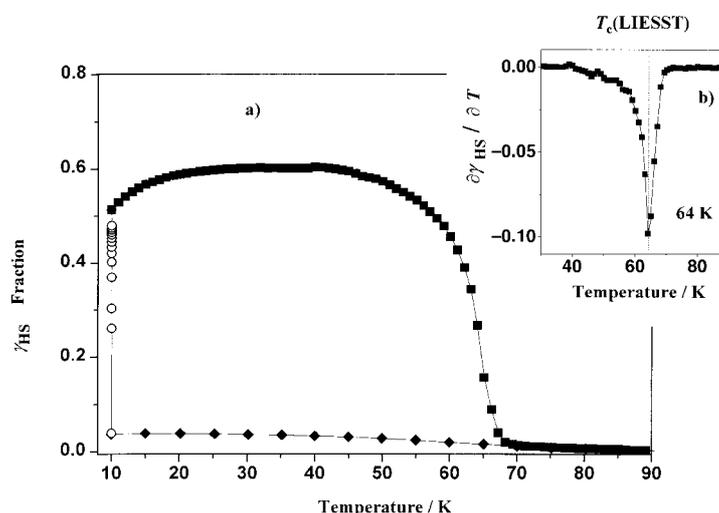


Figure 4. a) Temperature dependence of the photoinduced HS molar fraction for [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂]: (◆) data recorded in the cooling mode without irradiation; (○) data recorded with irradiation for 1 h at 10 K; (■) data recorded in the warming mode [0.3 K min⁻¹] after the light irradiation was applied for one hour at 10 K, then turned off. b) Derivative $\partial\gamma_{\text{HS}}/\partial T$. The extreme of this curve is defined as the $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ value.

about 100 K down to 10 K and the $\chi_{\text{M}}T$ versus T curve was recorded, then transformed into the γ_{HS} versus T curve according to Equation (1). At 10 K, the sample was irradiated for one hour. The magnetic response of the sample increases rapidly before reaching a limiting value, $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$. The light irradiation was then turned off, and the temperature was increased at the rate of 0.3 K min⁻¹. $\chi_{\text{M}}T$ (hence γ_{HS}) was found to remain constant when the temperature is low enough, then to drop within a few Kelvin. The critical LIESST temperature, $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$,^[8, 9] was determined as the extreme of the $\partial\gamma_{\text{HS}}/\partial T$ derivative (see Figure 4). The $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$ and $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ values for the compounds of the [Fe(PM-L)₂(NCX)₂] series and for other iron(II) SC compounds recently investigated^[9, 18b, 21] in the same way are given in Table 2. No $T_{\text{c}}(\text{LIESST})$ value can be

Table 2. HS molar fraction at 10 K after light irradiation, $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$, and experimental, fitted [Eq. (9)] and calculated [Eq. (10)] $T_c(\text{LIESST})$ values [K].

Compounds	$(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$	$T_c(\text{LIESST})$		
		Exptl	Fitted	Calcd
[Fe(PM-AzA) ₂ (NCS) ₂]	0.15	31	31	46
[Fe(PM-FIA) ₂ (NCS) ₂]	0.5	64	64	66
[Fe(PM-FIA) ₂ (NCSe) ₂]	0.4	40	40	53
[Fe(PM-BiA) ₂ (NCS) ₂] ^[e]	0.2	78	75	78
[Fe(PM-PEA) ₂ (NCS) ₂]	≈ 0.05			
[Fe(ptz) ₆ (BF ₄) ₂]	[a]	60 ^[b]	66	74
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	0.8	62		
[Fe(phen) ₂ (NCSe) ₂]	0.4	47		
[Fe(abpt) ₂ (NCS) ₂]	0.3 ^[c]	40 ^[c]	35	38
[Fe(abpt) ₂ (NCSe) ₂]	0.3 ^[c]	32 ^[c]		
[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ · bypm ^[d]	0.3	62		
[Fe(bt)(NCSe) ₂] ₂ · bpym ^[d]	0.4	46		
[Fe(py) ₂ (phen)(NCS) ₂] · py	0.3	47		

[a] The photoinduced magnetic response at 10 K ($4.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), which exceed the value of $3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ expected for a HS state has been attributed to orientation effects due to a lamellar structure^[6b]. [b] From ref. [9]. [c] From ref. [18b]. [d] From ref. [21]. [e] Relative to phase I^[8].

given for [Fe(PM-AzA)₂(NCSe)₂] and [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂], as only 5% of HS species are obtained through light irradiation.

The dynamics of the LIESST effect were studied for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCX)₂] from 6 K up to the highest temperature above which the relaxation becomes too fast for our SQUID setup; these upper-limit temperatures are 45 K, 63 K, and 50 K for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂], [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCSe)₂], respectively.

Figure 5 shows the decay of the normalized HS molar fractions, $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$, at 10 K, 30 K, and 50 K. $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ is taken equal to unity at the time $t=0$ for each temperature. An analysis of these relaxation curves shows a strong deviation from single exponentials. The $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ versus time curves for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-FIA)₂(NCSe)₂] follow a stretched exponential law at any temperature, while this behavior is observed only at temperatures below 50 K for [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂]; above 50 K, the $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ versus time curves for this compound follow a sigmoidal behavior.

A stretched exponential corresponds to a deviation from a single exponential with a fast initial decay and a long tail with a much slower decay. This behavior was previously reported for iron(II) SC in various environments, such as a powder sample of [Fe(otz)₆](BF₄)₂ (otz = 1-*n*-octyltetrazole),^[22] a polymer film of [Fe(mephen)₃]²⁺ (2-mephen = 2-methyl-1,10-phenanthroline),^[23] and very recently a Langmuir–Blodgett film of [Fe(Bi-dfod)₂(NCS)₂] (Bi-dfod = 4-(13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18-tridecafluoroocta-decyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine).^[24] This deviation from a single exponential may be attributed to local inhomogeneities of the iron(II) environment or/and to an inhomogeneous photo-excitation due to the attenuation of the penetration of light within the sample. Hauser et al.^[23] proposed to analyze the γ_{HS} versus time curves as a distribution of relaxation rates k_{HL} [Eq. (3)], related to a repartition of activation energies. At a given temperature, k_{HL} can be obtained by using a Gaussian distribution of activation

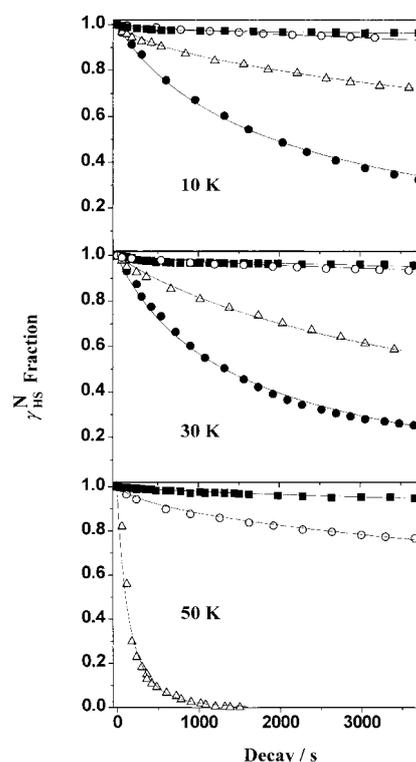


Figure 5. Time dependence at 10, 30, and 50 K of the normalized HS molar fraction ($\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$) generated by light irradiation at 10 K for (■) for [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] (phase I), (○) for [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂], (▽) for [Fe(PM-FIA)₂(NCSe)₂] and (●) for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂]. $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ corresponds to a normalization at the starting value of the decay for each temperature. The HS → LS relaxation curves follow a stretched exponential and are fitted with Equation (3).

energies centered at E_0 with a standard deviation of σ and a preexponential factor k_0 .

$$\gamma_{\text{HS}} = \exp[-k_{\text{HL}}t] \quad (3)$$

The k_{HL} values of [Fe(PM-L)₂(NCX)₂] compounds are reported in Table 3. The $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ versus T curves presented in Figure 5 are fitted with such a distribution of rate constants. At 50 K, the HS → LS relaxation for [Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂] is already too fast to be measured with our SQUID setup.

The sigmoidal behavior encountered for [Fe(PM-FIA)₂(NCS)₂] between 50 and 63 K was already observed for non-doped compounds exhibiting a cooperative SC.^[12b] For diluted SC compounds for which an exponential relaxation is observed, the energy barrier between the HS and LS states, E_a , is constant, and k_{HL} only depends on the temperature. For pure compounds exhibiting cooperative SC, Hauser showed that horizontal and vertical displacements of the two potential wells occur.^[12b] This was attributed to an “internal” pressure resulting from the large difference in metal-ligand bond lengths between HS and LS states. The height of the energy barrier is an increasing function of γ_{HS} . At the beginning of the relaxation, γ_{HS} is close to unity; the HS state is stabilized with regard to the LS state. The energy barrier is then large, and the HS → LS relaxation is slow. At the end of the relaxation, γ_{HS} is close to zero; the additional stabilization of the HS state disappears. The energy barrier is small, and a

Table 3. Gaussian distribution centered around E_0 [cm^{-1}] with a standard deviation σ [cm^{-1}], a preexponential factor k_0 [s^{-1}] and a rate constants k_{HL} [s^{-1}] as a function of the temperatures [K] in a series of $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds.

$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$		$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$		$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$		
T	σ	k_{HL}	σ	k_{HL}	σ	k_{HL}
6	7	3×10^{-4}	18	5×10^{-8}	10	3×10^{-5}
8	10	3×10^{-4}	25	3×10^{-8}	15	3×10^{-5}
10	10	3×10^{-4}	25	1×10^{-7}	19	4×10^{-5}
15	17	2×10^{-4}	43	4×10^{-8}	25	3×10^{-5}
20	17	3×10^{-4}	50	1×10^{-7}	37	3×10^{-5}
25	18	4×10^{-4}			37	6×10^{-5}
30	27	5×10^{-4}	70	7×10^{-7}	31	1×10^{-4}
35					16	4×10^{-4}
40	43	1×10^{-3}				
42	70	1×10^{-3}				
43	35	5×10^{-3}			37	2×10^{-3}
45	57	1×10^{-2}	105	1×10^{-6}		
46					36	3×10^{-3}
50			101	2×10^{-5}	27	6×10^{-3}

fast relaxation occurs. This can be interpreted as a self-acceleration of the HS \rightarrow LS relaxation as γ_{HS} decreases. The relaxation rate, k_{HL}^* , then depends on both γ_{HS} and T [Equations (4) and (5)]. The additional activation energy, E_a^* , reflects the cooperativity. In Equation (5), k_{HL} is the preexponential factor which corresponds to the relaxation rate at a given temperature.

$$\frac{\partial \gamma_{\text{HS}}}{\partial t} = -k_{\text{HL}}^* \gamma_{\text{HS}} \quad (4)$$

$$k_{\text{HL}}^* = k_{\text{HL}} \exp\left(\frac{E_a^*}{kT} \gamma_{\text{HS}}\right) \quad (5)$$

For $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$, the $\gamma_{\text{HS}}^{\text{N}}$ versus time curves were fitted with a sigmoidal law at 55, 60, and 63 K. The parameters obtained are 76, 67, and 70 cm^{-1} for E_a^* and 6×10^{-4} , 1×10^{-3} , and $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for k_{HL} , respectively. The mean additional activation energy, E_a^* , is therefore found to be about $70 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. This value can be compared with that of 60 cm^{-1} reported for $[\text{Fe}(\text{bptn})_2(\text{NCS})_2]$ (bptn = 1,7-bis(2-pyridyl)-2,6-diazaheptane),^[25] 118 cm^{-1} for $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$,^[8] and 164 cm^{-1} for $[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$.^[12a]

From the rate constants k_{HL} obtained with stretched exponential or sigmoidal laws, the activation energy can be calculated from an Arrhenius behavior. Figure 6 shows the $\ln k_{\text{HL}}$ versus $1/T$ plot for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$. This representation reveals a nearly temperature independent relaxation behavior at low temperatures (LT region) and a thermally activated relaxation behavior at high temperatures (HT region). Then, depending on the temperature range (HT or LT), the activation energy and preexponential factor are defined by Equation (6) with $i = \text{HT}$ or LT;

$$k_{\text{HL}} = k_{\infty}^i \exp\left(-\frac{E_a^i}{kT}\right) \quad (6)$$

In the LT region, that is between 6 K and 20 K, the $\ln k_{\text{HL}}$ versus $1/T$ plot is a straight line (see Figure 6). The activation energies, E_a^{LT} , listed in Table 4 are unusually small, which

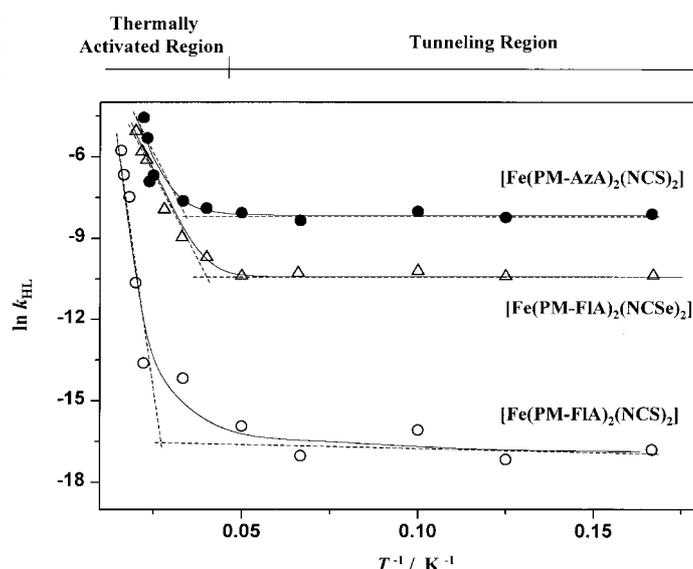


Figure 6. $\ln k_{\text{HL}}$ versus $1/T$ curve. For $T \geq 20 \text{ K}$, a straight line is obtained with k_{∞}^{HT} and E_a^{HT} as thermally activated parameters. For $5 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$, the $\ln k_{\text{HL}}$ versus $1/T$ plot also gives a straight line with the corresponding tunneling parameters (k_0^{LT} , k_{∞}^{LT} and E_a^{LT}).

suggests that tunneling is the predominant mechanism for the relaxation below 20 K. Table 4 also gathers the rate constants as T approaches the absolute zero, named k_0^{LT} . In the theory of nonadiabatic multiphonon relaxation,^[11] the low-temperature tunneling rate depends on both the Huang–Rhys factor, S , [Equations (7) and (8)], which is a measure of the horizontal displacement of the potential wells of the HS and LS states, and the energy gap between the lowest vibronic levels of the HS and LS states.

$$k_0^{\text{LT}} = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} (\beta_{\text{HL}})^2 \Omega_{\text{LS}} \left(\frac{S^p e^{-S}}{p!} \right) \quad (7)$$

$$S = \frac{1}{2} f \frac{\Delta Q^2}{\hbar \omega} \quad \text{with } \Delta = \sqrt{6} \Delta r_{\text{HL}} \quad (8)$$

where β_{HL} is the electronic tunneling matrix element, $\hbar \omega$ is the frequency of the breathing vibration of the FeN_6 core, $p =$

Table 4. In the tunneling region, E_a^{LT} [cm^{-1}] is the activation energy, k_{∞}^{LT} [s^{-1}] is the preexponential factor, and k_0^{LT} [s^{-1}] is the rate constant for the HS \rightarrow LS relaxation as T approaches the absolute zero. In the thermally activated region, E_a^{HT} [cm^{-1}] is the activation energy, E_a^* [cm^{-1}] is the additional activation energy associated with the cooperativity, and k_{∞}^{HT} [s^{-1}] is the preexponential factor. The term σ [cm^{-1}] corresponds to the standard deviation of the activation energy for stretched exponential relaxation.

Compounds	Tunneling region			Thermally activated region		
	k_{∞}^{LT}	E_a^{LT}	k_0^{LT}	k_{∞}^{HT}	$E_a^{\text{HT}} (\pm \sigma)$	E_a^*
$[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$	3×10^{-4}	0.2	3×10^{-4}	9×10^{-2}	100 ± 27	0
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$	6×10^{-8}	0.4	5×10^{-8}	1.7×10^6	870	70
$[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$	3×10^{-5}	0.2	3×10^{-5}	7	250 ± 30	0
$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[a]	4×10^{-6}	0.5	5×10^{-6}	8.7×10^5	980	118
$[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ ^[12a]				1×10^5	797	164
$[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ ^[18b]	6.6×10^{-4}	7	1×10^{-4}	2	170	0
$[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2]$ ^[18b]	2.2×10^{-3}	4	1×10^{-4}			

[a] Relative to the phase I.^[8]

$\Delta E_{\text{HL}}^0/\hbar\omega$ is the reduced energy gap, and S is the Huang–Rhys factor.

Recently, Hauser et al.^[14] observed a correlation between $\ln k_0^{\text{LT}}$ and $T_{1/2}$, assuming a linear dependence between ΔE_{HL}^0 and $T_{1/2}$ for a series of FeN_6 SC compounds. Figure 7 shows

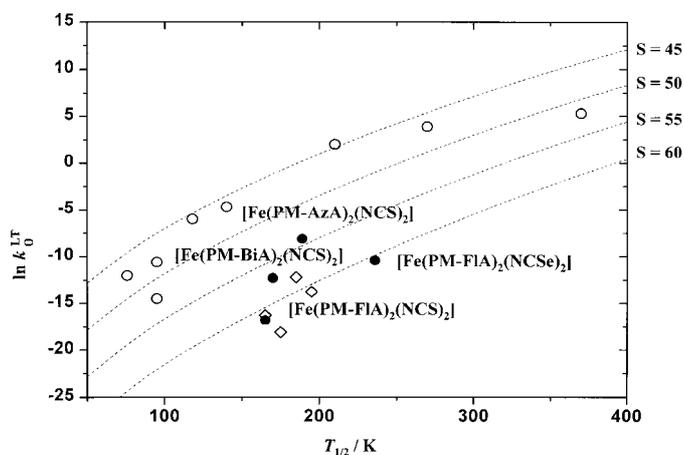


Figure 7. Plot of $\ln k_0^{\text{LT}}$ versus $T_{1/2}$ for SC compounds with FeN_6 (\circ),^[14] FeP_4X_2 (\diamond) core,^[26] and for the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds (\bullet). The dashed lines are calculated according to Equations (7) and (8), with $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$ and $f = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. The estimated $S = 45, 50, 55, 60$ correspond to an average Δr of 0.194 Å, 0.205 Å, 0.214 Å, 0.223 Å, respectively.

the $\ln k_0^{\text{LT}}$ versus $T_{1/2}$ plots for compounds with FeN_6 ^[14] or FeP_4X_2 ^[26] cores including our $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ systems. A Huang–Rhys factor close to 55–60 fits reasonably well the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ data. This situation is probably due to a large change in Fe–N bond lengths [Eq. (8)]. In fact, the crystal structures of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (phase I) and $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ revealed an exceptionally large variation of Fe–N bond lengths, in particular those involving the PM-L ligands, with an average Δr of 0.218 Å and 0.193 Å, respectively.^[13b] From these Δr values, S factors of 57 and 45, respectively, are expected. A similar observation can be made concerning the compounds with the FeP_4X_2 core;^[26] the Fe–P bond lengths vary of 0.27 Å between LS and HS states, with an average Δr value of 0.2 Å^[27].

Correlation between $T_c(\text{LIESST})$ and C : In the thermally activated region ($T > 20 \text{ K}$), the $\ln k_{\text{HL}}$ versus $1/T$ plots for the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds are straight lines (see Figure 6). The preexponential factors, k_{∞}^{HT} , and the activation energies barriers, E_a^{HT} , are listed in Table 4. Assuming that $T_c(\text{LIESST})$ is mainly governed by the thermal activation, the values of the parameters listed in Table 4 allow us to simulate the relaxation curves, and to determine theoretically $T_c(\text{LIESST})$. These curves are functions of both time and temperature. From Equations (3)–(6), γ_{HS} in the HT range may be expressed as:

$$\gamma_{\text{HS}} = \exp \left[-k_{\infty}^{\text{HT}} t \left(-\frac{E_a^{\text{HT}} + E_a^* \gamma_{\text{HS}}}{kT} \right) \right] \quad (9)$$

With the assumption that γ_{HS} is equal to 0.5 at $T_c(\text{LIESST})$, Equation (10) gives the following expression for $T_c(\text{LIESST})$:

$$T_c(\text{LIESST}) = \frac{E_a^{\text{HT}} + E_a^*/2}{k \ln \left[\frac{t k_{\infty}^{\text{HT}}}{\ln 2} \right]} \quad (10)$$

Let us suppose, as a first approximation, that only the time at a given temperature is taken into account; t is then equal to 180 s. The calculated $T_c(\text{LIESST})$ values in this approximation are given in Table 2. The agreement between experimental and calculated $T_c(\text{LIESST})$ values is fairly good for strongly cooperative SC compounds; for these compounds, the photo-induced HS fraction changes abruptly within a few Kelvin around $T_c(\text{LIESST})$. Therefore, it is possible to neglect the additional decrease of the HS fraction due to the duration of the experiment.

Let us now take explicitly into account the time factor; Equation (9) in principle allows a simulation of the relaxation curves. Figure 8 compares the experimental and simulated γ_{HS}

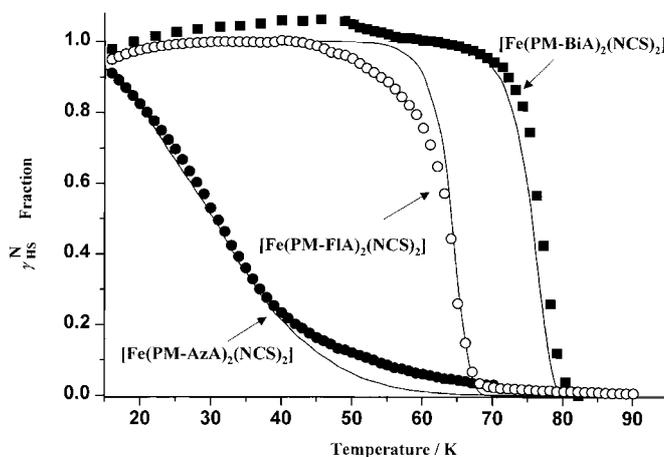


Figure 8. Experimental and simulated temperature dependencies of the normalized HS molar fraction for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$, and $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (phase I). The simulated curves are in full lines [see text and Equation(9)].

versus T curves for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, and $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ by using the k_{∞}^{HT} , E_a^{HT} , and E_a^* parameters of Table 4. The simulated $T_c(\text{LIESST})$ values are given in Table 2. For $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ compounds, the agreement is quite satisfying. In the case of $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$, only an analysis with a Gaussian distribution of E_a^{HT} (100 cm^{-1}) with a standard deviation of 27 cm^{-1} and a preexponential factor of 9.10^{-2} s^{-1} gives a simulated curve in agreement with the experimental one.

The expression of $T_c(\text{LIESST})$ in Equation (10) suggests that one way to stabilize the photoinduced HS state is to maximize the intermolecular interactions. Along this line, Figure 9 shows the variation of $T_c(\text{LIESST})$ as a function of the cooperativity factor C . A very interesting linear correlation is observed.

LITH effect: Figure 10 presents the photomagnetic behavior for $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ as the light is maintained during both the warming and cooling of the sample. The γ_{HS} versus T plot in the warming mode is rather similar to what is observed

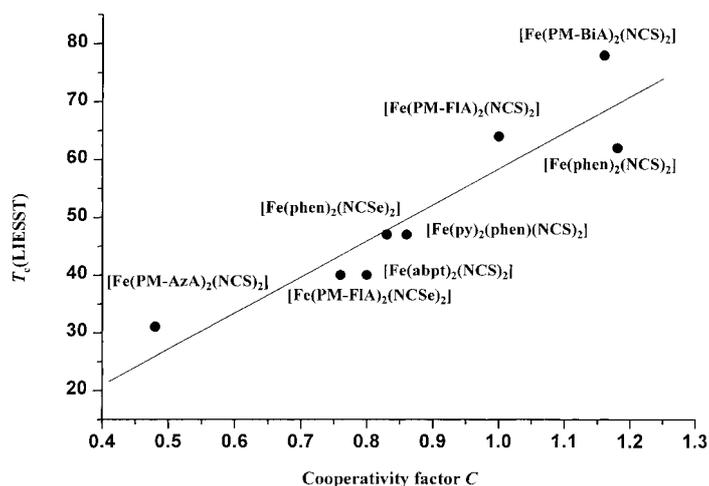


Figure 9. Experimental $T_c(\text{LIESST})$ values (Table 2) as a function of the cooperative factor C for the spin crossover compounds listed in Table 1. The full line is the result of a linear regression.

when the light irradiation is switched off after the generation of the HS species at low temperature (see Figure 8). The γ_{HS} versus T curves in the warming and cooling modes are not identical, the latter being lower than the former. Under irradiation, thermal hysteresis loops are obtained; the light induced thermal hysteresis (LITH) effect reported for the first time by us^[8] is observed. The occurrence of the LITH effect was further confirmed by magnetic measurements under irradiation as a function of time (see Figure 10). After

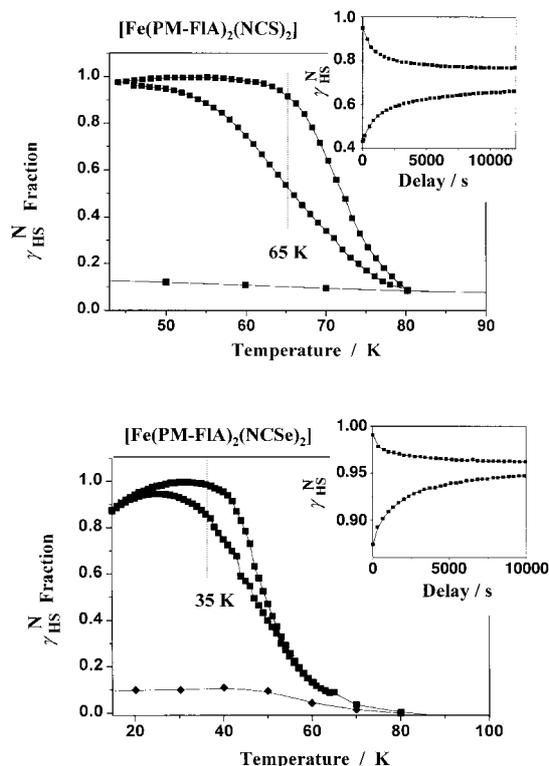


Figure 10. Temperature dependencies of the normalized HS molar fraction obtained after one hour of irradiation at 10 K, then keeping the irradiation both in the warming and cooling modes for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$. The photo-stationary limit reached for the two compounds in warming and cooling modes (see text) are shown in right graph.

irradiation at 10 K during one hour, the temperature was slowly increased up to 65 K for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ and 35 K for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$. Then, the temperature was kept constant for nearly 3 h and the magnetic response recorded until a photostationary state was reached. The sample was then warmed up to 99 K without further irradiation, in order to erase the HS information. From this point, the temperature was slowly lowered, and adjusted to 65 K for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ and 35 K $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCSe})_2]$. The temperature was kept constant for 3 h and the magnetic response recorded under irradiation. A new photostationary point was then reached. For each compound, the two photostationary points, in the warming and cooling modes, are different. This type of photoinduced bistability was recently reported for $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$,^[8] $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, with $x = 0.3, 0.5, 0.85$ ^[28] and $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$.^[18b]

Discussion

The investigation of the photomagnetic properties for iron(II) SC compounds bring new insights on the relaxation processes. Hauser et al.^[10] studied a series of doped compounds and demonstrated a correlation between the tunneling rate, $\ln k_0^{\text{LT}}$, at low temperatures and $T_{1/2}$ on the basis of the nonadiabatic multiphonon theory.^[11] Recently, we reported the $T_c(\text{LIESST})$ values for 22 compounds; $T_c(\text{LIESST})$ was found to increase as $T_{1/2}$ decreases and as the cooperativity increases.^[9] In this work, we first defined the cooperativity factor, C , for a SC compound as the ratio $\Gamma/2RT_{1/2}$, where Γ is the interaction parameter in the Slichter and Drikamer model.^[3] Then, we determined the C values for a series of $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds from magnetic data (Table 1). For the thiocyanate derivatives, the cooperativity increases as: $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (phase I).

The main part of this work is devoted to the study of the photomagnetic properties. The relaxations from the photo-induced HS state to the LS state were investigated. The abruptness of the γ_{HS} versus T relaxation curves varies as $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (Phase I). This sequence is the same as that found for the cooperativity.

The role of cooperativity is also reflected in the dynamics of the HS \rightarrow LS relaxation. A non-exponential behavior governed by a Gaussian distribution of activation energies is observed for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ which exhibits a gradual SC. On the other hand, the relaxation process follows a sigmoidal law for $[\text{Fe}(\text{PM-FIA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ which exhibit more cooperative SC behaviors. The additional energy activation, E_a^* , increases in the same way as the cooperativity factor, C .

An expression for $T_c(\text{LIESST})$ has been derived [Eq. (10)]. This expression reveals that $T_c(\text{LIESST})$ increases as E_a^* (hence C) increases, which agrees with the experimental observations. As a matter of fact, the extremely abrupt thermal SC presented by $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ is associated with one to the highest $T_c(\text{LIESST})$ values recorded to date,

78 K.^[8, 9] Unfortunately, the approach consisting in enhancing further the cooperativity in order to increase T_c (LIESST) has some limitations. The most cooperative compound of the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ series is $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$. For this compound, only 5% of the metastable HS state can be populated under light irradiation at low temperature. The photostationary limits reached under light irradiation, $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$, are listed in Table 2; $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$ values much below the unity may have different origins, namely: i) The opacity of the sample may prevent the penetration of light, and inhomogeneous effects may be observed. If it is so, the photomagnetic effect mainly occurs at the surface of the sample, while the SQUID detection is relative to the bulk; ii) The photostationary point reached at 10 K may correspond to an equilibrium between photoinduced population of the HS state and HS \rightarrow LS relaxation. For most compounds, the lifetime of the HS state at 10 K is very long, and the relaxation is mainly governed by the tunneling effect. However, it cannot be excluded that a compound with a small Δr_{HL} and/or a high ΔE_{HL}^0 exhibits a fast relaxation, even at 10 K. iii) The zero field splitting within the HS state may lead to a $\chi_{\text{M}}T$ value which is not proportional anymore to γ_{HS} . iv) Finally, a local heating of the sample during the irradiation might be envisaged. In fact, this heating effect may be ruled out as the magnetic response remains unchanged when the irradiation is turned off. The kinetics of relaxation for all the compounds are very slow at low temperature, except for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$. If this compound is excluded of the comparison, the $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$ values smaller than unity cannot be attributed to the effect ii). Finally, it can be assumed that the zero field effect iii) is identical for all the compounds. If it is so, $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$ seems to be correlated with the cooperativity. More precisely, $(\gamma_{\text{HS}})_{\text{lim}}$ decreases as C increases. Perhaps, there is a threshold value for C above which the LIESST effect cannot be observed anymore. This would explain why the yield of LIESST is so small for $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$.

The mechanism of LIESST and reverse-LIESST effects is now well understood.^[7, 10] On the other hand, the crystal structure of the photoinduced HS phase remains an open problem. In 1990, Gülich and co-workers determined the lattice deformations accompanying the thermal and light-induced SC in the case of $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.^[29] The interesting result was that the volume of the unit cell for the “metastable crystal” was halfway between that of the HS phase (above 130 K) and of the LS phase (below 130 K). Another way to obtain some insights on the structure of the photoinduced HS species consists in comparing the relaxation of both thermally and light-induced metastable HS states. Thermally induced metastable HS states may be generated in some cases by rapid cooling of the sample.^[30] For $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$, Gülich and Goodwin^[31] found that the rate of the HS \rightarrow LS relaxation is much faster for HS species generated by LIESST than by rapid cooling. They postulated that a phase transition was necessary in order for the HS \rightarrow LS relaxation to take place, and therefore the rate of conversion for thermally generated HS states was a measure of the rate of the phase transition. Recently, McGarvey et al.^[32] reported a X-band ESR study for the Mn^{2+} -doped $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ compounds.

They followed the variation of the axial zero-field splitting parameter of Mn^{2+} , D , along the thermally induced SC, and found that a phase transition takes place for both compounds. The D values for the HS species generated by a rapid cooling at 77 K were very similar to those observed at room temperature, confirming that a phase transition should take place before the HS \rightarrow LS transformation begins. In contrast, they found that the photoinduced HS species have the same structure as the LS species; there was no change in X-band EPR spectrum upon irradiation. To sum up, in the case of thermally induced SC accompanied by a crystallographic phase transition, the photoinduced HS species have the same structure neither as the thermodynamically stable HS species, nor as the HS species trapped by rapid cooling.

For a series of iron(II) spin SC compounds, a linear variation of T_c (LIESST) as a function of the cooperativity factor C was found. This result seems to us to be important. It indicates, or at least suggests a relation between photo-induced and thermally induced processes. Perhaps, this linear correlation is valid because the HS species involved in the two processes have the same structure. We already know that the SC for $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$,^[13b] $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[8] (Phase I), and $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[33] occurs without crystallographic phase transition. On the other hand, the crystal structures of the other compounds considered in Figure 9 are still unknown.

Conclusion

The comparison between thermally induced SC and photo-induced HS \rightarrow LS relaxation provides new information on the LIESST phenomenon. For a series of related SC compounds, the thermal process was first investigated, and the cooperativity factors were determined. The photoinduced process was then studied. An analytical Equation describing quantitatively the HS \rightarrow LS relaxation, and allowing to determine the T_c (LIESST) values was established. This Equation leads to a very good simulation of the experimental data. Furthermore, it points out the role of cooperativity in the relaxation behavior. A remarkable linear dependence of T_c (LIESST) as a function of C was observed. This result suggests a strategy to increase the temperature range in which the photoinduced information is retained, which consists in increasing the intermolecular interactions. The techniques of supramolecular chemistry allow to work along this line. This strategy, however, has some limitations. The yield of the LIESST effect becomes negligibly small as a SC compound becomes very cooperative.

Acknowledgement

We are grateful for financial support from the European Commission for granting the TMR-Network “Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)”, Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199. We would like to thank D. Denux and L. Rabardel (ICMCB, Bordeaux) for the heat capacities measurements.

[1] a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325; b) P. Gülich, *Struct. Bonding* **1981**, *44*, 83–195; c) H. Toftlund, *Coord.*

- Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67–108; d) P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1–22; e) E. König, *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 51–152; f) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275–290; g) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054; h) P. Gülich, J. Jung, H. Goodwin, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Eds.: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller), NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 321, Kluwer, Dordrecht, **1996**, pp. 327–378.
- [2] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [3] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [4] K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620–2625.
- [5] a) O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140–151; b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 181–190; c) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718–728; d) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; e) C. Jay, F. Grollière, O. Kahn, J. Kröber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 255–262; f) O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48; g) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 857–858.
- [6] a) S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4; b) S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [7] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [8] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [9] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115–120.
- [10] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2741–2748.
- [11] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918–2923.
- [12] a) A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4245–4248; b) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 65–70.
- [13] a) V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 545–553; b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985–994.
- [14] a) J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1997**, 745–746; b) J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, J. Kliava, Y. A. Bouhedja, O. Nguyen, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *335*, 495–509.
- [15] a) J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861–10862; b) H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 75–88.
- [16] E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2074–2078.
- [17] J. P. Martin, A. Dworkin, J. Zarembowitch, private communication.
- [18] a) N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. Koningsbruggen, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 1–6; b) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 279–288.
- [19] J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, B. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455–464.
- [20] R. Claude, J.-A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4442–4448.
- [21] J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10630–10631.
- [22] T. Buchen, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 262–266.
- [23] A. Hauser, J. Adler, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 468–472.
- [24] J.-F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3020–3021.
- [25] T. Buchen, H. Toftlund, P. Gülich, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1129–1133.
- [26] C.-C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gülich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5339–5347.
- [27] F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3423–3430.
- [28] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogués, F. Varret, *Eur. Phys. J.* **1998**, *B6*, 183–193.
- [29] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, K. Knorr, *J. Appl. Cryst.* **1990**, *23*, 151–160.
- [30] G. Ritter, E. König, W. Irlner, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 224–228.
- [31] a) T. Buchen, P. Gülich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4573–4576; b) T. Buchen, P. Gülich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134–1138.
- [32] R. C. W. Sung, B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3644–3650.
- [33] a) B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152–1158; b) J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamà, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4972–4979.

Received: November 16, 1999 [F2143]

Second-order non-linear optical response of metallo-organic compounds: towards switchable materials

Jean-Baptiste Gaudry ^{a,e}, Laurence Capes ^{b,c}, Pierre Langot ^a, Sylvia Marcén ^b,
Matthias Kollmannsberger ^b, Olivier Lavastre ^d, Eric Freysz ^{a,e},
Jean-François Létard ^{b,*}, Olivier Kahn ^b

^a Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, UMR CNRS / Université No. 5796, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence, France

^b Laboratoire des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS No 9048, F-33608 Pessac, France

^c Motorola Centre de Recherche, Espace Technologique Saint Aubin, F-91193 Gif, France

^d Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes, France

^e CEA-CESTA BP2, 33114 Barp, France

Received 23 March 2000

This paper is dedicated in memory of Olivier Kahn who died on 8 December 1999.

Abstract

A series of coordination compounds, $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, with large aromatic ligands (PM-L) and a divalent metal ion ($M^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni and Zn}$) have been synthesized. The magnetic data are consistent with divalent metal ions in an octahedral ligand field environment. Hyper-Rayleigh scattering measurements show an enhancement of the molecular hyperpolarizabilities (β) from Ni compounds (with two unpaired electrons) to Mn compounds (five unpaired electrons). In the case of the Fe(II) metal ion, the influence of the ligand on the β values is reported. This work provides attractive information for the design of switchable materials based on the spin-crossover phenomenon. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Second-order non-linear optical (SONLO) materials have recently attracted much interest because of their potential applications in emerging optoelectronic technologies [1]. Investigations were focused

initially on purely inorganic systems which were the first solids to demonstrate SONLO properties [2]. Attention was later directed towards organic materials. On the basis of a two-state model [3], donor-acceptor substituted π -systems have been synthesized and provide large SONLO responses. However, one major drawback of these push/pull substituted molecules is that strong non-linearities are often antagonized by a strong electronic absorption in the visible region. In an alternative way,

* Corresponding author. E-mail: letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

octupolar molecules belonging to T_d , D_{3h} or C_{2v} symmetry groups have attracted attention since significant SONLO molecular β values could be achieved with non-dipolar molecules [4]. Coordination compounds are extremely promising since NLO active ligands around the metal ion give highly symmetrical molecules and display metal-to-ligand (MLCT) or ligand-to-metal (LMCT) or metal-centered (MCCT) charge-transfer transitions in addition to the traditional $\pi-\pi^*$ transitions of the conjugated system. Moreover, the symmetry properties of d-orbitals in coordination compounds are different from the s- and p-orbitals, usually found in organic molecules [5].

Coordination compounds are especially interesting because they may be used to design switchable non-linear optical materials. The concept of molecular switches has recently attracted great interest from a variety of perspectives [6,7]. Up to now, switchable SONLO responses of organic compounds have been obtained by photoisomerization [8], phototautomerization [9] or photocyclization [10]. The first example of coordination compounds – based on a molecular switch – was demonstrated by Sakaguchi on a ruthenium(II) derivative in Langmuir–Blodgett (LB) films [11]. Coe et al. later used the redox-switching of the Ru metal center to design various switchable SONLO compounds [12]. Nevertheless, switchable SONLO coordination materials are up to now uniquely based on redox properties.

To achieve a pronounced SONLO switching effect, a molecule must be stable in two states that exhibit very different β responses. Complete reversibility and high switching speed are also highly desirable for practical applications. The novel aim of this Letter is to collect some information on a possibility of exploiting the spin-crossover (SC) phenomenon through changes in the metal electronic configuration to obtain switchable SONLO materials. The SC behavior is encountered for metal ions characterized by the electronic configurations $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ and $3d^7$ in octahedral symmetry. Probably the more interesting example of spin transition is given by the iron(II) ion which has a diamagnetic low-spin state (LS, $S = 0$) and a paramagnetic high-spin state (HS, $S = 2$) [15]. The SC in Fe compounds corresponds to an intra-ionic transfer of two electrons between the e_g and t_{2g} orbitals and the HS/LS

commutation occurs at a nanosecond scale without any fatigability.

Our first question was then could such spin transition between a paired and an unpaired electronic configurations switch the SONLO response. The work previously reported by Di Bella et al. [13,14] suggests that the NLO response is dependent on the electronic configuration of the metal center. The β responses of (N,N'-disalicylidene-1,2-phenylene-diaminato)M(II) compounds in planar geometry are larger for paramagnetic Cu and Co metals than for the diamagnetic Ni complex [13,14]. In the present Letter, we carefully examine the role of the metal electronic configuration in an octahedral geometry by systematically varying the metal ions ($M^{II} = \text{Mn, Fe, Co, Ni and Zn}$) in the two series of coordination compounds $[M(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (**1–5**) and $[M(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (**6–10**). In the case of Fe^{II} , various 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands (PM-L) were used (**2, 7, 11–13**). The synthesis, magnetic susceptibility, optical spectroscopy and hyper-Rayleigh scattering efficiency of complexes **1–13** and their corresponding PM-L ligands will be reported.

2. Experimental section

2.1. Materials

Reagents were obtained commercially and used as purchased. The synthesis and characterization of $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$ compounds were reported previously [16–19]. $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds were similarly obtained by using the appropriate metal ion with KNCS in freshly distilled methanol under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred for 30 min, decanted and filtered. The methanolic solution containing $M(\text{NCS})_2$ was added dropwise to a solution of ligand in dichloromethane (CH_2Cl_2). After 2 h, the precipitate was separated by filtration and dried. $[\text{Mn}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$. CH_2Cl_2 (**1**). Anal. Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2\text{MnCl}_2$: C, 60.62; H, 3.91; N, 10.88; Mn, 7.11; Found: C, 61.16; H, 3.67; N, 10.88; Mn, 7.20. $[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (**3**) Anal. Calcd. for

$C_{38}H_{28}N_6S_2Co$: C, 65.98; H, 4.08; N, 12.15; Co, 8.52; Found: C, 65.67; H, 4.12; N, 12.19; Co, 8.15. $[Ni(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ (**4**) Anal. Calcd. for $C_{38}H_{28}N_6S_2Ni$: C, 66.00; H, 4.08; N, 12.15; Ni, 8.48; Found: C, 65.29; H, 4.11; N, 12.10; Ni, 8.30. $[Zn(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ (**5**) Anal. Calcd. for $C_{38}H_{28}N_6S_2Zn$: C, 65.37; H, 4.04; N, 12.04; Zn, 9.36; Found: C, 65.29; H, 4.05; N, 12.08; Zn, 8.50. $[Co(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**8**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2CoCl_2$: C, 69.14; H, 3.74; N, 8.20; Co, 5.75; Found: C, 70.59; H, 3.62; N, 8.39; Co, 5.41. $[Ni(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**9**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2NiCl_2$: C, 69.16; H, 3.74; N, 8.20; Ni, 5.73; Found: C, 70.26; H, 3.63; N, 8.45; Ni, 5.65. $[Zn(PM-2PEA)_2(NCS)_2].CH_2Cl_2$ (**10**), Anal. Calcd. for $C_{59}H_{38}N_6S_2ZnCl_2$: C, 68.71; H, 3.71; N, 8.15; Zn, 6.34; Found: C, 71.82; H, 3.66; N, 8.57; Zn, 6.20.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses were performed by the Service Central d'Analyse (CNRS) in Vernaison, France. Magnetic susceptibility measurements were carried out using a Manics DSM-8 fully automatized Faraday-type magnetometer equipped with a BE 15f Bruker electromagnet operating at ca. 0.8 T. Data were corrected for the magnetization of the sample holder and diamagnetic contributions. The quadratic hyperpolarizability was obtained using the hyper-Raleigh scattering (HRS) technique [20,21]. HRS has certain advantages over the electric field-induced second harmonic generation (EFISHG) technique such as a knowledge of the molecular dipole moment is not required, and β values of charged and octupolar compounds may be measured. Measurements were made using a Q-switched Nd^{3+} :YAG laser operating at 1064 nm yielding a pulse of 10 ns duration at 10 Hz repetition rate. The incident pulse intensity is changed by a set composed of a computer controlled rotating half-wave plate followed by a Glan–Taylor polarizer. The fundamental laser beam was focused on the center of the 2 cm path quartz cell with a long focal length plano-convex lens ($f = 150$ mm). The light scattered perpendicular to the incident beam was detected with a photomultiplier tube (PMT). A low-pass filter was used to filter out Rayleigh scattered infrared light. An interference filter (532 nm

central wavelength and 3 nm transmission bandwidth) permitted a second harmonic detection. The electrical signal from the PMT is first amplified then digitized by a lab-made box-car. The quadratic hyperpolarizability (β) was derived from the intensity ($I_{2\omega}$) of the incoherent scattered light at 532 nm according to Eq. (1).

$$\frac{I_{2\omega}}{(I_{\omega}^0)^2} = G(N_s \beta_s^2 + N_c \beta_c^2) e^{-N_c \sigma_{2\omega} l}. \quad (1)$$

I_{ω}^0 is the incident laser intensity and G is a constant relative to the collection and quantum efficiencies. The subscripts 's' and 'c' denote solvent and molecule, respectively, while N is the number density of each component, $\sigma_{2\omega}$ is the molecular cross-section at the harmonic frequency and l is the effective optical path length. The accuracy of our set-up on the determination of β was checked on a *p*-nitroaniline (pNA) sample dissolved in methanol. The experimental β value of pNA determined by using 0.69×10^{-30} esu for methanol is found to be 35×10^{-30} esu close to 34.5×10^{-30} esu previously reported by Clays and Persoons [22]. Subsequently, the SONLO response of all the compounds investigated in this work was recorded in acetonitrile solvent. Sample solutions were filtered through a 0.2 μ m filter to eliminate small dust. The β value of acetonitrile (0.35×10^{-30} esu) was estimated against the SONLO response of the pNA compound. The error on the β values is estimated to be approximately $\pm 15\%$. For all the compounds an excitation at 532 nm does not induce a fluorescence signal.

3. Results and discussions

3.1. Synthesis and magnetic characterization of compounds 1–13

$[M(PM-L)_2(NCS)_2]$ complexes were prepared by analogous procedures as described previously for iron(II) compounds [16–19]. X-ray structures obtained for $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$, $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(PM-TEA)_2(NCS)_2]$ [17–19] showed similarities in structure where the iron(II)

atom is located on a two-fold axis and the two thiocyanate units have a *cis* conformation.

Table 1 shows the magnetic responses for complexes **1–13** at 290 and 77 K in the solid state. The signal is expressed in units of $\chi_M T$, where χ_M stands for the molar magnetic susceptibility and T for temperature. The magnitude of the $\chi_M T$ signals are consistent with divalent metal ions in an octahedral ligand field environment [23,24]. For the Mn compound (**1**) the magnetic data are typical of a $(t_{2g})^3(e_g)^2$ configuration ($S = 5/2$) with five unpaired electrons. As previously described [16–19] for Fe compounds (**2**, **7**, **11–13**), two temperature-dependent states, the HS state ($S = 2$) with four unpaired electrons, $(t_{2g})^4(e_g)^2$, or LS state ($S = 0$) with six paired electrons, $(t_{2g})^6(e_g)^0$, may be obtained. For example, in complexes of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ a complete and extremely abrupt thermal spin transition was observed at $T_{1/2 \downarrow} = 168$ K and $T_{1/2 \uparrow} = 173$ K [17] and a wide hysteresis at $T_{1/2 \downarrow} = 195$ K and $T_{1/2 \uparrow} =$

255 K [18]. However, complexes $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$ exhibited an incomplete spin conversion with an important residual HS fraction at low temperature [16,19]. The $\chi_M T$ product for Co (**3**, **8**) and Ni (**4**, **9**) compounds are consistent with a HS state ($S = 3/2$) with three unpaired electrons $(t_{2g})^5(e_g)^2$ for Co and with two unpaired electrons $(t_{2g})^6(e_g)^2$ ($S = 1$) for Ni. A diamagnetic response confirms a filled 3d level, $(t_{2g})^6(e_g)^4$, for Zn compounds (**5**, **10**).

The $\chi_M T$ products of Mn, Co, Ni and Zn complexes are independent of the temperature in the solid state and it is expected that a similar behavior occurs in acetonitrile solution. For the iron(II) compounds $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, a thermally-induced spin transition was observed in the solid state but it should be noted that the spin-transition temperatures in the solid state are lower than room temperature. Moreover, it can be proposed that the LS state is known to be favored in the solid state due to the packing effect while a

Table 1

Molar magnetic susceptibility [$\chi_M T$, $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$] of compounds **1–13** recorded in the solid state both at 290 and 77 K. Absorption maxima [λ_{abs} , nm], logarithmic decimal of the molar extinction coefficients [$\log \epsilon$], quadratic molecular hyperpolarizability [β , 10^{-30} esu] and cross-section recorded at 532 nm [σ , 10^{-18} cm^2] of **1–13** in acetonitrile at room temperature

N	Compounds	$\chi_M T^a$		λ_{abs} (log ϵ)	β (σ)
		290 K	77 K		
1	$[\text{Mn}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	4.7	f	260 (4.8), 336 (4.6)	175 (0.3)
2	$[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^b	0	256 (4.6), 337 (4.3), 585 (3.1)	150 (20)
3	$[\text{Co}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	3.0	2.6	256 (4.9), 337 (4.7), 625 (3.6)	35 (0.2)
4	$[\text{Ni}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	1.1	1.1	254 (4.7), 334 (4.5)	0 (0.3)
5	$[\text{Zn}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	0	0	260 (4.7), 347 (4.5)	40 (0)
6	$[\text{Mn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	f	f	340 (5.0)	540 (2)
7	$[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.1	2.3	335 (5.0), 505 (3.3)	420 (4)
8	$[\text{Co}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.0	2.2	324 (5.0), 630 (2.6)	210 (2)
9	$[\text{Ni}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	2.0	1.4	335 (5.1)	190 (1.2)
10	$[\text{Zn}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$	0	0	335 (5.0)	230 (2)
11	$[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^c	2	309 (4.3), 575 (3.1)	< 10 (4.8)
12	$[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.4 ^d	1.3	284 (4.4), 348 (4.2), 550 (2.8)	270 (4.6)
13	$[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$	3.5 ^e	0	284 (4.7), 336 (4.5), 580 (2.9)	220 (80)

^a A typical $\chi_M T$ for Mn(II) is 3.92–4.65 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, for Fe(II) in the HS state ($S = 2$) is commonly 3.1–4.35 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ while in the LS state ($S = 0$) a diamagnetic response is obtained, for Co(II) in the HS state is 2.8–3.8 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Ni(II) is 0.98–1.53 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and Zn(II) is diamagnetic [24].

^b From Ref. [18].

^c From Ref. [16].

^d From Ref. [19].

^e From Ref. [17].

^f Not estimated.

Table 2

Absorption ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, nm) maxima, logarithm decimal of the molar extinction coefficients ($\log \epsilon$), quadratic molecular hyperpolarizability (β , 10^{-30} esu) and cross-section recorded at 532 nm (σ , 10^{-18} cm²) of PM-L ligands in acetonitrile

Ligands ^a	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (log ϵ)	β (σ)
PM-A	278 (4.2), 327 (3.9)	5 (0)
PM-BiA	272 (4.4), 333 (4.3)	< 10 (0)
PM-TEA	290 (4.5), 336 (4.4)	20 (0.2)
PM-PEA	290 (4.5), 338 (4.4)	15 (0)
PM-2PEA	322 (4.7), 344 (4.7)	160 (1)

^a See Fig. 1 for the ligand abbreviation.

HS state is favored in acetonitrile solution. This is further confirmed by NMR data showing that at least 95 % of iron(II) atoms in acetonitrile solution of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ are in a high-spin state at room temperature [25].

3.2. Optical spectroscopy

The UV-Vis absorption spectra of the PM-L ligands and compounds **1–13** were recorded in acetonitrile at room temperature. The results are shown in Tables 1 and 2. The spectra of the PM-L ligands show intense absorption bands between 250 and 360 nm ($\log \epsilon \approx 4.5$) which are due to $\pi-\pi^*$ transitions and therefore classified as intra-ligand charge transfer (ILCT). These ILCT transitions are also evident in the UV spectra of complexes **1–13**. No additional absorption bands in the visible and near-infrared regions were detected for the complexes of Mn, Ni and Zn; however, a transition is recorded around 500–600 nm for Fe and Co complexes (see Table 1). The weak absorption band between 500 and 600 nm ($\log \epsilon \approx 3.3$) is characteristic of a MLCT transition [26,27] involving the HOMO of the metal d-orbital

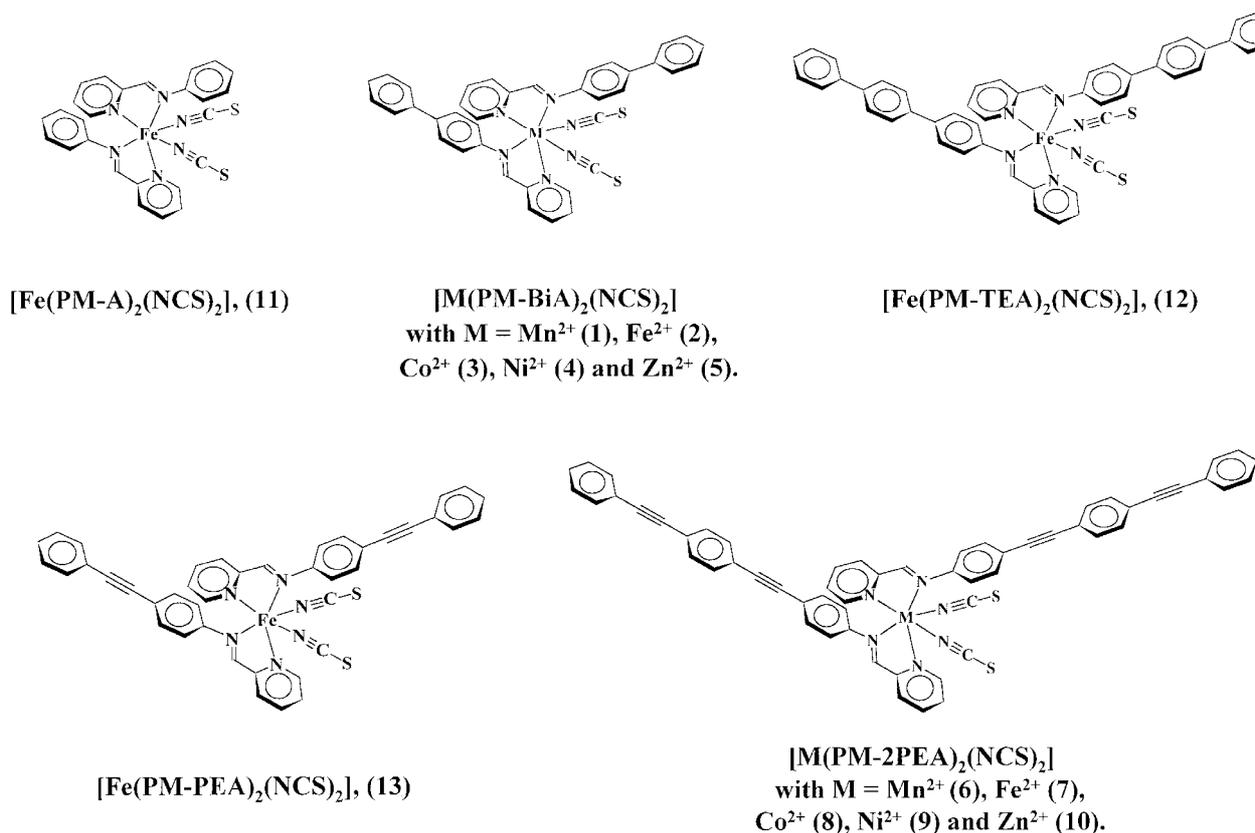


Fig. 1. Chemical structure of $[\text{M}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds (**1–13**) with M the metal center and PM-L the aromatic ligand; N-2'-pyridylmethylene-aniline (PM-A), N-2'-pyridylmethylene-4-aminobiphenyl (PM-BiA), N-2'-pyridylmethylene-4-aminoterphenyl (PM-TEA), N-2'-pyridylmethylene-4-phenylethynylaniline (PM-PEA) and N-2'-pyridyl-methylene-4-phenyl-ethynylphenylethynylaniline (PM-2PEA).

and the LUMO of the π^* orbital of the diimine ligand. It has been previously shown that octahedral diimine complexes of Mn and Ni exhibit the MLCT transitions at higher energy than the analogous Fe and Co compounds [28]. In the $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family, the MLCT bands of the Mn and Ni complexes are presumably masked by the intense ILCT transitions. Only the ILCT absorption (250–350 nm) is observed for Zn complexes since the MLCT transition is non-existent due to the high third ionization potential of zinc.

Solvatochromism was studied for compounds **2** and **7**. The ILCT transitions are weakly sensitive to the solvent polarity, while the MLCT bands exhibit a pronounced negative solvatochromism. For example, the ILCT bands for complex **2** are shifted only by -180 cm^{-1} [$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 337 \text{ nm}$ (Et_2O); 335 nm (CH_3CN)] while the MLCT band is shifted by -1425 cm^{-1} [$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ (Et_2O); 585 nm (CH_3CN)]. These results suggest two things: first, the hypsochromic (blue) shift recorded with increasing solvent polarity indicates a smaller dipole moment for the excited state than for the ground state, and second, the pronounced charge-transfer character dis-

played by the MLCT bands indicates that the NLO activity of $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds are certainly connected to such transitions.

It is also worth noting that in acetonitrile, the MLCT absorption bands of Fe complexes are shifted hypsochromically as the conjugation length of the ligand is increased. A maximum of absorption ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$) is found at 585 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and at 550 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-TEA})_2(\text{NCS})_2]$. Similarly, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ is equal to 580 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ and to 505 nm for $[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$. This tendency is opposite to the well-known behavior encountered in push/pull substituted organic compounds.

3.3. Hyper-Rayleigh scattering efficiency

The molecular quadratic hyperpolarizabilities of the PM-L ligands and complexes **1–13** were measured by the HRS technique in acetonitrile. The results are listed in Tables 1 and 2. Fig. 2 shows the concentration dependence of the ratio $I_{2\omega}/(I_{\omega}^0)^2$ for compounds **2** and **7**. The curvature in the plots implies an intensity attenuation due to absorption of

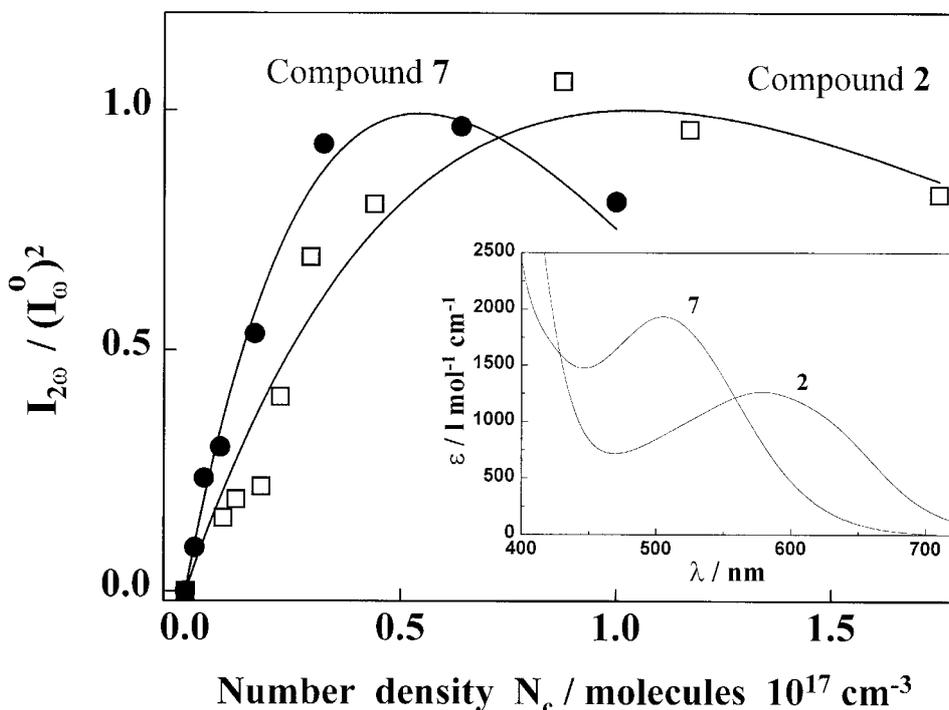


Fig. 2. Plot of hyper-Rayleigh scattering intensity versus the number density of compounds **2** (\square) and **7** (\bullet) in acetonitrile at room temperature. The curves with a solid line represent the theoretical fit (Eq. (1)) obtained from the experimental data points. The inserted graph shows the absorption spectra of **2** and **7** recorded in acetonitrile at room temperature in the 400–750 nm wavelength region.

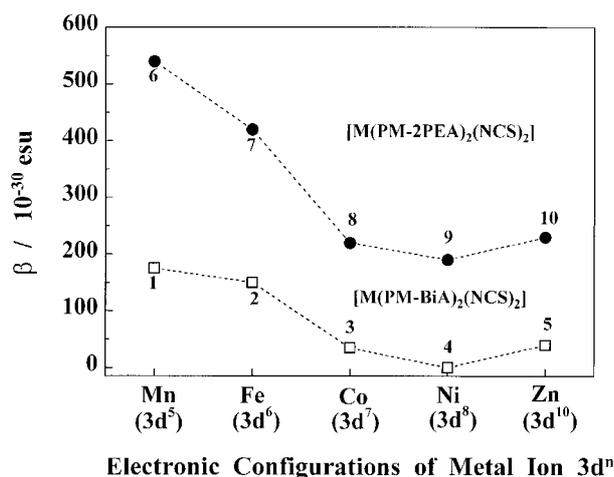


Fig. 3. Experimental quadratic hyperpolarizabilities as a function of the metal electronic configuration.

the frequency doubled light. Fortunately, the absorption cross-section recorded at 532 nm is low (Tables 1 and 2) and therefore the accuracy of the β value remains good for all the investigated compounds. The β values are calculated from the slope of the curve at the origin.

The HRS measurements of the PM-L ligands with the exception of PM-2PEA reflect small β values (Table 2) consistent with the weak acceptor strength of the pyridine group. The surprisingly high SONLO response recorded for PM-2PEA was confirmed several times. Interestingly, the Zn complexes which show only the ILCT transitions of the PM-L ligands exhibit higher β values than the free ligands themselves. This may be due to the two ILCT transitions from the two PM-L ligands present in the complex. Based on the X-ray structures of [Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂], [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂] and [Fe(PM-TEA)₂(NCS)₂] [17–19], a dihedral angle of 90° is estimated between the two ILCT vectorial contributions. Applying such vectorial summation the β value of compound 10 is predicted to be at around $226 (= 160\sqrt{2}) \times 10^{-30}$ esu which is close to the experimental value of 230×10^{-30} esu, while the β value of 5 ($\approx 15 \times 10^{-30}$ esu) is underestimated compared to the experimental value of 40×10^{-30} esu. This behavior may reflect the enhancement of the acceptor strength due to the metal coordination with the nitrogen atoms of the pyridine and the imine groups.

Let us now consider the case of Mn, Fe, Co and Ni compounds which display MLCT transitions in addition to the ILCT bands. Fig. 3 shows the β value as a function of the metal ions in the complexes of PM-BiA and PM-2PEA ligands. An enhancement of β values along the d⁸–d⁵ metal electronic configuration can be observed for the two series of complexes. Highest SONLO responses were recorded for Mn compounds with a full open-shell configuration (five unpaired electrons) and lowest values were obtained for Ni compounds with two unpaired electrons. The magnitude of β in the Ni compounds is lower than the Zn compounds which exhibit only the ILCT transitions. A similar finding was previously reported for metal complexes and was attributed to the competition between the MLCT and the ILCT. In the [M(PM-L)₂(NCS)₂] family, the vectorial direction of the ILCT transition is more likely the reverse of the MLCT transition. The ILCT transition is characterized by an ILCT directed towards the pyridyl group, while in MLCT transition with the metal as donor the charge transfer occurs in the direction of the pyridyl group. The sum of contributions of MLCT and ILCT transitions leads to destructive interference. Assuming that the SONLO response of the Zn complexes directly reflects the ILCT contribution, the β values of the others compounds can then be corrected to give the pure β_{MLCT} contributions (see Fig. 4). Clearly, an enhancement of β_{MLCT} occurs along the d¹⁰–d⁵ metal electronic

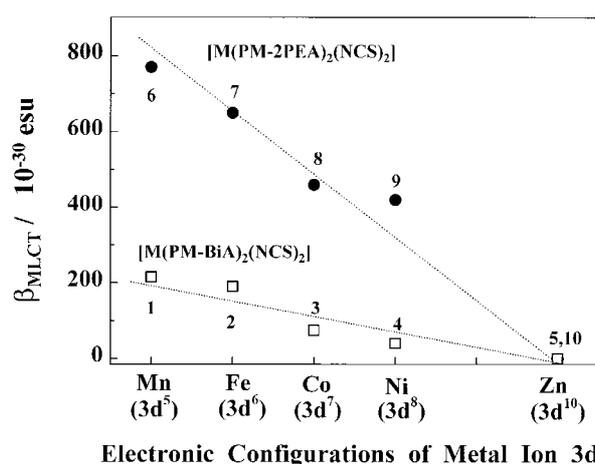


Fig. 4. Quadratic hyperpolarizabilities associated to the MLCT transitions as a function of the metal electronic configuration.

configuration, and in both families of $[M(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[M(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$, the highest β_{MLCT} values are recorded for the Mn compounds which possess five unpaired electrons. As mentioned previously, Fe(II) ions exhibit a peculiar thermal spin conversion from a diamagnetic LS state to a paramagnetic HS state. Nevertheless, the tendency of the graph β_{MLCT} versus d^n (Fig. 4) suggests that the iron(II) metal ions of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PM-2PEA})_2(\text{NCS})_2]$ are in the HS state with four unpaired electrons ($t_{2g}^4(e_g)^2$) in acetonitrile at room temperature. NMR studies of $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ in acetonitrile at room temperature further confirm this idea.

Fig. 4 and Table 1 show that the β responses of Fe compounds in the HS state are larger than those of Zn compounds. The diamagnetic Zn ion can be (in a first approximation) considered as a model for the SONLO response expected for the diamagnetic Fe compound in the LS state which has six paired electrons. This analogy suggests an interesting concept for the potential design of switchable SONLO

materials based on the iron(II) spin crossover phenomenon. To select the best candidate that combines a high SONLO response and thermal spin transition we first investigate the ligand influence on β values along the $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ family. Fig. 5 shows the β responses for the two Fe complex series as a function of conjugation length of the aromatic ligands. In each series of Fe complexes a similar trend was obtained, i.e. an increase of the conjugation length induces a highest β values. Interestingly, the increase of the SONLO responses is associated to the hypsochromical shift of the MLCT absorption band (Table 1) as opposed to the well-known bathochromical shift of the $\pi-\pi^*$ transition bands encountered in push/pull substituted organic compounds. Moreover, the insertion of a triple bond in the conjugation path leads to a higher β and to a blue shift of the MLCT band, i.e. Fe complexes based on the poly(phenylacetylene) series compared to the poly(phenyl) analogous (See Table 1). This may be advantageous in terms of a non-linearity-transparency trade-off.

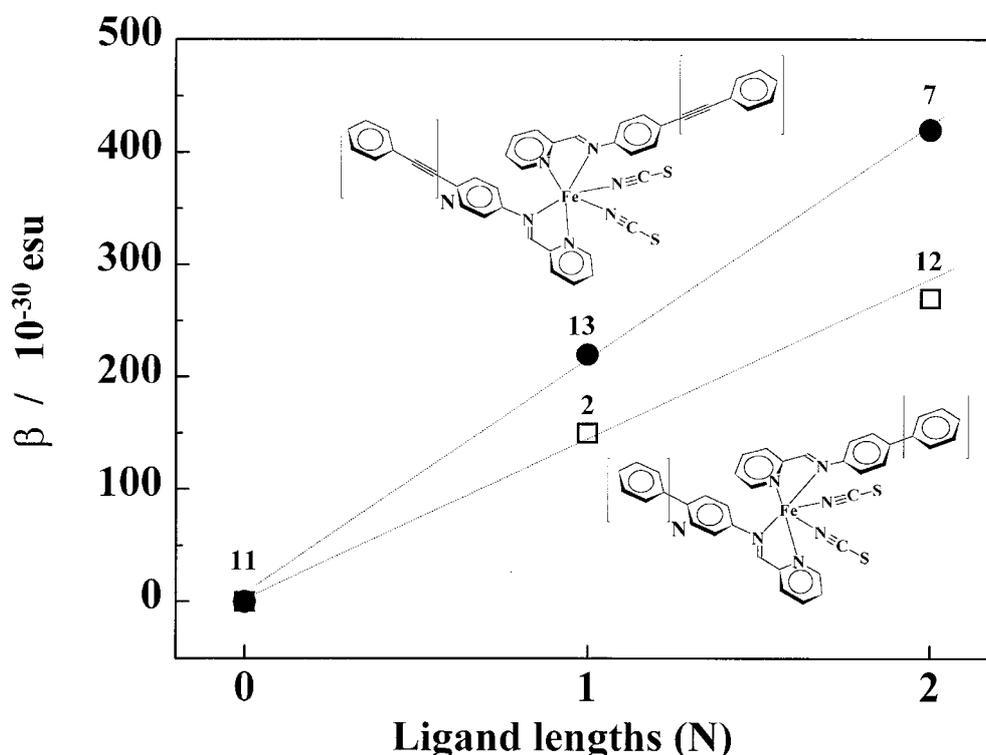


Fig. 5. Quadratic hyperpolarizabilities measured for various $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ compounds based on poly(phenyl) (□) and on poly(phenylacetylene) (●) ligands.

4. Concluding remarks

The molecular bistability exhibited by octahedral iron(II) complexes is an attractive example towards possibly achieving new switchable SONLO materials. The HRS results of the two series of $[M(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ complexes revealed the influence of the electronic configuration of the metal in an octahedral environment on the NLO response. The largest β values were recorded for Mn compounds which have five unpaired electrons. In the peculiar case of Fe compounds, β values of the paramagnetic HS state were larger than those of the diamagnetic Zn compounds which is used as a 'model' for the Fe compounds in the LS state. The next step will be to combine the NLO activity with the spin transition of Fe(II) complexes.

Acknowledgements

We are grateful for financial assistance from the European Commission for granting the TMR-Network 'Thermal and Optical Switching of Spin States (TOSS)', Contract No. ERB-FMRX-CT98-0199.

References

- [1] D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, 1987.
- [2] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [3] J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446.
- [4] J. Zyss, *Nonlinear Opt.* 1 (1991) 3.
- [5] N.J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 21.
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [7] B.J. Coe, *Chem. Eur. J* 5 (1999) 2464.
- [8] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.* 5 (1993) 229.
- [9] K. Nakatani, J.A. Delaire, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2682.
- [10] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J* 1 (1995) 275.
- [11] T. Nagamura, H. Sakaguchi, T. Matsuo, *Thin Solid Films* 210 (1992) 160.
- [12] B.J. Coe, M.C. Chamberlain, J.P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J.C. Jeffery, S. Houbrechts, A. Persoons, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3284.
- [13] S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9481.
- [14] S. Di Bella, I. Fragalà, T.J. Marks, M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12747.
- [15] P. Güttlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [16] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Güttlich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545.
- [17] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10861.
- [18] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- [19] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- [20] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 3285.
- [21] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 675.
- [22] J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Phys. Chem.* 66 (1977) 2664.
- [23] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [24] W.E. Buschmann, J.S. Miller, *Chem. Eur. J* 4 (1998) 1731.
- [25] M. Boca, W. Linert, Private communication.
- [26] R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1955) 137.
- [27] A.B.P. Lever, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn., Elsevier, 1984.
- [28] F.W. Vance, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4047.