



**HAL**  
open science

# Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un complexe macrocyclique à transition de spin

José Sánchez Costa

► **To cite this version:**

José Sánchez Costa. Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un complexe macrocyclique à transition de spin. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00118992

**HAL Id: tel-00118992**

**<https://theses.hal.science/tel-00118992>**

Submitted on 7 Dec 2006

**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 : 2986

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

École doctorale des Sciences Chimiques

par

**José Sánchez Costa**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

**Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un complexe macrocyclique  
à transition de spin : Un nouvel exemple de multi-métastabilité.**

---

**Soutenue le 24 juin 2005**

Après avis de :

<b>A. BLEUZEN</b>	Professeur	<i>Université Paris Sud</i>	Rapporteurs
<b>R. BURRIEL</b>	Professeur	<i>Universidad de Zaragoza</i>	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>A. BLEUZEN</b>	Professeur	<i>Université Paris Sud</i>	Rapporteurs
<b>R. BURRIEL</b>	Professeur	<i>Universidad de Zaragoza</i>	
<b>D. CHASSEAU</b>	Professeur	<i>Université Bordeaux I</i>	Examineurs
<b>C. DELMAS</b>	Directeur de recherche au CNRS	<i>Université Bordeaux I</i>	
<b>J.-F. LETARD</b>	Chargé de recherche au CNRS	<i>Université Bordeaux I</i>	
<b>D. LUNEAU</b>	Professeur	<i>Université Lyon I</i>	
<b>P. GUIONNEAU</b>	Maître de conférence	<i>Université Bordeaux I</i>	Invité

*Para mi familia,*

Ce manuscrit présente une partie du travail développé au sein du groupe de Sciences Moléculaires de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Pendant ces années, de nombreuses personnes ont contribué directement et/ou indirectement à cette recherche, et je tiens ici à les remercier.

Mes premiers remerciements vont vers le Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, **Claude Delmas**, qui a accepté de faire partie et de présider ce jury.

J'exprime ma sincère reconnaissance au Professeur **Anne Bleuzen** de l'Université Paris Sud et au Professeur **Ramón Burriel** de la Universidad de Zaragoza (Espagne), qui ont accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. Egalement, je voudrais remercier Professeur **Dominique Luneau**, de l'Université de Lyon 1 et Professeur **Daniel Chasseau** de l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier **Jean François Létard** pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail, de m'avoir guidé au cours de ces trois années et de m'avoir transmis sa vitalité et son dynamisme. Jean-François, j'ai beaucoup appris en étant ton étudiant durant cette période de ma vie.

Un grand merci à **Philippe Guionneau**, pour sa clareté, ses mots justes et précis, son soutien incontestable.

Des échanges scientifiques très intéressants ont eu lieu au cours de ces trois dernières années avec **Azzedine Bousseksou** et **Gabor Molnar** de l'Université de Toulouse, et je tiens aussi à les remercier.

Dans cet ordre d'idée je tiens aussi à remercier **Ramón Burriel**, **Miguel Castro** et **José Alberto Rodríguez Velamazán** de la Universidad de Zaragoza, qui m'ont toujours très bien accueilli et m'ont permis à chaque fois de me sentir chez moi.

Merci à l'ensemble des personnes de l'ICMCB qui m'ont gentiment apporté leur aide, comme **Dominique Denux, Eric Lebraud** et **Stéphane Toulin**.

Au sein du groupe des Sciences Moléculaires, je veux remercier très sincèrement **Olivier, Corine, Cédric, Patrick**, et spécialement **Nathalie** qui a très bien résisté mes nombreuses questions. Merci également à **Florence, Emilie** et au grand **Chérif** qui m'ont très bien supporté. Et je suis "obligé" de remercier les occupants des bureaux C09 et C10, à savoir **Baki, Benoît, Nelly, Céline** et bien sur toutes les personnes du basket tous les mardi midi.

Mercier aussi à **Chiara** savante et toujours présente, à **Silvia**, à **Oscar** et à **Inhar**, au groupe des espagnols : **Victor, David, Santi**.

Merci à mes amis du Sud des Pyrénées, siempre a mi lado, **Juan Antonio, Alfonso, Gorka, Mónica**.

A **Irene**, mi pequeña y tan grande Irene,

Este trabajo te debe mucho, todo hubiera sido mucho más difícil si tu no hubieras estado a mi lado, mi niña; si no me hubieras ofrecido, compartido, donado, tu radiante alegría, tu sutil inteligencia, tu enérgico perfeccionismo...

Mil gracias Irene

# Table des matières

## Abréviations

## Introduction Générale

6

## **PARTIE I – Quelques rappels sur le phénomène de transition de spin (TS) des ions Fe(II).**

<b>I.1 - Le phénomène de transition de spin thermique et photoinduit</b>	10
I.1.1 - Le phénomène de transition de spin et l'ion Fe(II)	10
I.1.2 - Présentation de l'Effet LIESST	13
I.1.3 - Processus de relaxation HS → BS en fonction du degré de coopérativité.	14
I.1.3.1 - Systèmes peu coopératifs	14
I.1.3.2 - Systèmes coopératifs	15
<b>I.2 - Une Justification de travailler sur le complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	17
I.2.1 - Une base de données de propriétés photo-induites, le T(LIESST).	17
I.2.1.1 - La loi en "énergie inverse".	17
I.2.1.2 - Définition du T(LIESST).	18
I.2.1.3 - Le T(LIESST) une base de données.	19
I.2.1.4 - Une premier Justification du travail sur le complexe [FeL <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O.	20
I.2.2 - Les polyèdres de coordination	21
I.2.2.1 - Cas des octaèdres de type FeN <sub>6</sub> .	23
I.2.2.2 - Le degré de denticité du ligand.	24
I.2.3 - Métastabilité et Multimétastabilité.	30
I.2.3.1 - Métastabilité	30
I.2.3.2 - Multimétastabilité: système dinucléaire	31
I.2.3.3 - Multimétastabilité: changement de coordinence.	33

## **PARTIE II - Le complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O**

<b>II.1 - Contexte de l'étude du complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	37
II.1.1 - Nomenclature des complexes de type [Fe(L <sub>abcd</sub> (N <sub>i</sub> O <sub>j</sub> S <sub>z</sub> ))(X) <sub>n</sub> ].solv	37
II.1.2 - Complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O. Rappels Bibliographiques	38
II.1.2.1 - Publication de Nelson et al. (1986)	38
II.1.2.2 - Publication de E. König et al. (1987)	39
II.1.2.3 - Publication de S. Hayami et al. (2001)	40
II.1.2.4 - Publication de H. Liu et al. (2004)	41
II.1.3 - Conclusions	42
<b>II.2 - Transition de spin thermique.</b>	43
II.2.1 - Synthèse du complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].nH <sub>2</sub> O avec n = 1.	43
II.2.2 - Réponse magnétique du complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O.	44
II.2.2.1 - Résultats expérimentaux	44
II.2.2.2 - Identification des phases mises en jeu.	45
II.2.3 - Etude structurale du complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O.	46
II.2.3.1 - Structure cristalline à température ambiante, phase A	46
II.2.3.2 - Structure cristalline en fonction de la température.	48
II.2.3.3 - Approche théorique – méthode DFT	49
II.2.3.4 - Etude cristallographique sur poudre – Nature des phases B et C.	51
II.2.3.5 - La nature des phases cristallines B' et C' à 200 K.	53
II.2.3.6 - Quelques conclusions	54
<b>II.3 - Diagramme de phase. Un complément d'information.</b>	57
II.3.1 - Contrôle du passage phase A → phase B et/ou phase C.	57
II.3.1.1 - Etude des propriétés magnétiques : effet de la vitesse de refroidissement	57
II.3.1.2 - Calorimétrie et l'effet de la cinétique de refroidissement.	59
II.3.1.3 - Rapport phase C/phase B – Influence de la température.	60
II.3.2 - Pertinence d'impliquer une phase A' à haute température.	63
II.3.3.1 – Propriétés magnétiques	63
II.3.3.2 - Caractérisations thermodynamiques.	63
II.3.3.3 - Remarques	64
II.3.3 - Existence d'une passerelle entre phase A' et phase A.	65
II.3.3.1 – Etude des propriétés magnétiques.	65
II.3.3.2 - Suivi par DSC de la métastabilité de la phase A'.	65
<b>II.4 - Transition de spin : une vision générale du diagramme de phase.</b>	67

**PARTIE III - Etude des états métastables du complexe  
[Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O induites par un refroidissement rapide et par la  
lumière.**

<b>III.1 - Transition de spin du complexe induite par un refroidissement rapide</b>	70
III.1.1 - Mesure de la température T(TIESST).	70
III.1.1.1 - Trempe thermique à 10 K de l'échantillon au magnétomètre SQUID.	70
III.1.1.2 - Cycle thermique enregistré pour le complexe suite à la trempe thermique à 10 K.	71
III.1.2 - Etude des cinétiques de relaxation de l'état HS piégé.	72
III.1.3 - T(TIESST) en fonction du nombre de cycle.	73
III.1.4 - T(TIESST) selon l'histoire du complexe.	76
III.1.5 - Structure de l'état metastable HS obtenue à partir d'une trempe thermique.	77
III.1.6 - Etude calorimétrique de la trempe thermique du complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O.	78
III.1.7 - Conclusion	79
<b>III.2 - Transition de spin du complexe induite par la lumière.</b>	81
III.2.1 - Mesure du T(LIESST)	81
III.2.2 - Etude des cinétiques de relaxation de l'état HS photoinduit.	83
III.2.3 - Mesure du LITH (Light-Induced Thermal Hystérésis).	85
III.2.4 - Nature des états métastables photo-induits	86
II.2.4.1 – Un effet de population intermédiaire.	86
II.2.4.2 - Propriétés photomagnétiques et préparation de l'état initial.	87
III.2.5 - Conclusions	89
<b>III.3 - Diagramme des états métastables.</b>	91

## **PARTIE IV - Modifications chimique et physique autour du complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O**

<b>IV.1 - Introduction</b>	94
<b>IV.2 - Perturbations externes de type physique et internes de type chimique sur le complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O</b>	97
IV.2.1 - Déshydratation du composé [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	97
IV.2.1.1 - Analyse thermogravimétrique et étude structurale.	97
IV.2.1.2 - Comportement magnétique.	98
IV.2.2 - Effet d'un vide statique	99
IV.2.2.1 - Etude structurale.	99
IV.2.2.2 - Propriétés magnétiques.	100
IV.2.2.3 - Conclusion	102
IV.2.3 - Effet d'une pression externe.	103
IV.2.4 - Influence d'une pression interne dans le réseau.	104
IV.2.5 - Bilan	107
<b>IV.3 - Deuteration du solvant et modification chimique du contre-ion</b>	108
IV.3.1 - Le complexe [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].D <sub>2</sub> O	108
IV.3.1.1 - Synthèse et étude structurale.	108
IV.3.1.2 - Propriétés magnétiques.	109
IV.3.1.3 - Discussions autour du composé [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ].D <sub>2</sub> O	111
IV.3.2 - Modification chimique du contre-anion. Complexes de type [Fe <sub>x</sub> (L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(X) <sub>2</sub> ].	112
IV.3.2.1 - Synthèses de complexes de type [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(X) <sub>2</sub> ].	112
IV.3.2.2 - Propriétés magnétiques des complexes [Fe(L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(X) <sub>2</sub> ] où X= NCS, NCS <sub>e</sub> et N(CN) <sub>2</sub>	113
IV.3.3 – Remarques.	114
<b>IV.4 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexes analogues de type [Fe(L)(X)<sub>2</sub>].solv</b>	116
IV.4.1 - Synthèse des complexes [Fe(L)(X) <sub>2</sub> ].solv.	116
IV.4.2 - Synthèse d'analogue du N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> à forme ouverte	119
IV.4.2.1 - Complexe Fe L <sub>2_2</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ).	120
IV.4.2.2 - Bilan	121
IV.4.3 - Augmentation de la rigidité du ligand N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	121
IV.4.3.1 - Vers la synthèse du ligand L <sub>2p22p</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ).	122
IV.4.3.2 - Le complexe [Fe(L <sub>2p22p</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ))(CN) <sub>2</sub> ]	123

IV.4.4 - Substitution des atomes d'oxygènes par du soufre ou de l'azote.	124
IV.4.4.1 - Complexe Fe L <sub>222</sub> (N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ).	124
IV.4.4.2 - Complexe Fe L <sub>222</sub> (N <sub>5</sub> )	125
IV.4.5 - Modification de la longueur des chaînes aliphatiques dans la série de ligands L(N <sub>5</sub> ).	128
IV.4.5.1 - Complexe [Fe(L <sub>323</sub> (N <sub>5</sub> )(CN) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	128
IV.4.5.2 - Complexe [Fe(L <sub>232</sub> (N <sub>5</sub> )(CN) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	129
IV.4.5.3 - Complexe [Fe(L <sub>2222</sub> (N <sub>5</sub> )(CN) <sub>2</sub> ]	129
IV.4.6 - Discussion	130
<b>IV.5 - Conclusion</b>	131
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	132
<b>Annexes</b>	136
1 - Techniques expérimentales	137
2 - Données cristallographiques	140
3 – Données théoriques DFT	141
<b>Bibliographie</b>	143

# Introduction générale

Certains complexes à base d'élément de transition  $3d^4-3d^7$  offrent l'opportunité d'un changement d'état sous l'effet d'une perturbation extérieure, telle que la température, la pression, la lumière ou l'application d'un champ magnétique intense. Ce changement d'état de spin est accompagné d'une modification importante de volume, de couleur et de réponse magnétique. Parmi l'ensemble des ions métalliques présentant ce type de transition de spin, les composés à base de Fe(II) sont très certainement les plus intéressants. Le phénomène se produit entre un état magnétique (état haut spin, HS,  $S=2$ ) et un état non magnétique (état bas spin, BS,  $S=0$ ), ce qui offre de multiples perspectives pour le stockage et le traitement binaire de l'information.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons focalisé notre attention sur l'inscription optique d'une information sur la base de l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping). L'adressage optique des matériaux à transition de spin est, en effet, séduisant au regard de la rapidité, de la réversibilité et de la quasi-infatigabilité du processus à l'état solide. L'inconvénient majeur réside, en fait, dans la stabilité de l'état photoinduit.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à la présentation générale des propriétés de transition de spin des composés du Fe(II). Ensuite, nous aborderons la transition de spin photo-induite par effet LIESST, en présentant notamment le concept de température limite de photo-inscription,  $T(\text{LIESST})$ . L'idée d'une étroite relation entre la nature du ligand et la durée de vie sera ainsi présentée. Ce point est crucial, la plupart des études photomagnétiques présentées jusqu'à présent impliquent des ligands monodentates, bidentates et/ou tridentates. Nous allons ici nous intéresser à des ligands de denticité supérieur. Nous rapporterons ainsi une brève compilation des complexes à TS décrits dans la littérature. Cela nous amènera à sélectionner le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La deuxième partie sera dédiée à la présentation des propriétés magnétiques et structurales du complexe macrocyclique  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Une discussion des propriétés enregistrées en fonction de la température et des aspects cinétiques, nous amènera à reconsidérer le diagramme de phase de ce composé.

La troisième partie sera entièrement consacrée à l'étude des différents états métastables du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , générés soit par effet de trempe thermique soit par irradiation lumineuse. Nous serons ainsi en situation de compléter le diagramme de phase.

Enfin, dans la quatrième partie nous étudierons l'effet d'une perturbation externe de type physique tels que l'effet du chauffage, du vide et de la pression, sur le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous présenterons également la synthèse et la caractérisation de divers analogues du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en tentant d'influer sur la

géométrie du macrocycle (forme ouverte, accroissement de la rigidité) et sur la nature de la sphère de coordination (substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre et azote).

Nous concluons ce travail en rappelant les principales informations obtenues et en dégageant des perspectives de recherche.

# PARTIE I

## Quelques rappels sur le phénomène de transition de spin (TS) des ions Fe(II).

I.1 – Le phénomène de transition de spin thermique et photoinduit.	10
I.2 – Une justification du travail sur le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	17



## I.1 - Le phénomène de transition de spin thermique et photoinduit.

### I.1.1 - Le phénomène de transition de spin et l'ion Fe(II).

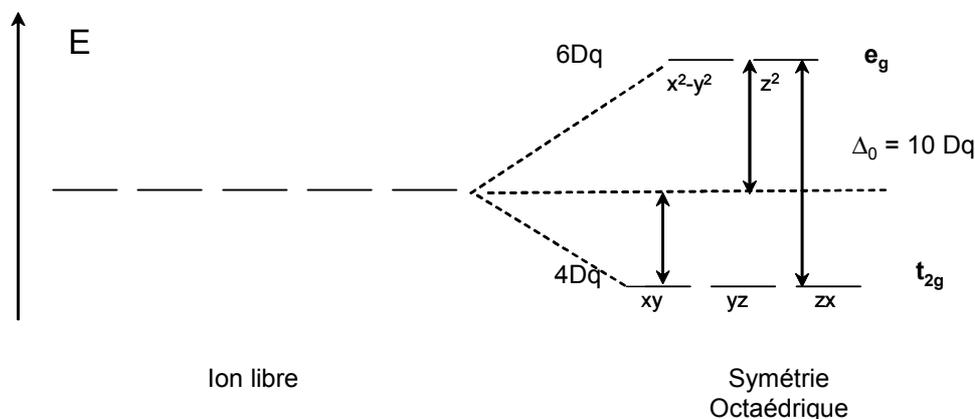
Le phénomène de transition de spin est relativement récent, la première expérience fut rapportée par Cambi et Szegö en 1931 [1], lorsqu'ils constatèrent un *comportement magnétique anormal* dans une série de complexes du Fe(III) tris(dithiocarbamate). Mais, ce n'est, en réalité, qu'à partir de 1956 que la notion d'*équilibre de spin* fut introduite [2]. Ballhausen et Liehr justifient ainsi l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordonnés du Ni(II) en évoquant l'écart énergétique des niveaux singulet et triplet [3]. Ils prédisent même que la 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  $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$  par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [4].

En ce qui concerne le phénomène de transition de spin (TS) du Fe(II), le premier composé décrit dans la littérature fut le  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-phénanthroline) qui présente une TS abrupte aux environs de 170 K avec une hystérésis de quelques Kelvin [5]. Aujourd'hui le phénomène de TS est relativement bien compris. De nombreux articles, décrivent cette fascinante propriété de commutation à l'état solide, comme illustré par les trois volumes de Topics in Current Chemistry [6].

De façon générale, le phénomène de TS est observé dans les composés de coordination où l'ion métallique appartient à la première série des métaux de transition avec une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^7$ . Toutefois, cette propriété n'est pas répartie de façon équivalente selon la nature du métal de transition. La majeure partie des études concerne les ions fer(II) [7, 8], fer(III) [9,10] et cobalt(II) [11] avec occasionnellement des complexes à base de cobalt(III) [12], manganèse(II) [13], manganèse(III) [14], chrome(II) [15], et nickel(II) [16]. Mais c'est clairement l'ion Fe(II) en symétrie octaédrique qui présente la plus grande proportion de complexes à transition de spin.

A l'état d'ion libre, l'élément Fe(II) présente cinq orbitales d dégénérées. En environnement octaédrique, la dégénérescence est levée pour former deux niveaux, constitués de trois orbitales d appartenant au niveau  $t_{2g}$  de plus basse énergie et deux orbitales qui définissent le niveau  $e_g$  (Figure I.1). L'écart énergétique entre les niveaux  $t_{2g}^2$  et  $e_g$  est noté

$10Dq$  ( $\Delta_0$ ), paramètre directement relié à la force du champ de ligand. Le phénomène de TS est observé lorsqu'un composé présente un champ de ligand comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d.



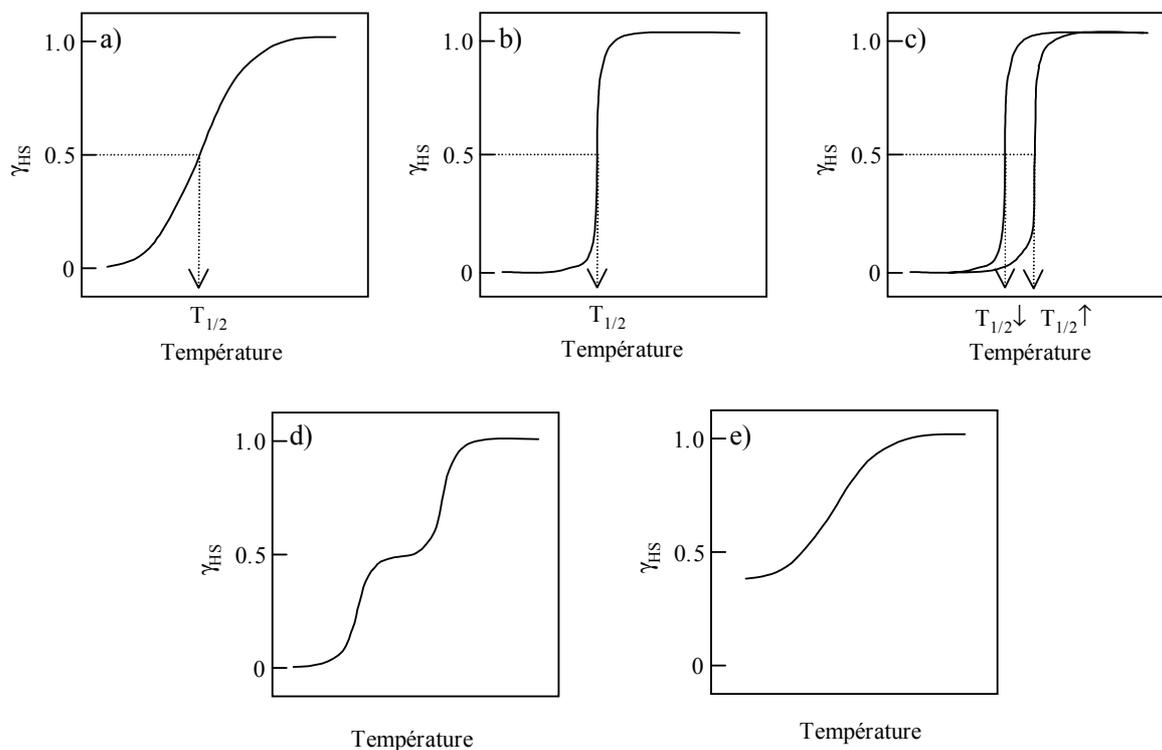
**Figure I.1** - Diagramme énergétique des orbitales d de l'ion Fe(II).

L'importance des complexes à TS impliquant l'ion Fe(II) peut-être diversement justifiée.

- L'une des premières raisons est, très certainement, que la découverte du phénomène de TS du Fe(II) est intimement associée au développement de la technique Mössbauer. Il est ainsi remarquable de constater que de nombreuses avancées dans ce domaine ont été réalisées grâce à la spectroscopie Mössbauer [8]. Une autre facette très intéressante des complexes à TS est de mettre en jeu un état paramagnétique haut spin (HS,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S=2$ ) et un état diamagnétique bas spin (BS,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S=0$ ) avec une variation totale de spin égale à deux. Le phénomène de TS du Fe(II) est donc facilement identifiable ; les autres ions  $3d^4$ ,  $3d^5$  et  $3d^7$  impliquent au contraire deux états paramagnétiques. Cette modification d'état de spin entre une réponse *dia* et *paramagnétique* présente un grand intérêt en terme d'électronique moléculaire. Cette propriété confère au système l'opportunité d'un traitement binaire de l'information. A chacun des états magnétiques du complexe est associé la réponse 0 (état diamagnétique) et la réponse 1 (état paramagnétique) [17].

- Un autre atout des composés du Fe(II) est la présence de TS discontinues avec hystérésis thermique (Figure I.2). Une telle propriété, attribuée à la présence de fortes interactions au sein du matériau (coopérativité), est très importante pour le stockage d'information. Divers travaux concernant la modulation de la largeur de l'hystérésis, les températures de TS, et le caractère abrupt ont été rapportés [18]. Aujourd'hui l'ensemble des complexes à TS peut être classé en 5 familles [19, 20]. *Le premier ensemble* de matériaux

correspond à des systèmes peu coopératifs. Ils sont caractérisés par une conversion de spin : le changement d'état de spin est graduel en fonction de la température. Il s'agit typiquement d'une loi de Boltzmann [21]. *La deuxième classe* de composés est caractérisée par une TS exceptionnellement abrupte pouvant se produire en 1 ou 2 K. C'est le comportement rencontré pour les matériaux  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [22] et  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$  [23]. *La troisième classe* est celle des matériaux à hystérésis. De façon générale, deux stratégies ont été utilisées pour accroître la largeur du domaine de la bistabilité : celle où les centres actifs sont impliqués dans un réseau d'interactions fortes (liaison covalentes), basée essentiellement sur la famille de triazoles [18, 24, 25] et celle où la cohésion est assurée par une multitude d'interactions faibles (liaisons  $\pi$ - $\pi$ , liaisons par pont d'hydrogène) [19,20]. Enfin les *quatrième et cinquième* classes rassemblent, respectivement, les composés décrivant une TS en deux étapes et une conversion de spin incomplète.



**Figure I.2** - Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température (fraction haut spin,  $\gamma_{\text{HS}}$ ): a) graduelle ; b) abrupte ; c) abrupte avec hystérésis ; d) en deux étapes, plus ou moins abruptes, parfois avec hystérésis ; e) incomplète.

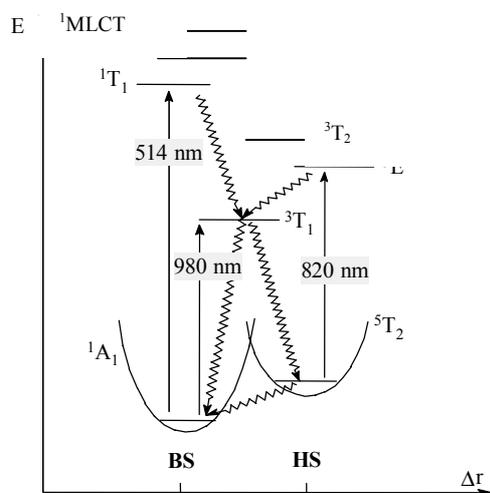
- Une troisième raison expliquant le nombre important d'études réalisées sur les composés du Fe(II) est l'opportunité de contrôler le basculement de spin par une perturbation telle que l'irradiation lumineuse [19,20], l'application d'une pression [26, 27, 28] ou d'un

champ magnétique intense [29]. En terme d'application future, l'action d'une irradiation lumineuse sur un édifice moléculaire offre de multiples perspectives [17, 30].

## I.1.2 – Présentation de l'effet LIESST.

La première description d'une modification photoinduite de l'état de spin d'un ion Fe(II) a été décrite par J. McGarvey, en 1982, à l'état liquide [31]. Cet auteur a montré qu'une irradiation LASER pulsée dans la bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT en anglais) de certains complexes du Fe(II) à transition de spin, induisait la population d'un état HS.

Par la suite, en 1984, Decurtins et al. décrivent le phénomène similaire à l'état solide. Une excitation lumineuse à 530 nm transforme l'état BS d'un composé,  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyltétrazole), en un état HS métastable dont la durée de vie à 20 K est supérieure à  $10^6$  s [32, 33]. Ce phénomène est connu aujourd'hui comme l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping). Le mécanisme proposé (Figure I.3) fait intervenir deux passages intersystèmes avec un  $\Delta S$  total égal à 2,  $^1\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$  (ou  $^3\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{T}_2$ ) [31]. Le système relaxe d'abord vers un état intermédiaire triplet,  $^3\text{T}_1$ , puis vers l'état métastable HS,  $^5\text{T}_2$ . Le retour de l'état HS vers l'état BS se fait soit par relaxation non radiative  $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ , soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ( $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ ) à 820 nm, suivi par la relaxation  $^5\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$ . Enfin, il a été constaté que l'irradiation de l'état BS à 980 nm conduisait également à la population de l'état HS photoinduit [34]. Ceci constitue, à ce jour, l'unique preuve de l'existence d'un état intermédiaire,  $^3\text{T}_1$ .



**Figure I.3** - Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST [32, 33] et reverse-LIESST [35]. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs.

### I.1.3 - Processus de relaxation HS $\rightarrow$ BS en fonction du degré de coopérativité.

Si l'on regarde attentivement les divers processus impliqués dans l'effet LIESST, le seul processus relativement lent est la relaxation  ${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$  de l'état HS vers l'état BS. Ce processus nécessite, non seulement, une réorganisation locale de la sphère de coordination, mais également celle du réseau par la présence d'interaction à courte et longue portée.

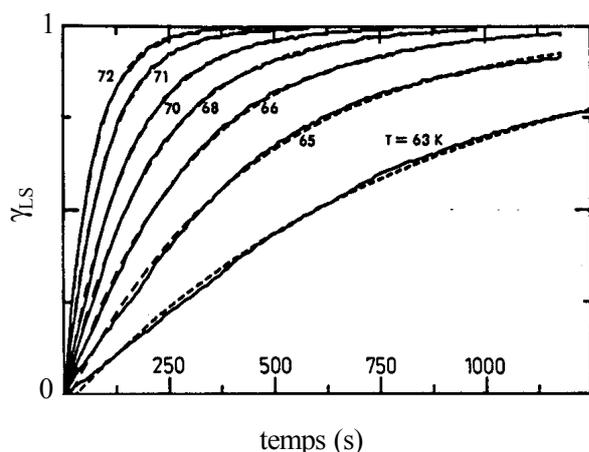
#### I.1.3.1 - Systèmes peu coopératifs.

Les complexes faiblement coopératifs, comme nous l'avons précédemment signalé, sont ceux qui possèdent des interactions faibles entre les centres métalliques. C'est le cas, par exemple, des systèmes dilués, où les ions Fe(II) sont insérés dans une matrice "hôte" de métaux de transition de spin (Figure 1.4) [36] ou en phase aqueuse [31].

Les cinétiques de relaxation dans ce cas peuvent être décrites par une loi du premier ordre (équation I.1), où  $k_{HL}$  est la constante de vitesse pour la conversion HS $\rightarrow$ BS,  $\gamma_{HS}$  est la fraction HS,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $E_a$ , l'énergie d'activation du processus de relaxation ;

$$\gamma_{HS} = \exp(-k_{HL}t)$$

$$k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (I.1)$$



**Figure I.4** - Relaxation d'un état HS photoinduit vers un état bas spin dans un système peu coopératif. Evolution de la fraction BS avec le temps. Déclins monoexponentiels (équation I.1) obtenus pour le composé  $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$  ( $x = 0,1$ ) [36].

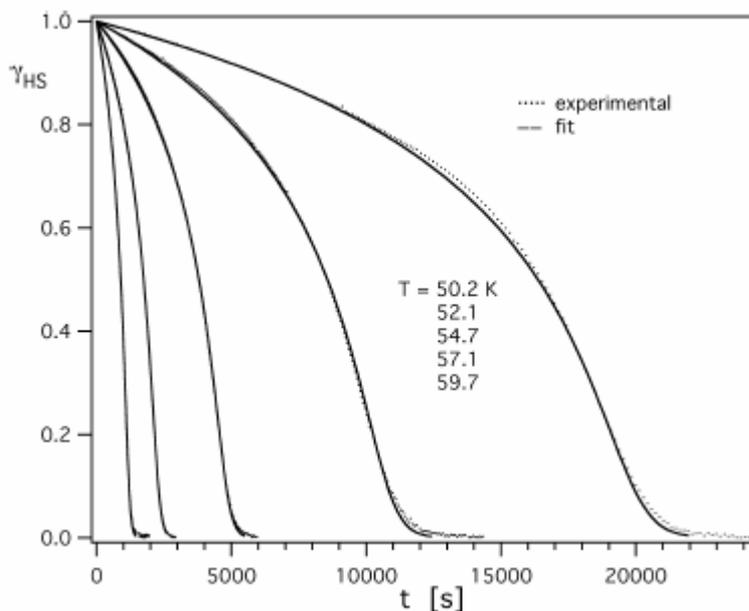
En réalité dans la plupart des cas les cinétiques de relaxation ne suivent pas exactement une évolution exponentielle. La relaxation présente souvent une première

composante extrêmement rapide aux temps courts et une deuxième contribution plus longue aux temps infinis. Il s'agit d'une exponentielle *étirée*. La déviation vis-à-vis du comportement d'une exponentielle simple est attribuée aux inhomogénéités locales de la sphère de coordination de l'ion Fe(II) [37].

Hauser a proposé d'analyser cette évolution comme une distribution de vitesses de relaxation,  $k_{HL}$  associée à une répartition d'énergie d'activation [36]. Pour chaque température T, la constante de vitesse  $k_{HL}(T)$  est ainsi obtenue en utilisant typiquement une distribution Gaussienne d'énergie d'activation, centrée en  $E_a^0$  avec un écart type  $\sigma$  et un facteur pre-exponentiel  $k_0$ .

### I.1.3.2 - Systèmes coopératifs.

Dans le paragraphe I.1.2, nous avons présenté l'influence de la coopérativité sur la TS thermique, étudions maintenant son effet sur les processus de relaxation. Il est maintenant bien établi que pour un matériau fortement coopératif, le processus de relaxation dévie d'un comportement exponentiel. La relaxation est initialement lente puis s'accélère au cours du temps (Figure I.5). Ce phénomène d'auto-accélération (comportement sigmoïdal) a été attribué par Hauser à une variation de la pression interne au sein du cristal au cours du changement de spin en raison de la grande différence de volume associée à chacun des états [37]. L'énergie d'activation, est donc directement affectée par la fraction BS ou HS.



**Figure I.5** - Relaxation d'un état HS photoinduit vers un état BS dans un système coopératif. Evolution de la fraction HS ( $\gamma_{HS}$ ) en fonction du temps. Courbes de relaxations sigmoïdales obtenues pour le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  [38].

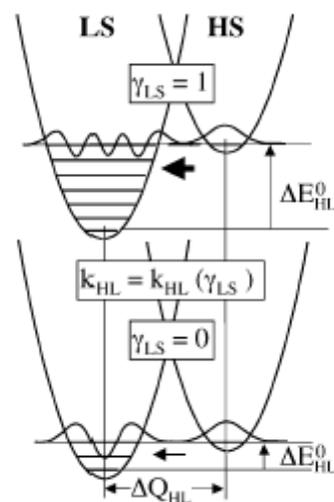
L'interprétation du comportement coopératif est réalisée selon l'approche SCC (Single Configurational Coordinate), où la distance fer-ligand est prise comme coordonnée de réaction. Chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique (Figure I.6). Les centres BS ( $\Gamma_{HS} > \Gamma_{BS}$ ) qui se forment au cours du processus de relaxation exercent une pression interne sur le composé et provoquent en conséquence une modification énergétique, déplacement vertical et horizontal des puits de potentiels [30, 37]. La différence d'énergie au point zéro ( $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$ ) augmente linéairement avec la fraction  $\gamma_{BS}$ . Ainsi au cours de la relaxation, la barrière énergétique diminue et les processus de relaxation s'accroissent. L'évolution de la constante de relaxation  $k_{HL}$  est donc fonction de T et de  $\gamma_{HS}$  (eq. I.2 – I.4).

$$\left( \frac{d\gamma_{HS}}{dt} \right)_T = -k_{HL}(T, \gamma_{HS})\gamma_{HS} \quad (I.2)$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T)(1 - \gamma_{HS})] \quad (I.3)$$

$$\alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T} \quad \text{et} \quad k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot \exp\left( \frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (I.4)$$

L'expression I.3, n'a en réalité, aucune solution analytique. Sa résolution est numérique. Dans ces équations,  $E_a^*$  représente l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité. Ce paramètre est, en fait, relié au facteur  $\alpha(T)$  d'auto-accelération. L'importance de ce facteur de coopérativité rend les systèmes fortement sensibles aux inhomogénéités de photo-excitation. La barrière d'énergie est, en effet, reliée à la quantité d'espèce photoexcitée [30,37].



**Figure I.6** - Représentation schématique de la variation de la barrière énergétique en fonction de la fraction  $\gamma_{BS}$  [30]. Dans le schéma l'état BS est noté  $\gamma_{BS}$  (notation anglaise).

## I.2 - Une justification du travail sur le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Après cette introduction sur le phénomène de TS thermique et photoinduit, que nous avons voulue volontairement très brève, nous aimerions présenter maintenant les trois principales motivations qui nous ont amenés à travailler sur le macrocycle  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , à savoir que:

- Tout d'abord, ce complexe s'inscrit parfaitement dans l'objectif d'accroître la température limite de photoinscription dans un complexe à TS.
- Par ailleurs, ce complexe est suspecté de présenter une transition de spin dans une configuration heptacoordinée, cas relativement atypique pour un ion Fe(II).
- Enfin, en complément avec la forme heptacoordinée, il est également suspecté la présence d'une forme hexacoordinée. En d'autres termes, la dimensionnalité de ce composé semble être supérieure à celle traditionnellement décrite contenant un seul état métastable.

Nous allons reprendre chacune de ces trois idées.

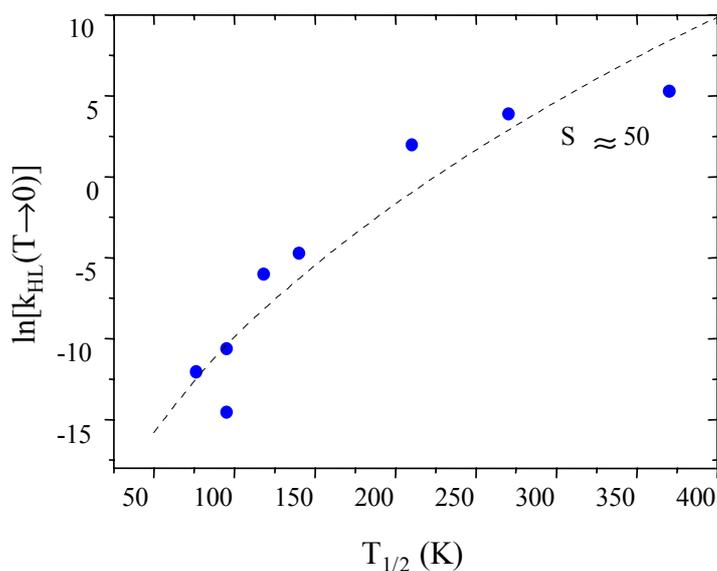
### I.2.1 – Une base de données de propriétés photo-induites, le T(LIESST).

#### I.2.1.1 – La loi en "énergie inverse".

Aujourd'hui, de nombreux composés à transition de spin ont été décrits avec des propriétés photoinduites à basse température [39]. Dans la plupart des cas en dessous de 50 K la cinétique de relaxation HS→BS est lente. Les processus sont gouvernés par l'effet tunnel [37, 40, 41, 42]. Par contre à plus haute température, l'état photoinduit à une durée de vie beaucoup plus courte. Le processus est contrôlé par le régime dit actif thermiquement. Toutefois, si l'on regarde attentivement la littérature, il existe quelques exceptions. Dans certain cas, des états photo-induits HS ont ainsi été décrits avec des durées de vie stables jusqu'à des températures de 100 K [43-46]. Ces exemples démontrent qu'il existe très certainement un ou plusieurs facteurs clefs permettant de stabiliser l'état métastable HS.

Hauser fut le premier auteur à avoir introduit une certaine rationalisation avec la relation connue sous le nom de "loi en énergie inverse" [47]. Cette relation découle d'une étude réalisée sur les processus de relaxation dans la région de l'effet tunnel. Cet auteur, en estimant la constante de relaxation dans l'effet tunnel,  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ , d'un grand nombre de complexes, a constaté un lien direct avec la température de transition de spin  $T_{1/2}$  (Figure I.7).

Ceci s'explique brièvement par le déplacement horizontal et vertical des puits de potentiels des états HS et BS. De cette relation, il a ainsi été convenu qu'un composé avec une TS supérieure à 150 K présenterait un état photoinduit avec une durée de vie très courte.



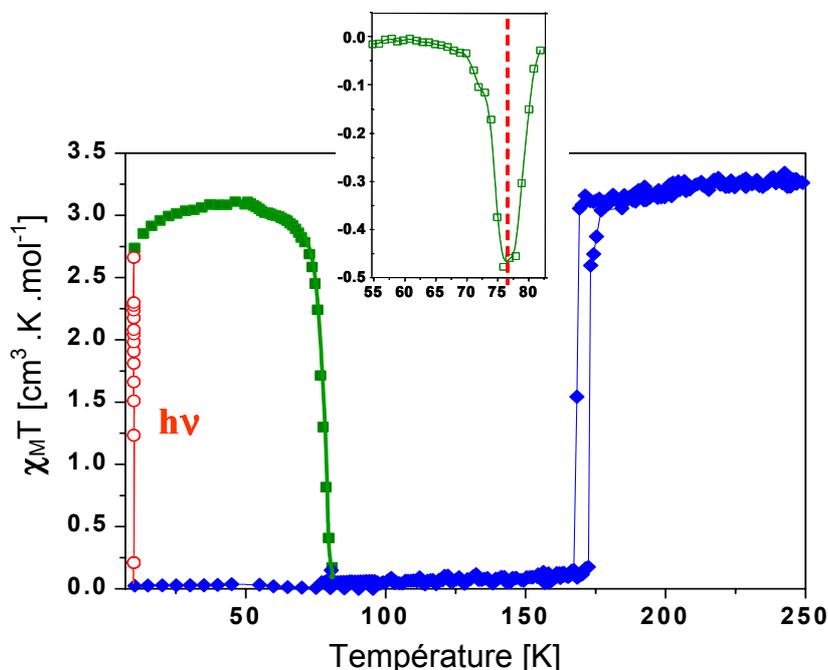
**Figure I.7** - Logarithme népérien du taux de relaxation à  $T \rightarrow 0$  en fonction de  $T_{1/2}$ . La courbe  $S = 50$  est obtenue en supposant une dépendance linéaire entre  $\Delta E_0^{HL}$  et  $T_{1/2}$  ( $\beta_{HL} = 150 \text{ cm}^{-1}$  et  $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$ ) [47].

### I.2.1.2 – Définition du T(LIESST).

En 1998, le groupe de Sciences Moléculaires de l'ICMCB a proposé une procédure permettant d'estimer rapidement les propriétés photo-induites d'un composé [23]. Le composé est lentement refroidi au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID de la température ambiante à 10 K. A cette température, le composé dans son état BS est irradié puis lorsque l'état photostationnaire est atteint, l'irradiation est stoppée. La température est alors lentement augmentée et l'évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de  $T$  est enregistrée. La Figure I.8 présente le comportement obtenu pour le  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ .

Entre 10 et 30 K, la réponse magnétique augmente légèrement en fonction de  $T$  en raison du zéro Field Splitting de l'état HS à base température. Puis de 30 à 60 K, le produit

$\chi_{\text{M}}T$  reste quasi inchangé, ce qui démontre que le processus de relaxation est principalement gouverné par l'effet tunnel. A plus haute température, le produit  $\chi_{\text{M}}T$  chute rapidement car le processus de relaxation devient activé thermiquement. A partir du minimum de la dérivée est estimé la valeur du T(LIESST).



**Figure I.8** - Mesure du T(LIESST) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  phase I. L'encart présente la dérivée  $\chi_{\text{M}}T$  par rapport à la température.

### I.2.1.3 – Le T(LIESST) : une base de données.

Aujourd'hui, le T(LIESST) a été systématiquement déterminé pour plus de 60 composés à transition de spin (Figure I.9) [39,44,48]. Au fil des années, il a été proposé l'existence de quatre droites reliant la valeur T(LIESST) à la température de transition de spin,  $T_{1/2}$ . Ainsi, c'est en 1999, à partir d'une comparaison de vingt deux composés à TS, que les deux premières droites  $T_0$  à 100 et 120 K ont été proposées [39]. Par la suite en 2002, un premier travail basé sur une série de complexes de coordination, issue du ligand bpp (2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine), a permis d'avancer l'existence d'une troisième droite de nouveau parallèle aux deux premières [44]. Dans cette même année, un deuxième travail de Hashimoto et al. [46] sur des complexes de bleu de Prusse a conduit à introduire une quatrième droite avec un  $T_0 = 200$  K.

L'enjeu aujourd'hui est d'identifier le (ou les) paramètre(s) permettant d'accroître la valeur de  $T_0$ , c'est-à-dire d'augmenter la durée de vie de l'état excité. Dans ce contexte, la thèse de Silvia Marcén [44 b] a permis de mettre en évidence l'importance de la sphère de

coordination et celle de Mathieu Marchivie [49, 50] le rôle capital joué par la distorsion de l'octaèdre.

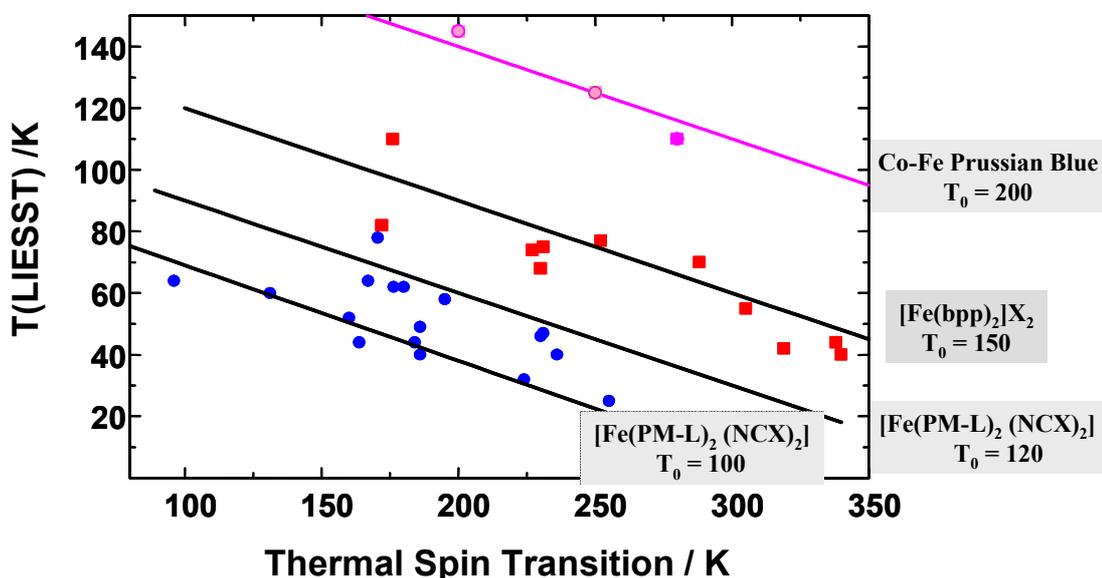


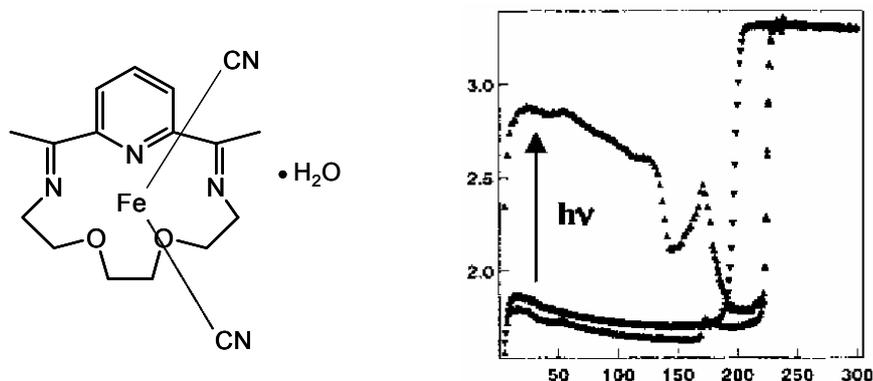
Figure I.9 - Représentation  $T(\text{LIESST})$  vs  $T_{1/2}$  de plus de 60 composés à TS.

Il a ainsi été constaté que le plus haut  $T(\text{LIESST})$  pour un complexe contenant 6 ligands indépendants correspondait au  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  [51] situé sur la droite  $T_0 = 100$  K. Tandis que, le plus haut  $T(\text{LIESST})$  d'un complexe à base de ligands bidentates est le système  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ , situé sur la droite  $T_0 = 120$  K. Pour un système à base de ligands tridentates, il s'agit du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , situé sur la droite  $T_0 = 150$  K. Enfin, la série de Hashimoto peut être considérée comme l'exemple d'un modèle, où l'ion Fe(II) est placé dans un réseau de type 3D.

#### I.2.1.4 – Une première justification du travail sur le complexe $[\text{FeL}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Cette idée que la géométrie et la nature du ligand influent sur la durée de vie constitue la première motivation de notre travail. Il est effet très intéressant de constater que le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  présente, selon Hayami-Sato et al. [43], une durée de vie pour l'état métastable HS anormalement longue. D'après notre modèle, le comportement atypique obtenu, avec le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  pourrait être un reflet de la nature tétradente du ligand (Figure I.10). Aussi au travers de cette étude, nous espérons

compléter notre connaissance des paramètres qui régissent la durée de vie de l'état photoinduit.



**Figure I.10** - Schéma du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  et mesure du T(LIESST) rapporté par Hayami et al. [43]

## I.2.2 - Les polyèdres de coordination.

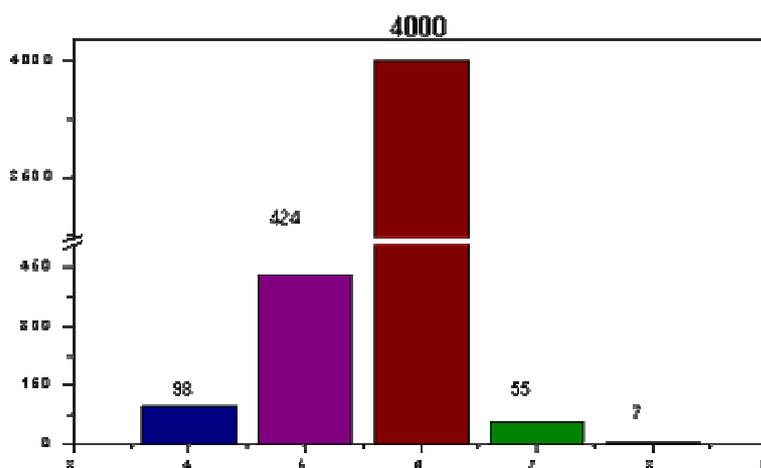
Aujourd'hui, il est bien connu que la transition de spin se traduit, en outre, au sein de la sphère de coordination du centre métallique par une réduction des liaisons fer-ligands. Toutefois, il a été constaté que la nature et la géométrie du polyèdre de coordination pouvait également influencer la présence d'une transition de spin [52, 53]. Cependant, ces constatations restent à généraliser et surtout demande à être mises à profit pour créer de nouveaux systèmes à propriété ciblée.

De façon générale, si l'on recherche dans la Cambridge Structural Data Bank, CSD, les polyèdres de coordination du fer rencontrés dans les matériaux moléculaires, plusieurs types de coordinence sont rencontrés (Tableau I.1). Signalons que la Cambridge Structural Data Bank rassemble l'ensemble des structures cristallines moléculaires déterminées et publiées à ce jour, soit plus de 310 000 structures. Rappelons enfin que la coordinence est le nombre de sommets du polyèdre de coordination et qu'à chaque numéro de coordinence correspond des différentes symétries (Tableau I.1).

<b>Coordinnence 4</b>	
Tétraèdre	Td
Plan carré	D4h
<b>Coordinnence 5</b>	
Bipyramide trigonale	D3h
Pyramide à base carré	C4v
<b>Coordinnence 6</b>	
Octaèdre	Oh
bipyramide base triangulaire	D3h
<b>Coordinnence 7</b>	
Bipyramide à base pentagonale	D5h
Octaèdre monochapeau	C3v
Prisme trigonal monochapeau	C2v
<b>Coordinnence 8</b>	
Antiprisme carré	D4d
Dodécaèdre triangulaire.	D2d
Prisme trigonal bichapeau	C2v

**Tableau I.1** - Symétries, coordinences et polyèdres de coordination des sites du fer rencontrés dans les matériaux moléculaires du Fe(II) [54]

Cette recherche sur la CSD permet ainsi d'obtenir une vue d'ensemble du nombre de composés à base de fer en fonction de la nature du polyèdre de coordination. La Figure I.2 montre clairement que le fer se situe majoritairement (87 % des cas) au sein d'un polyèdre à 6 sommets ; i.e. que le fer est hexacoordiné. Il peut aussi, moins fréquemment, être dans une sphère de coordination tétra- (2,1 %), penta- (9,2 %), hepta- (1,2 %) ou même octa-(0,1 %) coordinée.



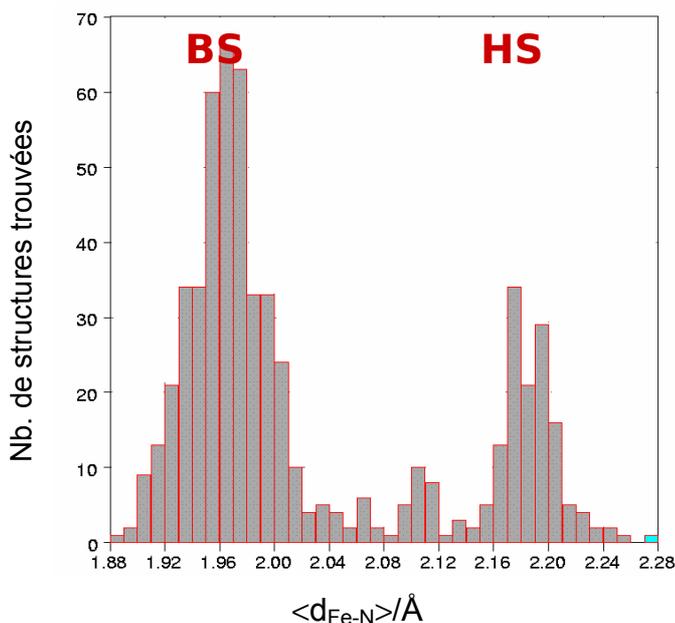
**Figure I.11** - Histogramme de la distribution du numéro de coordination du polyèdre pour le fer dans les structures moléculaires connues (CSD, décembre 2004).

Un regard attentif des composés de coordinence différente de six reflète quelques prépondérances selon le degré de coordination. Par exemple, pour la coordinence égale à 4,

23,5 % des composés impliquent un ligand *porphyrines* et 4,7 % *phtalocyanines*. Pour la coordination 5, 10,6 % des complexes sont basés sur le ligand *salen* et 32,3 % impliquent une *porphyrine*. Enfin pour la coordination 7, 40 % des composés ont comme ligand l'*acide éthylène-diamine-tétraacétique* (EDTA).

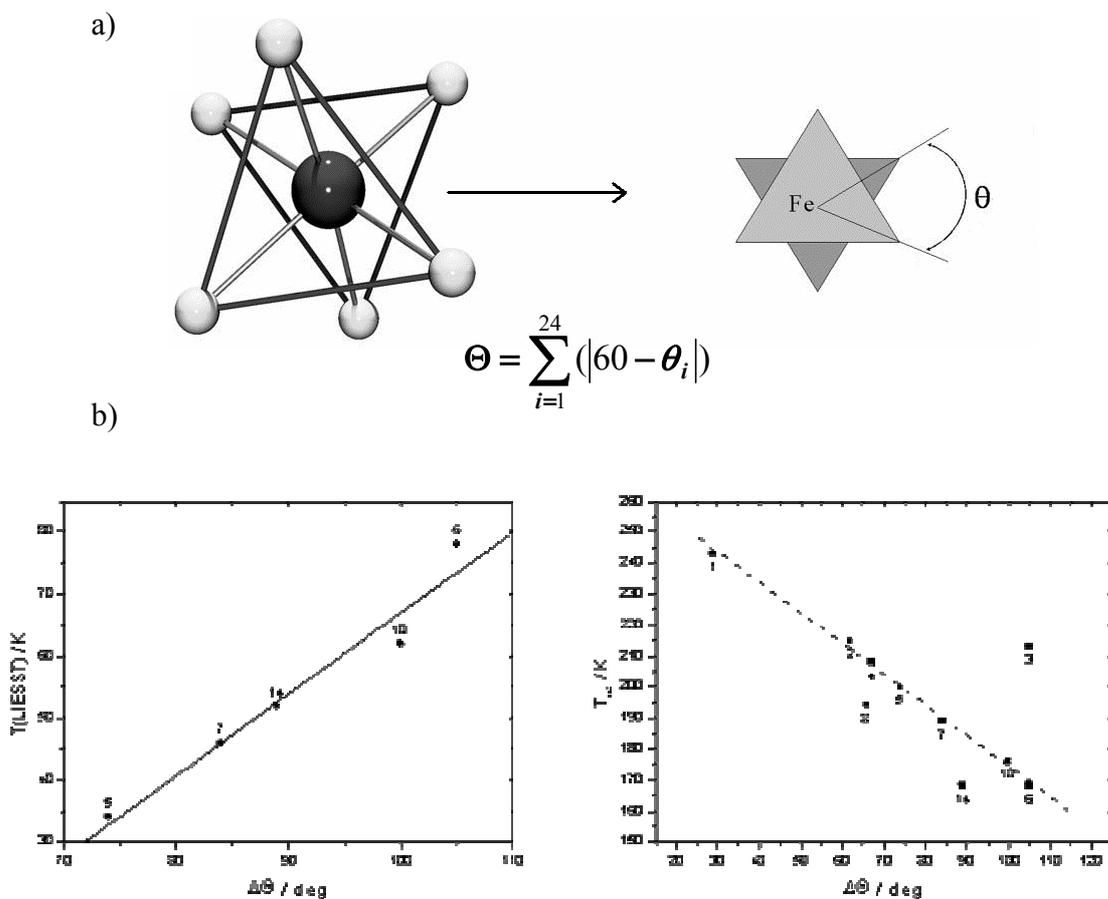
### I.2.2.1 - Cas des octaèdres de type $\text{FeN}_6$ .

Si l'on considère maintenant la sphère de coordination octaédrique, le type d'environnement le plus répandu est  $\text{FeN}_6$ . La Figure I.12 présente l'histogramme des distances Fe-N connues à ce jour. La distance moyenne Fe-N des complexes BS est autour de 1,97 Å tandis que celle de l'état HS est autour de 2,18 Å, ce qui conduit à une variation moyenne entre les deux états,  $\Delta\bar{r}$ , de 0,20 Å. Concernant maintenant le volume du polyèdre  $\text{FeN}_6$  de l'état BS, il est généralement autour de 10,0 (2) Å<sup>3</sup> contre 13,0 (2) Å<sup>3</sup> pour un état HS, soit une augmentation de 25% du volume de la sphère de coordination  $\text{FeN}_6$  au cours de la transition BS → HS [52].



**Figure I.12** - Histogramme des distances Fe-N (Å) dans un environnement octaédrique  $\text{FeN}_6$  (Base de données de la CSD, Cambridge Structural Data Bank, Avril-2002).

De façon générale, le polyèdre  $\text{FeN}_6$  dans l'état HS possède une géométrie qui s'éloigne plus de l'octaèdre parfait que le polyèdre dans l'état BS [55, 56]. Ainsi, la transition BS → HS peut être vue comme une distorsion trigonale du polyèdre  $\text{FeN}_6$  [49]. A ce propos, il a été récemment établi une relation directe entre la variation de l'octaèdre et les températures caractéristiques des transitions de spin thermique ( $T_{1/2}$ ) et photoinduit (T(LIESST)). Cette corrélation repose sur le paramètre  $\Delta\Theta$  qui représente la déviation de la sphère de coordination de l'octaèdre ( $O_h$ ) vers une structure bipyramidale de base triangulaire ( $D_{3h}$ ) (Figure I.13).



**Figure I.13** - Sphère de coordination du fer dans la série  $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ . a) Définition des angles  $\theta$  et  $\Theta$ . Chaque polyèdre est défini par 24 angles. La valeur zéro de  $\theta$  correspond à l'octaèdre parfait et  $\Delta\theta$  représente la différence entre l'état BS et HS. b) Variation du  $T(\text{LIESST})$  (●) et  $T_{1/2}$  (■) en fonction du paramètre structural  $\Delta\theta$  pour la série  $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ .

### 1.2.2.2 - Le degré de denticité du ligand.

Il est aujourd'hui acquis que l'élaboration d'un nouveau complexe à transition de spin est une chose très subtile en raison de la faible différence d'énergie entre l'état HS et l'état BS. Ainsi toute modification du ligand, de l'anion, du solvant, ou un effet de dilution par un métal "hôte" peut bouleverser les propriétés magnétiques. Dans le paragraphe précédent, nous venons de mentionner que le phénomène de TS est très souvent associé à une sphère de coordination du type  $\text{FeN}_6$ . En fait, l'ensemble des complexes à TS peut être classifié selon la nature de la sphère de coordination neutre ou cationique.

- Les complexes neutres ont comme formule générale  $[Fe(L)_x(A)_2]$  avec  $x$  le nombre de ligand. L'unité anionique est dans ce cas coordonné à l'ion fer. Il joue ainsi le double rôle d'anion et de ligand. La liste ci-dessous présente un ensemble de ligand-anion classé par force du champ de ligand.



Force du  
champ de  
ligand

- Les complexes cationiques sont, quant à eux, de type  $[Fe(L)_y]^{2+}$  où  $y$  est le nombre de ligands liants. La neutralité de ces complexes est obtenue à partir d'une grande variété d'anions non coordinants.

De façon générale, le nombre total d'atomes liants d'un ligand permet de définir un degré de denticité. Nous parlons alors de ligands bidentates, tridentates... et, de façon plus générale, de ligands polydentates.

#### a) Ligands monodentates.

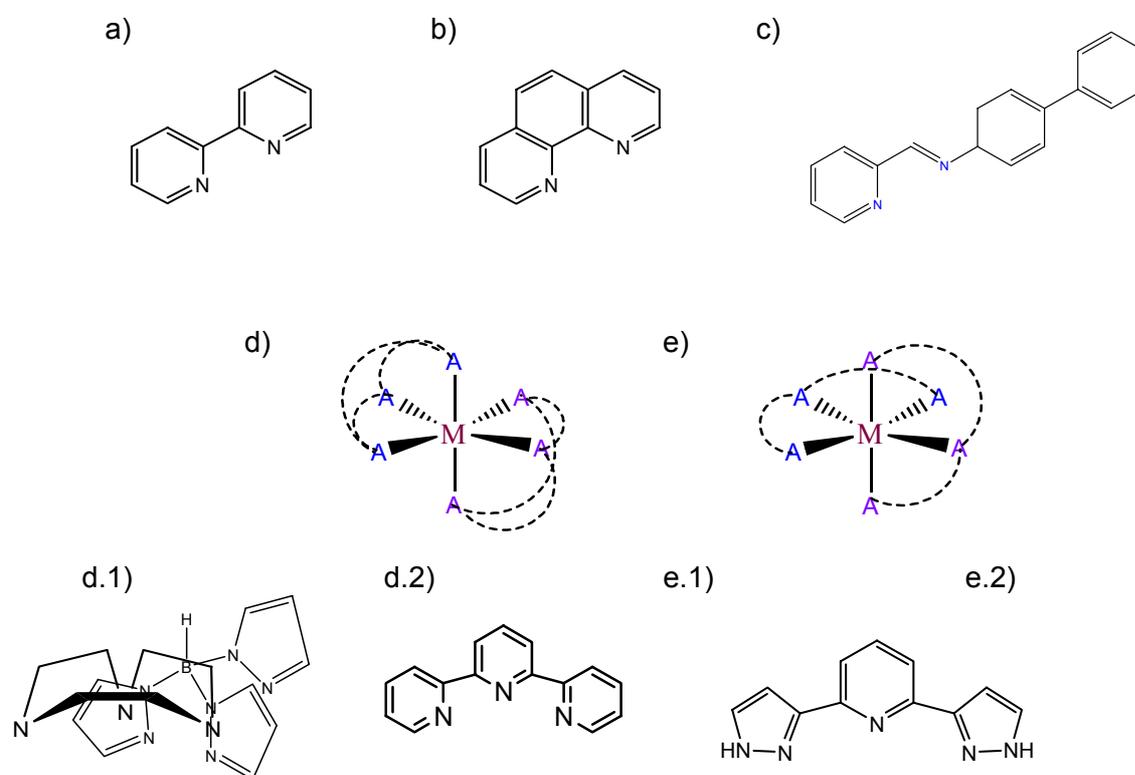
Si l'on regarde la proportion des complexes à TS, le nombre de ceux qui impliquent un ligand monodentate est relativement faible. Toutefois, il peut être noté que ces complexes monodentates ont joué un rôle capital dans l'évolution historique du phénomène de TS. Ainsi l'une des familles les plus étudiées est très certainement celle issue des tétrazoles substitués [57]. A titre d'exemple, le complexe  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  contenant le ligand propyltétrazole (ptz) est à l'origine de la découverte de l'effet LIESST par Descurtins [32]. De nombreux travaux sont ainsi aujourd'hui dédiés aux analogues du ligand ptz [51, 58].

Au-delà de cet exemple, les ligands monodentates peuvent être également utilisés comme intermédiaires en synthèse. Le complexe  $[Fe(py)_4(NCS)_2]$  contenant quatre unités pyridine (py) est ainsi souvent utilisé [59]. Chaque unité pyridine peut être substitué par un ligand plus coordinant de type bidentate telle que la phénanthroline (phen) ou la 2,2'-bipyrimidine pour donner ainsi des composés à TS [60].

*b) Ligands bidentates et tridentates.*

Depuis la découverte du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  à TS [5, 61, 62], de nombreux autres ligands bidentates de type  $[\text{Fe}(\text{diimine})_2\text{X}_2]$  ont été étudiés [5, 61, 63, 64, 23]. La Figure I.14 rapporte quelques exemples de ligands bidentates. Pour chacun de ces exemples, le complexe  $[\text{Fe}_2(\text{NCS})_2]$  est connu pour présenter des propriétés de TS [2].

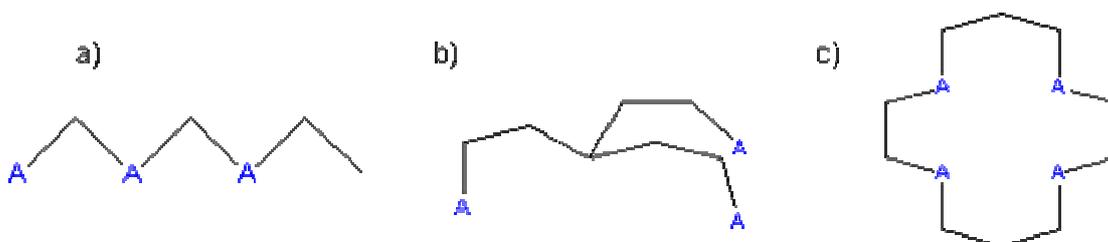
Concernant les ligands tridentates, deux types peuvent être considérés en fonction de la position du ligand: trois positions *fac* (Figure I.14-d), tels que le triazacyclononane (tacn) [65] ou le tris(pyrazolyl)borate (tpb) [55] ou une position de type *mer* (Figure I.14-e), comme rencontrée pour les analogues de la terpyridine (terpy) [66] et de la 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) [44, 67].



**Figure I.14** - Exemples de ligands bidentates et tridentates, la bipyridine (a), la phénanthroline (b), le PM-BiA (c), le triazacyclononane (d.1), tris(pyrazolyl)borate (d.2), terpyridine (e.1) et 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (e.2).

c) Ligands tétradentates.

Concernant maintenant les complexes à base de ligands tétradentates, une étude attentive de la littérature montre qu'ils sont soit linéaires, soit tripodals ou soit macrocycliques. La Figure I.15 présente ce type de géométrie et la Figure I.16 rapporte quelques exemples de ligands.

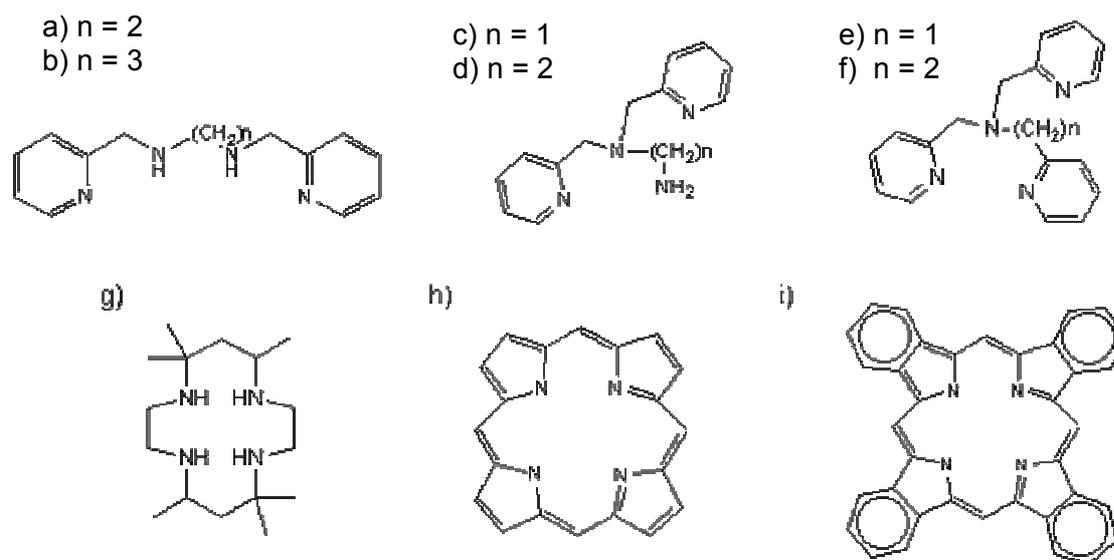


**Figure I.15.** – Exemples de ligands où A est l'atome donneur d'électron de type linéaire (a), tripodal (b) ou macrocyclique (c).

c.1) Ligand de type linéaire : L'un des exemples de ligand linéaire connu est la triéthylènetétramine =1,4,7,10-triazadécane. L'introduction d'une pyridine a permis à Matouzenko et al. [68] d'obtenir pour le  $cis-[Fe a (NCS)_2]$  avec  $n = 2$ , (Figure I.16) une transition de spin abrupte à 70 K avec une hystérésis de 4 K. Le  $cis-[Fe b (NCS)_2]$  avec  $n = 3$ , quant à lui, possède une TS graduelle aux environs 100 K [69].

c.2) Ligand de type tripodal : A ce jour, deux principaux ligands tétradentates de type tripodal sont connus pour présenter une TS avec comme contre-ions  $NCS^-$ . Les complexes de type  $[Fe c (NCS)_2]$  et  $[Fe d (NCS)_2]$  ont été rapportés par Matouzenko et al. [68]. Les complexes de type  $[Fe c (NCS)_2]$  et  $[Fe d (NCS)_2]$ , quand à eux, ont été rapportés par Toftlund [70].

c.3) Ligand de type macrocyclique : Différents complexes à base de ligands tétradentates sont étudiés dans la littérature. Le  $[Fe(tet-a) (NCS)_2]$ , synthétisé par Busch et al.[71], est l'un des exemples (Figure I.16), possédant une TS à haute température. Notons, toutefois, que de nombreux autres ligands macrocycles sont connus pour impliquer des unités *porphyrine* ou *phthalocyanine* (Figure I.16). Mais ces ligands forment très souvent des complexes de coordination différente de six, des complexes de coordination tétraédrique [72] ou une pentaédrique [73] et ces derniers ne présentent aucune propriété de transition de spin.

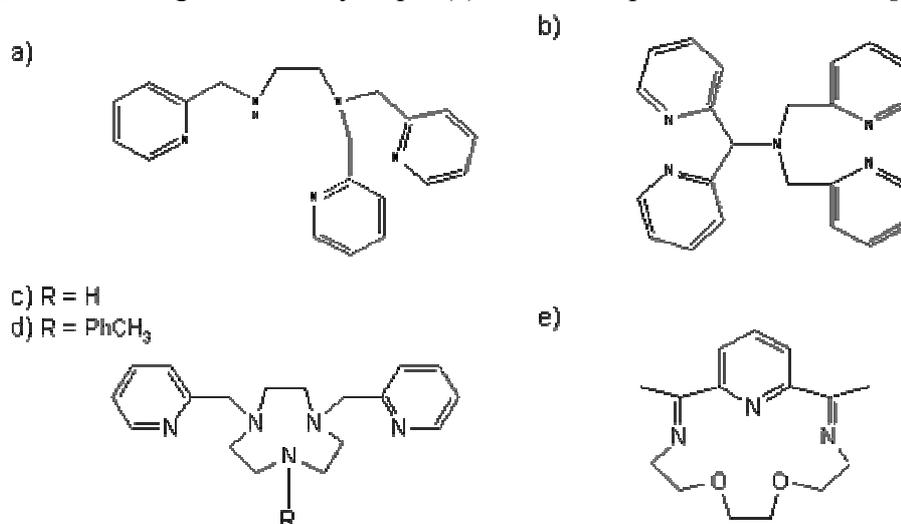


**Figure I.16** - Ligands tétradentates de type linéaire, *a,b* [71]; tripodal, *c-f* [68, 70]; et macrocyclique, *g,h,i* [72, 73].

*d) - Ligands pentadentates.*

A notre connaissance, il n'existe aucun complexe à TS dans la littérature contenant un ligand pentadentate linéaire. Par contre, deux complexes, de type tripodal présentent à l'état solide une TS. Il s'agit des complexes  $[\text{Fe } a \text{ NCS}]^{n+}$  et  $[\text{Fe } b \text{ NCS}]$  [72], rapportés par Toftlund (Figure I.17).

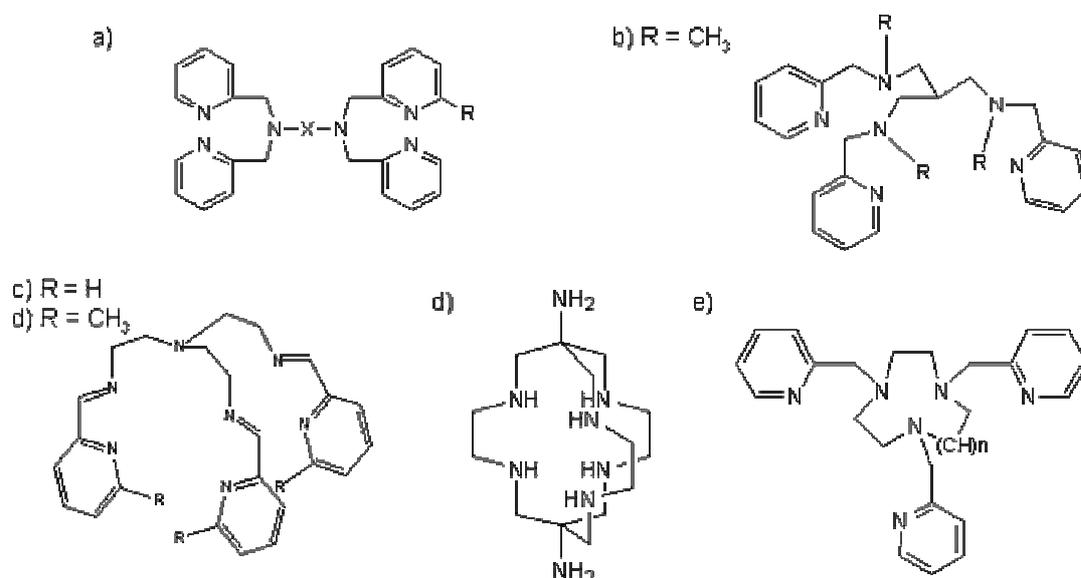
En ce qui concerne les ligands macrocycliques, il existe la série de complexes à partir des ligands *c* et *d*, étudiés par Spiccia (*c*) [74], puis par Toftlund (*d*) avec  $\text{NCS}^-$  comme contre-ion, et enfin le ligand macrocyclique (*e*), découvert par Nelson en 1985 [75].



**Figure I.17** - Ligands pentadentates de type, tripodal *a* et *b* [72], et macrocycliques *c* [74], et *d* [75].

e) - Ligands hexadentes.

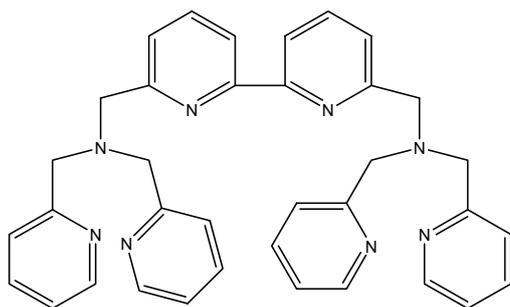
Les ligands hexadentes, à base de ligands linéaires sont très rares [69]. Par contre, un travail très important a été réalisé à partir de ligands de type tripodal (Figure I.18) par Carrol [76] (b), Wilson [77] (c) et Tuchagues [78]. A cet égard, notons que pour le complexe  $[Fe c (ClO_4)_2]$  l'introduction d'un groupement méthyle sur l'unité pyridine favorise le changement de coordination du fer entre la forme hexacoordinée et heptacoordinée [77]. Enfin, concernant les complexes à base de macrocycles, le phénomène de TS a été observé à l'état liquide pour un ligand de type *cage* (Figure 1.18), qui a la particularité d'être le seul complexe azoté aliphatique à présenter une TS [79]. Le composé  $[Fe e (ClO_4)_2]$ , ayant un ligand analogue à ceux introduits par Spiccia (Figure I.17), présente une TS avec un  $T_{1/2}$  de 380 K à l'état solide [80].



**Figure I.18** - Ligands hexadentes de type linéaire (a), tripodal (b, c) et macrocyclique (d, e).

f) - Ligands polydentates supérieurs aux ligands hexadentes.

Différents travaux sur des composés polydentates de degré de denticité supérieur à six sont en cours, notamment ceux du groupe de Totflund et al. [72]. A nos jours, il semble qu'il n'y ait pas d'exemples de complexes du Fe(II), avec des ligands heptadentes qui transitent. Cependant, il semble qu'un complexe basé sur un ligand octadentate (Figure I.19) transite en solution [81].



**Figure I.19** - Ligand octadentate décrit par Toftlund et al. [81]

*g) – Degré de coordination 7 : un cas atypique.*

Au travers de cette énumération succincte des types de ligands rencontrés dans la chimie du Fe(II), il a été signalé que la coordination 6 est clairement celle la plus couramment rencontrée (87 % des cas). Mais ce qui est encore plus intéressant de constater c'est qu'à ce jour aucun complexe à TS ne présente une coordination 4, ou même une coordination 5. Concernant maintenant la coordination 7, le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  semble être réellement le seul, où un phénomène de TS est suspecté à l'état solide. Cette observation justifie en soi une partie du travail réalisé sur ce complexe.

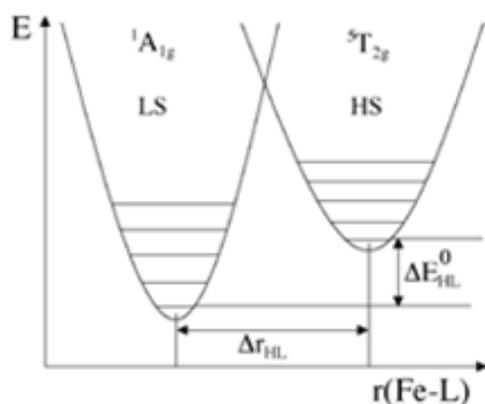
### I.2.3 – Métastabilité et Multimétastabilité.

#### I.2.3.1 – Métastabilité.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit le phénomène LIESST sur la base de deux puits de potentiels, en accord avec le modèle d'une coordonnée unique de réaction SCC. Rappelons que dans cette approche, la distance Fe-Ligand est prise comme coordonnée de réaction, chaque état de spin est représenté par un puit de potentiel harmonique. L'état BS est la forme thermodynamiquement la plus stable tandis que l'état HS est metastable (Figure I.20)

L'influence des interactions à courte et longue portée au sein du réseau cristallin sont bien sur non négligeables. Cela se traduit par une variation de l'énergie d'activation, en raison de la modification de la pression interne. Cependant le modèle à deux puits de potentiels, contenant un état stable et un état metastable, reste encore valide.

Un tel raisonnement basé sur deux puits de potentiels démontre, si nécessaire, la pertinence d'utiliser la terminologie de solide moléculaire.

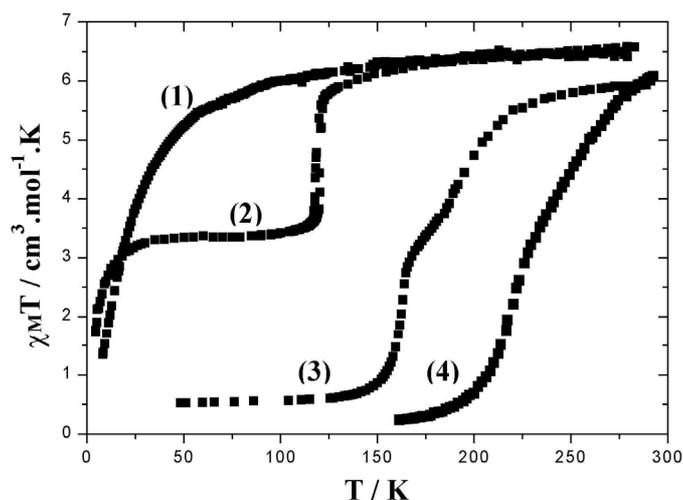


**Figure I.20** - Représentation schématique des puits de potentiel HS et BS en fonction de la coordonnée de vibration.

### I.2.3.2 – Multimétastabilité : système dinucléaire.

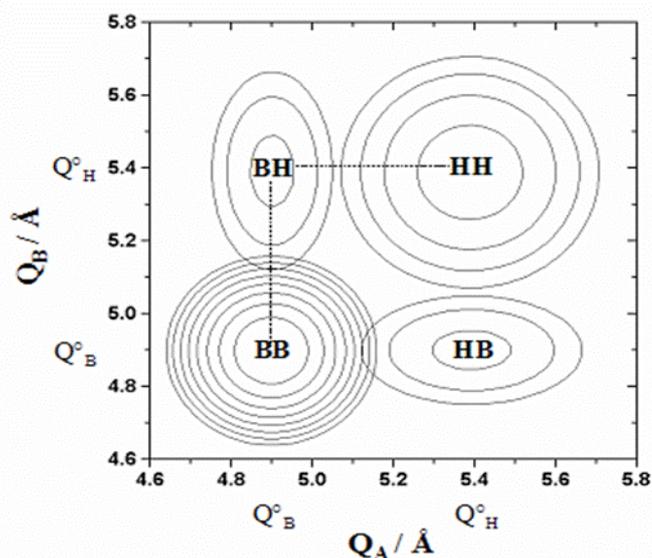
Dans ces dernières années, l'intérêt pour des systèmes de type polymérique et de type cluster a significativement augmenté. Les premières études de cluster à TS, de type dinucléaires et trinucleaires ont été réalisés par Real [82, 83, 84] et Reedijk [85] respectivement. Plus récemment, un cluster de type 2+2 a été rapporté par Breuning et al. [86]. Par ailleurs, il existe des complexes issus des polymères de coordination à base de triazoles et tetrazoles. Ils ont été principalement développés par les groupes de Lavrenova, Hassnoot, Gülich et Létard.

Revenons maintenant sur le cas de complexes binucleaires. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques de ces derniers ont été rapportées dans la littérature relativement récemment [82-84, 87, 88]. La Figure I.21 présente la réponse magnétique des 4 composés synthétisés par l'équipe du Prof. Real. Pour le cas du composé **1**, il a été rapporté une diminution continue du produit  $\chi_M T$  lorsque la température diminue, cela en raison de l'existence d'un couplage antiferromagnétique entre les deux ions Fe(II) HS [89]. Le composé **2**, quand à lui présente une transition de spin incomplète entre l'état HS-HS et l'état HS-BS [84,90]. Enfin les composés **3** et **4** présentent un phénomène de TS en deux étapes, respectivement, le passage de l'état HS-HS  $\rightarrow$  BS-HS  $\rightarrow$  BS-BS [89].



**Figure I.21** - Comportement magnétique en température des composés dinucléaires 1-4 [82-84]

Le comportement macroscopique est ainsi interprété comme à partir du diagramme I.6. La stabilisation de l'état HS-BS a été attribuée à la synergie entre les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Par la suite, les études par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique externe ont confirmé l'existence d'une transition de spin en deux étapes et non d'un mélange de deux conformations transitant en une seule étape [84,90].



**Diagramme I.1** - Projection dans le plan ( $Q_A, Q_B$ ) des puits de potentiels relatifs à un système dinucléaire à transition de spin.

Concernant maintenant l'effet LIESST de ces composés binucléaires, la première expérience a été réalisée en 1999 sur le complexe **3**. Les courbes T(LIESST) obtenues ont clairement démontré la population de l'état photoinduit HS-HS couplé antiferromagnétiquement [87].

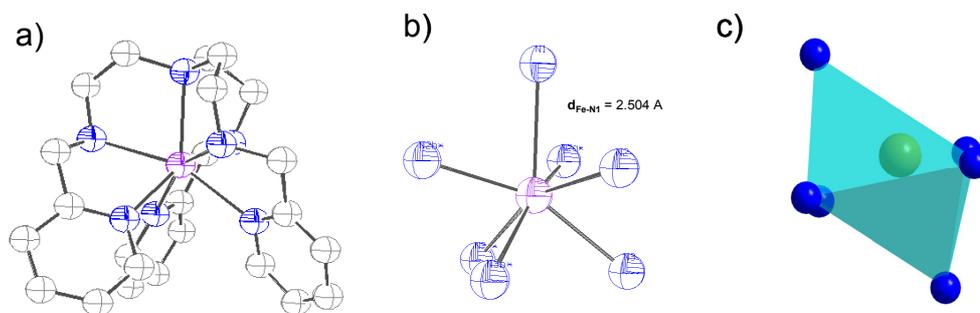
Par la suite, une étude des processus de relaxation a permis de mettre en évidence la présence de l'état intermédiaire HS-BS [88]. En d'autres termes, dans un complexe binucléaire à TS, le processus ne s'explique plus uniquement en tenant compte de deux puits

de potentiel, d'un état stable et d'un état métastable, il est nécessaire d'impliquer plusieurs états métastables. C'est en ce terme que nous définissons la multimétastabilité.

### I.2.3.3 – Multimétastabilité: changement de coordination.

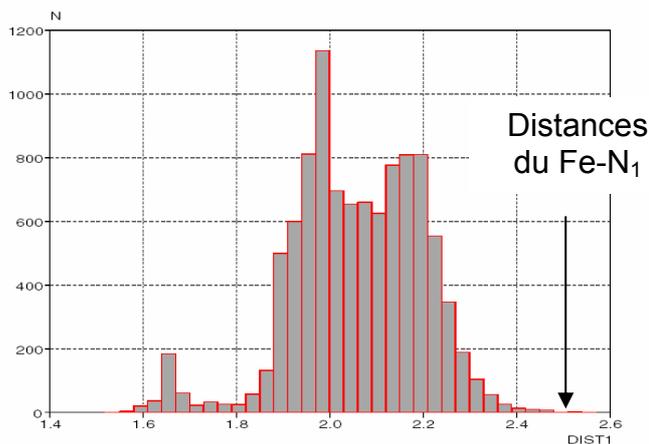
Si les longueurs des liaisons metal-ligands ont longtemps été tenues comme seuls responsables de l'influence de la sphère de coordination sur la transition de spin, des études récentes ont montré que tel n'est pas le cas. En particulier, la distorsion du polyèdre semble, en fait, jouer un rôle beaucoup plus important. A titre d'exemple, des études menées par Guionneau et al. [53] dans le cas de l'étude de la famille  $[Fe(PM-X)_2(SCN)_2]$ , où le fer est placé dans une symétrie octaédrique, montrent une corrélation directe entre la distorsion de l'octaèdre et la température de la transition thermique  $T_{1/2}$ . Ainsi, on peut penser qu'un changement de coordination peut avoir un impact sur la transition de spin pour un complexe donné.

Prenons l'exemple du  $[Fe((6-py)_3trem)](ClO_4)_2$ , ce composé a été largement étudié pendant les années 70 [91, 92]. La structure, résolue dans les années 80 [93] montre une distorsion de type trigonal. Ce type d'effet est, en fait, induit par le ligand heptacoordiné. Nous observons que le fer se trouve dans une symétrie pseudooctaédrique fortement induite par le ligand de caractère heptadentate.



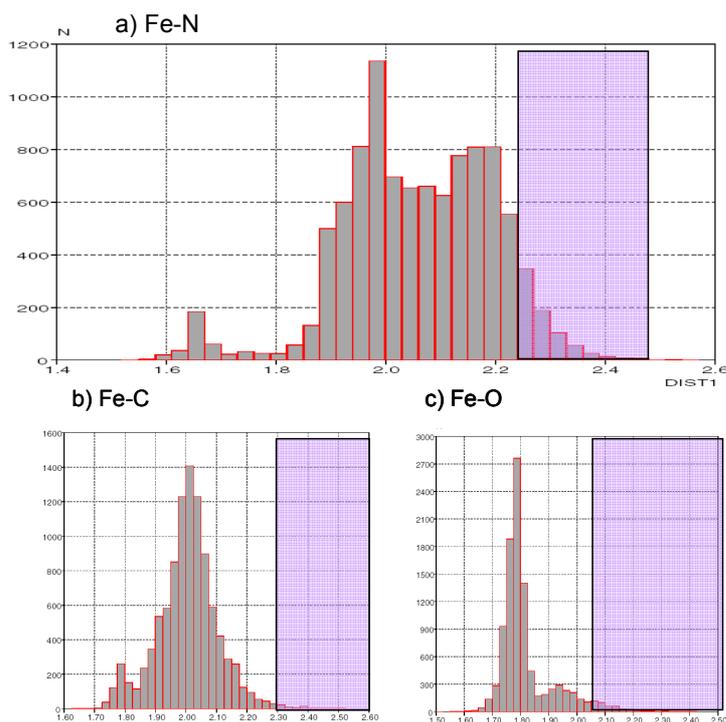
**Figure I.22.** – Structure de la forme cationique  $[Fe((6-py)_3trem)]^{2+}$ , (b) positions des azotes autour du Fe(II) dans le composé, (c) Pseudooctaèdre résultant après avoir enlevé la liaison Fe-N<sub>1</sub>.

Maintenant, si l'on regarde les distances Fe-N, au regard de la distribution des distances de la Cambridge Data Base, ce complexe caractérisé par une distance de Fe-N<sub>1</sub> = 2,504 Å est situé dans une région de très faible probabilité.



**Figure I.23** - Histogramme de la distribution de distances du Fe-N, des composés du fer.

Si maintenant on regard l'histogramme de la distribution des distances Fe-N, on s'aperçoit par ailleurs que de nombreux complexes du fer sont à la frontière de deux coordinations et que le passage de l'une à l'autre ne tient qu'à peu. En effet, dans certains cas les distances Fe-X où X = N,C,O (sont à la limite des distances considérées comme correspondant à des liaisons (zone en grise).



**Figure I.24** - Histogrammes des distributions des distances trouvées dans la CSD pour les liaisons Fe-N(a), Fe-C(b) et Fe-O(c). La zone colorée correspond aux limites des distances considérées comme des liaisons.

Notons que, s'il est désormais démontré que la distorsion du polyèdre joue un rôle très important dans le phénomène de transition de spin [53], aucune étude systématique sur les conséquences d'un changement de coordination durant la transition de spin n'a été réalisée.

Ceci là encore justifie la raison de l'étude que nous souhaitons réaliser sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Il est en effet suspecté un changement de coordination au cours du phénomène de TS de la forme 6. Si tel était le cas, nous aurions alors un nouvel exemple de système multimétastable. Il serait alors très intéressant d'étudier les propriétés magnétiques et photomagnétiques en fonction de la métastabilité des différents états de spin.

# PARTIE II

## Le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

II.1 – Contexte de l'étude du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	37
II.2 – Transition de spin thermique.	43
II.3 – Diagramme de phase. Un complément d'information.	57
II.4 – Transition de spin thermique : une vision générale du diagramme de phase du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	67



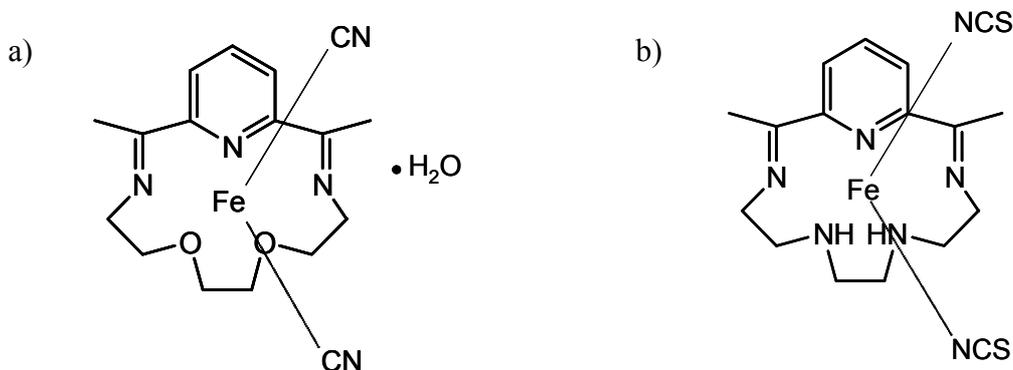
## II.1 - Contexte de l'étude du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### II.1.1 - Nomenclature des complexes de type $[\text{Fe}(\text{L}_{abcd}(\text{N}_i\text{O}_j\text{S}_z))(\text{X})_n] \cdot \text{solv}$

Tout au long de ce manuscrit nous allons décrire la synthèse et les propriétés de divers complexes macrocycliques, aussi afin de faciliter la discussion nous noterons arbitrairement le ligand macrocyclique  $\text{L}_{abcd}(\text{N}_i\text{O}_j\text{S}_z)$ , obtenu à partir de la diacétylpyridine et d'une diamine, et le complexe sera appelé  $[\text{Fe}(\text{L}_{abcd}(\text{N}_i\text{O}_j\text{S}_z))(\text{X})_n] \cdot \text{solv}$

- $a, b \dots$  représente le nombre d'atomes de carbone dans chacun des différents ponts du ligand.
- $i, j, k$  sont les nombres d'atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, du ligand macrocyclique, liés respectivement au métal.
- $X_n$  est le contre-ion du complexe.
- $\text{solv}$  représente les molécules de solvant par entité moléculaire.

Prenons ainsi deux exemples, le  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  et le  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{NCS})_2]$ , la représentation schématique selon notre nomenclature est décrite par le schème II.1.



**Schème II.1** - Représentation schématique des complexes a)  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  et b)  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{NCS})_2]$ .

## II.1.2 – Complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ - Rappels Bibliographiques.

A ce jour, il existe quatre articles décrivant principalement la synthèse et les propriétés du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

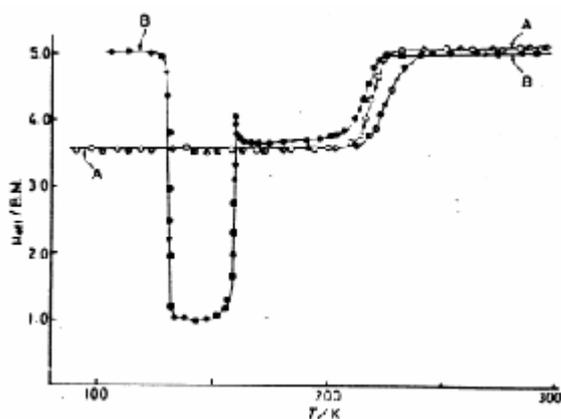
### II.1.2.1 - Publication de Nelson et al. (1986) [75].

Cet article constitue la première description du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Il est rapporté la synthèse et les premières caractérisations magnétiques. Nelson remarque ainsi que le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est dans un état HS à température ambiante, contrairement aux autres analogues à base de ligands macrocycliques qui sont généralement BS à température ambiante [94]. La Figure II.1 rapporte le comportement magnétique (en unités  $\mu_{\text{eff}}/\text{B.M}$ ) du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Une TS incomplète est observée autour de 220 K avec un fort résidu HS à basse température (3,6 B.M).

Dans ce même article, Nelson a également effectué une étude par spectroscopie Mössbauer. Il montre que l'état atteint à basse température est un état mixte HS:BS.

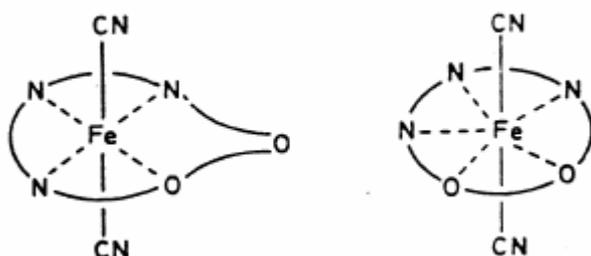
Nelson décrit également la possibilité de piéger l'état HS à basse température, par un effet de trempage à 80 K (Figure II.1). Il indique qu'en augmentant la température (vitesse de chauffage de  $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) l'état HS piégé se relaxe vers 130 K, avec une transformation de 90% des ions HS dans l'état BS. Ensuite lorsque la température atteint 170 K une première TS thermique est observée puis une seconde aux environs de 220 K.

Enfin, Nelson mentionne que selon la synthèse le comportement magnétique peut-être différent. Il conclut ainsi que ce complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est fortement dépendant de son histoire et/ou de la façon de préparer l'échantillon.



**Figure II.1** - Transition de spin du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  à vitesse de refroidissement et de chauffage de  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (A) et suite à refroidissement rapide et à un réchauffement à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (B) selon [75]

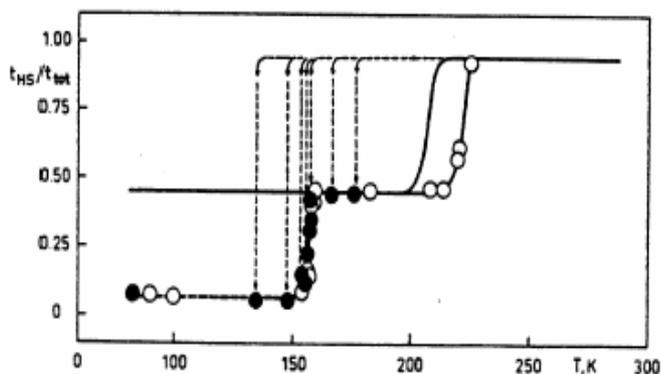
Concernant la structure moléculaire du complexe à température ambiante, Nelson avance deux hypothèses. Selon lui, le métal est soit hexacoordiné et le polyèdre de coordination est de type octaédrique, soit le métal est heptacoordiné et le polyèdre de coordination est une bipyramide pentagonale. Une forme bipyramide pentagonale a ainsi été décrite pour les complexes de type  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{SCN}))_2]$  où l'anion est le thiocyanate,  $\text{SCN}^-$  [95,96]. Enfin, Nelson indique que si la TS est accompagnée d'un passage d'une forme bipyramide pentagonale à une forme où le métal est hexacoordiné, la modification de la structure doit être très importante. Le rôle du ligand doit être, en conséquence, primordial afin d'assurer la réorganisation de la structure (Figure II.2)



**Figure II.2** - Hypothèses de coordination du ligand  $\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans l'état HS selon Nelson et al. [75]

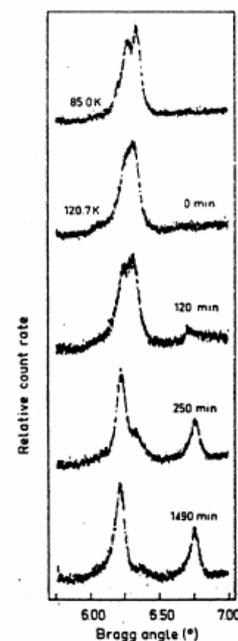
### II.1.2.2 - Publication de E. König et al. (1987) [97].

Cet article de 1987 complète l'étude initiée par Nelson. Diverses informations sont collectées en utilisant la spectroscopie Mössbauer et la diffraction de rayons X sur poudre. Cet auteur rapporte, notamment, des expériences de trempes réalisées entre 176,5 K et 134,8 K. La Figure II.3 décrit l'évolution de la fraction HS (calculée à partir du rapport  $t_{\text{HS}}/t_{\text{tot}}$ ) en fonction de la température. Nous pouvons observer que de 134,8 à 150 K, le rapport  $t_{\text{HS}}/t_{\text{tot}}$  est proche de zéro. Les paramètres obtenus par spectroscopie Mössbauer sont caractéristiques d'un état BS. Entre 160 et 225 K, le rapport final  $t_{\text{HS}}/t_{\text{tot}}$  est égal à 0,5 et les spectres Mössbauer indiquent un état mixte HS:BS de rapport 1:1. Entre 225 et 300 K, le rapport  $t_{\text{HS}}/t_{\text{tot}}$  augmente jusqu'à 1,0, indiquant un état pur HS.



**Figure II.3**- Dépendance de la fraction HS notée  $t_{\text{HS}}/t_{\text{tot}}$  en fonction de la température.

En parallèle à ce résultat, König rapporte une série de diffractogrammes réalisés sur poudre avec comme objectif de suivre le processus de relaxation du HS trempé à 120 K. La Figure II.4 présente la région angulaire 5,75-7°. Les deux premiers diffractogrammes sont caractéristiques de l'état HS trempé respectivement à 85 K et 120,7 K au temps zéro. A 120,7 K, le diffractogramme change nettement en fonction du temps. Après 1490 min, une deuxième raie est apparue, caractéristique selon König de l'état BS. Ainsi, cet auteur mentionne que la relaxation de l'état HS (piégé thermiquement) vers l'état BS se produit sans population de l'état intermédiaire HS:BS (1:1).

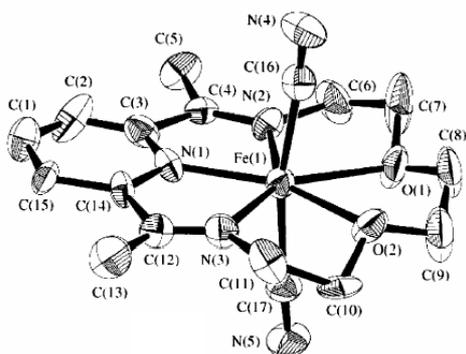


**Figure II.4** - Diffraction de rayon X sur poudre entre 5,75° et 7° pour la relaxation HS→BS de l'état trempé à 120 K [97].

Enfin dans la discussion finale de l'article de König, est abordé le problème de la géométrie de la sphère de coordination autour de l'ion Fe(II). König note qu'un changement de structure moléculaire entre une forme hepta- et hexacoordinée est inhabituelle. Toutefois, il est en accord avec une telle hypothèse.

### II.1.2.3 - Publication de Hayami et al. (Groupe de O. Sato) (2001) [43]

Cet article rapporte la première description de la structure cristalline du complexe  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$  (T=270 K) (Figure II.5). Ces auteurs mentionnent, toutefois, une difficulté d'affinement des paramètres atomiques. Ils proposent un groupe d'espace non centrosymétrique (Cc) avec une structure de type heptacoordinée avec l'une des liaisons Fe-O particulièrement longue (2,41 Å). Ce résultat est, en conséquence, assez étrange, un doute semble subsister sur la coordinence du métal à température ambiante.



**Figure II.5** - Structure moléculaire du composé  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$  déterminée par diffraction X, selon Réf. [43]

En parallèle à ce résultat Hayami et al. [43] rapportent que l'état BS peut être photo-excité en irradiant le complexe à basse température avec une lampe Hg-Xe polarisée ( $\lambda \approx 550 \text{ nm}$  ;  $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Ces auteurs observent que lorsque l'irradiation est stoppée et que la température est légèrement augmentée, le processus de relaxation se produit en deux étapes (Figure II.6) : l'une autour de 130 K avec une chute de la valeur magnétique de  $2,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $2,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et l'autre autour de 190 K avec une montée et descente du signal magnétique.

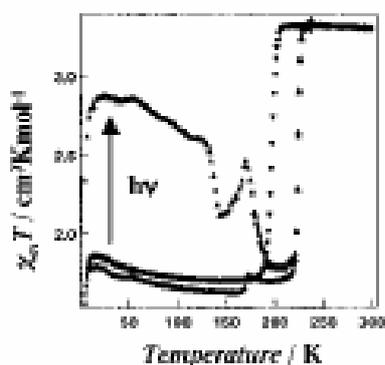


Figure II.6 - Mesure de la température LIESST rapportée par Hayami-Sato et al. [43]

#### II.1.2.4 - Publication de H. Liu et al. (Groupe de O. Sato) (2004) [98]

A notre connaissance, cet article représente le dernier résultat en date rapporté sur le complexe  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ . Dans ce travail, Liu et al.[98] décrivent un effet photomagnétique réversible et *bidirectionnel* (Figure II.7). Selon ces auteurs, l'irradiation de l'état intermédiaire HS:BS à 5 K peut-être réalisée, -soit en utilisant la longueur d'onde,  $\lambda \approx 980 \text{ nm}$  avec une augmentation de la réponse magnétique, correspondant à l'effet LIESST(L→H) de l'état HS(H) vers l'état BS(L), - soit à  $\lambda \approx 1340 \text{ nm}$  avec une diminution du signal magnétique typique d'un effet LIESST de l'état HS vers l'état BS (H→L, Figure II.7).

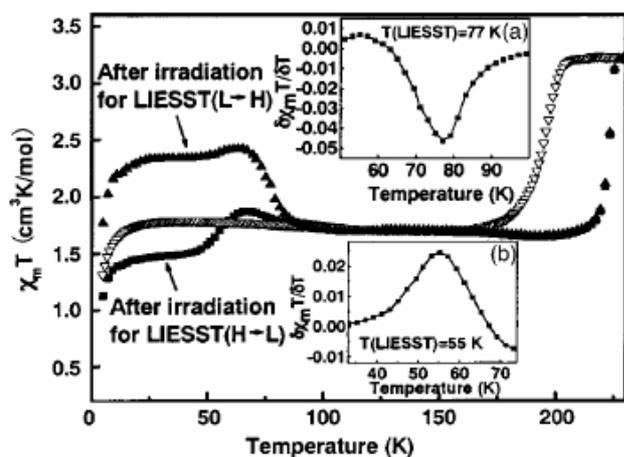


Figure II.7 - Influence d'une irradiation à deux longueurs d'onde ( $\lambda \approx 980 \text{ nm}$  et  $\lambda \approx 1340 \text{ nm}$ ) sur l'état intermédiaire [98].

### II.1.3 - Conclusions.

Au regard de ces divers articles, il est évident que les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont très originales. Signalons d'abord que la température limite de métastabilité de l'état photo-induit de 130 K [43] est à nos jours la plus haute valeur rapportée pour un complexe à transition de spin [39,44,48,64].

Par ailleurs, les travaux de Nelson [75] et König [97] semblent indiquer que la compréhension des propriétés physiques de ce complexe est liée à la conformation adoptée par le métal. Malheureusement, Hayami et al.[43] mentionnent que l'obtention et la manipulation des cristaux ne sont pas aisées. Enfin, la structure de l'état HS à haute température semble ambiguë, avec une non-équivalence des distances Fe-O.

Concernant maintenant la conformation rencontrée à basse température, il a été mentionné que selon l'histoire du composé l'état stable était soit l'état BS, soit l'état HS:BS.

Enfin, l'effet photo-induit bidirectionnel rapporté par Liu et al.[98] est loin d'être classique et compris. L'ensemble de ces questions explique l'intérêt que nous avons porté à ce composé. L'objectif du chapitre suivant est de collecter des informations sur les phases mises en jeu au cours du processus de transition de spin thermique. Notre idée est que ce complexe présente très certainement plusieurs états métastables selon l'influence de la température et de la lumière.

## II.2 - Transition de spin thermique.

### II.2.1 - Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1$ .

La synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été réalisée selon la procédure décrite par Nelson [75]. Il s'agit tout d'abord de préparer le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  puis ensuite *in situ* d'ajouter un excédent de NaCN pour obtenir  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Schéma II.3).

Le chlorure de fer (1,22 g ;  $6 \cdot 10^{-3}$  mol) et la 2,6-diacétylpyridine (1,0 g ;  $6 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans un mélange méthanol/eau (60 mL/20 mL) préalablement dégazé en présence de 0,66 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . La 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (0,92 mL ;  $6 \cdot 10^{-3}$  mol) est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel, maintenu au reflux pendant 16 h (formation de  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  *in situ*), est ensuite réduit de moitié de son volume pour être ajouté à une solution aqueuse dégazée (30 mL) contenant NaCN (6,6 g ;  $1,44 \cdot 10^{-3}$  mol) et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,3 g). L'ensemble est agité 12 h à température ambiante. Le solide formé est filtré et lavé avec de l'eau et du méthanol. Après séchage sous vide, on recueille 0,75 g de microcristaux violet foncés (Rdt = 45 %). I.R :  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2104  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1640 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

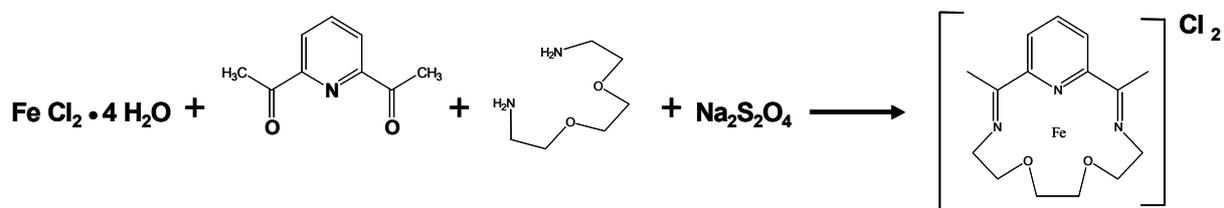


Schéma II.2.- Voie de synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{Cl})_2]$  en solution.

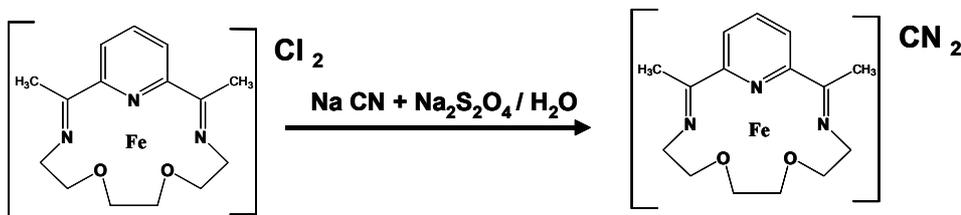


Schéma II.3.- Voie de synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

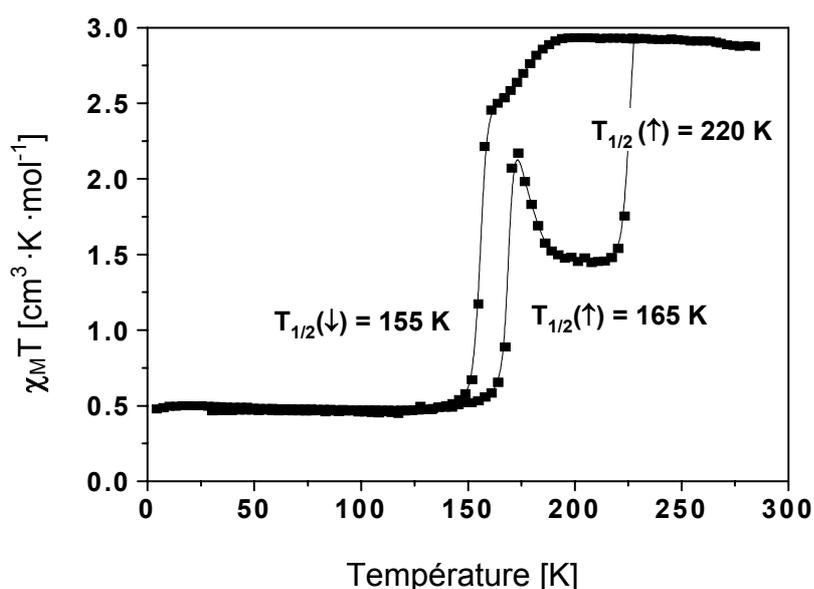
## II.2.2 - Réponse magnétique du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

### II.2.2.1 – Résultats expérimentaux :

La figure II.8 présente le comportement magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  enregistré au cours du cycle thermique de température ambiante 290 K à 10 K. L'échantillon dans la cavité du magnétomètre SQUID est refroidi à une vitesse constante de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et le délai entre deux points de mesure est de 10 secondes.

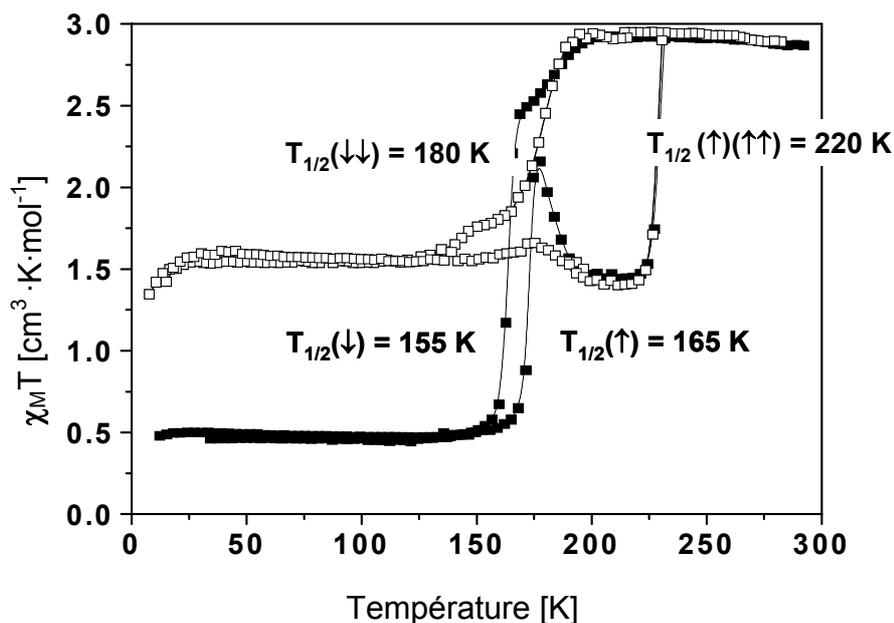
La réponse magnétique du composé à température ambiante, décrite en terme de susceptibilité magnétique (en unités  $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est égale à  $2,8 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est caractéristique d'un état HS. Elle reste inchangée jusqu'à 200 K, où une légère chute se produit. Ensuite, une TS abrupte est observée à  $T_{1/2}(\downarrow) = 155 \text{ K}$ . A 150 K, le signal magnétique est proche de  $0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , puis ensuite il reste inchangé jusqu'à 10 K. Cette valeur de  $0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  est caractéristique d'un état BS avec un faible résidu d'état HS de 17 %.

En mode chauffage, le signal magnétique est constant jusqu'aux environs de 160 K, où une première TS abrupte se produit à  $T_{1/2}(\uparrow) = 165 \text{ K}$ . Ensuite, à partir de 170 K, le produit  $\chi_M T$  ( $2,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) chute de nouveau pour atteindre une valeur de  $1,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 190 K. Cette réponse magnétique reste inchangée pendant environ 35 K. A 220 K, une deuxième TS abrupte  $T_{1/2}(\uparrow) = 220 \text{ K}$  est observée, et à 290 K la valeur magnétique est proche de celle de l'état initial HS.



**Figure II.8.-** Transition de spin thermique observée au cours du premier cycle de température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

La Figure II.9 compare le comportement magnétique du premier cycle thermique à celui obtenu au cours des cycles suivants. De façon intéressante, nous constatons qu'à partir du deuxième cycle thermique une nouvelle transition de spin à  $T_{1/2}(\downarrow\downarrow) = 180$  K et  $T_{1/2}(\uparrow\uparrow) = 220$  K se produit avec une hystérésis de 40 K. Ce comportement magnétique reste ensuite inchangé pour les cycles thermiques suivants, à conditions que la vitesse de chauffage et de refroidissement soient constante ( $\Delta t = 10$  s), et que les cycles thermiques soient effectués sans interruption. Nous reviendrons par la suite sur ces différents points.



**Figure II.9** - Transition de spin thermique observée pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  au cours du premier cycle thermique (■), et des cycles thermiques suivants (□) à  $\Delta t = 10$  s (sans interruption de mesure).

### II.2.2.2 – Identification des phases mises en jeu.

Le comportement magnétique que nous venons de décrire est cohérent avec les résultats préalablement décrits par Hayami et al. [43]. Toutefois, la question qui se pose est l'identification de la nature des phases (état de spin, phase unique ou mélange, structure cristalline) mises en jeu au cours des phénomènes de transition de spin. Afin de faciliter les discussions dans la suite de ce manuscrit nous proposons, arbitrairement, de noter :

- La Phase **A**, l'état HS de départ et phase **A'**, l'état HS atteint au cours de la remontée en température.
- Les phases **B** et **C** correspondent, quant à elles, aux deux états respectivement avec une valeur magnétique de  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Les phases **B'** et **C'** sont celles observées dans la région 190-220 K

La figure II.10 reprend ces diverses phases et les situe en fonction du comportement magnétique. Au regard de cela, il semblerait que l'on ait l'enchaînement suivant représenté sur le schéma II.4. Nous allons tenter par la suite d'analyser la pertinence des différentes phases ainsi que d'en préciser la nature exacte.

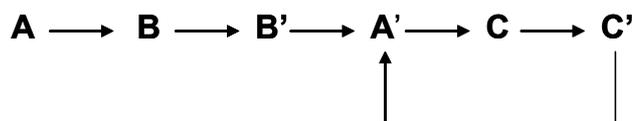


Schéma II.4 – Evolution de phases en fonction du phénomène de transition de spin.

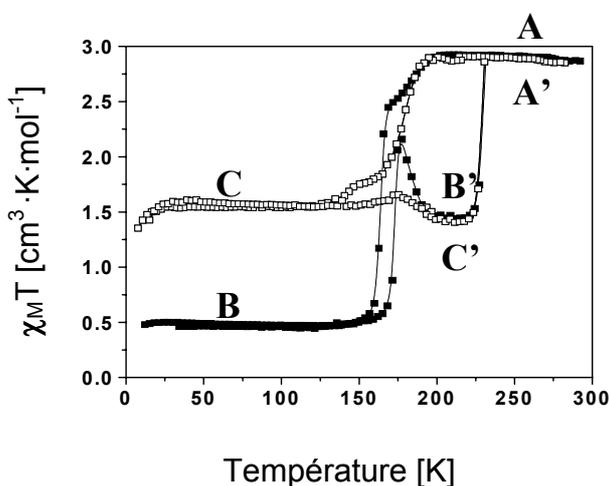


Figure II.10 - Proposition de nomenclature des différentes phases.

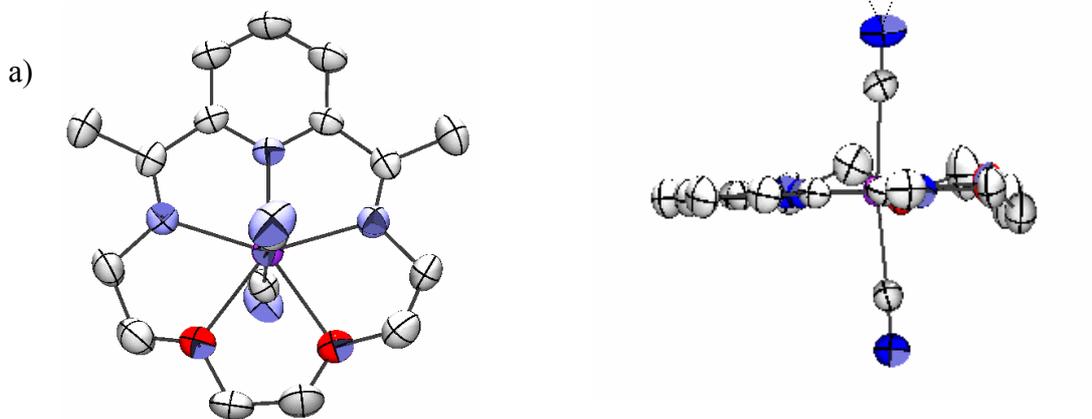
## II.2.3.- Etude structurale du complexe $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ .

### II.2.3.1- Structure cristalline à température ambiante, phase A [9, 10].

La structure cristalline a été résolue à température ambiante (Tableau II.1, Annexe 2) à partir d'un microcristal de dimension  $0,05 \times 0,05 \times 0,03 \text{ mm}^3$ . Ces résultats démontrent sans ambiguïté que l'ion Fe(II) est bien placé dans une symétrie de type bipyramidale à base pentagonale. Les hétéroatomes du macrocycle, nommé  $L_{222}(N_3O_2)$ , se placent aux sommets du pentagone et les deux ions cyanures occupent les positions axiales. La structure adoptée par le ligand macrocycle est plane comme illustré sur la figure II.11. Nous constatons également la présence d'une molécule d'eau par complexe dans le réseau. La cohésion cristalline semble être assurée par les liaisons de type hydrogène entre les molécules d'eau et les ligands  $CN^-$  (Figure II.11.b).

Formule brute	$C_{17} H_{23} Fe N_5 O_3$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	1896,2(13)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
$\beta$	$116,27^\circ$
Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ )	$a = 17,326(5)$ $b = 12,054(5)$ $c = 10,125(5)$

**Tableau II.1** - Maille cristalline du complexe à 293 K [99]. Voir annexe pour les détails de la détermination structurale



**Figure II.11** - a) Vue ORTEP du composé perpendiculaire au plan du ligand. b) Vue des interactions intermoléculaires par liaison hydrogène.

La structure cristalline de  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [99], que nous venons de rapporter, est différente de celle préalablement publiée par Sato et al. à 270 K [43]. Cependant comme nous l'avons précédemment souligné, la qualité de la détermination structurale obtenue par ces auteurs peut être mise en doute. En effet, Hayami-Sato et al. avaient signalé une difficulté dans l'étape d'affinement des paramètres atomiques. A la vue de leur fichier.cif, deux problèmes majeurs peuvent être notés: d'une part, une valeur trop élevée du déplacement maximal des paramètres atomiques au cours du dernier cycle d'affinement, qui traduit très certainement une non convergence de cet affinement, et d'autre part, une valeur inexplicée du paramètre de Flack (-0,57) qui suggère un problème dans la chiralité du groupe d'espace. A cet égard, les auteurs avait choisi un groupe d'espace non centrosymétrique,  $Cc$ . Dans notre cas, nous avons déterminé la structure dans le groupe d'espace centrosymétrique,  $C2/c$ , où l'affinement a pu être conduit à son terme.

Par contre, si la structure est traitée avec le jeu de données du groupe d'espace Cc (choisi par Sato et al. [43]) nous retrouvons les mêmes problèmes rencontrés par les auteurs. Ceci nous permet tout d'abord d'affirmer que le groupe d'espace précédemment publié est erroné [99].

Par ailleurs, cette rectification du groupe d'espace est d'importance. En effet, dans le groupe d'espace centrosymétrique C2/c les deux atomes d'oxygène liés au fer sont symétriques (Tableau II.2) alors qu'une dissymétrie était présente pour le groupe d'espace non centrosymétrique Cc. Ceci lève toute ambiguïté sur la coordinence du fer à température ambiante. Par ailleurs, les longueurs de liaisons deviennent conformes à celles traditionnellement décrites dans la littérature. Enfin, les distances Fe-N sont conformes à celles attendues pour un état HS [53].

Ce résultat nous amène donc à conclure qu'à température ambiante, la phase **A** correspond à l'ion Fe(II) dans l'état HS avec une coordinence 7. Nous adopterons par la suite la notation HS<sub>7</sub> [99].

	C2/c (293 °K)
Fe-O <sub>1</sub> (Å)	2,329(3)
Fe-O <sub>2</sub> (Å)	2,329(3)
Fe-N <sub>1</sub> (Å)	2,107(3)
Fe-N <sub>2</sub> (Å)	2,203(3)
Fe-C(Å)	2,163(3)

**Tableau II.2** - Longueurs de liaison au sein du polyèdre FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub> à 293 K pour le complexe  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$  [99].

### II.2.3.2 - Structure cristalline en fonction de la température.

Si maintenant nous tentons de discuter les modifications attendues à basse température, c'est-à-dire après la TS thermique, il doit être remarqué que les liaisons Fe-O sont symétriques dans le groupe d'espace C2/c. Ainsi, tout changement de coordination de l'ion métallique au cours de la TS devra obligatoirement impliquer les atomes d'oxygène et donc engendrer une forte modification de la symétrie cristalline. En effet, le passage d'un polyèdre FeN<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vers un polyèdre FeN<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O, hypothèse de Nelson [75], se traduirait impérativement par la disparition de l'axe d'ordre deux. De plus, un large changement structural peut aussi être prédit par des considérations sur le volume du polyèdre de coordination. Il est, en effet, connu que le volume du polyèdre de coordination 6 pour l'ion

Fe(II) décroît de 13,0(5) Å<sup>3</sup> à 10,0(5) Å<sup>3</sup> lors de la transition HS→BS, soit 25% de réduction [53]. Nous avons calculé, à partir de la structure cristalline du complexe heptacoordiné dont nous parlons ici, que le volume du polyèdre est de 17,0 Å<sup>3</sup> dans l'état HS<sub>7</sub>. Le passage à un polyèdre hexacoordiné dans l'état BS, donc de valeur 10,0(5) Å<sup>3</sup>, correspondrait à une modification de 60 % de la valeur initiale. Cette large modification se répercutant, d'une façon ou d'une autre, à l'ensemble de l'édifice cristallin, un re-arrangement structural très important est, en conséquence, attendu à basse température.

De fait, les remarques précédentes sont cohérentes avec les expériences de diffraction de rayon X sur monocristal que nous avons réalisées à basse température. En effet, à chacun de nos essais, nous avons constaté que les cristaux se sont endommagés, et cela, quelle que soit la vitesse de refroidissement. Cette diminution de la qualité structurale à basse température est très problématique. Il doit être rappelé que la qualité (taille, mosaïcité, intensité de diffraction) des échantillons obtenus à température ambiante était déjà à la limite pour une détermination de la structure cristalline. A basse température, le nombre et l'intensité des pics de diffraction ont encore baissé, à tel point qu'aucune information structurale ne peut être obtenue sur les phases basses températures BS. Nous avons donc tenté de collecter des informations en faisant appel, d'une part à des calculs théoriques et d'autre part, à l'étude par diffraction X sur poudre.

### II.2.3.3 - Approche théorique – méthode DFT.

Cette recherche d'informations sur la coordinence de l'ion Fe(II) a été réalisée en collaboration avec Latévy Max Lawson Daku, du groupe du Prof. Andréas Hauser de Genève (Suisse). La méthode de calcul utilisée a été la DFT (Density Functional Theory) [100]. De nos jours plusieurs articles dans la littérature impliquent ce type de calcul pour rendre compte du phénomène de transition de spin [101], de l'importance de la contribution vibrationnelle sur les processus de relaxation [102],....

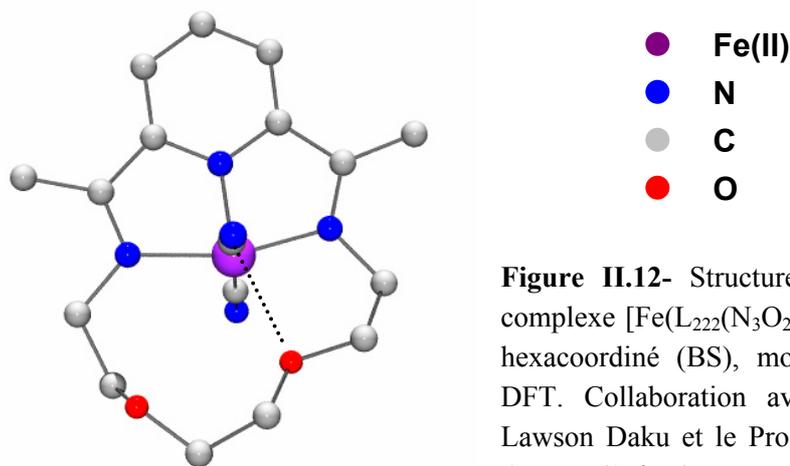
Dans le cadre de l'étude du complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O les résultats sont encore préliminaires. Les efforts actuels concernent le diagramme d'énergie afin de situer les divers états impliqués dans le processus de transition de spin. Cependant un certain nombre d'informations peut déjà être signalé.

- L'étude DFT du complexe isolé [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O montre clairement que la TS est accompagnée d'une forte modification de la géométrie pendant la conversion HS↔BS. Rappelons à ce titre que la symétrie du complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O dans l'état HS impose la présence d'un axe C<sub>2</sub>, comme indique la structure cristalline. Une telle contrainte a bien évidemment été enlevée pour les calculs de l'état BS, car le passage d'un ion Fe(II) en coordinance 7 à une

coordinance 6 se traduit par une perte de la symétrie due à l'élongation d'une des liaisons Fe-O.

- L'ensemble des méthodes DFT utilisées (cf. Annexe 3) montre une élongation d'une des liaisons Fe-O au cours du passage HS→BS. Toutefois, selon la méthode impliquée l'évolution des distances Fe-O est sensiblement différente. A titre d'exemple, les fonctionnelles de densité PBE, PW91 et RPBE montrent qu'un des deux atomes d'oxygène s'approche de l'ion Fe(II) de 0,2 Å, tandis que l'autre s'éloigne de 1 Å durant la TS. Les méthodes DFT OLYP et HCTH407 montrent, quant à elles, un éloignement des deux Fe-O d'environ 0,2 Å et 0,7 Å respectivement. Cependant, il doit être indiqué que cette difficulté de décrire proprement l'évolution de la sphère de coordination de l'atome de fer entre le BS et le HS par les calculs DFT est exclusivement limitée aux atomes oxygène. Quelque soit la méthode utilisée, la variation des liaisons Fe-C et Fe-N est relativement proche. A titre d'exemple, dans l'état HS, les distances optimisée pour les liaisons Fe-N et Fe-C présentent un écart type de 0,05 Å contre 0,2 Å pour la liaison Fe-O.
- Concernant maintenant la prédiction du phénomène de TS par la méthode DFT, rappelons qu'en général les complexes à TS présentent une différence d'énergie à T→0 entre les états HS et BS ( $\Delta E_{HL}^{\circ}$ ) de l'ordre de 100 à 2000  $cm^{-1}$ . Dans notre cas, les fonctions OLYP, RPBE, PBE et PW91 semblent mal prédire le phénomène de la TS ( $\Delta E_{HL}^{\circ}$  entre 5074 et 9863  $cm^{-1}$ ). Seule la fonction HCTH407, rapporte une valeur  $\Delta E_{HL}^{\circ}$  égale à 2339  $cm^{-1}$ . Toutefois, il serait hasardeux de prédire que telle où telle méthode est plus appropriée. La présence d'une transition de spin dans un complexe ne dépend pas uniquement du champ cristallin apporté par le ligand. L'influence de l'agencement moléculaire au sein du réseau cristallin est bien souvent également primordial.

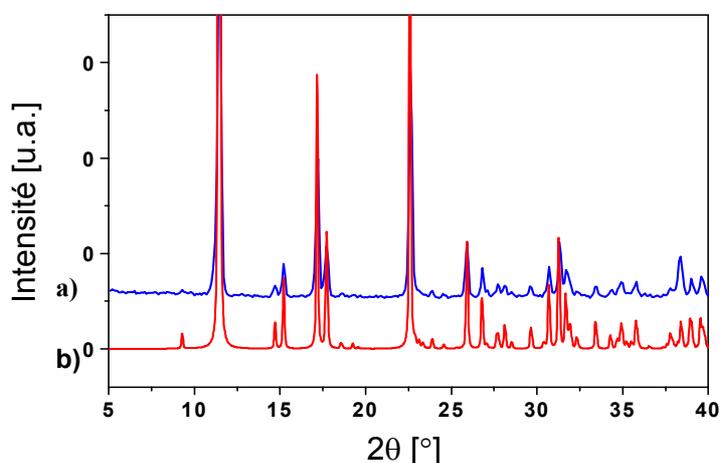
En conclusion, les résultats obtenus à partir des calculs DFT du composé isolé pour les états HS et BS sont très positifs. L'idée du changement de symétrie au cours de la TS, impliquant une modification de la liaison Fe-O, est confirmée. Bien entendu, nous avons signalé des difficultés pour parfaitement décrire localement les modifications structurales et les aspects énergétiques. Cependant, l'état BS de coordinnance 6 semble être l'état le plus stable en énergie, lorsque le phénomène de transition de spin est observé (méthode HCTH407). Par ailleurs aucune des méthodes n'indiquent que l'état BS de coordinnance 7 est réaliste. La Figure II.12 présente la structure moléculaire optimisée de l'état BS en coordinnance 6.



**Figure II.12-** Structure moléculaire théorique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , avec le Fe(II) hexacoordiné (BS), modélisée à partir de calculs DFT. Collaboration avec Dr. Max Latévy Max Lawson Daku et le Prof. Andréas Hauser, Unit. de Genève (Suisse).

#### II.2.3.4 – Etude cristallographique sur poudre: Nature des phases B et C.

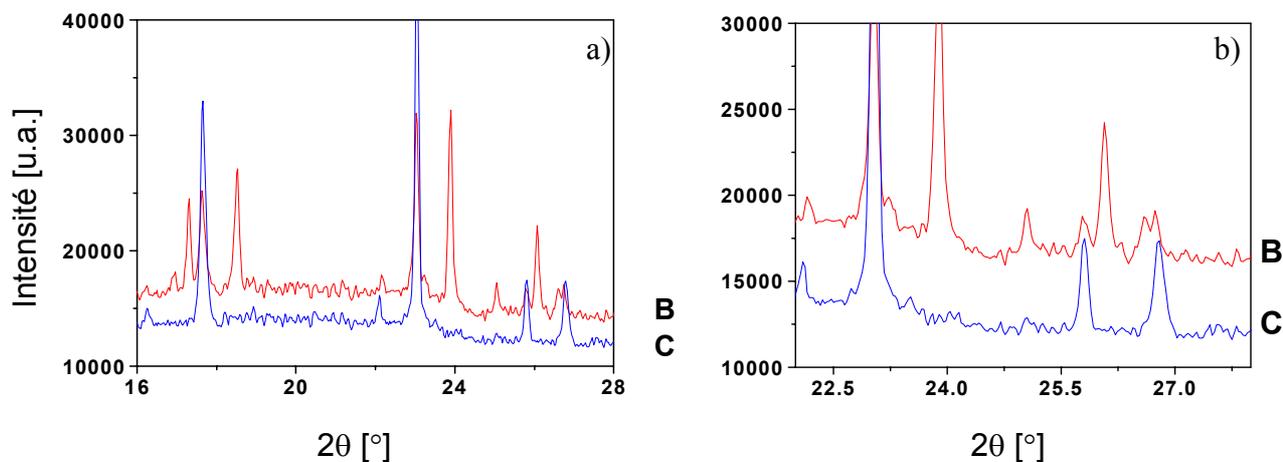
La nature des phases basses températures a été explorée par diffraction X sur poudre. Au préalable, il a été vérifié que le diffractogramme de rayon X simulé à partir de la structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , obtenu à température ambiante, est identique à celui enregistré pour la poudre (Figure II.13). Cette comparaison montre clairement que la poudre synthétisée correspond bien aux monocristaux étudiés.



**Figure II.13** - Comparaison des diffractogrammes du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , simulé à partir d'un monocristal (a), et obtenu à partir de la poudre (b).

A l'issue de cela, les diffractogrammes des phases **C** et **B** ont été enregistrés (Figures II.14) à 110 K en suivant le protocole expérimental préalablement décrit pour les mesures magnétiques (cf. II.2.2). Il apparaît tout d'abord évident que ces deux diffractogrammes sont différents l'un de l'autre ainsi que de celui de la phase **A** (Figure II.13). Par ailleurs, il est intéressant de constater que l'ensemble des raies du diffractogramme **C** se retrouve dans le diffractogramme de **B** qui compte, en plus, de nombreuses autres raies supplémentaires. Ceci laisse clairement penser que le diffractogramme **B** est, en fait, le mélange de deux phases. Ce

résultat est cohérent avec les données magnétiques qui indiquaient un résidu HS important de 17% à basse température.



**Figure II.14** – a) Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 110 K enregistré après un refroidissement lent ( $0,4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) correspondant à la phase **C**, et suite à un refroidissement rapide ( $0,75 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) typique de la phase **B**. Ce critère d'effet cinétique sera discuté ultérieurement dans le manuscrit. b) Zone agrandie entre les angles  $22^\circ$  et  $28^\circ$ .

En ce qui concerne maintenant, l'indexation des diffractogrammes, cela n'est pas évident compte tenu du faible nombre de raies observées et de leur relative largeur à mi-hauteur. L'indexation la plus probable, obtenue à l'aide du logiciel DICVOLV, donne les solutions suivantes :

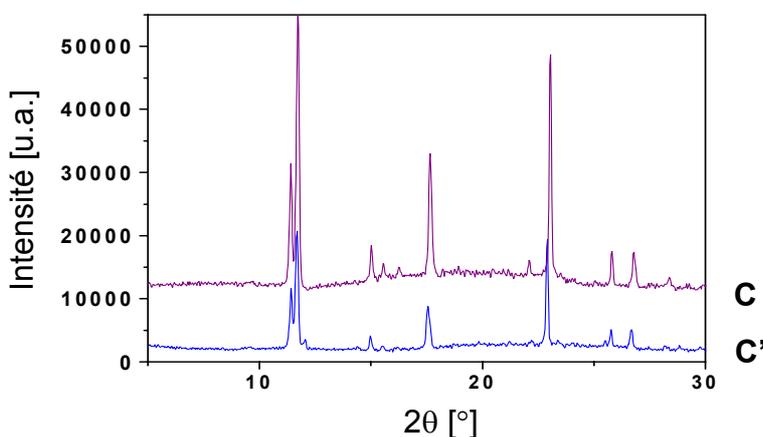
- **Phase C** : maille monoclinique de paramètres :  $a = 17,16 \text{ \AA}$  ;  $b = 23,59 \text{ \AA}$  ;  $c = 10,39 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 118,2^\circ$  ;  $V = 3777 \text{ \AA}^3$ . Ce résultat, par rapport aux données rapportées pour la phase **A** (Tableau II.1) indique un doublement du paramètre  $b$ . Une telle observation est en accord avec les données magnétiques qui suggéraient un état mixte HS:BS pour la phase **C**. En effet, dans la phase **A**, il n'y a qu'une demi entité cristallographiquement indépendante. Or, la phase mixte doit compter au minimum deux entités indépendantes. Le doublement de la maille répond parfaitement à cette condition et permet que seule une entité sur deux subisse la TS. Nos résultats confirment donc la nature mixte HS:BS de cette phase, hypothèse déjà formulée par König et al. [97].
- **Phase B** : le diffractogramme enregistré à 110 K montre en réalité qu'il s'agit d'un mélange de la phase mixte **C**, précédemment décrite, et de la phase **B**, pour laquelle la maille suivante est la plus probable : maille monoclinique  $a = 15,66 \text{ \AA}$  ;  $b = 11,89 \text{ \AA}$  ;  $c = 10,53 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 115,11^\circ$  ;  $V = 1778 \text{ \AA}^3$ . Ce résultat est en parfait accord avec le fort changement structural escompté au cours de la TS. Une comparaison avec la maille de

la phase **A** (293 K) montre que la TS se traduit par une très forte réduction du paramètre  $a$ , une diminution plus modeste de  $b$  et une légère augmentation de  $c$ . Ce type d'évolution de la maille est relativement classique lors d'une transition de spin [53]. Cependant, dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , la réduction du paramètre  $a$  est considérable ( $-1,66 \text{ \AA}^3$ ). Ce résultat nous amène à proposer que la phase **B** soit l'état  $\text{BS}_6$ , ce qui serait compatible avec le changement structural important attendu lors du passage  $\text{HS}_7 \rightarrow \text{BS}_6$ . Malheureusement, il n'a pas été possible, malgré de nombreuses tentatives, d'aller plus loin dans l'exploitation de ces diffractogrammes.

### II.2.3.5 – La nature des phases cristallines **B'** et **C'** à 200 K.

Examinons maintenant la nature des phases **B'** et **C'**, telles que définies par la Figure II.10. Pour cela, nous avons enregistré les diffractogrammes à 200 K, en suivant rigoureusement le protocole décrit pour les mesures magnétiques.

De façon intéressante, nous constatons que le diffractogramme de la phase **C'** obtenu à 200 K, est identique à celui de la phase **C** à 110 K (Figure II.15). La seule différence concerne un léger déplacement des raies comme attendu en raison du changement de température. De ce résultat, nous pouvons conclure que la phase **C'** est en réalité la phase **C**, attribué à l'état mixte  $\text{HS}:\text{BS}$ . Ce point, tant à simplifier le schéma II.4, préalablement proposé.

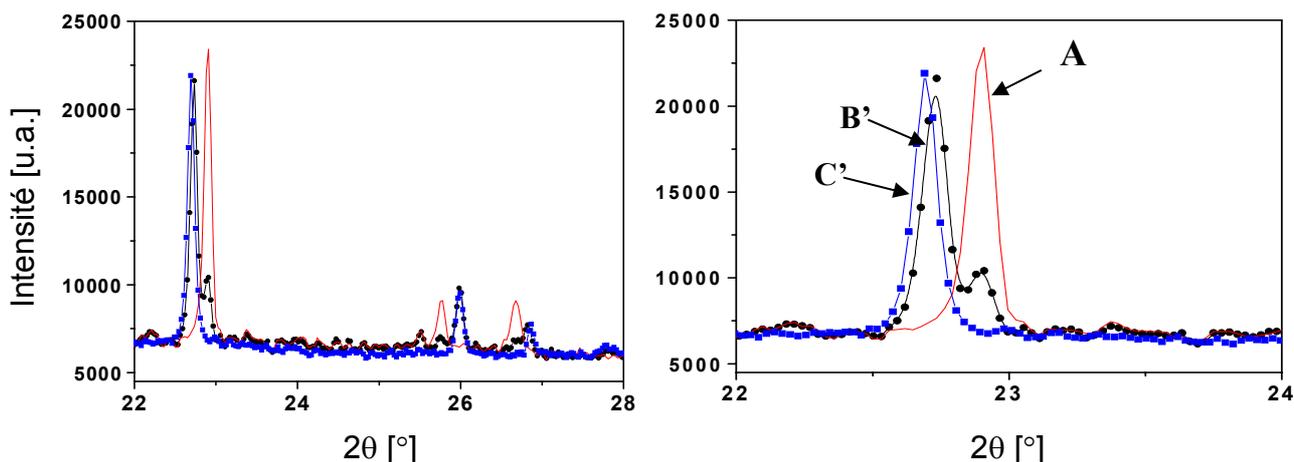


**Figures II.15** - Comparaison des diffractogrammes X sur poudre obtenu à 110 K (phase **C**) et (phase **C'**) 200 K.

Si maintenant nous comparons les diffractogrammes des phases **B'** et **C'**, des différences très nettes existent (Figure II.16). Le diffractogramme de la phase **B'** comporte des pics de Bragg supplémentaires. Toutefois, un examen attentif montre que ces pics peuvent être attribués à la phase **A**. Ainsi, le passage de **B** à **B'** semble s'effectuer via un passage partiel par **A**. Une telle hypothèse est cohérente au regard des données magnétiques préalablement décrites. Ceci permet, en outre, de rendre compte de l'anomalie magnétique

observée à 170 K (Figure II.8). Rappelons, en effet, que dans cette région de température, nous avons observé tout d'abord une première TS à 165 K, suivie par la suite d'une diminution de la réponse magnétique au-delà de 170 K.

En conclusion, l'étude du diffractogramme **B'** montre qu'une partie des entités  $HS_7$  de la phase **A** n'a pas complètement relaxé au cours de la remontée en température vers la phase **C**.



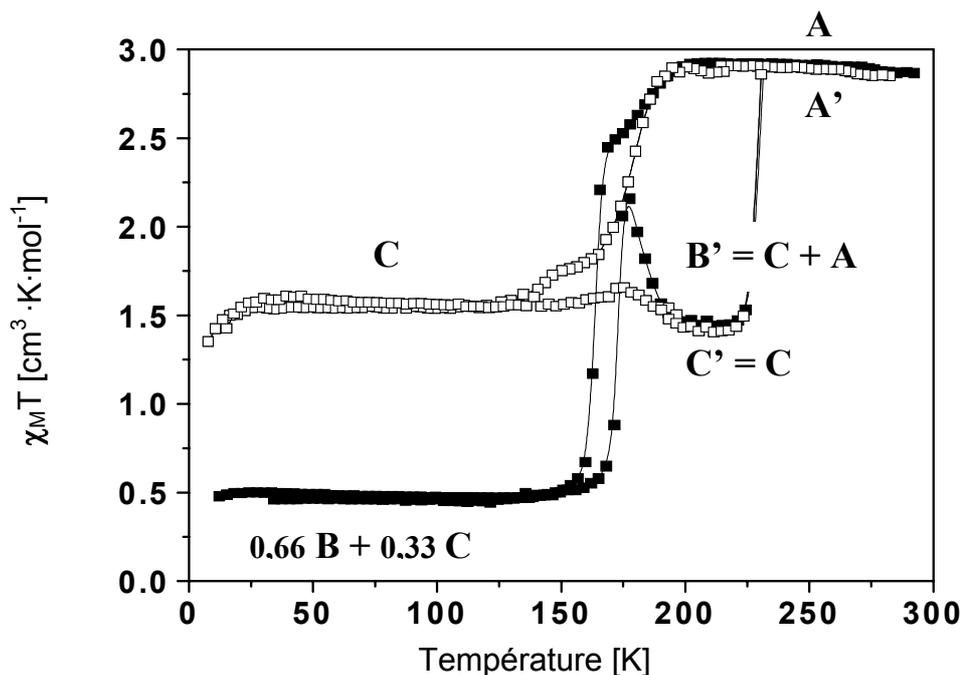
**Figures II.16** - Comparaison des diffractogrammes sur poudre des phases **B'**(●), **C'**(■) et de l'état initial du complexe phase **A**(-).

### II.2.3.6 – Quelques conclusions.

Nous venons de présenter un ensemble de résultats impliquant d'une part des aspects structuraux et d'autre part des données théoriques sur la base de calculs DFT. Ceci nous permet d'apporter quelques informations vis-à-vis des phases **A**, **B**, **C**, **B'** et **C'** (Figure II.17). Ainsi, nous venons de démontrer que :

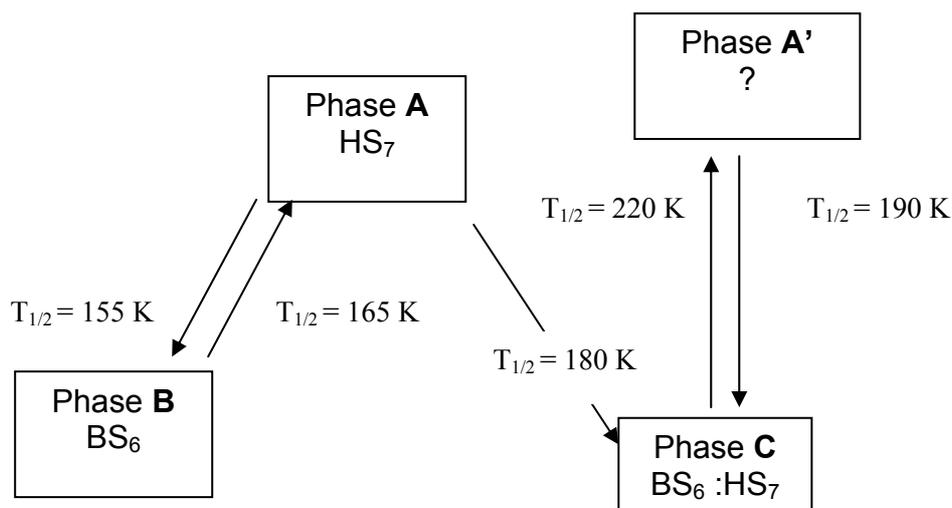
- La phase **A** est équivalente à l'état  $HS_7$ . Tous les ions  $Fe(II)$  sont dans l'état  $HS$  heptacoordinés. La phase cristalline est monoclinique de symétrie  $C2/c$  et l'ion  $Fe(II)$  est situé sur un axe de symétrie d'ordre 2.
- La phase **B** est, quant à elle, équivalente à l'état  $BS_6$ . Tous les ions  $Fe(II)$  ont donc changé d'état de spin en subissant une modification de la coordinance, donc un fort réarrangement structural par rapport à la phase **A**. Notons enfin que la phase **B** a toujours été observée avec un résidu de phase **C**. Ainsi les proportions respectives du mélange **B+C** obtenu à 10 K sont d'environ 66 % et 33 %. Ceci est déduit de la valeur magnétique ( $\chi_M T = 0,5$ ), en remarquant que pour la phase **C**, un ion  $Fe(II)$  sur deux contribue, et que la phase **B** purement  $BS$ , n'a aucune contribution magnétique.

- Concernant maintenant la phase **C**, nous avons mis en évidence qu'une entité sur deux transitait dans l'état BS. La phase cristalline est de volume double par rapport à celle de **A**. Tous ceci nous conduit à proposer que la phase **C** correspond à l'état HS:BS, en accord avec les résultats de Nelson et al. [75]. Cependant, la nature de cet état mixte HS:BS reste en suspend. Au travers des informations collectées par les calculs DFT, il est raisonnable de proposer un état HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>, où l'ion Fe(II) est en environnement heptacoordiné et l'ion Fe(II) BS est en environnement hexacoordiné.



**Figure II.17** – Comportement magnétique et identification des phases impliquées.

Cet ensemble d'expériences nous permet également de rediscuter l'enchaînement des transitions de spin rencontré par le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le schéma II.5 illustre la mise en place du nouveau diagramme de phases. Ainsi nous avons montré qu'une fois la phase **B** formée, la remontée en température induit en premier la formation de la phase **A**, puis la phase **C** pour finalement conduire à la formation de la phase **A'**.



**Schéma II.5** – Evolution du diagramme de phase au regard des résultats collectés dans le chapitre.

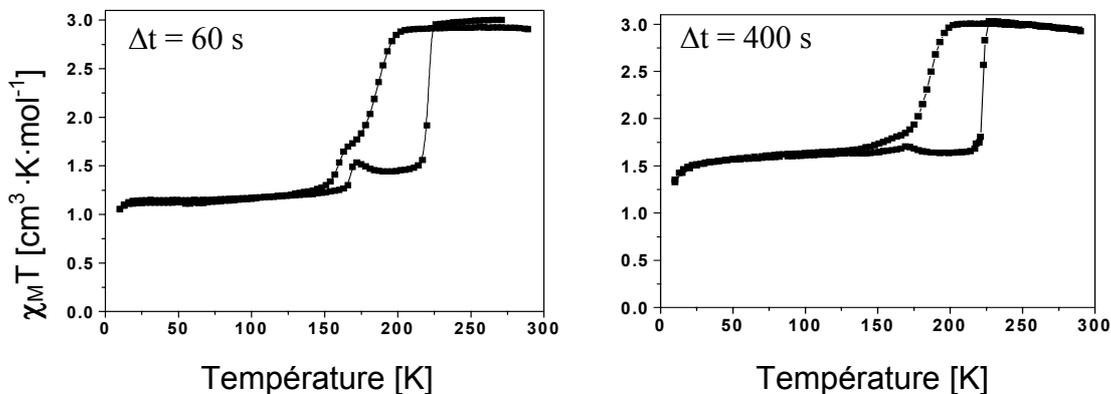
Cependant, ce schéma soulève plusieurs questions, à savoir : - (i) le contrôle du passage de la phase **A** vers la phase **B** et/ou phase **C** ; - (ii) la pertinence d'impliquer la phase **A'** ; - (iii) l'existence d'une "passerelle" entre la phase **A** et la phase **A'**. Nous allons dans le chapitre suivant reprendre une à une ces diverses questions.

## II.3 – Diagramme de phase. Un complément d'information.

### II.3.1 – Contrôle du passage phase A → phase B et/ou phase C.

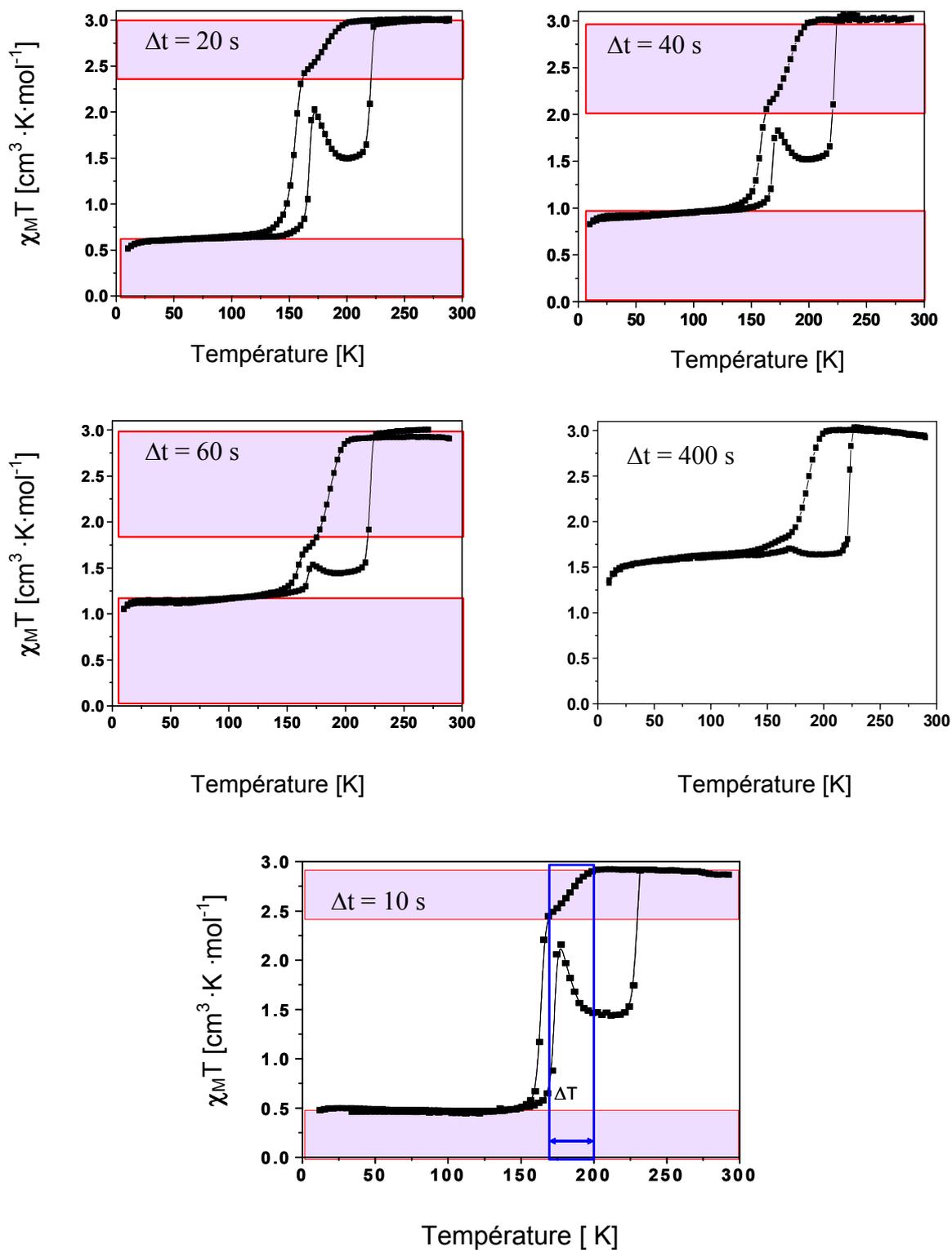
#### II.3.1.1 – Etude des propriétés magnétiques : effet de la vitesse de refroidissement.

La Figure II.18 présente la réponse magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  au cours du premier cycle thermique (290 K et 10 K) en fonction de la vitesse de refroidissement et de chauffage. La principale modification au regard de l'expérience de la Figure II.9 est le changement de délai entre deux points de mesure ( $\Delta t$ ) au magnétomètre SQUID. A ce titre, la Figure II.18 compare le cycle thermique enregistré avec un  $\Delta t$  de 60 secondes à celui obtenu avec un  $\Delta t$  de 400 secondes. Nous pouvons constater qu'avec un délai de 60 secondes, la courbe est proche de celle décrite pour le premier cycle thermique (Figure II.9,  $\Delta t = 10$  s). Tandis que celle de 400 s ressemble au comportement décrit pour le second cycle (Figure II.10,  $\Delta t = 10$  s).



**Figure II.18** - Comportement magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  observé au cours du premier cycle avec un  $\Delta t$  (délai entre deux points de mesure) de 60 secondes et de 400 secondes.

De façon à étudier plus en détail l'effet de la variation du  $\Delta t$ , sur les propriétés magnétiques, nous avons comparé les diverses mesures réalisées au cours du premier cycle thermique (290 K et 10 K) pour un  $\Delta t$  de 20 s, 40 s, 60 s et 400 s (cf. Figure II.19). Pour chaque expérience, nous avons délimité la fraction résiduelle à basse température par un rectangle gris. Nous pouvons constater que le résidu à basse température croît



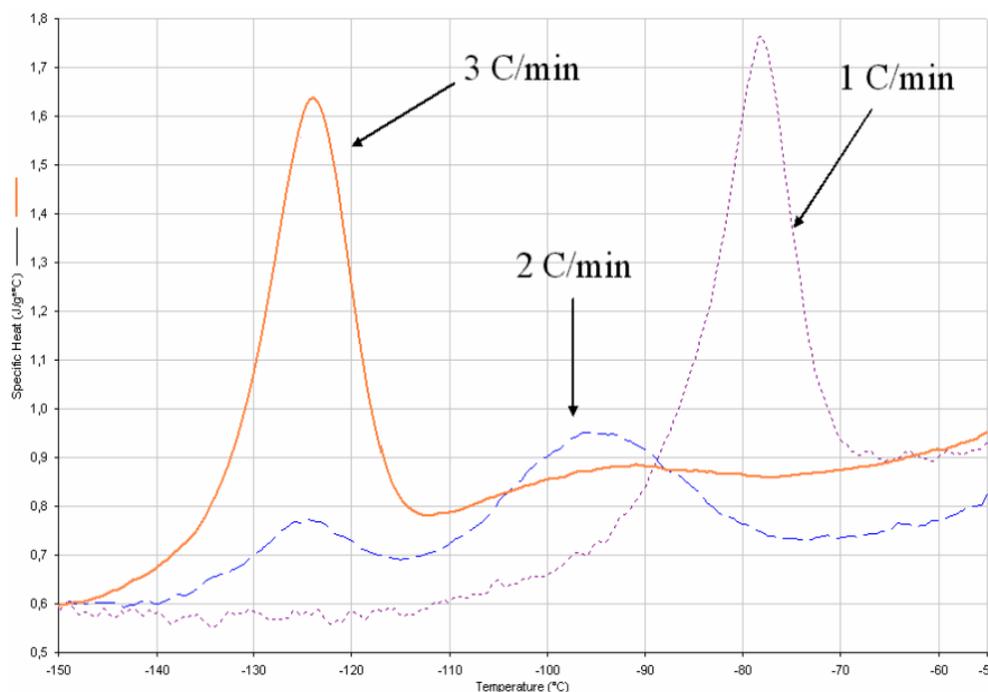
**Figure II.19** - TS observée au cours du premier cycle thermique avec un  $\Delta t = 10, 20, 40, 60$  et  $400$  s. Les zones grises représentent, respectivement, la région comprise entre  $200$  K et  $165$  K, et celle du résidu HS à basse température.

avec la valeur du  $\Delta t$ . Par ailleurs, plus grand est le délai  $\Delta t$ , moins est distinguable la TS se produisant dans la région 155/165 K. En d'autres termes, il semble que le ralentissement de la vitesse de refroidissement favorise la formation de la phase **C** au détriment de la phase **B**.

Enfin, il convient de remarquer une corrélation très intéressante entre l'amplitude de la modification du produit  $\chi_M T$  entre 200 et 160 K et celle du résidu à basse température. Plus la diminution de la réponse magnétique est importante dans cette région 200-160 K, plus le résidu magnétique enregistré à basse température est important. C'est-à-dire, plus à basse température la phase **C** est stabilisée. Ainsi, il semble qu'entre la formation de la fraction **C**, dans le mélange de phases **C + B** enregistré à basse température, dépend fortement du passage dans la zone de température 200 K et 160 K au cours du premier cycle thermique.

### II.3.1.2 – Calorimétrie et effet de la cinétique de refroidissement.

La Figure II.20 présente trois expériences de DSC réalisées respectivement à une vitesse de refroidissement de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Seule l'expérience réalisée à  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  présente le pic de chaleur spécifique à 155 K, caractéristique de la phase **B**. A l'opposé, l'expérience réalisée à  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  est typique de la formation de la phase **C** avec une transition de spin à 180 K. Enfin, la situation obtenue à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  correspond à la situation intermédiaire où la population se produit tant vers la forme **B** que vers la forme **C**.



**Figure II.20** – Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la vitesse de refroidissement pour un composé placé dans le premier cycle thermique ;  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

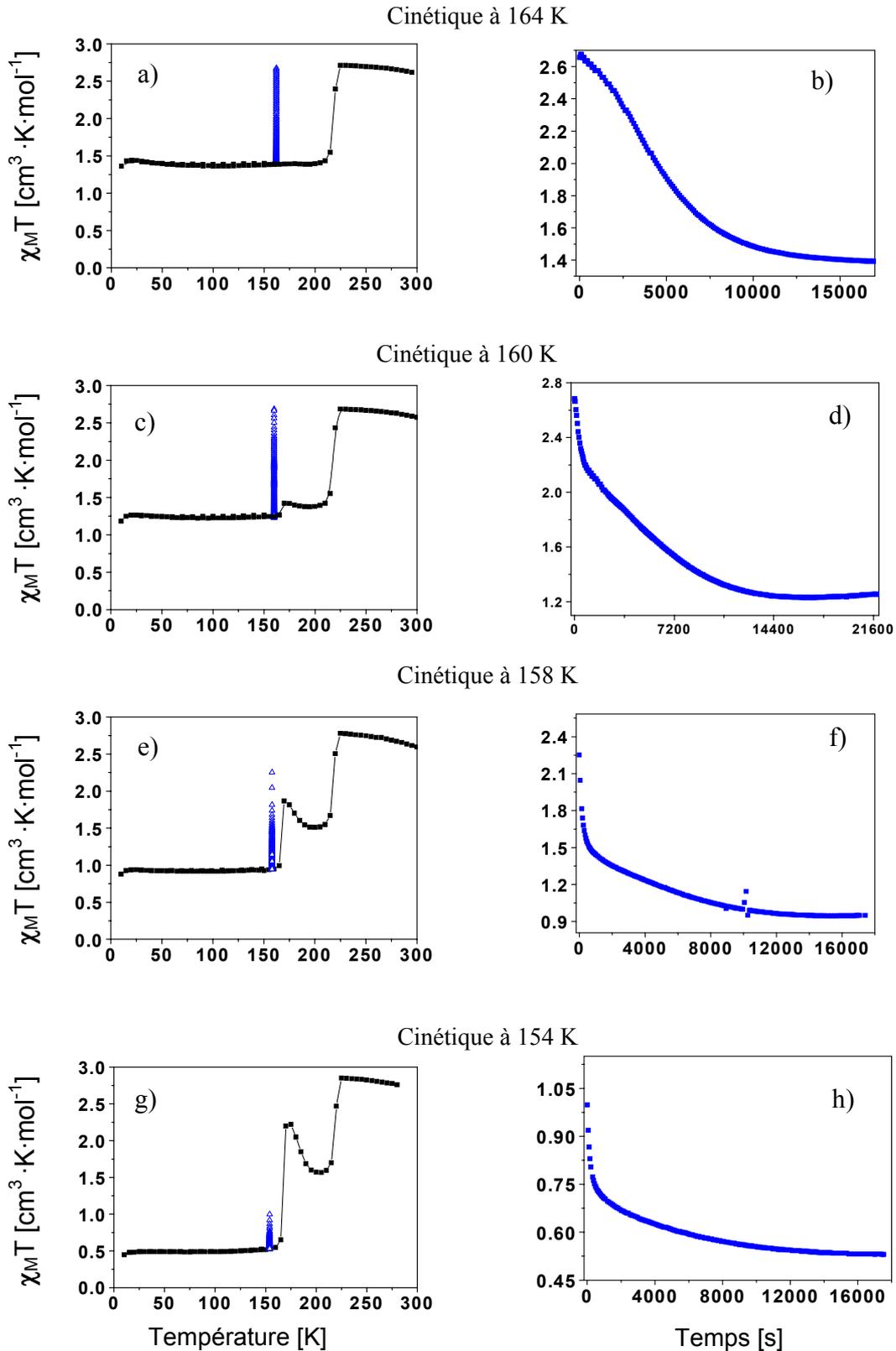
### II.3.1.3 – Rapport phase C/phase B – Influence de la température.

En conclusion, ces expériences de magnétisme et de calorimétrie, nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse sur la proportion de phase **C** et de phase **B**, issue de la phase **A**. Ainsi, plus la vitesse de refroidissement est lente et plus la formation de la phase **C** est favorisée.

Nous voulons maintenant approfondir l'influence des aspects thermiques. La Figure II.21 rapporte une série d'expériences de trempe réalisée dans le domaine de températures 170-150 K. Cela consiste à refroidir rapidement le composé au sein de la cavité du magnétomètre SQUID en descendant rapidement (en quelques secondes) la canne porte échantillon de température ambiante à une température déterminée et constante. Nous mesurons alors l'évolution du signal en fonction du temps (pendant 4 heures). Puis, nous enregistrons l'effet du refroidissement jusqu'à 10 K et du réchauffement jusqu'à température ambiante. Ces deux dernières expériences sont réalisées avec un  $\Delta t = 10$  s.

L'observation de cette figure démontre que plus la température de trempe est basse, plus la valeur magnétique atteinte après 4 heures de cinétique est faible. En d'autres termes, la quantité de phase **B** ( $BS_6$ ) augmente par rapport à la phase **C** ( $HS_7:BS_6$ ). Il semble ainsi exister un lien direct entre le domaine de température, où est réalisée l'effet de trempe, et le rapport final de la formation des phases **B** et **C** à basse température.

Si maintenant nous observons les cinétiques de relaxation plus attentivement, nous constatons que la forme des cinétiques est très différente d'une expérience à l'autre. La cinétique enregistrée à 164 K est de type sigmoïdal, à l'identique de celle rapportée à 175 K, ce qui indique une forte coopérativité du système. A l'opposé, la cinétique à 154 K présente une cinétique proche d'une exponentielle de type *étirée* avec une relaxation aux temps court extrêmement rapide. Ceci est illustré, en outre, par les premiers points dont la valeur est de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le temps de relaxation du complexe est, en effet, plus rapide que le temps d'enregistrement du premier point au magnétomètre SQUID. Enfin pour les températures intermédiaires, les cinétiques de relaxation présentent 2 composantes différentes, une première composante de relaxation rapide, puis une deuxième qui reprend le comportement sigmoïdale préalablement décrit.



**Figure II.21** - a,c,e,g) Réponses magnétiques du complexe suite à l'expérience de refroidissement rapide à 154, 158, 160 et 164 K. b,d,f,h) Cinétiques de relaxations.

En conclusion de ce travail sur les cinétiques, nous pouvons formuler différentes remarques :

- La présence d'une relaxation sigmoïdale est une indication que la transition phase **A**→phase **C** est gouvernée par un facteur de coopérativité important. A l'opposé, la transition impliquant la phase **B** est faiblement coopérative. Ceci est en accord avec la forte réorganisation structurale attendue au cours du passage  $HS_7 \rightarrow BS_6$  (phase **A**→phase **B**).
- Si maintenant nous effectuons une superposition des expériences de trempe entre les températures 175-154 K (cf. Figure II.22), nous pouvons constater que la valeur du signal magnétique atteinte après relaxation est de type  $1,5-\Delta$ , sachant que la quantité  $\Delta$  correspond à la phase **B**. Dans de telles conditions, la valeur magnétique atteinte en réchauffant le composé est égale à  $1,5+\Delta$ . Ceci se visualise par le faisceau de droites sur la figure II.22. Ce résultat souligne une fois de plus que l'anomalie magnétique enregistré à 175 K est liée à la conversion de la phase **B** ( $BS_6$ ) en phase **A**.
- La dernière remarque concerne la diminution magnétique enregistrée à partir 175 K. Le mélange des phases correspondants à  $1,5+\Delta$  relaxe pour atteindre une valeur très proche de 1,5 en  $\chi_M T$ , associé à la phase **C** avec plus ou moins un résidu de **B**. Ce comportement a été discuté lors de l'étude structurale sur poudre (cf.II.3.2).

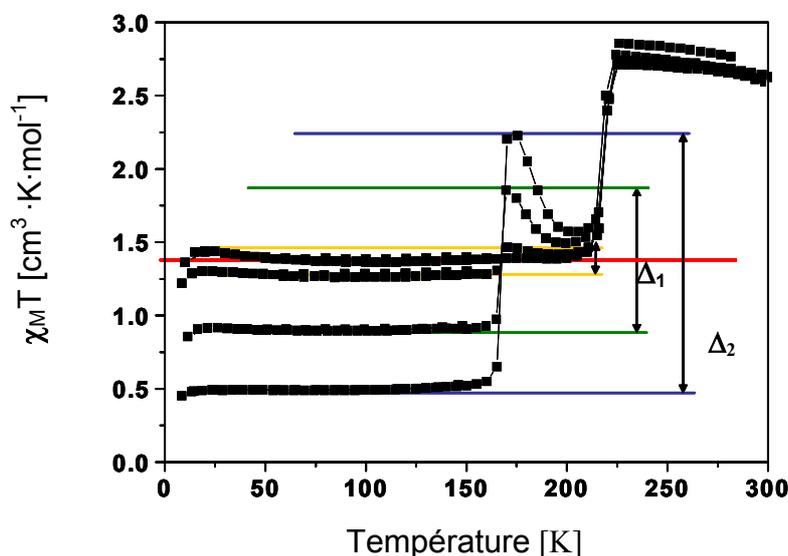
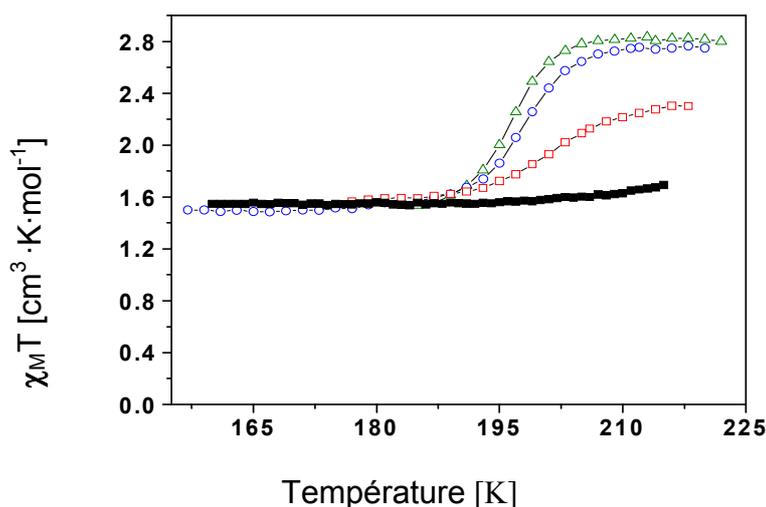


Figure II.22 - Superposition des Figures II.2.15 -18

### II.3.2 – Pertinence de l'implication d'une phase A' à haute température.

#### II.3.2.1 – Propriétés magnétiques.

La première expérience que nous avons réalisée afin d'étudier la nature de la phase A' a consisté à se placer en pleine TS thermique, entre 216 et 222 K, à partir de la phase C, pour progressivement refroidir. Pour réaliser cette expérience nous avons chauffé l'échantillon préalablement préparé en phase C jusqu'à 216, 218, 220 et 222 puis refroidi jusqu'à 165 K. (Figure II.23). Nous pouvons constater que la réponse magnétique ne reste pas inchangée. Le complexe qui avait partiellement transité de la phase C vers la phase A' subit de nouveau une transition inverse vers la phase C. Rappelons à ce titre que si le complexe au cours de la TS thermique avait subi une transformation de la phase C vers la phase A, en retour la TS aurait été attendue vers 160 K comme décrit pour une expérience enregistrée avec une cinétique de refroidissement très lente (Figure II.19,  $\Delta t = 10$  s).



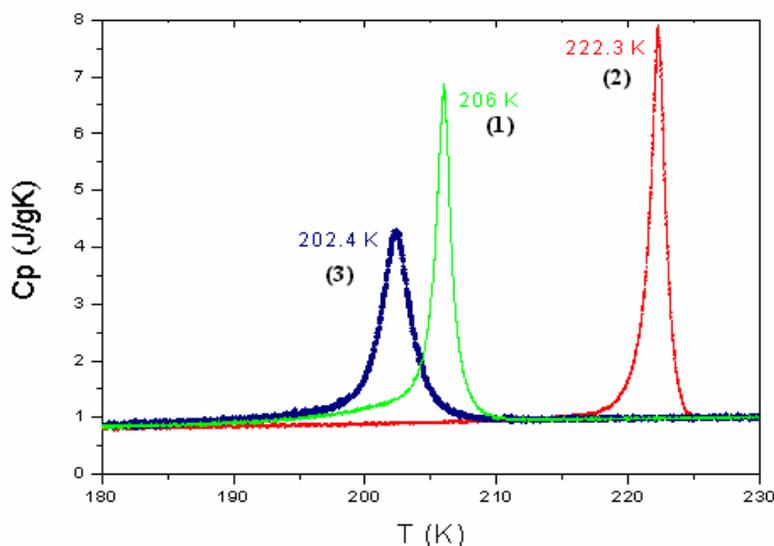
**Figure II.23** - Courbes de refroidissement enregistrées après une TS thermique partielle à 216 (■), 218(□), 220(○) et 222 K(Δ).

#### II.3.3.2 – Caractérisations thermodynamiques.

La figure II.24 rapporte l'étude calorimétrique adiabatique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  réalisée à une vitesse extrêmement lente en mode refroidissement ( $0,11 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Le pic (1) décrit, en conséquence, la transition de spin entre la phase A et la phase C. Les valeurs thermodynamiques sont  $\Delta H = 5,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta S = 26,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Lorsque l'échantillon est réchauffé un pic calorifique est obtenu à 222 K (2). Ceci correspond à la transformation entre la phase C et la phase nommée A'. Les données thermodynamiques extraites sont, respectivement,  $\Delta\text{H} = 5,2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta\text{S} = 23,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Si maintenant l'échantillon est de nouveau refroidi sans aucun délai d'attente (nous reviendrons par la suite sur ce facteur), il est intéressant de constater qu'un pic est enregistré à 202,4 K (3), valeur différente de celui préalablement décrit pour la transition entre la phase A et la phase C. Les valeurs thermodynamiques associées sont par ailleurs légèrement différentes  $\Delta\text{H} = 5,1 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\Delta\text{S} = 25,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Enfin, en mode chauffage, le cycle obtenu est égal au pic (2), ce qui démontre bien que l'on décrit maintenant la transition de spin entre la phase C et la phase A'.



**Figure II.24** – Réponse calorimétrique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

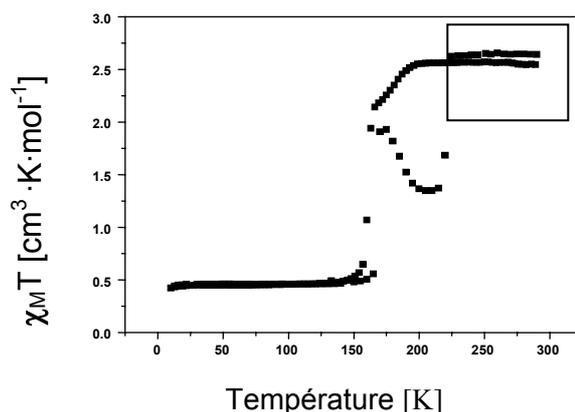
### II.3.3.3 –Remarques.

Nous venons de démontrer que la nature de la phase A est différente de la phase A'. A cela il ne faut pas oublier que l'obtention de la phase A' se fait à partir de la phase C, qui implique un atome de Fe(II) à l'état BS et l'autre, dans l'état HS, c'est-à-dire, HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>. Il est donc raisonnable de proposer que la phase A' correspond à une transition uniquement des centres BS<sub>6</sub> vers l'état HS hexacoordiné (HS<sub>6</sub>). La phase A' serait ainsi le mélange d'états HS heptacoordiné et d'un Fe(II) hexacoordiné, HS<sub>7</sub>:HS<sub>6</sub>.

### II.3.3 – Existence d’une passerelle entre phase A’ et phase A.

#### II.3.3.1 – Etude des propriétés magnétiques.

Le premier type d’expérience, que nous avons réalisée, a consisté à observer méticuleusement l’évolution du signal atteint par l’état HS au cours des divers cycles thermiques. Il doit être en effet remarqué que la réponse magnétique enregistrée au cours du premier cycle ( $\Delta t = 10$  s) à température ambiante est initialement de  $2,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est inférieure à celle obtenue à l’issue du premier cycle thermique (Figure II.25). Cependant, nous devons avouer qu’une telle différence est très faible. Nous avons néanmoins tenté d’enregistrer à plusieurs reprises l’évolution du signal en fonction de temps, afin d’observer une possible conversion entre la phase A’ et la phase A. Nous devons clairement avouer qu’aucun résultat probant n’a pu être obtenu.



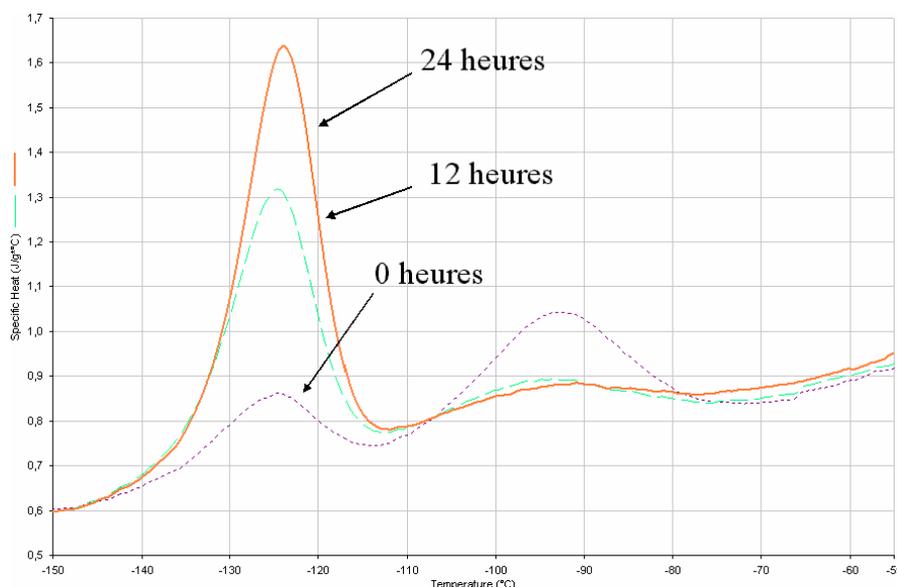
**Figure II.25** - Comportement magnétique au cours du premier cycle en température.

La seule preuve indirecte que nous avons pu obtenir à partir des données magnétiques est l’observation qu’après un délai de 10 heures à température ambiante, l’échantillon retrouve le comportement enregistré au cours du premier cycle thermique (phase A/phase B ou phase C en fonction de  $\Delta t$ ).

#### II.3.3.2 – Suivi par DSC de la métastabilité de la phase A’.

En complément de l’étude des propriétés magnétiques nous avons réalisé un suivi du signal DSC en fonction du délai entre deux mesures. L’ensemble de ces expériences est enregistré à une vitesse de  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , c’est-à-dire dans les conditions où la formation de la phase A conduit impérativement à l’observation d’une TS à 155 K.

La Figure II.26 rapporte respectivement le comportement obtenu instantanément enregistrée (phase A' → phase C) puis après 12 h et enfin après 24 h d'attente à température ambiante. Clairement, plus le délai est important entre deux expériences plus le pic à 155 K est important ; à savoir celui caractéristique de la TS entre la phase A et la phase B.



**Figure II.26** – Réponse calorimétrique entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$  pour le composé à différent délai entre mesures (0 heures, 12 heures et 24 heures).

En conclusion, nous venons de montrer que la phase A' ( $HS_7:HS_6$ ) est métastable. Les études cinétiques montrent une évolution lente à température ambiante vers la phase A ( $HS_7$ ) qui semble être plus stable thermodynamiquement.

Concernant maintenant les cycles thermiques, nous avons constaté que la phase A' ( $HS_7:HS_6$ ) pouvait transiter vers la phase C ( $HS_7:BS_6$ ). Les résultats thermodynamiques ont montré une différence entre la transition des phases A → C et A' → C. Notons ainsi que l'apport énergétique du système dans la transition A → C est plus élevé que celui impliquant les phases A' → C. Ceci peut se comprendre si l'on considère l'apport énergétique nécessaire au système pour doubler la maille au cours de la phase A ( $HS_7$ ) vers la phase C ( $HS_7:BS_6$ ). A l'opposé, la transition de A' → C implique seulement un seul centre fer : A'( $HS_7:HS_6$ ) → C( $HS_7:BS_6$ ).

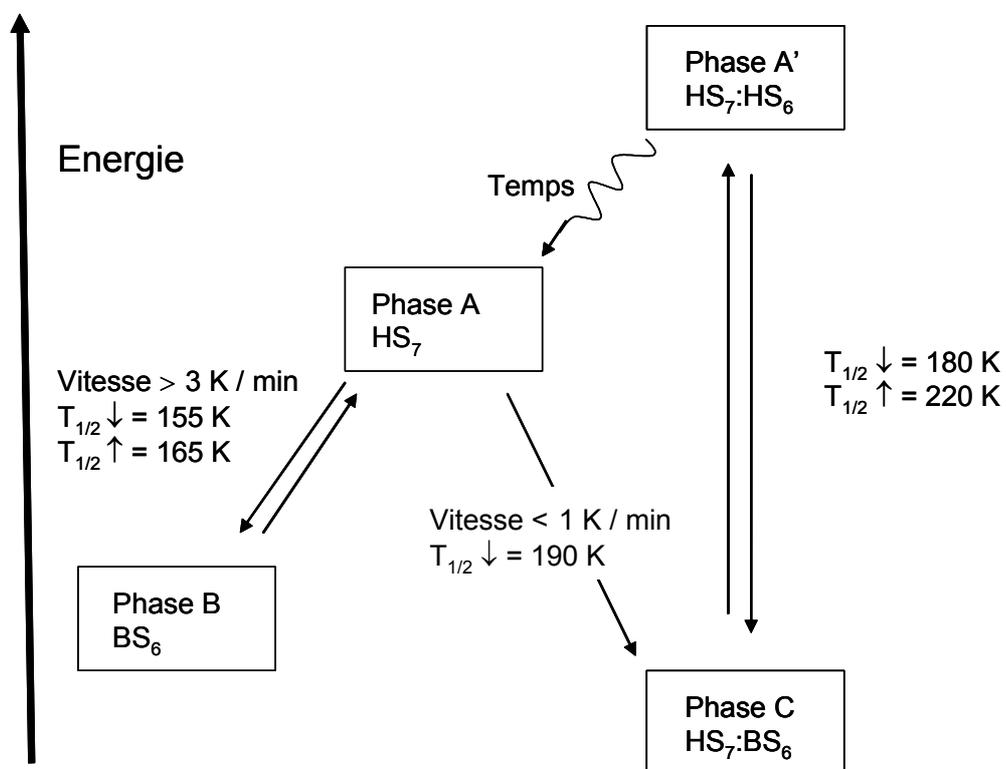
## II.4 – Transition de spin : une vision générale du diagramme de phase.

En conclusion générale de ce travail sur le phénomène de transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nous avons démontré l'existence de 4 phases (Figure II.27), à savoir :

- La phase **A** = **HS<sub>7</sub>**. A partir de la résolution cristalline du composé à température ambiante (cf. Section II.2.3) nous avons pu identifier la phase **A**. Rappelons que dans cette phase, tous les ions Fe(II) sont dans l'état HS et heptacoordinés. La résolution de la structure a permis de montrer que le système cristallise dans un groupe d'espace monoclinique de symétrie C2/c. L'ion Fe(II) est situé sur un axe de symétrie d'ordre 2.
- La phase **B** = **BS<sub>6</sub>**. L'ensemble des expériences d'origine magnétique et structurale compilés dans le chapitre II.2 et II.3, est entièrement dédié à identifier la nature des phases **B** et **C** (ci-dessous). Dans la phase **B**, tous les ions Fe(II) ont transité dans l'état BS en changeant de coordinence. Cette transition provoque une très forte réorganisation structurale, de sorte qu'aucune structure n'a pu être obtenue. Par ailleurs, il doit être signalé que la phase **B** à basse température a toujours été observée avec un résidu, plus ou moins important de phase **C**.
- La phase **C** = **HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>**. Elle correspond à la phase mixte où une entité sur deux a transité dans l'état BS de coordinence 6. Cette phase présente un volume double de celle de la phase **A**.
- La phase **A'** = **HS<sub>7</sub>:HS<sub>6</sub>**. L'étude autour de cette phase a été développée dans la Section II.3. Nous proposons que cette phase corresponde à un état mixte, où chaque centre Fe(II) en haut spin, est de coordinence différente. Des expériences complémentaires sont en cours, notamment des études calorimétriques et un suivi par spectroscopie RAMAN.

Si maintenant nous regardons la stabilité, la phase **A** (**HS<sub>7</sub>**) conduit en refroidissant l'échantillon à deux états stables ; la phase **B** (**BS<sub>6</sub>**) et la phase **C** (**HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>**). L'ensemble des expériences rapportées dans le paragraphe II.3, avec notamment les effets de cinétique à basse température, montrent que la phase **B** est la phase stable cinétiquement, et la phase **C** thermodynamiquement. Cela nous amène à conclure que la phase **C** est la plus basse en énergie.

En ce qui concerne maintenant l'écart énergétique entre les phases **A** et **A'**, ce dernier est très certainement très faible. La phase **A'** a une énergie sensiblement supérieure à la phase **A** au regard de sa métastabilité.



**Figure II.27 :** Vue schématique du diagramme de phase du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

# PARTIE III

Etude des états métastables du complexe  
 $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  induits par  
refroidissement rapide et par la lumière.

<b>III.1</b> – Transition de spin du complexe induite par un refroidissement rapide.	70
<b>III.2</b> – Transition de spin du complexe induite par la lumière.	81
<b>III.3</b> – Diagramme des états métastables.	91



## III.1 - Transition de spin du complexe induite par un refroidissement rapide.

Dans le chapitre précédent, nous venons d'étudier le phénomène de transition de spin du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  et nous avons mis en évidence la présence de divers états métastables. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence d'un effet de trempe. Il a ainsi été démontré dans la littérature [103,104] qu'un refroidissement rapide permettait de piéger l'état HS. Les quelques études structurales réalisées sur cet état HS semblent indiquer qu'il est très proche en nature de l'état HS obtenu à haute température [105, 106]. Nous allons ici décrire les différentes expériences que nous avons réalisées sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

### III.1.1 - Mesure de la température T(TIESST).

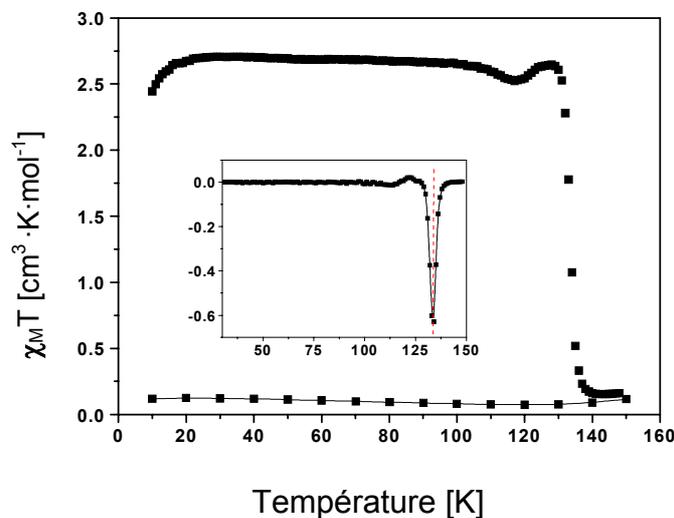
#### III.1.1.1 - Trempe thermique à 10 K de l'échantillon au magnétomètre SQUID.

La Figure III.1 présente l'expérience de trempe (refroidissement en quelques secondes de l'échantillon) réalisée à 10 K au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID. Le signal magnétique obtenu est caractéristique d'un état HS piégé. Nous avons alors augmenté la température ( $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de façon à déterminer la valeur limite de stabilité de l'état HS thermiquement piégé, notée T(TIESST), pour Thermal-Induced Excited Spin-State Trapping [106].

L'allure générale de cette courbe T(TIESST) peut-être décrite de la façon suivante, entre 10 et 30 K, la valeur magnétique augmente doucement, comme attendue en raison de l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS) de l'état HS métastable [21]. Puis, le signal magnétique reste quasiment inchangé de 30 à 100 K pour chuter aux environs de 110 K. Enfin, curieusement il augmente de nouveau à 125 K pour chuter encore au-delà de 130 K. A 145 K, la réponse magnétique atteinte est égale à  $0,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indiquant que 96% des centres Fe(II) sont dans l'état BS.

A partir de cette température (145 K), si l'échantillon est de nouveau refroidi, la valeur magnétique reste inchangée. Ceci démontre clairement que le refroidissement rapide de l'échantillon dans un état HS est le résultat de l'effet de trempe de l'état HS, haute

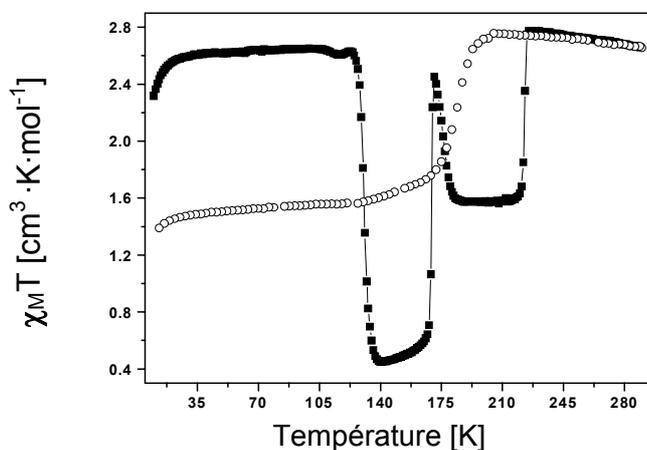
température, à savoir, de configuration électronique HS<sub>7</sub> (phase A). Le minimum de la dérivée dχ<sub>M</sub>T/dT permet d'estimer le T(TIESST) à 134 K.



**Figure III.1** - Réponse magnétique obtenue au cours de l'enregistrement du T(TIESST) pour le complexe [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

### III.1.1.2 - Cycle thermique enregistré pour le complexe suite à la trempe à 10 K.

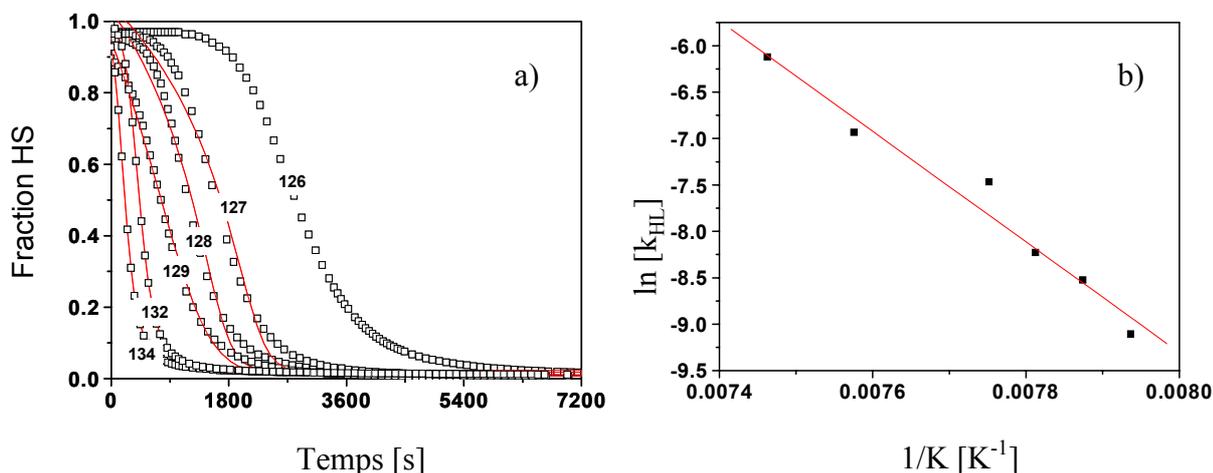
La Figure III.1.2 présente le comportement magnétique obtenu lorsque le système est réchauffé à température ambiante (Δt = 10 s). Les propriétés magnétiques du complexe sont celles du premier cycle. La valeur 0,5 cm<sup>3</sup>·K·mol<sup>-1</sup> est ainsi maintenue jusqu'à 160 K où une première TS thermique est enregistrée (T<sub>1/2</sub>↑ = 165 K) puis, après une diminution du signal à 175 K on retrouve une valeur de 1,5 cm<sup>3</sup>·K·mol<sup>-1</sup>, qui reste constante pendant 35 K. Enfin une deuxième TS abrupte se produit, T<sub>1/2</sub>(↑↑) = 220 K. Maintenant si l'échantillon est refroidi de nouveau, comme attendu, nous enregistrons le comportement du 2<sup>ème</sup> cycle thermique.



**Figure III.2** - Réponse magnétique du cycle thermique obtenue au cours de la 1<sup>ère</sup> remontée en température (■), suivi du refroidissement (○).

### III.1.2 - Etude des cinétiques de relaxation de l'état HS piégé.

La Figure III.3 présente les cinétiques de relaxation HS→BS enregistrées dans la région proche du T(TIESST). A première vue, l'allure des déclin est de type sigmoïdal, illustrant la forte coopérativité du système [30]. Une paramétrisation des cinétiques de relaxation à partir du modèle sigmoïdal (éq. I.3) est relativement satisfaisante, et cela en opposition avec le modèle exponentiel proposé par König [97]. Cependant, il est à noter l'existence à basse température de quelques difficultés de paramétrisation. A titre d'exemple, la courbe enregistrée à 126 K ne peut être simplement décrite par une sigmoïdale. De même si l'on tente de représenter le logarithme népérien de la constante de relaxation,  $\ln[k_{HL}]$ , en fonction de l'inverse de la température, les paramètres cinétiques déduits,  $E_a$  [134-127] =  $4100 \text{ cm}^{-1}$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 4 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , sont démesurément grands au regard des valeurs décrites pour d'autres systèmes [19].



**Figure III.3** - Cinétiques de relaxation expérimentales ( $\square$ ) et théoriques (-) de l'état HS trempé dans la région proche de la température T(TIESST). b) Logarithme népérien de la constante de relaxation,  $\ln[k_{HL}]$ , en fonction de l'inverse de la température

En complément à ce travail, nous avons également mesuré les cinétiques de relaxation dans la région 120-110 K (Fig. III.4). Comme attendu, les cinétiques de relaxation se ralentissent lorsque la température diminue. Toutefois, l'allure des courbes s'écarte de plus en plus d'un comportement purement sigmoïdal. Si l'on regarde attentivement les cinétiques de relaxation, on peut constater une chute du signal aux temps courts puis une re-augmentation pour finalement diminuer de nouveau (Figure III.5). Il est intéressant de se remémorer que cette région, 110-120 K, correspond à la zone où l'expérience du T(TIESST) présente une anomalie magnétique, c'est-à-dire, une diminution de  $0,2 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$  suivie d'une légère remontée du signal (Fig. III.5). Cette anomalie n'est donc pas un artefact. Elle suggère la

présence d'un nouveau processus physique impliquant très certainement un changement de phase.

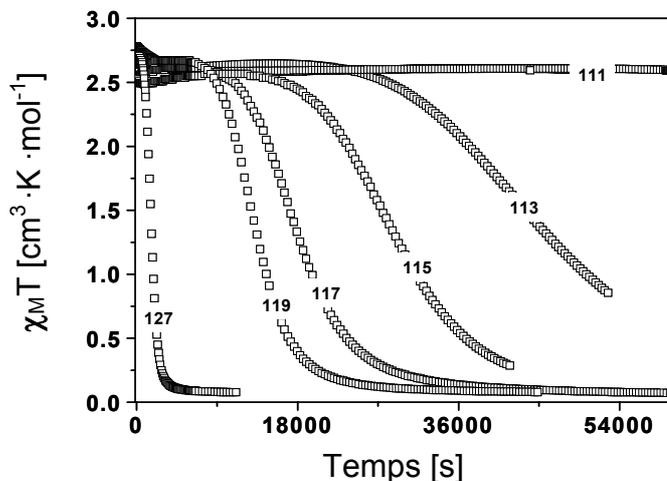


Figure III.4 - Cinétiques de relaxation de l'état HS trempé dans la région de températures comprise entre 127 K et 111 K.

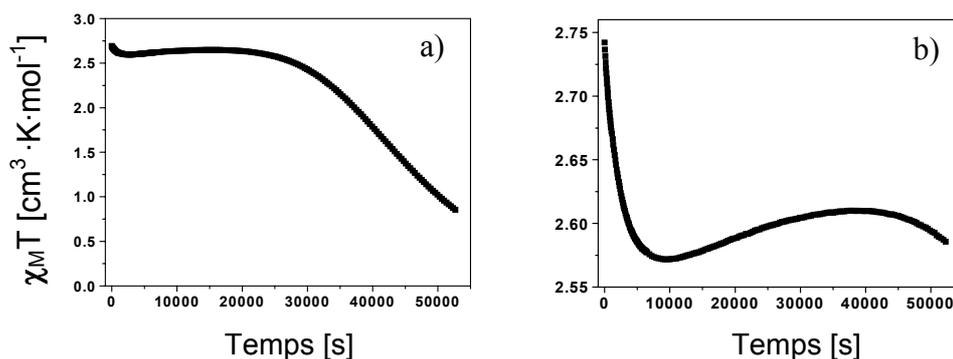
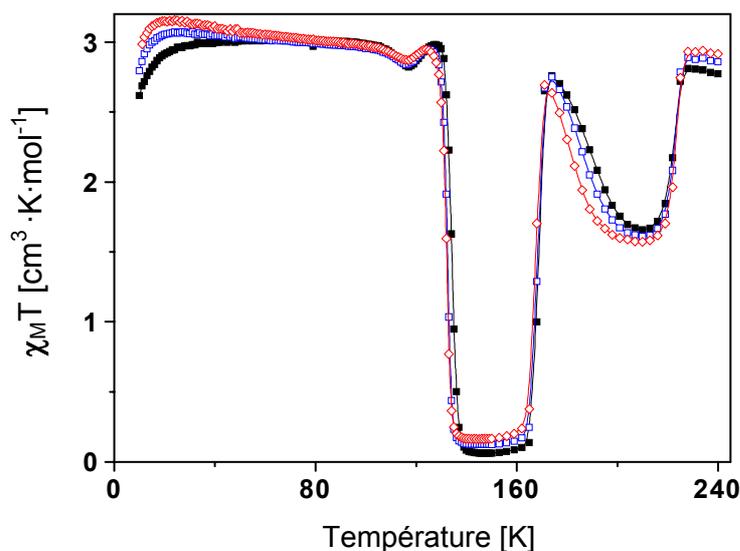


Figure III.5 - Cinétiques de relaxation de l'état HS trempé à 113 K (a) et 109 K (b).

### III.1.3 - T(TIESST) en fonction du nombre de cycles.

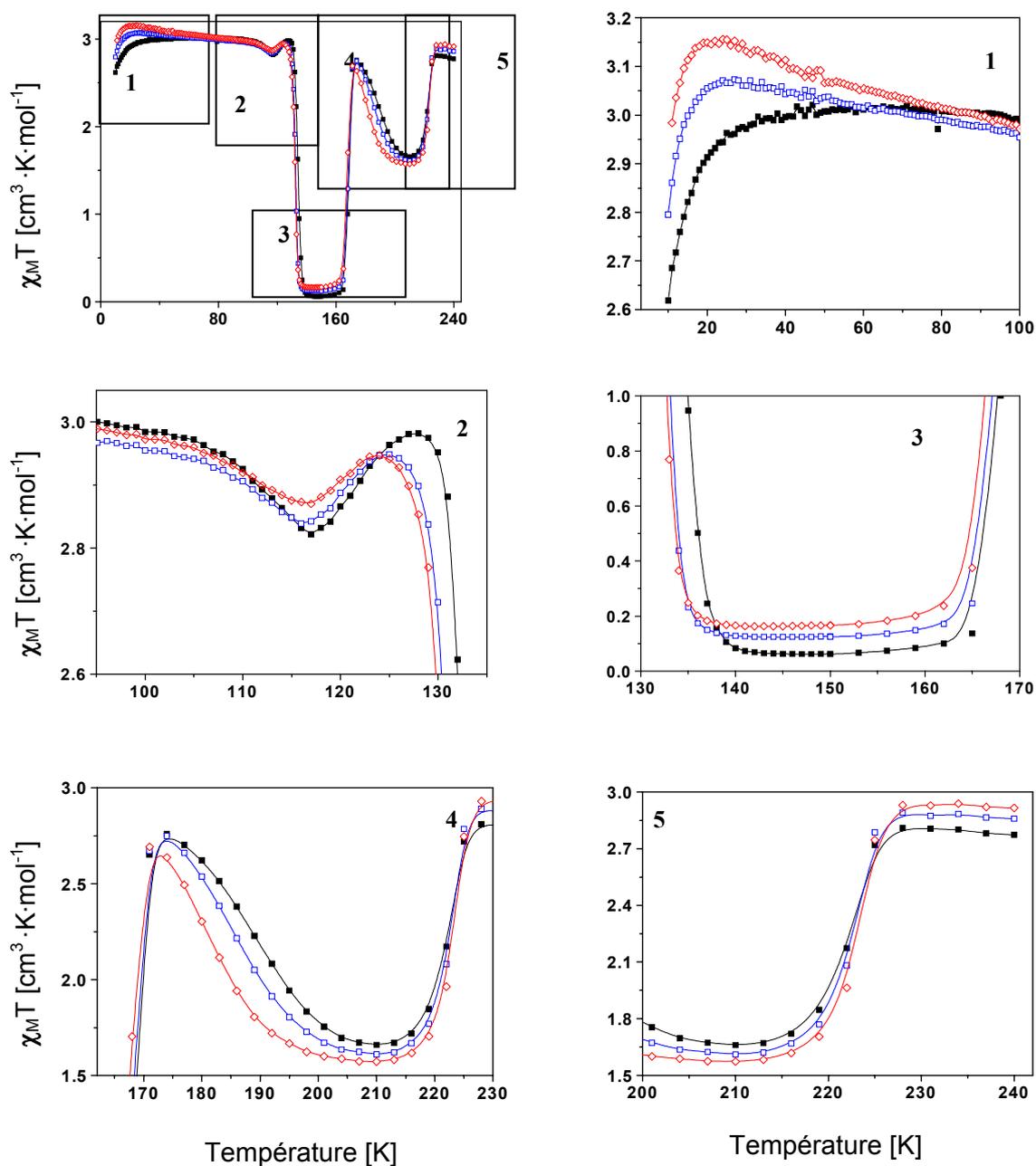
Afin d'étudier cette anomalie magnétique, impliquant une probable réorganisation structurale, nous avons décidé d'analyser l'influence d'une répétition d'effets de trempé. La Figure III.6 présente ainsi une expérience de T(TIESST) réalisée pour 3 cycles successifs, c'est-à-dire, à partir de l'état initial HS<sub>7</sub>, puis une fois cyclé et ensuite à l'issue d'un deuxième cycle thermique. La courbe symbolisée par les carrés fermés représente l'expérience réalisée à partir de l'état HS<sub>7</sub> initial (refroidissement en quelques secondes). La forme en carré ouvert correspond à l'expérience enregistrée à partir d'un état HS préalablement cyclé (phase A', HS<sub>7</sub>:HS<sub>6</sub>). Enfin, l'expérience en losange est celle après deux cycles thermiques.



**Figure III.6** - Mesure du T(TIESST) du complexe pour 3 différents cas : - à partir de l'état initial (■), - une fois cyclé (□) et - 2<sup>ème</sup> cycle thermique (◆). Pour chaque cycle thermique la température est élevée jusqu'à 240 K, puis le composé est refroidi le plus rapidement possible à une vitesse de 10 K·min<sup>-1</sup>.

Pour simplifier la description expérimentale et l'interprétation, nous proposons la défragmentation suivante (Fig. III.7). La zone **1** représente la région à basse température. Dans ce domaine de température, la diminution de la valeur magnétique est assignée au Zero Field Splitting. Cependant, la valeur magnétique de départ des trois expériences est différente. La valeur magnétique obtenue à partir d'un état HS<sub>7</sub> est la plus petite des trois. A l'inverse, à 100 K, c'est l'état HS piégé à partir de l'état HS<sub>7</sub> qui présente la valeur la plus importante.

La zone **2** correspond à la région atypique 110-130 K. Pour chacun de ces trois cas, nous observons un minimum local à 117 K. Toutefois, il semble que l'amplitude du minimum diminue au cours des cycles. Par ailleurs, si le minimum est placé à la même température dans chacun des trois cas, il n'en est pas de même pour le maximum local situé autour de 125 K. La température la plus élevée pour le maximum est celle de l'état piégé à partir de la forme initiale HS<sub>7</sub> et la plus faible est celle du système cyclé deux fois.



**Figure III.7** - Mesure de la température T(TIESST) en fonction du nombre de cycles.

La zone **3**, quant à elle, rapporte les mesures entre 130 K et 160 K. Cette région est caractérisée par des valeurs magnétiques proches de zéro. Toutefois il est intéressant de constater une augmentation significative du résidu au cours du nombre de cycles. Ainsi l'expérience rapportée à partir d'un état HS<sub>7</sub> (■) chute vers des valeurs quasi égales à 0 tandis que celle issue d'un système cyclé deux fois présente des valeurs HS résiduelles de 0,18 cm<sup>3</sup>·K·mol<sup>-1</sup>.

La région comprise entre 165 et 230 K est rapportée par la zone 4. Cette région montre clairement qu'à 210 K la valeur magnétique atteinte par un état piégé, généré à partir de l'état HS<sub>7</sub>, n'est pas égale à  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , comme attendue pour la phase mixte HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>. Ainsi, il semble que l'état HS<sub>7</sub> n'arrive pas à relaxer complètement vers l'état HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub> tandis que celui cyclé deux fois (■) tend vers la forme mixte.

Enfin, la région comprise entre 170 et 240 K (zone 5) montre la TS obtenue autour de 220 K. Nous constatons qu'en fonction du résidu rapporté à 210 K, la valeur magnétique atteinte à 240 K est plus ou moins importante. La valeur la plus faible est celle enregistrée au cours du deuxième cycle thermique.

### III.1.4 - T(TIESST) selon l'histoire du complexe.

Les expériences précédentes montrent la dépendance du T(TIESST) en fonction du nombre de cycles. L'expérience que nous allons rapporter maintenant a comme objectif d'étudier l'influence de l'histoire du composé sur le T(TIESST). Pour cela, nous avons décidé de piéger l'état HS à 180 K, c'est-à-dire, quand partiellement la transition A' → C a eu lieu. Nous allons ainsi pouvoir étudier l'influence d'un effet de dopage (phase A'/ phase C) sur le T(TIESST) final. Rappelons en effet que le volume de la maille de l'état mixte BS<sub>6</sub>:HS<sub>7</sub> est différent de celui de la phase A' (HS<sub>6</sub>:HS<sub>7</sub>). Nous allons ainsi pouvoir analyser l'effet d'une variation locale de la pression sur la valeur finale du T(TIESST), ainsi que sur le comportement magnétique global.

Pour cela, nous avons préparé l'échantillon dans une état mélange HS<sub>7</sub> + HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>. Ceci a été réalisé en piégeant une première fois le composé à 10 K, dans l'état HS<sub>7</sub>, puis jusqu'à 240 K ( $\Delta T = 10 \text{ s}$ ) et enfin en refroidissement lentement jusqu'à 180 K, température à laquelle l'échantillon est brusquement refroidi jusqu'à 10 K, en utilisant la plus grande vitesse accessible avec le SQUID sans prendre de mesure. A l'issue de cela la courbe qui permet déterminer la T(TIESST) est de nouveau enregistrée (Figure III.8).

De façon intéressante, la valeur magnétique enregistrée à 180 K, au dernier point de mesure ( $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est proche de celle obtenue à 10 K après effet de trempe. Ceci indique que l'état HS métastable a bien été piégé [75]. La courbe obtenue en élevant la température indique un T(TIESST) de 130 K, à l'identique de celui préalablement décrit. La seule différence significative concerne le résidu de la deuxième expérience (□) beaucoup plus important que celui issu de l'état piégé à partir d'un état purement HS<sub>7</sub>.

Il semble donc pertinent de faire un lien direct entre l'augmentation du résidu et la formation de la phase mixte HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub> durant la TS entre 220 K et 180 K. Ainsi le complexe HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub> semble être insensible à l'effet de trempe. C'est-à-dire que seuls les centres HS<sub>7</sub> ont

été piégés, et seule ces derniers transitent vers l'état  $BS_6$  lorsque la température est élevée tandis que la phase mixte  $HS_7:BS_6$  reste inchangée.

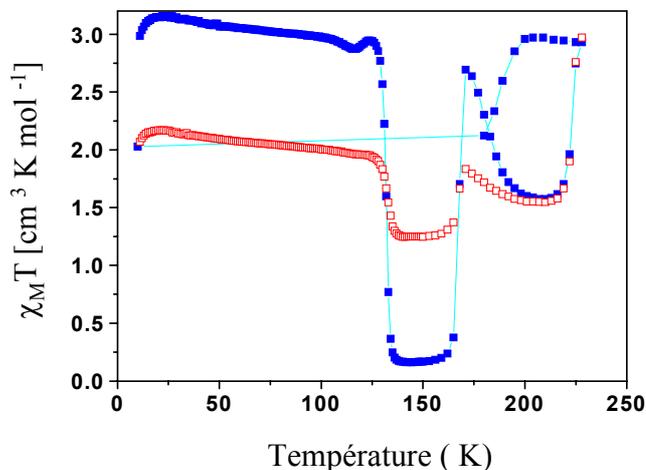
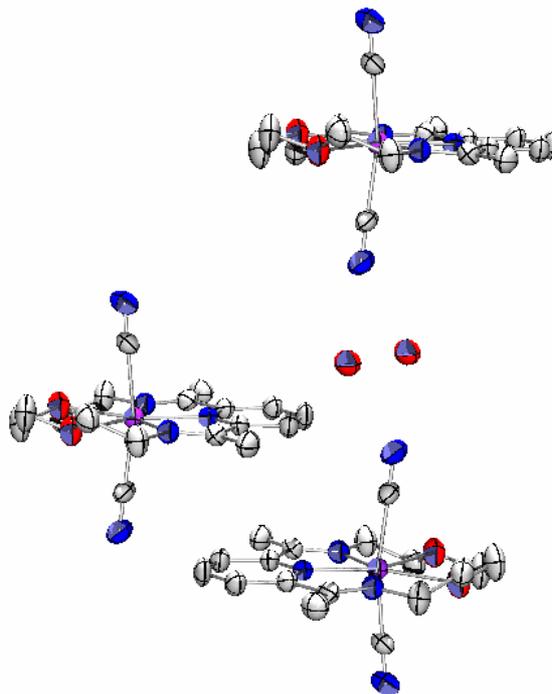


Figure III.8 - Courbe T(TIESST) obtenue en fonction de l'histoire du complexe.

### II.1.5 - Structure de l'état métastable HS obtenue à partir d'une trempe.

La structure de l'état HS trempé a pu être déterminée à 110 K sur monocristal (annexe 2). Elle est identique à celle obtenue à 293 K excepté une contraction thermique correspondant à l'écart de température (Figure III.9). Cela confirme l'état de spin (HS) et la coordinence 7 pour la phase trempée qui est de type  $HS_7$ . Malheureusement, il doit être signalé que le pouvoir diffractant des échantillons est très faible. Par ailleurs nous avons constaté une dégradation à basse température. En conséquence, la qualité de la structure est médiocre et il est hasardeux de commenter plus avant. Ces mêmes raisons ont empêché d'obtenir des informations structurales fiables sur les phases bas-spin créées après l'effet de trempe ainsi que sur l'anomalie magnétique enregistrée aux environs de 117 K.



**Figure III.9** - Structure de l'état métastable HS induite par trempe thermique à 110 K, du complexe  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ . Maille cristalline :  $a = 17,089 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,983 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,128 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115,966^\circ$ ,  $V = 1864,7 \text{ \AA}^3$ .

### III.1.6 - Etude calorimétrique de la trempe thermique du complexe $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ .

La Figure III.10 rapporte l'étude calorimétrique réalisée par DSC [109] en mode chauffage à l'issue d'une trempe thermique à 100 K. La vitesse de montée en température est égale à  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nous proposons de noter les divers pics 1-4 (cf. numérotation Figure III.10).

De façon plus précise, un premier pic exothermique relativement étroit est enregistré à 150 K (1), suivi d'un pic endothermique à 170 K (2). Puis nous observons un phénomène plus graduel de caractère exothermique aux environs de 190 K (3). Enfin, un dernier pic endothermique est enregistré à 225 K (4). Ces données sont parfaitement corrélées à celles des mesures magnétiques. Le pic 1 à 150 K correspond à la relaxation de l'état HS piégé vers l'état BS (cf. données du magnétomètre SQUID), ce qui équivaut à la mesure du  $T(\text{TIESST})$ . La différence des valeurs entre les deux techniques  $T(\text{TIESST})_{\text{SQUID}} = 132 \text{ K}$  et  $T(\text{TIESST})_{\text{DSC}} = 150 \text{ K}$  peut se comprendre au regard des conditions expérimentales différentes, par exemple, la vitesses de montée en température, plus rapide pour le calorimètre ( $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) que pour le magnétomètre SQUID ( $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), la manipulation du composé, etc.

Le pic 2 correspond, quant à lui, à la transition thermique entre les états  $BS_6$  et  $HS_7$ , tandis que le pic 3 de caractère exothermique est relié à la relaxation du système vers la phase stable  $HS_7:BS_6$ . Enfin, le dernier pic (endothermique) correspond à la transition vers l'état

HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub> (phase C → phase A'). Nous retrouvons à cet égard des valeurs quasiment identiques à celles préalablement décrites dans la Partie II.

Enfin, il convient d'indiquer qu'un pic de caractère endothermique est observable dans la région 120 K (pic "a"), correspondant à la zone où le signal magnétique augmente anormalement (cf. Figure III.6). Ce point confirme l'hypothèse que dans cette région de température une nouvelle transition de phase se produit. Malheureusement, il faut dire que l'amplitude est à la limite de la sensibilité de l'appareil et qu'un tel pic est à prendre avec beaucoup de précautions.

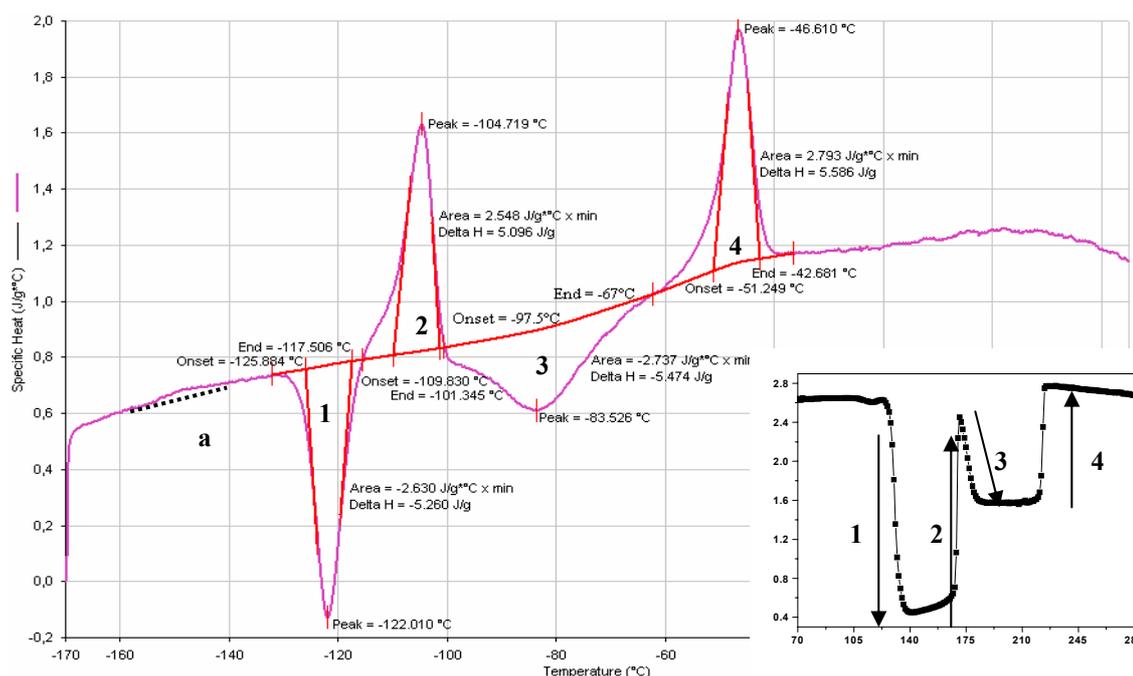


Figure III.10 - Etude calorimétrique du complexe suite à une trempe thermique à 100 K.

### III.1.7 - Conclusion.

Dans cette première section, nous venons de présenter l'étude magnétique, calorimétrique et structurale de l'état HS induit par un refroidissement rapide.

Nous avons déterminé la valeur du T(TIESST) [106] à 132 K. A cette température, la chute de la susceptibilité magnétique se produit en quelques Kelvin indiquant la présence d'un processus de relaxation coopératif. Les cinétiques de relaxation de l'état HS trempé, sont en accord avec un processus auto-accélééré [30].

Nous avons également réalisé un refroidissement rapide à partir d'un mélange de phase A/phase A'/phase C. Après effet de trempe, la valeur du T(LIESST) reste égal à 130 K,

identique que la phase **A** pure. Ce résultat nous fait penser que la phase **A'** (HS<sub>6</sub>:HS<sub>7</sub>) se transforme au cours du refroidissement en phase **A**, en raison très certainement de la contraction thermique. Cette expérience reflète de nouveau la complexité du comportement de ce composé.

La structure cristalline de l'état HS trempé montre qu'il s'agit d'une phase HS<sub>7</sub> qui ne diffère de la phase **A** que par une contraction thermique de la maille cristalline.

L'étude calorimétrique que nous avons réalisée confirme la présence des divers phénomènes thermodynamiques observés par l'étude magnétique.

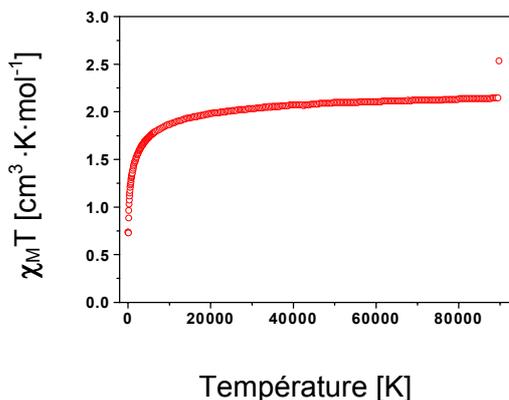
## III.2 - Transition de spin du complexe induite par la lumière.

### III.2.1 - Mesure du T(LIESST)

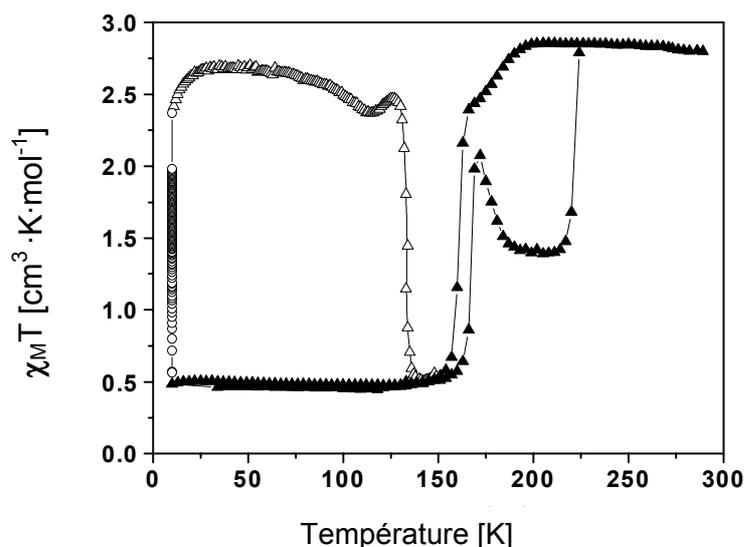
Les propriétés photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ont été enregistrées à 10 K dans la cavité d'un magnétomètre SQUID couplé à une source lumineuse émettant à 530,9 nm. Selon le cas, l'échantillon est préalablement préparé à basse température dans la phase **B** ou la phase **C**.

Les Figures III.11 et III.12 rapportent le cas de la phase **B** ( $\text{BS}_6$ ), à 10 K, l'échantillon avant irradiation à une valeur magnétique de  $0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'irradiation provoque aussitôt une forte augmentation du produit  $\chi_{\text{M}}T$ . Après 24 heures d'irradiation, un état photo-stationnaire, point d'équilibre entre les processus d'excitation et de relaxation, est atteint (Figure III.11). Nous stoppons alors l'irradiation et la température est lentement augmentée ( $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Nous estimons ainsi la valeur limite de l'état photoinduit, T(LIESST) [39,44].

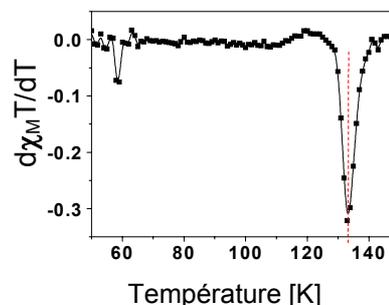
La courbe expérimentale caractéristique du T(LIESST) est présentée sur la Figure III.12. Entre 10 K et 20 K, une légère augmentation de la valeur magnétique est enregistrée comme attendue en raison du Zero Field Splitting de l'état HS métastable [108]. La région comprise entre 20 K et 70 K maintient la valeur magnétique constante, ce qui suggère un contrôle des processus de relaxation par le régime tunnel [30, 34, 37, 38, 110]. A partir de 70 K, la valeur diminue doucement jusqu'à 117 K, où est observé un point d'inflexion. Le signal augmente alors jusqu'à 124 K. Le minimum de la dérivée,  $d\chi_{\text{M}}/dT$ , permet d'estimer le T(LIESST) à 132 K (Figure III.12). Cette valeur de T(LIESST) est la plus haute connue à ce jour pour un composé moléculaire impliquant purement le phénomène de transition de spin [43].



**Figure III.11** - Evolution du produit  $\chi_{\text{M}}T$  en fonction du temps d'irradiation pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

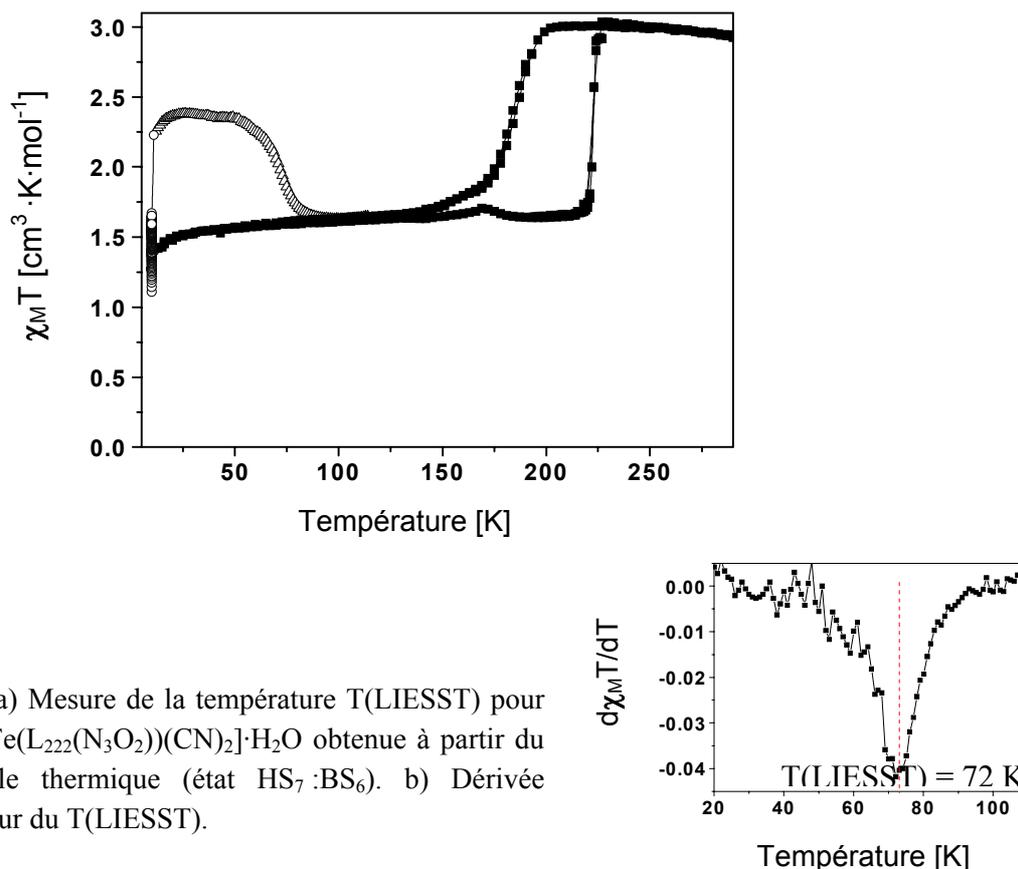


**Figure III.12-** a) Mesure de la température  $T(\text{LIESST})$  pour le complexe  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$  au cours du premier cycle thermique. b) Produit  $d\chi_M T/dT$  en fonction de  $T$ .



La Figure III.13 montre la mesure de la température LIESST obtenue après irradiation à 10 K, réalisée à partir de la phase stable  $HS_7:BS_6$  (phase **C**). La procédure de l'expérience est la même que celle décrite précédemment. L'échantillon est irradié avec une longueur d'onde de 530,9 nm (lumière verte). De façon similaire, nous observons dans la région 10-20 K une augmentation de la valeur magnétique en raison du Zero Field Splitting de l'état HS photoinduit. Puis de 20 K et 60 K, une zone où la valeur magnétique reste quasiment invariable, en raison du contrôle des cinétiques de relaxation par le régime tunnel [30]. Enfin, aux environs de 70 K, nous notons une chute graduelle de la valeur magnétique jusqu'à des valeurs proches à  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le minimum de la dérivée,  $d\chi_M/dT$ , indique un  $T(\text{LIESST})$  de 72 K. Cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue préalablement pour l'état photo-induit de l'espèce  $BS_6$ .

Ces deux expériences de photomagnétisme, réalisées respectivement sur la phase **B** et la phase **C**, montrent que l'état photoinduit atteint dans chacun des deux cas, est très certainement de nature différente. Nous allons dans le paragraphe suivant étudier les cinétiques du relaxation de chacune de ces deux phases photo-induites.

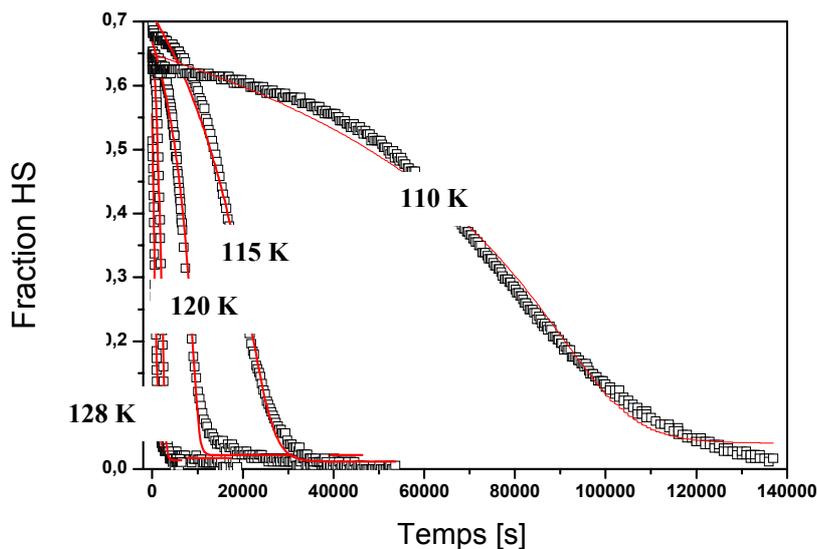


**Figure III.13** a) Mesure de la température  $T(\text{LIESST})$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenue à partir du deuxième cycle thermique (état  $\text{HS}_7 : \text{BS}_6$ ). b) Dérivée  $d\chi_M/dT$  et valeur du  $T(\text{LIESST})$ .

### III.2.2 - Etude des cinétiques de relaxation de l'état HS photoinduit.

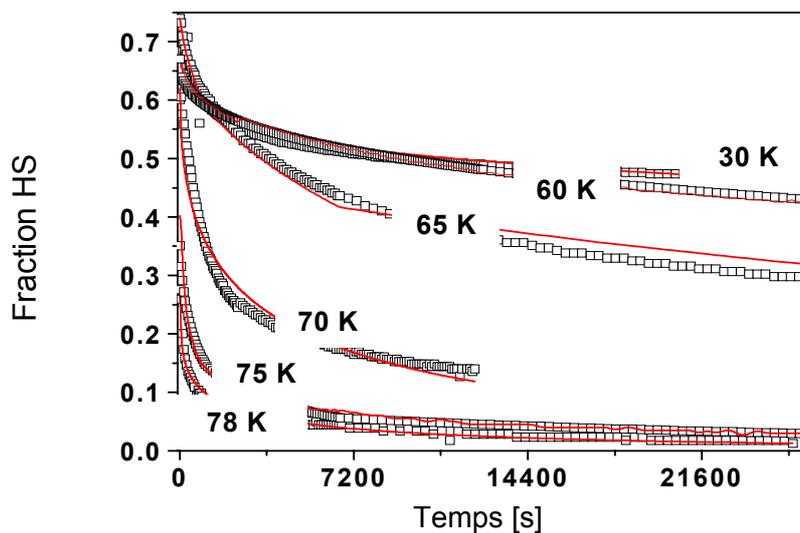
Les cinétiques de relaxation de l'état HS métastable, généré à partir d'un état  $\text{BS}_6$ , sont présentées sur la Figure III.14. Nous pouvons constater que ce type de relaxation correspond à une allure sigmoïdale, comme préalablement rapporté pour les cinétiques de relaxation de l'état  $\text{HS}_7$  trempé (cf. paragraphe III.1). Un tel comportement est typique d'un système fortement coopératif accompagné d'un facteur d'auto-accélération [110]. Une paramétrisation de ces courbes à partir des équations rapportées dans la Partie I.2 est satisfaisante. Les courbes théoriques s'ajustent bien aux courbes expérimentales pour des températures proches de la valeur du  $T(\text{LIESST})$ . La Figure III.14 rapporte l'ensemble des données expérimentales.

Toutefois, comme nous l'avons préalablement indiqué dans le chapitre relatif à l'étude des effets de trempe, les valeurs des cinétiques sont démesurément grandes par rapport aux valeurs habituellement décrites dans la littérature [30, 41, 111]. L'origine de ce comportement est actuellement en cours d'étude avec l'équipe du Prof. Andréas Hauser (Genève).



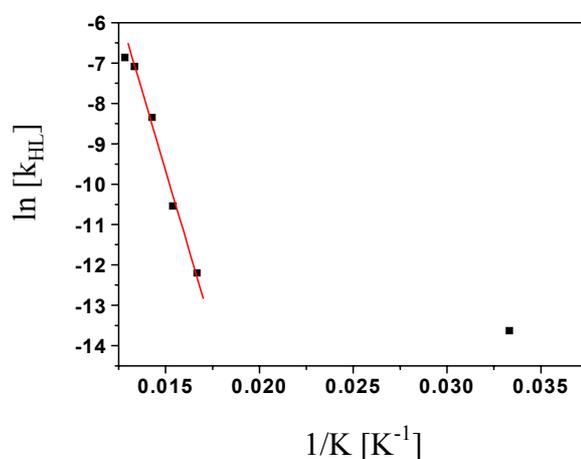
**Figure III.14** - Relaxation de l'état HS métastable photo-induit à partir de l'état  $BS_6$ . La fraction HS est estimée à partir de l'état HS à température ambiante. Le comportement de ces cinétiques est de type sigmoïdal. En trait plein est représenté les courbes théoriques calculées à partir des équations I.3

Les cinétiques de relaxation de l'état HS photoinduit obtenues à partir de l'état mixte  $HS_7:BS_6$  sont présentées sur la Figure III.15. De telles courbes de type exponentielles *étirées* sont caractéristiques d'un système faiblement coopératif (voir Chapitre I) [19,30].



**Figure III.15** - Relaxation de l'état HS métastable photo-induit à partir de l'état mixte  $HS_7:BS_6$ . La fraction est estimée à partir de l'état HS à température ambiante. Le comportement de ces cinétiques est de type *exponentiel étirée*. La paramétrisation est réalisée à partir des équations exponentielles (I.1).

La paramétrisation de ces cinétiques permet d'estimer les paramètres thermodynamiques mis en jeu au cours du processus de relaxation HS photoinduit  $\rightarrow$  BS. La Figure III.16 présente la variation du logarithme népérien de la constante de relaxation,  $\ln[k_{HL}]$ , en fonction de l'inverse de la température. Les paramètres thermodynamiques sont respectivement :  $E_a$  [78-30] = 1095  $\text{cm}^{-1}$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  [78-30] =  $1,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . En ce qui concerne le domaine régi par l'effet tunnel, il est difficile d'estimer une constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ . La valeur  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  [30] =  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  considérée correspond, en effet, à la dernière cinétique où le processus de relaxation est complet sur plus de dix heures. Dans son ensemble ces paramètres thermodynamiques sont cohérents avec ceux obtenus par Sato et al. [98].



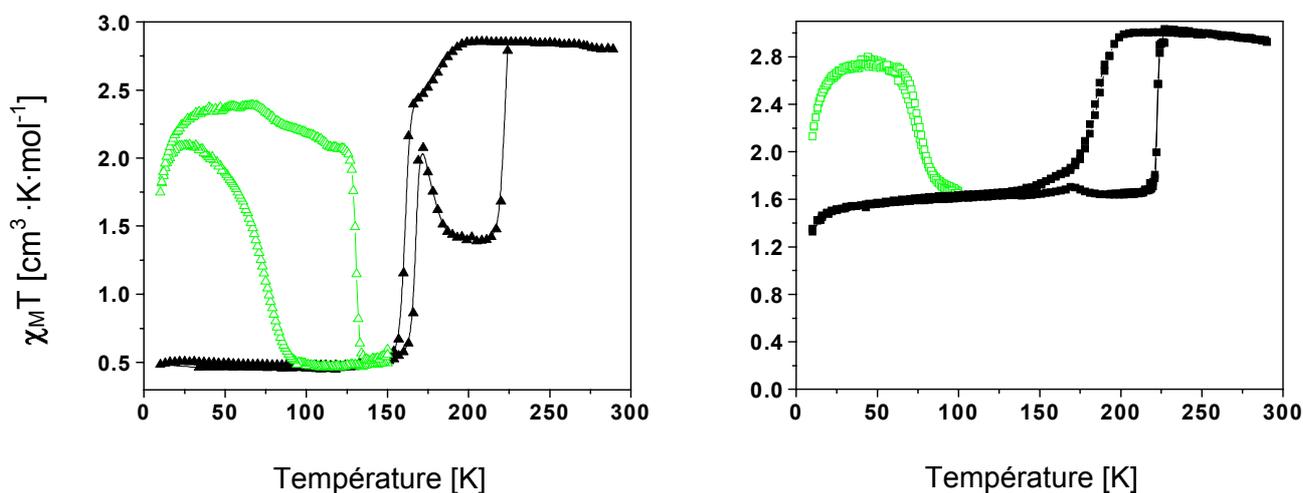
**Figure III.16.-** Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour la phase  $\text{HS}_7:\text{BS}_6$  photo-induite du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### III.2.3 - Mesure du LITH (Light-Induced Thermal Hysteresis).

La Figure III.17 rapporte le comportement photomagnétique obtenu lorsque le composé est soumis de façon continue à une irradiation au cours d'un cycle thermique. Cette expérience correspond à la mesure du phénomène Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH). Les expériences sont réalisées à partir des deux situations : - d'une part pour un composé dans l'état  $\text{BS}_6$  (phase **B**), et d'autre part dans l'état  $\text{HS}_7:\text{BS}_6$  (1 :1) (phase **C**). Pour le cas de l'irradiation de la phase **B**, nous observons une hystérésis induite par la lumière, avec une température de descente de 73 K et une température de chute pendant le chauffage de 132 K. Le cycle de hystérésis est d'environ 70 K. La présence d'une courbe LITH est en fait le reflet d'une compétition entre le processus de photoexcitation et le processus de relaxation thermique auto-accélééré [23, 112]. Pour le cas de l'irradiation de la phase **C**, la réponse du composé durant le refroidissement et le chauffage est identique. Aucune boucle LITH n'a pu

être mesurée, en accord avec l'absence de coopérativité préalablement mesurée en suivant les processus de relaxation dans le régime activé thermiquement.

Ce type d'expériences confirme de nouveau la grande différence de coopérativité pour le réseau créé par les états HS métastables de la phase **B** et de la phase **C**.



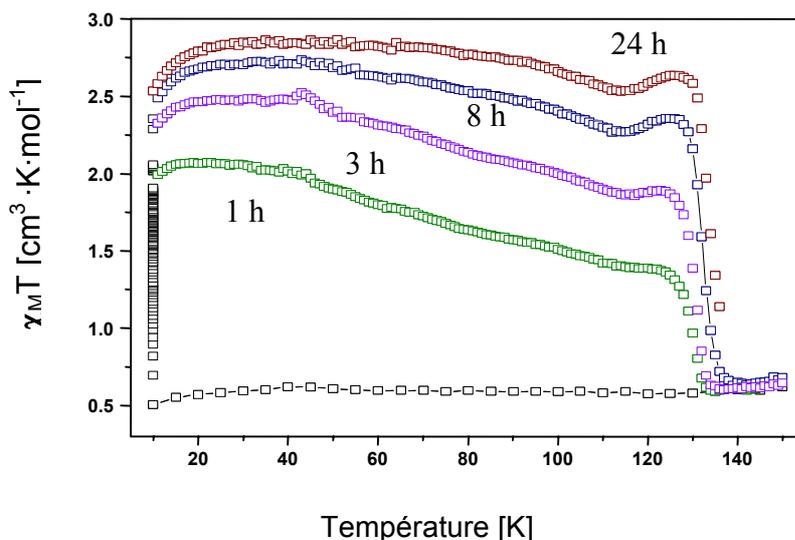
**Figure III.17** - Boucle LITH pour le composé  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ , réalisée à l'état  $BS_6$  et à l'état  $HS_7:BS_6$  sous irradiation permanente à 530,9 nm (lumière verte).

### III.2.4. – Nature des états métastables photo-induits.

#### III.2.4.1 – Un effet de population intermédiaire.

Le premier type d'expériences que nous avons réalisées, a consisté à peupler l'état photoinduit de façon incomplète. Pour cela, Nous avons mesuré la valeur de la température LIESST pour 1, 3, 8 et 24 heures d'exposition de la lumière verte ( $\lambda = 530,9$  nm) à partir d'un complexe placé initialement dans la phase **B**. La Figure III.18 rapporte l'expérience du T(LIESST) en fonction des différents temps d'irradiation.

Cette expérience montre que l'allure de la courbe ne change pas en fonction du temps d'exposition. La valeur du T(LIESST) pour les quatre expériences est très proche. Nous constatons également, en accord avec les études d'effets de trempe, que l'existence du minimum reste invariablement aux environs 117 K. Un tel phénomène ne peut se comprendre qu'en impliquant une transformation physique très certainement associée à un changement de phase cristalline.



**Figure III.18** Différent  $T(\text{LIESST})$  rapportés en fonction du temps d'irradiations  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

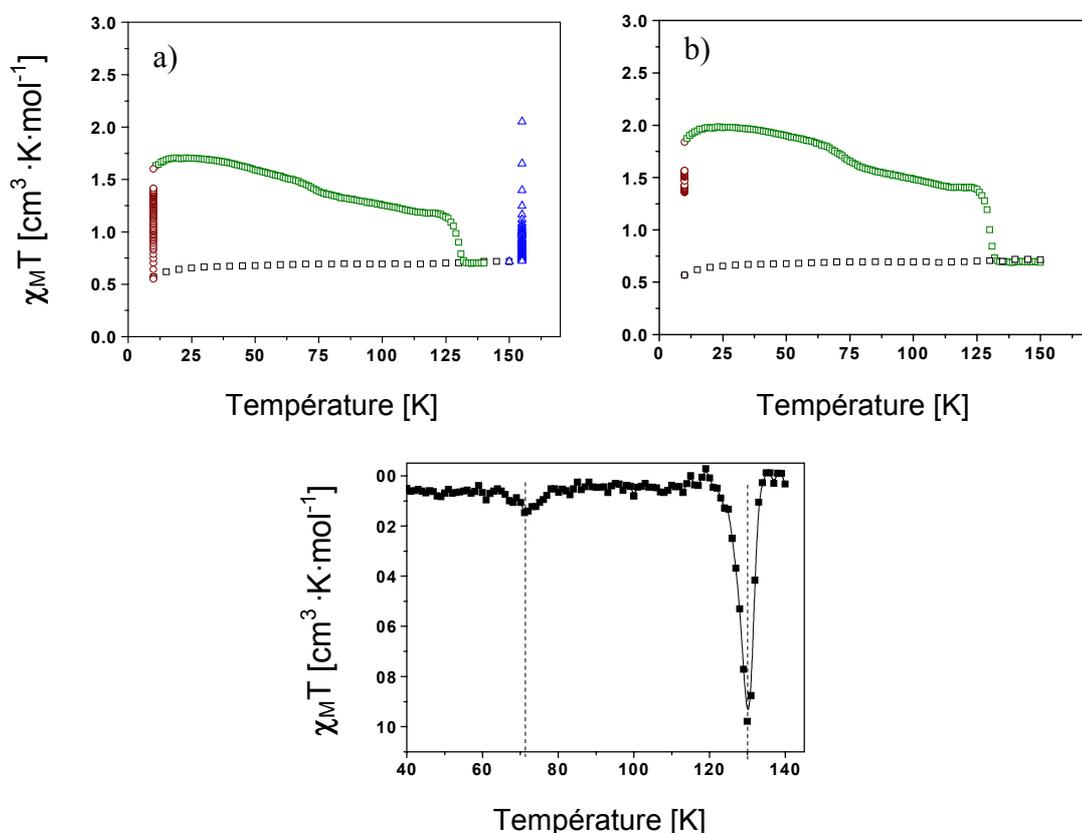
#### III.2.4.2 – Propriétés photomagnétiques et préparation de l'état initial.

Comme nous l'avons montré, l'obtention d'un mélange de phases  $\text{BS}_6$  et  $\text{HS}_7$  :  $\text{BS}_6$  est possible, soit à partir d'une modification de la vitesse de mesure  $\Delta t$ , soit à partir d'une trempe thermique entre 150 et 175 K (cf. Partie II). C'est ce deuxième type d'effet que nous avons choisi pour étudier l'influence de l'état initial sur les propriétés photomagnétiques.

La Figure III.19 rapporte le comportement obtenu après une irradiation à basse température générée à partir de l'état initial résultant d'un effet de trempe thermique à 156 K. La valeur magnétique atteinte après 5 heures de cinétique à 156 K est égale à  $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui indique que la proportion de phase **B** ( $\text{BS}_6$ ) et de phase **C** ( $\text{HS}_7$ : $\text{BS}_6$ ) est, respectivement, de 57% de  $\text{BS}_6$  et 43% de  $\text{HS}_7$ : $\text{BS}_6$ . A partir de ce mélange, une première expérience est réalisée en irradiant l'échantillon pendant 1 heure à 532 nm ( $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). La valeur magnétique atteinte est égale à  $1,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ensuite, nous réalisons la mesure du  $T(\text{LIESST})$ . La Figure III.19-c rapporte la dérivée de la fonction magnétique en fonction de la température ( $d\chi_M/dT$ ). Cette courbe présente deux points d'inflexion respectivement autour de 73 K et de 130 K.

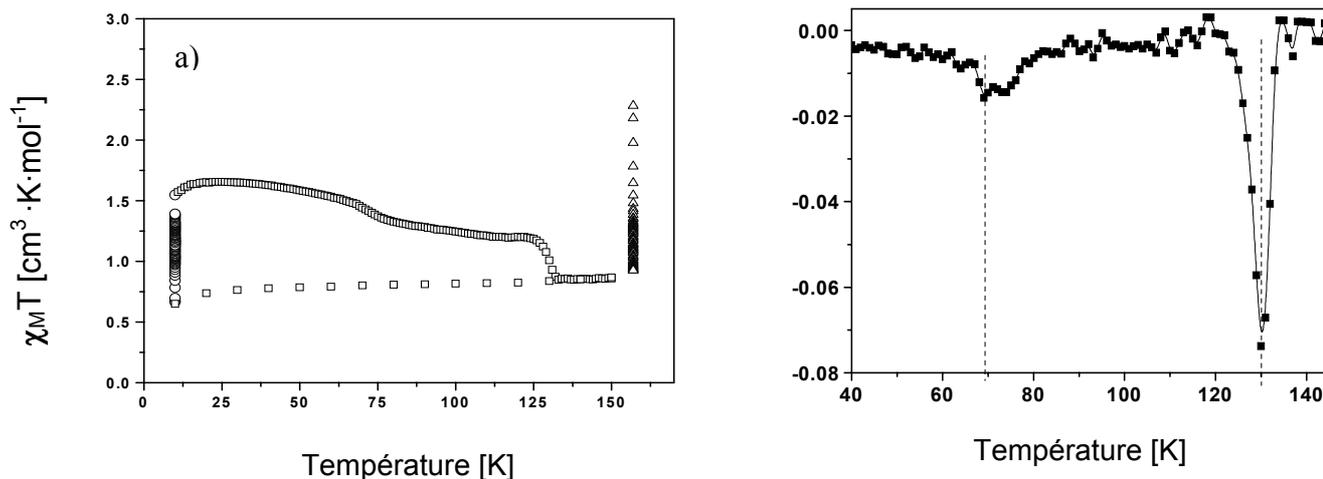
En complément à cette expérience, nous avons réalisé une nouvelle irradiation maintenue cette fois pendant 3 heures afin d'atteindre l'état photo-stationnaire. Il peut être tout d'abord remarqué que le signal magnétique (Figure III.19-b) est sensiblement supérieur à celui rapporté par la Figure II.19-a. Par ailleurs, l'allure générale de la courbe  $T(\text{LIESST})$  est

semblable à celle préalablement décrite. La seule différence notable concerne la présence du minimum vers 73 K, beaucoup plus marqué dans cette expérience.



**Figures III.19** - Expériences photomagnétiques réalisées à partir d'un état magnétique obtenu par effet de trempe à 156 K. a) Après une irradiation de 1 heure, b) après une irradiation de 3 heures, et c) dérivée de la fonction magnétique en fonction de la température ( $d\chi_M/dT$ ).

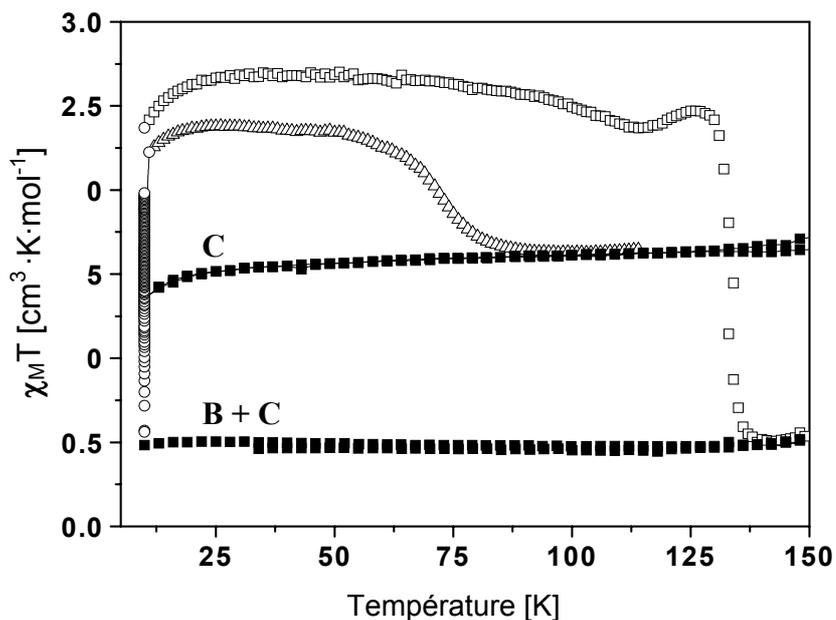
Afin d'étudier l'influence de l'état de mélange de départ sur les propriétés photomagnétiques, nous avons de nouveau reproduit le même type d'expérience à 158 K : effet de trempe, cinétique de 5 heures. La valeur magnétique de l'état initial est cette fois égale à  $0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit équivalent à un mélange de 50 % de phase **B** ( $BS_6$ ) et 50 % de phase **C** ( $HS_7 : BS_6$ ). Ainsi, nous avons volontairement enrichi l'état de départ en phase **C**. Après une irradiation de 3 heures, la courbe de T(LIESST) obtenue (Figure III.20) est très proche de celle préalablement décrite. Nous retrouvons les deux composantes à 73 K et 132 K et le produit magnétique après relaxation totale retrouve sa valeur originale.



**Figures III.20** – Expérience photomagnétique à partir d’un état magnétique obtenu par effet de trempe à 158 K. a) Mesure du T(LIESST). b) Dérivée de la fonction magnétique en fonction du temps ( $d\chi_M/dT$ ).

### III.2.5 – Conclusions.

Nous venons d’étudier les propriétés photomagnétiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous avons ainsi remarqué que l’irradiation de la phase **B** conduit à un état métastable proche de celui obtenu préalablement par effet de trempe, avec un T(LIESST) de 132 K, tandis que la photo excitation de la phase **C** génère un état possédant un T(LIESST) égale à 73 K (Figure III.21).



**Figure III.21** – Compilation des mesures T(LIESST) en fonction des phases initiales  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Par ailleurs, l'étude que nous avons réalisée afin de faire varier le rapport initial phase **C**/ phase **B** démontre une corrélation entre les deux phénomènes de relaxation. Les températures limites de chacune des deux phases photo-induites restent inchangées.

Enfin, l'étude des cinétiques de relaxation des phases photo-induites a permis de mettre en évidence un comportement sigmoïdal dans le cas de l'état photo-induit généré de la phase **B** et un comportement d'exponentielles *étirées* pour l'état photoinduit obtenu de la phase **C**. Ceci est également illustré par les expériences d'irradiation continue en mode refroidissement et chauffage. Seule l'état photoinduit issu de la phase **B** présente une hystérésis thermique induite optiquement (LITH) connu pour être caractéristique des composés coopératifs [113,23].

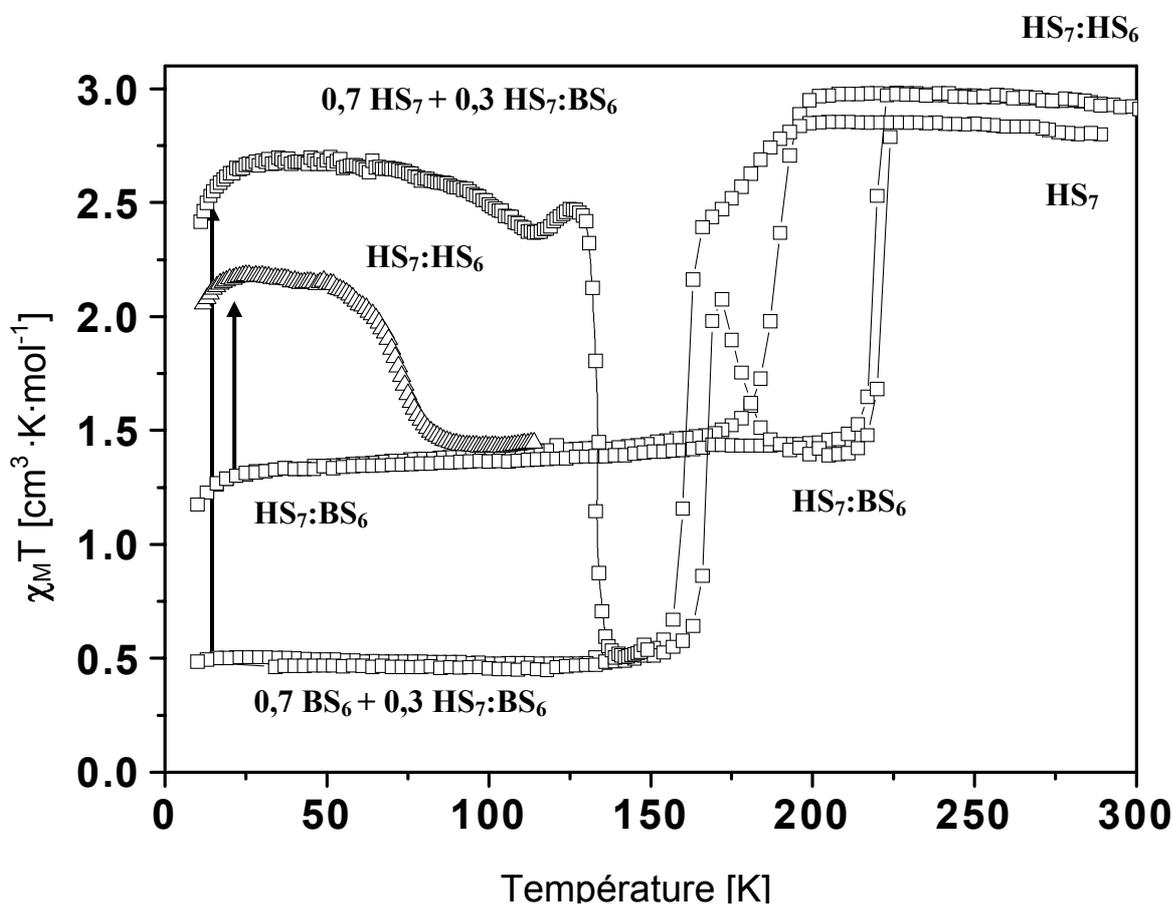
### III.3 - Diagramme des états métastables.

La compilation des différentes expériences rapportées dans cette Partie III, basée, respectivement, sur un l'effet de trempe thermique à basse température et sur la perturbation optique conduit à réviser le diagramme de phases. Rappelons que les différentes phases déjà décrites à partir de la TS thermique sont :

- **A**= **HS<sub>7</sub>** tous les ions Fe(II) sont dans l'état HS et heptacoordinés [99].
- **B**= **BS<sub>6</sub>**, tous les ions Fe(II) ont transité en BS et changé de coordinance.
- **C**= **HS<sub>7</sub>:BS<sub>6</sub>**, phase mixte, où une entité sur deux, a transité dans l'état BS en coordinance 6.
- **A'**= **HS<sub>7</sub>:HS<sub>6</sub>**, phase mixte, où une entité sur deux, a transité dans l'état HS en coordinance 6.
- Parmi les faits les plus marquants nous devons rappeler également que l'irradiation continue en lumière verte de la phase **C** et de la phase **B**, nous ont conduit vers deux nouveaux états métastables. L'étude des cinétiques de relaxation ainsi que la mesure d'une possible boucle LITH ont clairement montré que ces deux phases ont des natures très différentes.
- Par ailleurs, un effet de trempe réalisé à partir de la phase **A** ou par irradiation à partir de la phase **B** semble conduire au même état metastable. La structure cristalline déterminée suite à un effet de trempe a permis de démontrer que l'ion Fe(II) est en coordinance 7. Il semble donc que l'état photoinduit à partir de **B** (plus au moins pur) soit également l'état HS<sub>7</sub>. Enfin, au regard de cet ensemble de résultat, il est raisonnable de proposer que l'état photoinduit, généré à partir de la phase **C** (BS<sub>6</sub>:HS<sub>7</sub>), soit l'état metastable HS<sub>6</sub>:HS<sub>7</sub>. La présence d'une phase mixte contenant une alternance de sites en coordinance 6 et en coordinance 7 peut être, en effet, à l'origine de l'absence de coopérativité observée pour l'état photoinduit. La valeur T(LIESST) de cette phase metastable est de 73 K.
- Concernant maintenant l'état photoinduit issu de la phase **B**, il pourrait être imaginé que l'ensemble soit transformé en l'état HS<sub>7</sub> métastable. Toutefois, il doit être remarqué qu'après relaxation le composé retrouve la valeur magnétique de départ. En d'autres termes, après photoexcitation et relaxation le rapport phase **B**/phase **C** est conservé. Ainsi, nous proposons que l'irradiation du composé initialement dans la

phase **B**, en réalité constituée de  $0,7 \text{ BS}_6 + 0,3 \text{ HS}_7:\text{BS}_6$  conduite à un état métastable de type  $0,7 \text{ HS}_7 + 0,3 \text{ HS}_7:\text{BS}_6$ , cf. Figure III.23. L'hypothèse de la population de l'état  $0,7 \text{ HS}_7 + 0,3 \text{ HS}_7:\text{HS}_6$  peut être en effet exclue. D'une part, la valeur  $\chi_{\text{MT}}$  atteinte après irradiation démontre qu'un certain nombre d'ions  $\text{Fe}(\text{II})$  subsiste dans l'état  $\text{BS}$ . D'autre part, la population de l'état  $\text{HS}_7:\text{HS}_6$  devrait conduire à la présence d'un T(LIESST) au environ de 73 K, comme observée au cours des expériences de dopage volontaire phase **B**/phase **C** (Partie III.2.4).

Nous devons toutefois signaler qu'une inconnue réside en ce qui concerne la nature de la transition de phase observée aux environs de 110 K. Nous n'avons, à ce jour, aucune information structurale. L'hypothèse la plus probable pourrait être la formation de l'état  $\text{HS}_6$ .



**Figure III.22** - Proposition de diagramme de phase pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

# PARTIE IV

## Modifications chimique et physique autour du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV.1 - Introduction	94
IV.2 – Perturbations externes de type physique et internes de type chimique sur le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	97
IV.3 – Effet isotopique. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\text{D}_2\text{O}$ . Etude des complexes de type $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))\text{X}_2]\cdot\text{solv}$	108
IV.4 – Complexes de type $[\text{Fe}(\text{L})\text{X}_2]\cdot\text{solv}$ . Synthèse et étude des propriétés magnétiques	116
IV.5 – Conclusion	131

## IV.1 - Introduction

Au cours des Parties II et III, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et photomagnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Cela nous a permis de mieux comprendre la nature du phénomène de TS et un modèle a été proposé permettant de rationaliser l'ensemble des résultats.

Aujourd'hui, il est bien connu qu'une modification chimique subtile autour de l'ion Fe(II) (modification du ligand, de l'anion ou du solvant [114]) entraîne bien souvent des changements drastiques des propriétés [20]. C'est l'objectif que nous nous sommes fixé, à savoir, modifier pas à pas le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , afin d'étudier l'influence sur le comportement magnétique et structural. Ces modifications, pour la plupart, de type chimique, sont classées de la façon suivante:

- **Modification de la molécule de solvant.**

Dans la première partie de la section IV.2, nous allons étudier l'effet d'une déshydratation du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Pour enlever la molécule d'eau présente dans le réseau, nous avons réalisé différentes expériences d'effet thermique, de vide dynamique et enfin de type pression dynamique. A cet égard, de nombreux composés à TS présentant des molécules de solvant non coordonnées ont été rapportés dans la littérature. Ainsi, durant sa thèse, Silvia Marcén [44] a montré sur une série de complexes à base de ligands tridentates bpp (bpp pour 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine) que les propriétés magnétiques et photomagnétiques étaient fortement influencées par le degré de solvation [67,115]. Le départ des molécules de solvant non coordonnées au Fe(II) influencent le phénomène de TS en changeant le champ de ligand au travers des interactions hydrogène présentes au sein du réseau [53].

- **Effet de dilution du Fe(II) avec un métal «hôte».**

La deuxième partie de la section IV.2 a comme objectif d'étudier l'influence sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques d'une dilution de type  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , avec M le métal Zn(II) introduit dans le réseau du Fe(II).

Ce type d'incorporation d'ions métalliques (Zn, Co, Mn) dans le réseau, nommé effet de dilution, a été très souvent utilisé afin de relier la notion de coopérativité aux différentes natures de TS à l'état solide [116, 117]. Ce type d'expérience a permis, en particulier, de mettre en évidence que le phénomène de TS était essentiellement intramoléculaire, à savoir

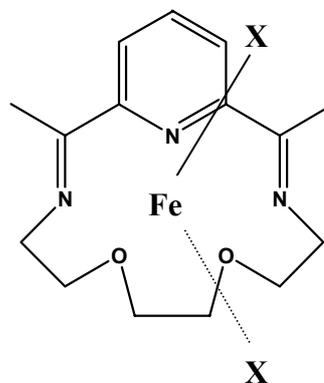
qu'un ion métallique au champ de ligand adéquat (cf. Partie I.1) subit la transition indépendamment de la proximité des autres ions [19].

- **Effet isotopique H/D.**

La première partie de la Section IV.3 va être, quant à elle, consacrée à l'étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{D}_2\text{O}$ . Au travers de cet effet isotopique H/D, nous espérons collecter des informations sur le rôle joué par les molécules de solvant au sein du réseau (interaction hydrogène associée à la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ ). Rappelons que des études consacrées à la deutération indiquent une stabilisation de l'état BS [19]. Nous allons, en conséquence, reprendre l'ensemble des propriétés magnétiques et photomagnétiques en comparant les deux complexes.

- **Effets du changement chimique du contre-ion et de la modification du ligand.**

La deuxième partie de la Section IV.3 présentera la synthèse et les propriétés magnétiques de composés analogues de type  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2] \cdot \text{solv}$  avec  $\text{X} = \text{SCN}$ ,  $\text{SeCN}$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cl}$  et  $\text{Br}$  (Schéma IV.1). L'objectif est ici d'analyser l'influence du changement du contre-ion lié à la sphère de coordination de l'ion métallique sur la modification du champ cristallin et donc le changement des propriétés de TS thermo et/ou photo-induites.



**Schéma IV.1** - Représentation schématique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2] \cdot \text{solv}$  avec  $\text{X} = \text{SCN}$ ,  $\text{SeCN}$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2$ .

Enfin, la section IV.4 sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation magnétique et photomagnétique des analogues du macrocycle  $\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)$  (Schéma IV.2). L'idée est ici d'étudier des complexes proches, tout en faisant varier de façon rationnelle la structure du ligand. Cette démarche offre de multiples perspectives au regard de la flexibilité de la chimie moléculaire. De nombreuses molécules peuvent et doivent être envisagées dans le futur. Les premiers résultats que nous venons d'obtenir sont déjà très encourageants. Nous verrons ainsi que la famille du ligand pentadentate  $\text{L}_{222}(\text{N}_5)$  présente une TS photo-induite avec un T(LIESST) autour 110 K tout en étant BS jusqu'à 450 K.

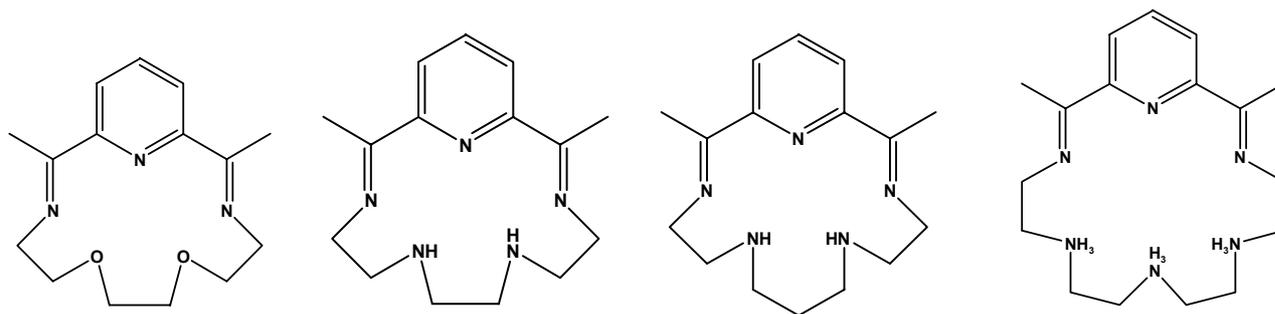


Schéma IV.2. – Schéma d'une sélection de ligands étudiés dans la partie IV.3.

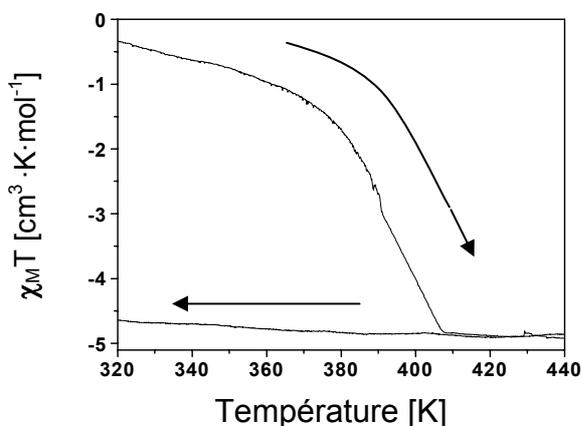
## IV.2 - Perturbations externes de type physique et internes de type chimique sur le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### IV.2.1 – Déshydratation du composé $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dans ce paragraphe, nous avons cherché à déshydrater le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Pour cela nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique du composé.

#### IV.2.1.1- Analyse thermogravimétrique et étude structurale.

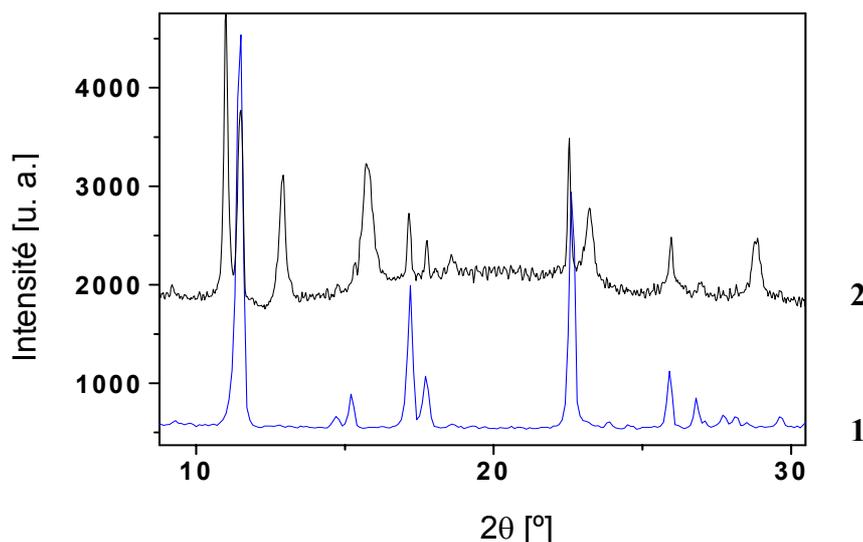
La Figure IV.1 rapporte l'étude thermogravimétrique réalisée sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous constatons une perte de masse de 4,8 % entre 320 K et 440 K. Ce résultat confirme le départ de la molécule d'eau présente dans le réseau du complexe.



**Figure IV.1** - Analyse thermogravimétrique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A l'issue de cela, nous avons tenté de suivre la modification structurale associée à cet effet de déshydratation. Nous avons alors enregistré le diffractogramme X sur poudre à 373 K. La Figure IV.2 présente une comparaison des diffractogrammes sur poudre du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenus à température ambiante (1) et à 373 K (2). Cette comparaison montre clairement que le diffractogramme 2 contient non seulement le diffractogramme 1 mais également une autre structure qui pourrait être la forme déshydratée. En fait, la présence de deux phases à 373 K est en accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la figure IV.1. Il est montré que la molécule d'eau du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 373 K n'a pas été complètement éliminée. Cependant, le diffractogramme collecté à 373 K (2) présente déjà une forte perte de cristallinité. Des études

complémentaires sont actuellement menées afin de compléter la gamme de température et de caractériser la phase déshydratée.

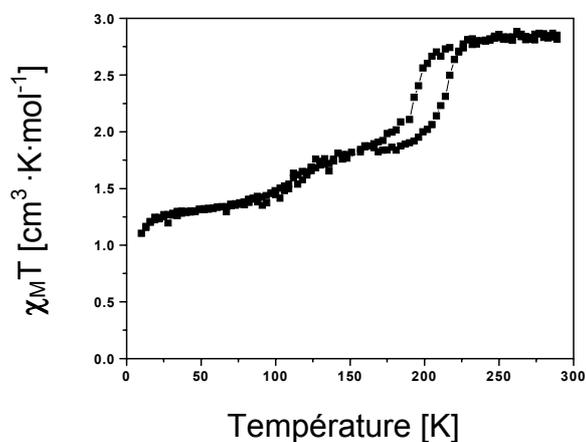


**Figure IV.2** - Diffractogramme sur poudre du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (1) et à 373 K (2).

#### IV.2.1.2 - Comportement magnétique.

La Figure IV.3 présente le comportement magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]$  obtenu après un chauffage de 40 heures à 120°C. Cette réponse magnétique est clairement différente de celle initialement décrite pour le complexe hydraté  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  rapporté dans les parties II et III.

Au cours de ces expériences magnétiques, nous avons constaté que le composé pouvait se réhydrater en un temps relativement rapide, ce qui limite les études de caractérisation de la phase déshydratée. Des expériences sont en cours afin de quantifier ce phénomène de reprise en masse.



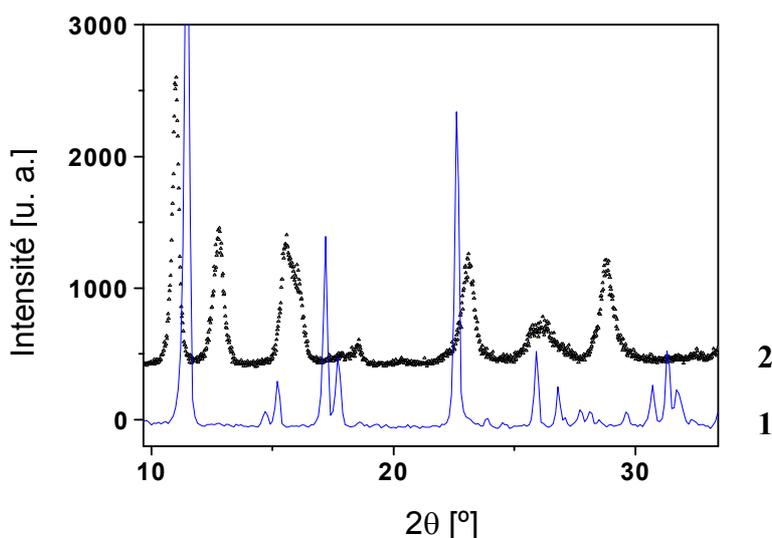
**Figure IV.3** - Réponse magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  suite à un chauffage de 40 heures à 120°C.

### IV.2.2 – Effet d'un vide statique.

Au cours des différentes expériences que nous avons réalisées sur le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nous avons constaté que l'exposition du complexe à une dépression, artificiellement créée par une pompe à vide, provoquait un changement des propriétés du composé. Nous avons donc tenté d'obtenir quelques informations sur la nature structurale et les propriétés magnétiques du composé après effet d'une pression artificielle.

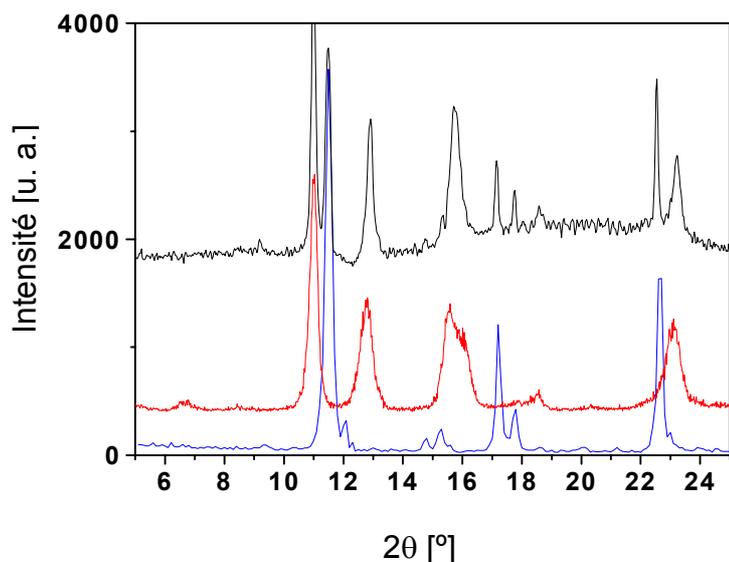
#### IV.2.2.1- Etude structurale.

La Figure IV.4 compare les diffractogrammes sur poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (**1**) et celui issu d'une dépression (**2**). Cette comparaison montre une nette différence. Le diffractogramme **2** présente, tout d'abord, une importante perte de cristallinité qui se traduit par l'élargissement des raies, et d'autre part, il indique qu'une forte réorganisation structurale a eu lieu.



**Figure IV.4** - Comparaison des diagrammes sur poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) et du complexe suite à l'effet du vide (**2**).

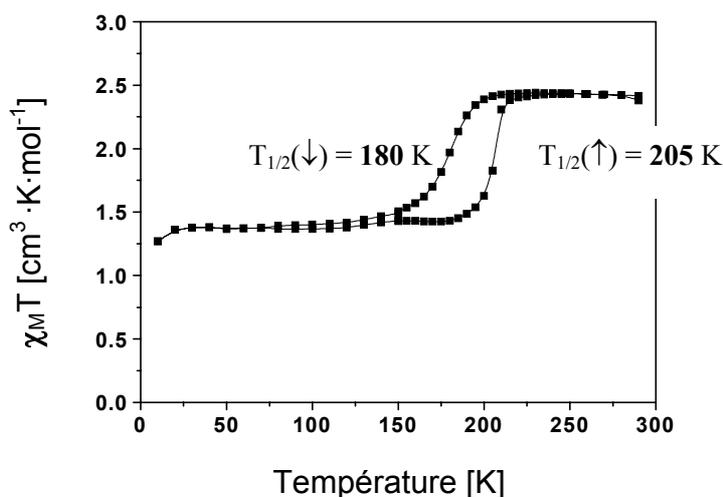
Nous allons montrer, par la suite, la comparaison de l'ensemble des diffractogrammes sur poudre du composé à température ambiante (**1**), à 373 K (**2**) et enfin celui obtenu suite à l'effet d'un vide statique (**3**). La Figure IV.5 montre une structure similaire entre les poudres **2** et **3**. Ainsi, il semble que l'effet d'un vide statique sur le complexe provoque, à l'identique de l'effet thermique, un départ de la molécule de solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figure IV.5** - Comparaison des diagrammes sur poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (1), à 373 K (2) et enfin, du complexe suite à l'effet de vide statique (3).

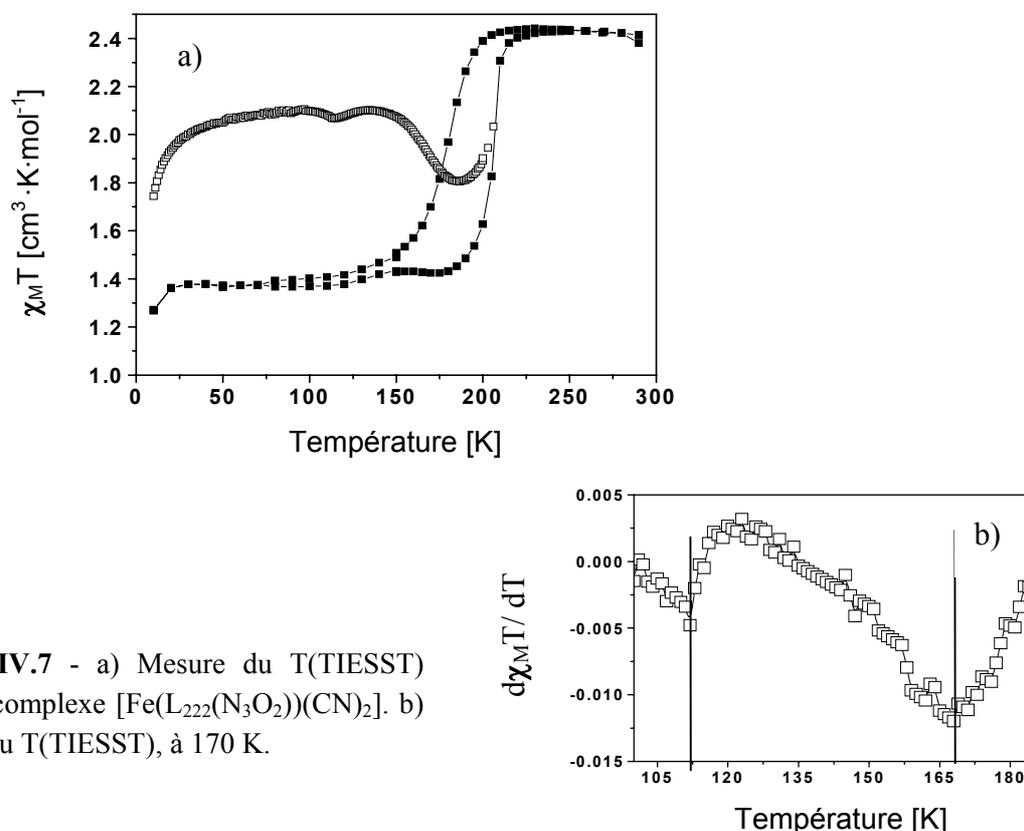
#### IV.2.2.2- Propriétés magnétiques.

Suite à l'expérience de diffraction sur poudre, nous avons également mesuré la réponse magnétique. La Figure IV.6 montre la réponse magnétique, en  $\chi_M T$ , de la poudre en fonction de la température avec un  $\Delta t = 10$  s. A température ambiante la réponse magnétique est de  $2,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit une valeur plus faible que celle attendue pour un composé totalement HS. Par ailleurs, le composé présente une TS thermique, respectivement, à  $T_{1/2}(\downarrow) = 180 \text{ K}$  et  $T_{1/2}(\uparrow) = 205 \text{ K}$ , avec une hystérésis d'environ 25 K. Le résidu magnétique à basse température est égal à  $1,35 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ce comportement reste inchangé pour les cycles thermiques suivants. Clairement, cela démontre qu'une fois déshydraté, le comportement magnétique du complexe est tout autre.



**Figure IV.6** - Transition de spin thermique pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]$ . Réponse indépendante du nombre de cycles.

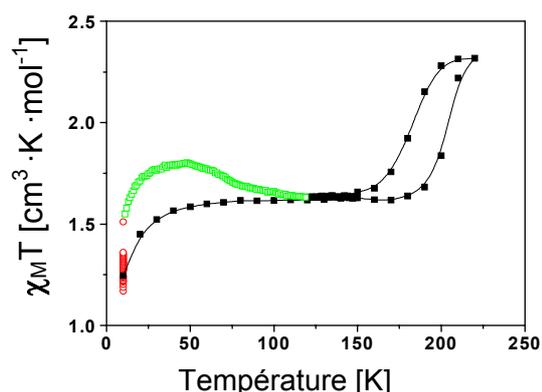
En complément à cette étude, nous avons également réalisé un effet de trempe thermique à 10 K, et nous avons mesuré la valeur du T(TIESST) (Figure IV.7) [119]. La valeur  $\chi_M T$  à 10 K est de  $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et comme attendu nous observons l'effet du Zero Field Splitting entre 10 K et 30 K, avec une légère diminution de la valeur magnétique caractéristique d'un état HS. Ensuite, le signal reste quasi constant jusqu'à une température d'environ 117 K, où une légère diminution du signal se produit. La courbe par la suite augmente légèrement ( $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 125 K) et aux environs de 185 K, le signal magnétique diminue fortement pour rejoindre le comportement de la TS thermique. Le minimum de la dérivée,  $d\chi_M/dT$ , permet de situer la valeur du T(TIESST) à 171 K, ce qui constitue une nouvelle valeur «record» de stabilité de l'état HS métastable pour un complexe à transition de spin.



**Figure IV.7** - a) Mesure du T(TIESST) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]$ . b) Valeur du T(TIESST), à 170 K.

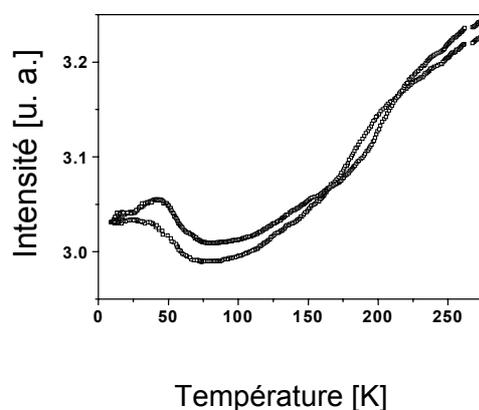
Au regard de ce résultat, nous avons étudié l'effet d'une excitation lumineuse. La Figure IV.8 rapporte l'expérience de photomagnétisme réalisée à partir de la poudre décrite antérieurement en utilisant le Laser  $\text{Kr}^+$  émettant à  $530 \text{ nm}^{-1}$  (lumière verte). Après une 1 heure d'irradiation, nous observons que l'augmentation de la réponse magnétique est relativement faible. Toutefois, nous tentons de mesurer la valeur du T(LIESST). L'allure de cette courbe T(LIESST) est relativement décevante au regard de celle enregistrée par effet de trempe. La courbe du T(LIESST) est graduelle et la limite de stabilité de l'état HS photoinduit se situe dans la région de 70 K.

**Figure IV.8.-** Mesure du T(LIESST) pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]$



Enfin, la Figure IV.9 présente le suivi de la réflectivité optique du composé. L'échelle d'intensité de lumière réfléchi est assez faible. Cependant un changement de coloration de la poudre est détecté. Les températures de transition thermique et photo-induite collectées sont très proches de celles rapportées grâce au magnétomètre SQUID. La stabilité de l'état photo-induit est située aux environs de 70 K. Ceci démontre également que l'état HS atteint par effet de trempe thermique est très certainement de nature différente de celui obtenu par irradiation lumineuse. Des expériences complémentaires sont, bien entendues, actuellement en cours.

**Figure IV.9.-** Réflectivité optique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]$



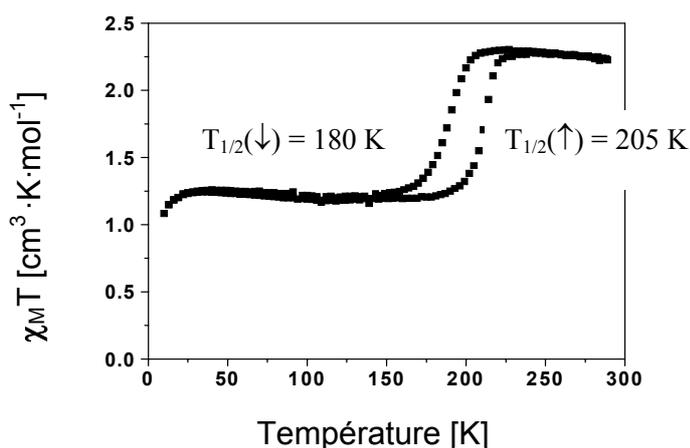
#### IV.2.2.3 - Conclusion.

Nous venons de constater au cours des expériences rapportées dans ce paragraphe que l'application d'un vide statique conduisait à un changement structural important. La comparaison des diffractogrammes sur poudre du composé à 373 K et du composé suite à un vide statique ont montré des similitudes. Concernant maintenant les propriétés magnétiques du composé après vide statique, nous avons rapporté un T(TIESST) de 171 K, soit la plus haute valeur rapportée à ce jour pour un complexe à transition de spin.

### IV.2.3 Effet d'une pression externe.

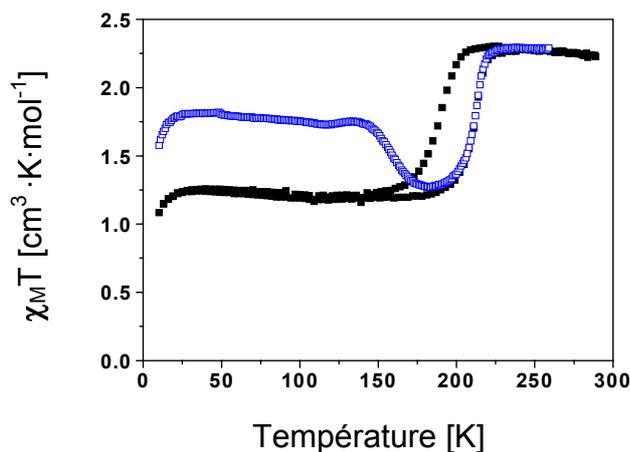
Dans le cadre de l'étude du complexe, nous avons réalisé un suivi de l'effet d'une pression externe. Signalons qu'il ne s'agit nullement d'une pression hydrostatique. Nous avons simplement étudié l'influence de la compression de notre complexe en réalisant une pastille à partir de la poudre du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Pour cela, nous avons appliqué une force d'environ une tonne et mesuré les propriétés magnétiques de cette poudre "pressée".

La Figure IV.10 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. A température ambiante, la valeur du produit  $\chi_M T$  est de  $2,25 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  soit plus bas que ce qui est attendu pour un état purement HS. Toutefois, le complexe présente une TS avec un  $T_{1/2}(\downarrow) = 180 \text{ K}$  et  $T_{1/2}(\uparrow) = 205 \text{ K}$ . Ces valeurs sont ensuite maintenues quel que soit le nombre des cycles suivants. Il est ainsi curieux de constater que ce résultat est très proche de celui préalablement obtenu lorsque l'échantillon était soumis à un vide statique.



**Figure IV.10** - Transition de spin thermique observée pour le complexe soumis à une pression statique.

La Figure IV.11 quant à elle, présente l'effet de trempe, réalisée à 10 K. La comparaison entre la réponse magnétique obtenue à 10 K et celle initialement à la température ambiante, indique que l'état HS métastable est piégé à 50 %. La mesure du T(LIESST) permet par la suite de mesurer une valeur de 170 K, à l'identique de celle préalablement obtenue pour le produit déshydraté après un vide statique.



**Figure IV.11** - Transition de spin thermique observée après un effet de trempe à 10 K.

En conclusion, nous venons de décrire un comportement similaire entre le complexe ayant subi un effet de pression externe et celui initialement déshydraté, et cela tant du point de vue des propriétés magnétiques que photomagnétiques. Il semble aussi que l'effet d'une pression externe affecte la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ , très certainement en changeant la nature des interactions avec les groupes  $\text{CN}^-$ . En effet, il est peu probable d'envisager un départ de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  par simple pression statique.

#### IV.2.4 - Influence d'une pression interne dans le réseau.

En complément de la sensibilité du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , aux perturbations de externes ( $T$ ,  $P$ ,  $h\nu$ ), nous avons tenté d'influer sur la pression interne du réseau cristallin. Il est en effet connu que l'insertion d'un métal «hôte» de type  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  ou  $\text{Mn}(\text{II})$  permet de créer localement une pression dite positive si le rayon du métal inséré est supérieur à celui de l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  (cas du  $\text{Mn}(\text{II})$ ), ou au contraire une pression négative (cas du  $\text{Zn}(\text{II})$ ) [19].

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé un dopage au  $\text{Zn}(\text{II})$ . La synthèse des composés de type  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  a été obtenue selon le protocole expérimental décrit préalablement pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [75]. Les deux sels métalliques, le chlorure de fer et le chlorure de zinc (Tableau IV.2.1), sont ainsi dissous dans un mélange méthanol/eau (30 mL/10 mL) préalablement dégazé, en présence de 0,66 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Puis la 2,6-diacétylpyridine (0,5 g,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) et la 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (0,45 mL, 0,03 mol) sont ajoutées. Ensuite, après un reflux de 16 h, le milieu réactionnel est filtré sous azote et ajouté à une solution aqueuse dégazée (15 mL) contenant  $\text{NaCN}$  (3 g) et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,15 g). L'ensemble est alors agité pendant 12 h à température ambiante. Le solide formé est filtré, lavé avec de l'eau et du méthanol, puis séché sous vide. La poudre est enfin collectée. Le tableau IV.1 rapporte les analyses centésimales obtenues.

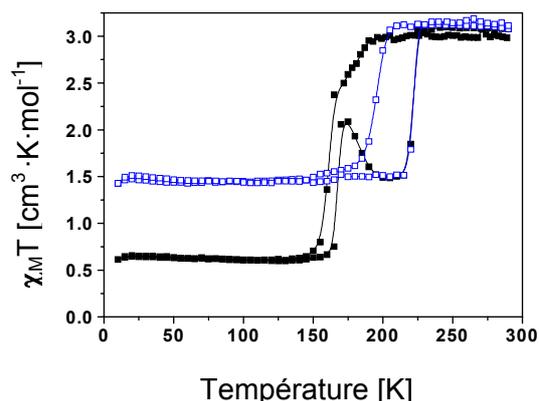
Il est clair que le taux de dopage en zinc est très faible par rapport aux valeurs attendues. Les analyses centésimales indiquent seulement quelques ppm de zinc. Ce résultat est en réalité à peine surprenant au regard de la couleur des poudres synthétisées. Généralement, l'insertion d'ion Zn(II), caractérisé par des orbitales d peuplées complètement, engendre un éclaircissement de la couleur des poudres. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , les poudres avaient conservé la couleur bleu-violet foncé indépendamment des tentatives de dopage en zinc.

Rapport <b>Zn/Fe</b> attendu	(%)	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>Zn</b>
$[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calculé	13,93	50,89	17,46	5,74	
1 <sup>ère</sup> tentative 50/50	Trouvé	13,21	50,54	17,30	5,76	215 ppm ( <b>Zn</b> )
2 <sup>ème</sup> tentative 20/80	Trouvé	13,50	50,77	17,40	5,84	60 ppm ( <b>Zn</b> )

**Tableau IV.1** – Analyses élémentaires des composés dopés avec du Zn(II).

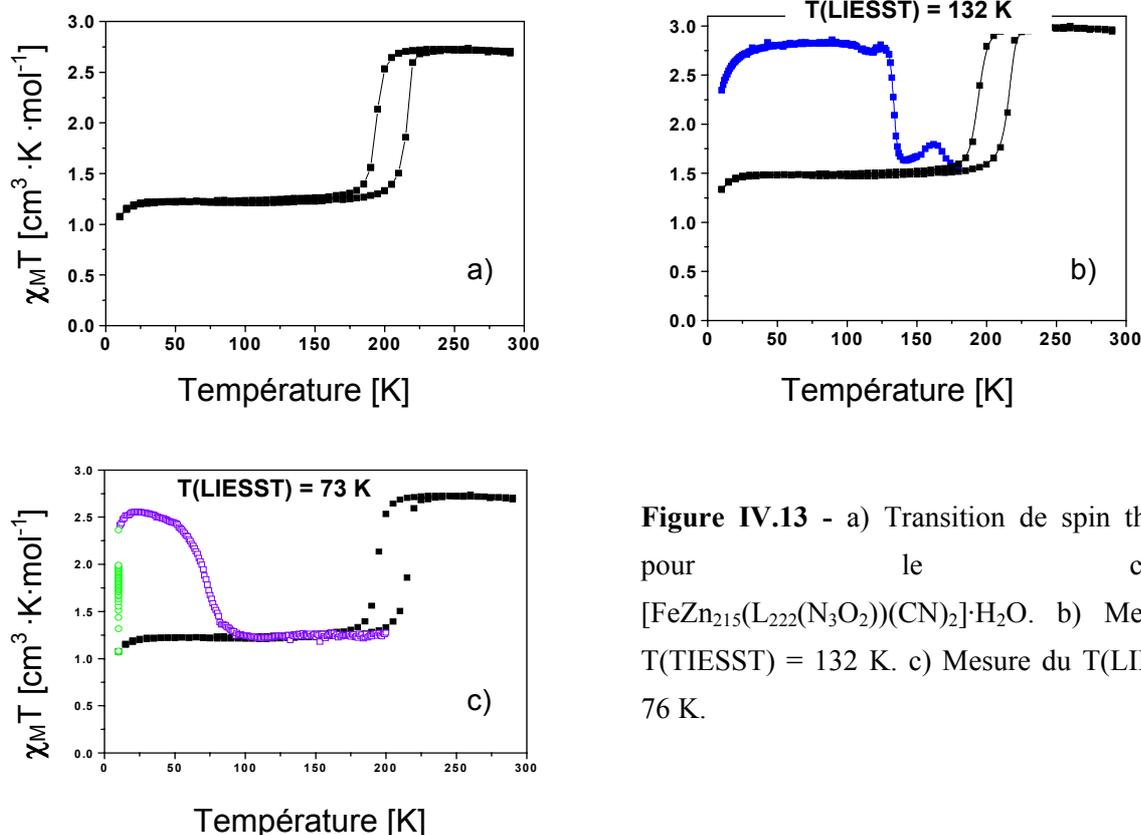
Avant d'aller plus en avant sur l'étude des propriétés magnétiques des complexes après insertion de zinc, nous avons tout d'abord vérifié que ces complexes étaient isostructuraux. Ceci a été réalisé en mesurant les diffractogrammes sur poudre. Aucune différence significative n'a pu être notée.

Concernant maintenant l'étude des propriétés magnétiques, il peut être attendu une très faible variation du comportement magnétique en raison du faible taux d'insertion de zinc (II). C'est ainsi le cas du composé  $[\text{FeZn}_{60\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , qui présente un comportement magnétique quasiment identique à celui rapporté pour le composé pur  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La seule différence concerne la première descente en température, où le résidu observé à basse température est supérieur à celui préalablement décrit pour le composé pur. L'insertion du Zn(II), en faible quantité, semble ainsi favoriser la formation de la phase C ( $\text{HS}_7\text{:BS}_6$ ) par rapport à la phase **B**.



**Figure IV.12** - Réponse magnétique enregistrée pour le complexe  $[\text{FeZn}_{60\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  avec un  $\Delta T = 10$  s pour le (■) premier cycle thermique et (□) deuxième cycle thermique.

Ce type de raisonnement est également confirmé pour les propriétés magnétiques obtenues avec le complexe  $[\text{FeZn}_{215\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ce composé présente un comportement magnétique proche de celui obtenu pour le deuxième cycle thermique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi indépendamment de la vitesse, le dopage en zinc a entraîné une utilisation de la phase **C** au détriment de la phase **B**. L'expérience de trempe que nous avons réalisée par la suite, montre un  $T(\text{TIESST})$  de 130 K. L'irradiation du complexe  $[\text{FeZn}_{215\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  conduit à un  $T(\text{LIESST})$  de 73 K, comme attendu au regard des expériences réalisées dans la partie III.



**Figure IV.13** - a) Transition de spin thermique pour le complexe  $[\text{FeZn}_{215}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . b) Mesure du  $T(\text{TIESST}) = 132$  K. c) Mesure du  $T(\text{LIESST}) = 76$  K.

### IV.2.5 – Bilan.

Au cours des Sections IV.2.1-3, nous avons appliqué diverses contraintes extérieures sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  à savoir, un effet de chauffage, un effet de dépression externe et finalement une pression statique. La Section IV.2.4 a été consacrée, quant à elle, à étudier l'effet de dilution en tentant d'insérer du  $\text{Zn}(\text{II})$  dans le réseau cristallin.

De cet ensemble d'expériences, nous pouvons affirmer que le complexe est très sensible à toute modification extérieure. Nous avons ainsi observé un changement structural au cours du processus de déshydratation. Nous avons également rapporté la plus haute valeur de  $T(\text{TIESST})$  décrite à ce jour (170 K).

L'effet de dilution à partir des ions  $\text{Zn}^{2+}$  a clairement démontré que l'ion « hôte » s'insérerait très faiblement dans le réseau. Toutefois, en comparant les propriétés magnétiques du composé initial à celles obtenues pour les complexes  $[\text{FeZn}_{60\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{FeZn}_{215\text{ppm}}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nous avons montré à basse température une stabilisation de la phase **C** par rapport à la phase **B**. A titre d'information, nous avons également tenté d'insérer le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans une matrice polymérique de type PMMA [51]. Le résultat de cette insertion fut une perte totale des propriétés de TS. Ce résultat démontre, une fois de plus, que les propriétés atypiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont fortement dépendantes de l'agencement moléculaire au sein du réseau. Nous reviendrons par la suite sur cette idée au cours des prochains chapitres. Ainsi, la Section IV.3 va être dédié à l'étude du changement du solvant (deutération) et du contre-ion.

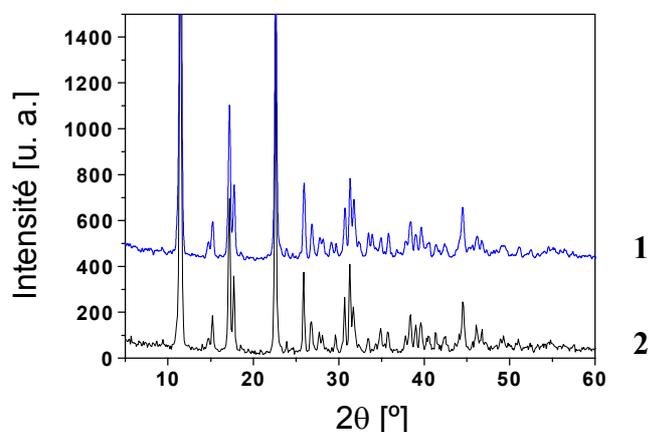
## IV.3 – Deuteration du solvant et modification chimique du contre-ion

### IV.3.1 – Le complexe $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{D}_2\text{O}$

#### IV.3.1.1 – Synthèse et étude structurale.

La synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{D}_2\text{O}$  a été réalisée en suivant la procédure préalablement décrite pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le chlorure de fer(II) (0,66 g,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) et la 2,6-diacétylpyridine (0,5 g,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ainsi solubilisés dans un mélange méthanol/eau deutérée (15 mL/4 mL) préalablement dégazé, en présence de 0,3 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . La 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine (0,48 mL ;  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après un reflux de 16 h, le milieu réactionnel est filtré sous azote puis ajouté à une solution d'eau deutérée dégazée (7,5 mL) contenant un excès de NaCN (3 g) et de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,15 g). L'ensemble est agité 12 h à température ambiante. Le solide formé est filtré, puis lavé avec de l'eau deutérée. Après séchage sous vide, 0,4 g de poudre bleu-noir est recueilli (Rdt ~ 35 %). L'analyse centésimale confirme la présence du deutérium,  $\text{FeC}_{17}\text{H}_{21}\text{D}_2\text{N}_5\text{O}_2$  Calculé (%) Fe 13,85; C 50,63; N 17,37; H 6,25; D 1,0. Trouvée (%) : Fe 13,10; C 50,26; N 17,17; H 5,54; D 0,6.

Dans le cadre de cette étude, nous devons signaler que l'obtention de cristaux n'a pas été possible. Nous avons alors enregistré les diffractogrammes sur poudre. La Figure IV.14 compare le spectre obtenu à température ambiante pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) et celui du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{D}_2\text{O}$  (**2**). Ces diffractogrammes sont clairement identiques. On retrouve la même distribution spatiale des atomes et la même symétrie.

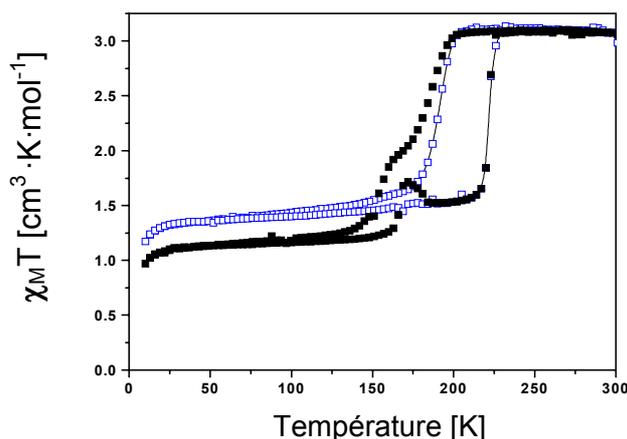


**Figure IV.14-** Comparaison des diffractogrammes sur poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) et du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{D}_2\text{O}$  (**2**) mesurés à température ambiante.

### IV.3.1.2 – Propriétés magnétiques.

Le comportement magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$  dans la région 290 et 10 K, avec une vitesse d'environ  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $\Delta t = 10 \text{ s}$ ), est présenté sur la Figure IV.15. A température ambiante, la réponse magnétique du composé est égale à  $2,8 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est constante jusqu'à 200 K, puis diminue progressivement jusqu'à une température de 160 K, où une TS abrupte avec un  $T_{1/2}(\downarrow) = 155 \text{ K}$  est observée. La valeur magnétique atteinte après la TS, ( $1,2 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) indique que 40 % des ions Fe(II) résistent dans l'état HS. Lorsque l'échantillon est par la suite réchauffé, une première TS se produit aux environs de  $T_{1/2}(\uparrow) = 165 \text{ K}$ , ce qui donne une hystérésis de 10 K ; puis après, une légère diminution du signal, une deuxième TS abrupte est enregistrée à  $T_{1/2}(\uparrow\uparrow) = 220 \text{ K}$ .

Le comportement du deuxième cycle thermique présente comme attendu une hystérésis thermique aux environs de  $T_{1/2}(\downarrow\downarrow) = 180 \text{ K}$  et  $T_{1/2}(\uparrow\uparrow) = 220 \text{ K}$ . La valeur du résidu magnétique atteinte est bien égale à basse température à  $1,5 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

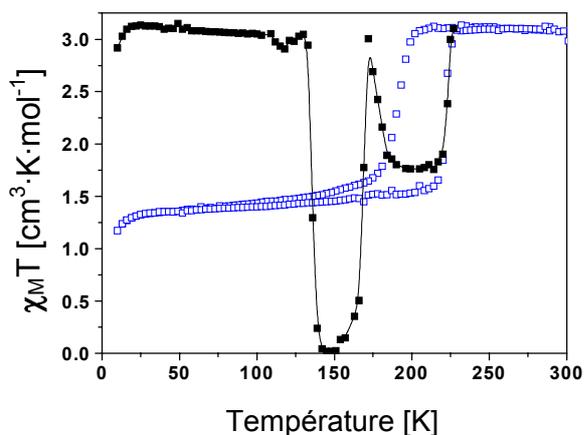


**Figure IV.15** - Réponse magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$  au cours du premier cycle thermique (■) et un deuxième cycle thermique (□).

En conclusion, les propriétés magnétiques du dérivé deutéré sont très proches de celles décrites préalablement pour le complexe non deutéré. Nous avons ainsi retrouvé le changement de comportement magnétique entre le premier et le deuxième cycle thermique. La seule différence significative est la proportion de phases **B** et **C** enregistrée à basse température au cours du premier cycle thermique. La deutération semble favoriser la phase **C** ( $\text{BS}_6:\text{HS}_7$ ) par rapport à la phase **B** ( $\text{BS}_6$ ).

A partir de ce composé deutéré, nous avons également réalisé une expérience de trempe (Figure IV.16). Nous pouvons constater que l'état métastable HS est piégé à 100 %. La valeur du  $T(\text{TIESST})$  est estimé à 134 K. Ce comportement est, en fait, très proche de

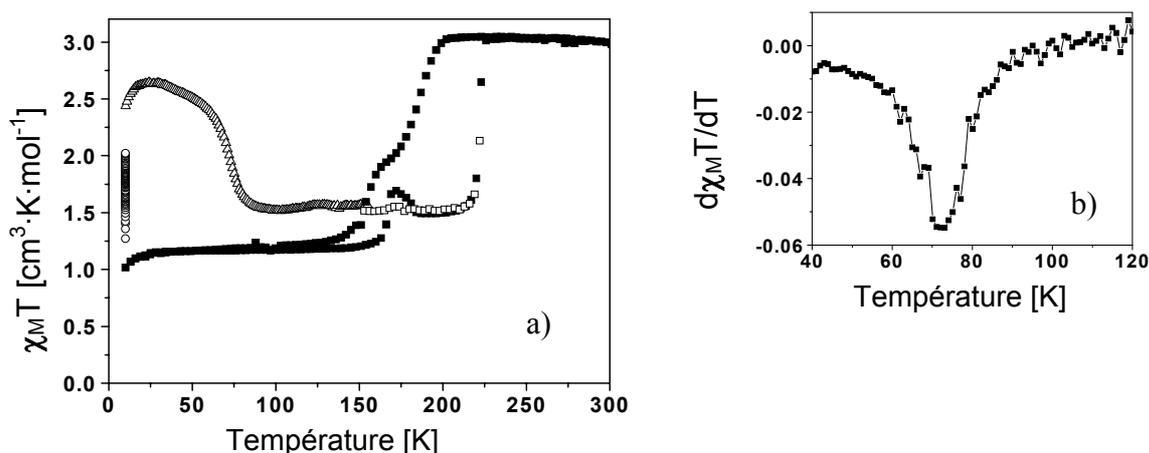
celui préalablement obtenu pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (cf. Partie III.1). La deuteration du système semble ainsi peu influencer les propriétés métastables de l'état HS.



**Figure IV.16** - Réponse magnétique du cycle thermique obtenue après un effet de trempé.

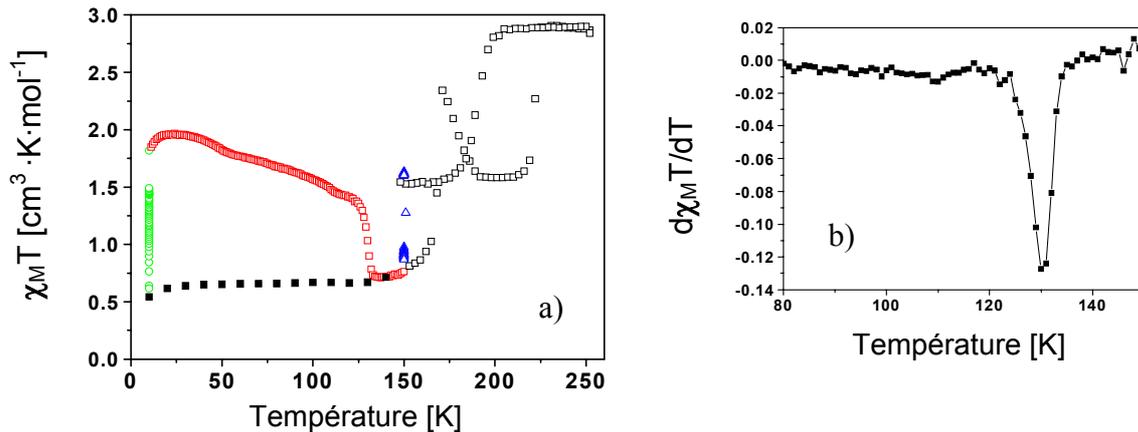
En complément à cette étude, nous avons étudié les propriétés photomagnétiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$ . La mesure de la température  $T(\text{LIESST})$ , suite à une irradiation de 3 heures avec de la lumière verte (cf. Figure IV.17), est proche de celle rapportée pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans le Partie III.2, à savoir que le  $T(\text{LIESST})$  obtenu correspond à l'irradiation de la phase C ( $\text{HS}_7:\text{BS}_6$ ). Le minimum de la dérivée,  $d\chi_M/dT$ , est de 72 K.

Ce résultat est, en fait, un peu surprenant : nous aurions pu anticiper un état métastable "mélange" avec, respectivement, un  $T(\text{LIESST})$  de la phase B photo-induite aux environs de 130 K et une contribution de phase C photo-induite à 73 K. Le résultat expérimental est tout autre. Nous observons uniquement l'état photo-induit relatif à la phase C.



**Figure IV.17** - a)  $T(\text{LIESST})$  pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$  relatif à la première descente en température. b) Valeur du  $T(\text{LIESST})$  autour de 72 K.

En complément de cette caractérisation des propriétés photomagnétiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$ , nous avons tenté d'enrichir le système en phase **B**. Pour cela, nous avons réalisé un effet de trempe à 150 K (Figure IV.18) et enregistré l'évolution du signal pendant 3 heures. Comme attendu, la valeur magnétique diminue pour atteindre  $0,65 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ainsi le rapport **B/C** augmente. Nous avons alors irradié de nouveau le système, et enregistré la courbe T(LIESST). Le minimum de la dérivée permet cette fois de situer un T(LIESST) aux environs de 131 K.



**Figure IV.18.-** a) T(LIESST) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$  suite à un effet de trempe à 150 K. b) Valeur du T(LIESST) de 131 K.

#### IV.3.1.3 - Discussions autour du composé $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{D}_2\text{O}$

Les expériences de deutération rapportées dans la littérature, notamment sur le complexe  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}\cdot\text{solv}$  (solv =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) [118,19,20], avaient mis en évidence une stabilisation de l'état BS en fonction de la température. La raison évoquée était une augmentation de la masse réduite associée au terme d'entropie.

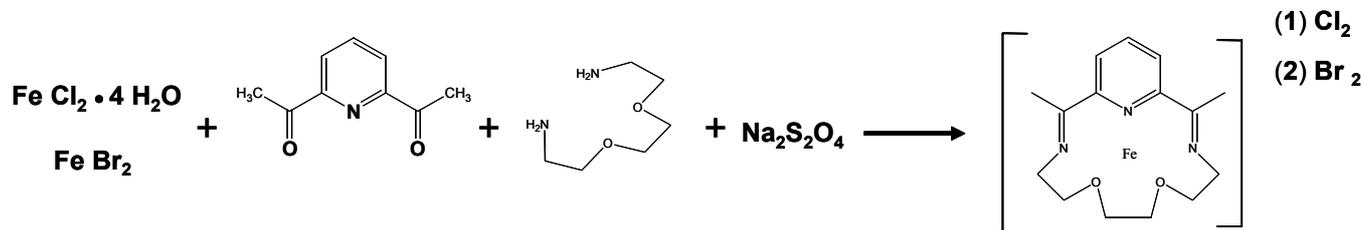
Les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre montrent que les températures de transition thermique sont quasi identiques entre le système deutéré et le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Par contre, nous observons une très nette différence de proportion de phases **B/C**. Les propriétés de l'état métastable obtenu soit par effet de trempe, soit par effet photo-induit, sont très proches de celles du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.3.2 - Modification chimique du contre-ion. Complexes de type $[\text{Fe}_x(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$ .

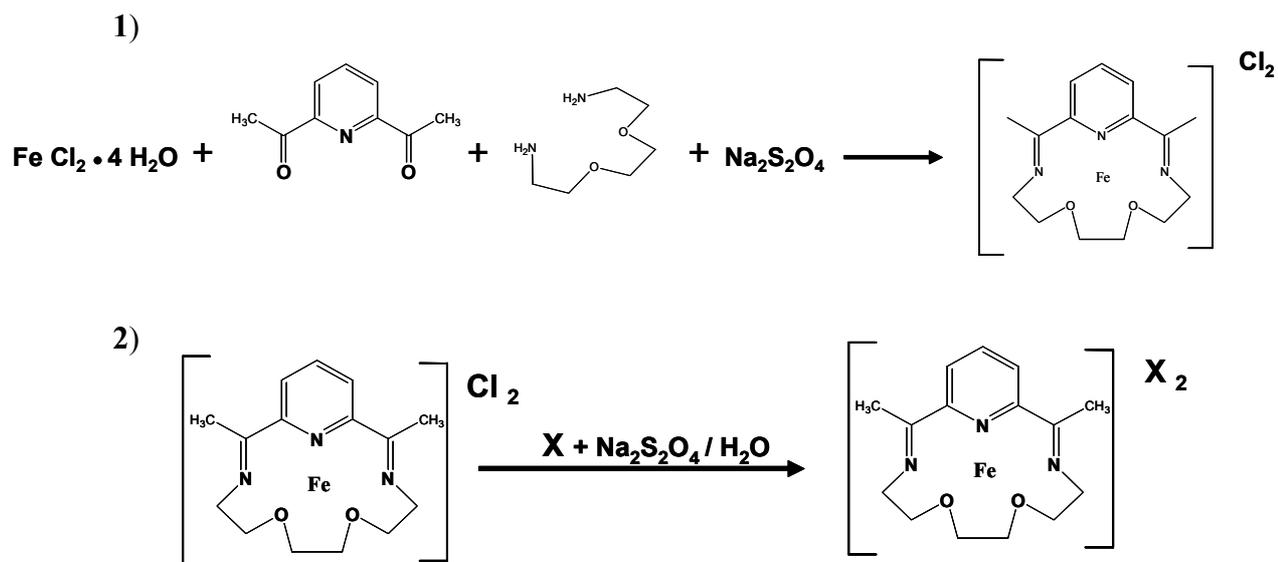
#### IV.3.2.1 - Synthèse de complexes de type $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$ .

La synthèse des complexes  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$  est basé sur le protocole décrit par Nelson [75]. De façon générale, il s'agit de préparer le complexe soit avec le sel de départ de type  $\text{FeX}_2$  ( $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeBr}_2$ ), soit d'ajouter un excédent de sels ( $\text{A}^+\text{X}^-$ ). Rappelons à cet égard que si le thiocyanate  $\text{SCN}^-$  est le contre-ion, le plus couramment rencontré dans la littérature [22], les contre-ions comme les  $\text{SeCN}^-$  [39,84],  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  [122],  $\text{NCBH}_3^-$  [123],  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  [124] peuvent également conduire à des TS.

Dans le cas des dérivés chlorés et bromés, le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 24 h. Le solvant est ensuite réduit pour faciliter le précipité. Le solide formé est alors filtré et lavé avec de l'eau et du méthanol. Nous avons très vite remarqué que les complexes  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{Cl})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{Br})_2]$  étaient relativement instables, avec un changement de couleur très rapide à l'air du vert foncé au marron, ce qui est relativement caractéristique d'une oxydation en Fe(III).



Dans le cas des autres contre-ions, il s'agit tout d'abord de synthétiser *in situ* le dérivé chloré puis d'effectuer la substitution du contre-ion. Ainsi, le milieu réactionnel (1) est réduit de moitié de son volume puis ajouté à une solution aqueuse dégazée (30 mL) contenant les différents sels placés en excès ( $\text{KNCS}$ ,  $\text{KNCSe}$ ) en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,3 g). L'ensemble est ensuite agité pendant 3 h à température ambiante. Le solide formé est alors filtré, lavé avec de l'eau et du méthanol, puis séché sous vide. Les analyses centésimales de ces deux composés sont présentées dans le tableau IV.2.

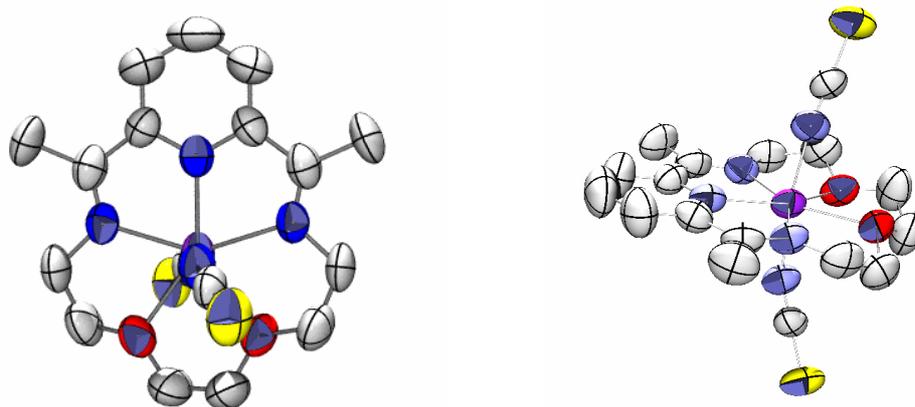


Formule du complexe	(%)	Fe	C	N	H	Autres (S, Se)
$[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calculé	12.48	45.64	15.65	4.73	14.35 (S)
	Trouvé	12.07	45.26	15.46	4.70	14.28 (S)
$[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SeCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calculé	10.32	37.73	12.94	3.91	29.18 (Se)
	Trouvé	10.35	36.65	12.65	3.86	27.43 (Se)

Tableau IV.2 - Analyses centésimales des complexes de type  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$

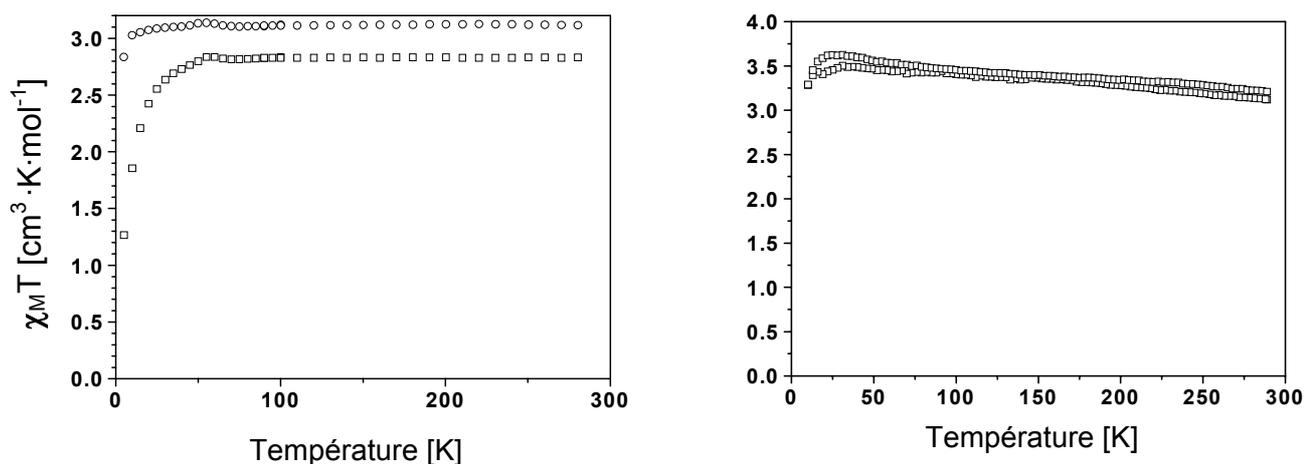
#### IV.3.2.2 – Propriétés magnétiques des complexes $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$ où $\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}$ et $\text{N}(\text{CN})_2$

Parmi l'ensemble des complexes  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{X})_2]$  synthétisés, seuls les monocristaux du  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SCN})_2]$  ont été obtenus. Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $\text{C2}/c$  avec les paramètres (Å):  $a = 17.5505$ ,  $b = 12.6357$ ,  $c = 9.1087$  et  $\beta = 98.1177^\circ$ . La Figure IV.19 rapporte l'unité structurale de la molécule à température ambiante. L'atome du  $\text{Fe}(\text{II})$  est coordonné à 5 atomes d'azote et 2 atomes d'oxygène. L'ensemble des distances est caractéristique d'un ion  $\text{Fe}(\text{II})$  dans l'état HS en environnement heptacoordiné.



**Figure IV.19** – Vue ORTEP du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SCN})_2]$

L'étude magnétique des complexes  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SCN})_2]$  (étude réalisée sur monocristaux) et  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SeCN})_2]$  montrent que ces deux systèmes sont dans l'état HS sur tout l'intervalle de température (Figure IV.20).



**Figure IV.20** - Propriétés magnétiques des composés a)  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SCN})_2]$  (○) cristaux parallèles au champ magnétique (□) cristaux perpendiculaires au champ magnétique, b)  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{SeCN})_2]$

### ~~IV.3.3 Remarques.~~

Dans cette section, nous venons de présenter la synthèse et la caractérisation des propriétés magnétiques et photomagnétiques de plusieurs composés proches du système  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous avons ainsi deutéré la molécule du solvant et modifié le contre-ion.

Les résultats dans le cadre de la deutération de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  montrent que le rapport de phase **B**/phase **C** a changé au cours du premier refroidissement. Les températures de transition thermique restent par contre quasi inchangées. Concernant l'étude des propriétés de stabilité de l'état HS généré soit par effet de trempé soit par irradiation lumineuse, le comportement est identique à la forme deutérée.

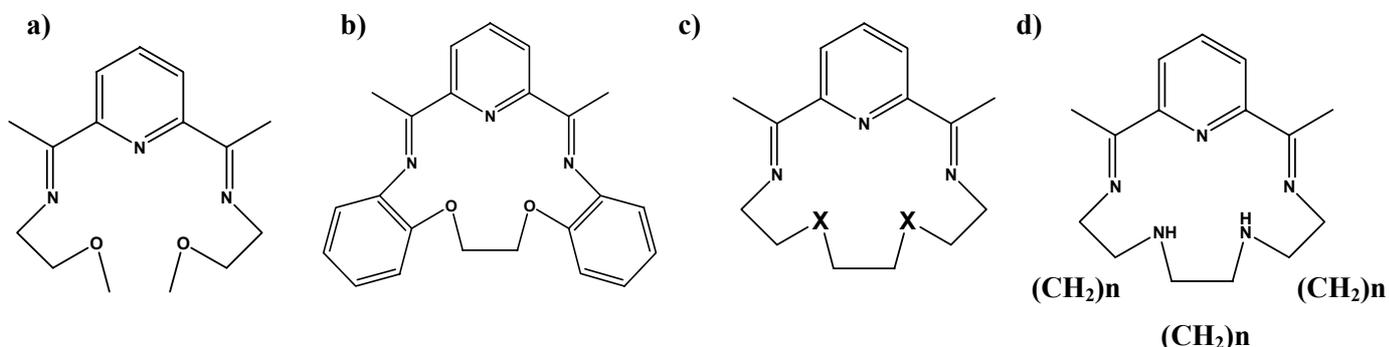
Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons cherché à modifier le contre-ion, en tentant de diminuer le champ de ligand. Nous avons remarqué que les contre-ions de type chlorure et bromure conduisaient à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). En ce qui concerne les complexes à base de NCS et NCSe, l'état de spin a toujours été HS.

## IV.4 - Propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexes analogues de type $[\text{Fe}(\text{L})(\text{X})_2]\cdot\text{solv}$

### IV.4.1 - Synthèse des complexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{X})_2]\cdot\text{solv}$ .

Afin de compléter notre connaissance sur le système  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nous avons entrepris de modifier le ligand. Pour cela les stratégies que nous avons choisies sont les suivantes (Schéma IV.3):

- a) Créer des formes ouvertes, à savoir non cycliques.
- b) Augmenter la rigidité du système en ajoutant des unités aromatiques autour du macrocycle.
- c) Changer les atomes d'oxygène par des atomes d'azote ou de soufre
- d) Modifier la longueur des chaînes aliphatiques autour de  $\text{N}_5$ .



**Schéma IV.3.-** Stratégies envisagées.

De façon générale la synthèse des complexes du type  $[\text{Fe}(\text{L}_{abcd}(\text{N}_i\text{O}_j\text{S}_k))(\text{X})_2]\cdot\text{solv}$  a été réalisée selon la procédure décrite par Nelson [94]. Il s'agit tout d'abord de préparer le sel  $[\text{FeL}_{abcd}(\text{N}_i\text{O}_j\text{S}_k)\text{Cl}_2]$  puis *in situ*, d'ajouter un excédent du sel désiré ( $\text{A}^+\text{X}^-$ ). Ainsi le chlorure de fer (0,6 g ;  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) et la 2,6-diacétylpyridine (0,5 g ;  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) sont solubilisés dans un mélange méthanol/eau (30 mL/15 mL) préalablement dégazé en présence de 0,33 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Ensuite, l'amine correspondante est ajoutée goutte à goutte. L'ensemble des amines utilisées est décrit dans le tableau IV.3. Le milieu réactionnel est alors maintenu au reflux pendant 16 h puis réduit de moitié de son volume pour être ajouté à une solution aqueuse dégazée (10 mL) contenant le sel ( $\text{A}^+\text{X}^-$ ) correspondant (en excès) et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,15 g). Après

12 h d'agitation à température ambiante, le solide formé est filtré, lavé avec de l'eau et du méthanol, puis séché sous vide.

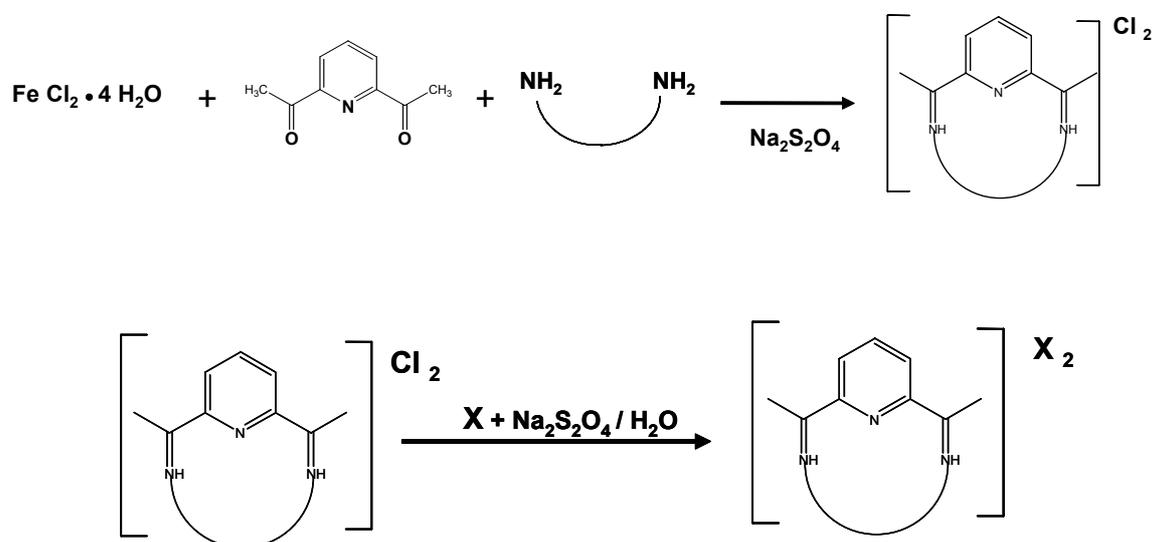
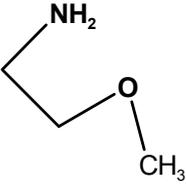
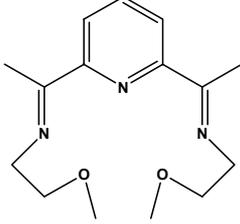
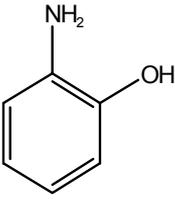
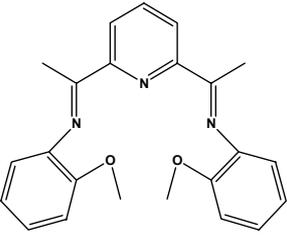
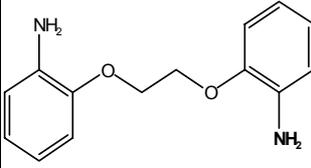
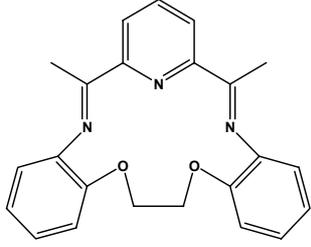
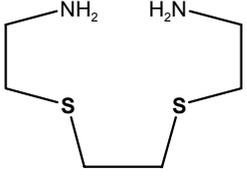
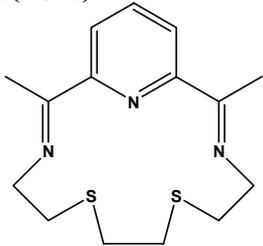
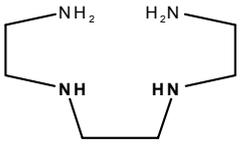
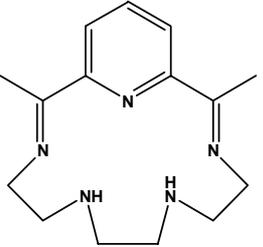
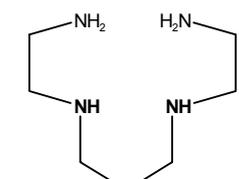
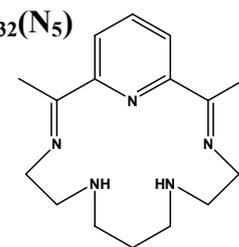
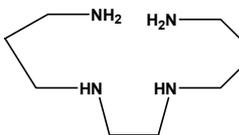
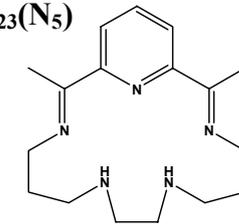
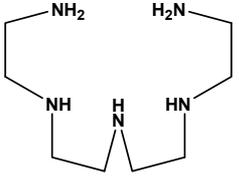
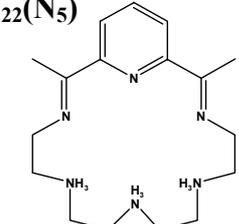


Schéma IV.4.- Voie de synthèse du complexe  $[Fe(L)(CN)_2] \cdot solv$

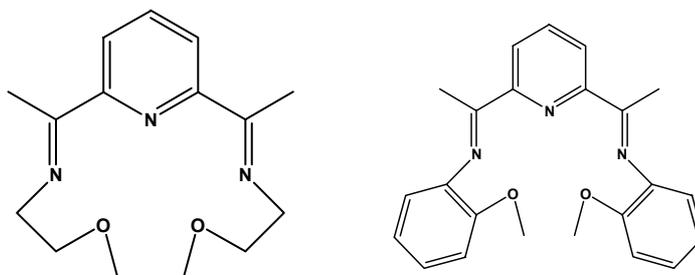
Amine	Sel ( $A^+X^-$ )	Schéma du ligand résultant	Notation	Ref []
	KSCN	$L_{2\_2}(N_3O_2)$ 	$[Fe(L_{2\_2}(N_3O_2))(SCN)_2]$	
	KSCN	$L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ 	$[Fe(L_{2p\_2p}(N_3O_2))(SCN)_2]$	
	KSCN	$L_{2p22p}(N_3O_2)$ 	$[Fe(L_{2p22p}(N_3O_2))(SCN)_2]$	
	NaCN	$L_{222}(N_3S_2)$ 	$[Fe(L_{222}(N_3S_2))(CN)_2] \cdot H_2O$	
	NaCN	$L_{222}(N_5)$ 	$[Fe(L_{222}(N_5))(CN)_2]$	75

	NaCN		$[Fe(L_{232}(N_5))(CN)_2] \cdot H_2O$ 94
	NaCN		$[Fe(L_{323}(N_5))(CN)_2]$
	NaCN		$[Fe(L_{2222}(N_5))(CN)_2]$ 94

**Tableau IV.3** - Tableau des composés  $[Fe(L)(X)_2] \cdot solv.$  Arbitrairement nous avons décidé d'appeler les formes ouvertes  $L_{a\_b}$ . Le symbole «p» représente le groupement phényle.

#### IV.4.2 - Synthèse des ligands analogues du $N_3O_2$ à forme ouverte

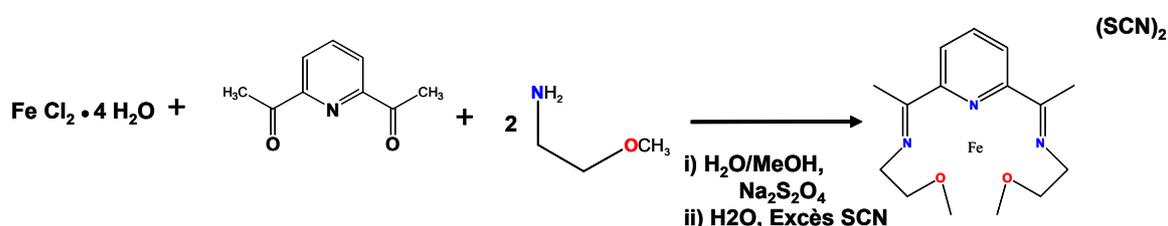
Dans le cadre de cette étude, nous avons envisagé deux ligands à forme ouverte, le  $L_{2\_2}(N_3O_2)$  et le  $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ , la notation «p» représente le groupe phényle (cf. schéma IV.5). Le premier ligand  $L_{2\_2}(N_3O_2)$  est formé par deux chaînes aliphatiques linéaires avec à l'extrémité un groupement méthoxy. Ce ligand présente 5 points de coordination (3 azotes et 2 oxygènes). Le ligand  $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$  est sensiblement identique. La seule différence est la substitution de l'enchaînement  $-CH_2-CH_2$  par un groupement phényle, beaucoup plus rigide.



**Schéma IV.5.**- Vue Schématique des ligands à forme ouverte  $L_{2\_2}(N_3O_2)$  et le  $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ .

IV.4.2.1 – Complexes  $Fe L_{2\_2}(N_3O_2)$  et  $Fe L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ .

Les composés formés à partir des ligands  $L_{2\_2}(N_3O_2)$  et  $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$  sont synthétisés selon la procédure de Nelson [128]. Malheureusement, et malgré nos nombreuses tentatives, les analyses centésimales des deux complexes n'ont jamais été en accord avec la structure attendue. Ci-dessous nous présentons le calcul escompté pour les formes  $[Fe(L)(SCN)_2]$  et  $[Fe(L)_2(SCN)_2]$ . Il a été en effet rapporté dans la littérature une possible compétitivité de la complexation entre la coordination 3 et 5 autour du Fe(II). Nelson a ainsi observé que pour le ligand  $L_{2\_2}(N_3)$  [128], le complexe obtenu était du type  $[Fe(L_{2\_2}(N_3))_2]^{2+}$ , c'est-à-dire que le Fe(II) se coordine préférentiellement avec deux ligands afin d'obtenir une coordination 6 en symétrie octaédrique avec six atomes azotés.

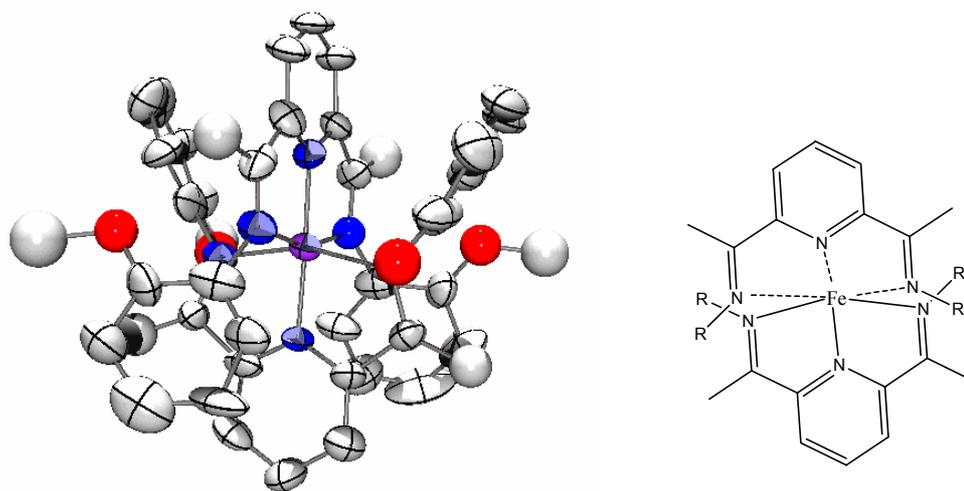
Schéma IV.6 - Schéma de synthèse pour le complexe  $[Fe(L_{2\_2}(N_3O_2))(SCN)_2]$ .

Composé	(%)	Fe	C	N	H	S
$[Fe(L_{2\_2}(N_3O_2))(SCN)_2]$	Calculé 1L	12,43	45,44	15,58	5,16	14,27
	Calculé 2L	7,68	52,89	15,42	6,38	8,82
	Trouvé	14,68	41,20	14,19	5,02	11,89
$[Fe(L_{2p\_2p}(N_3O_2))(SCN)_2]$	Calculé 1L	10,24	55,05	12,84	4,25	11,76(S)
	Calculé 2L	6,08	62,74	12,19	5,05	6,98(S)
	Trouvé	11,20	46,82	10,79	3,83	11,15(S)

Tableau IV.5 - Tableau de synthèse des composés  $[Fe(L)(X)_2] \cdot solv$ 

Une telle hypothèse semble confirmée par la structure du complexe  $[Fe L_{2p\_2p}]$  que nous avons pu obtenir. La Figure IV.21 présente la vue ORTEP de la partie cationique du composé. Nous observons clairement que le Fe(II) est coordonné directement à 6 atomes

d'azote, ce qui confirme l'observation de Nelson concernant la préférence à une complexation de type  $FeL_2$  pour ce type de ligand. Cette structure est encore en cours de résolution, car certains problèmes résident dans l'identification des atomes de la partie anionique. Cependant, nous pouvons affirmer que le fer est placé entre deux ligands et que les distances moyennes sont typiques d'un ion  $Fe(II)$  en environnement BS.



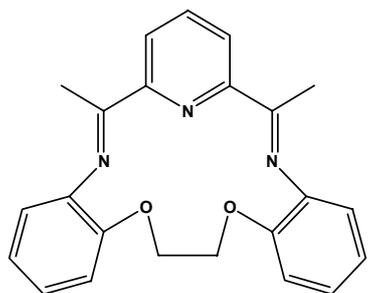
**Figure IV.21** - Vue ORTEP de la partie cationique du complexe et représentation schématique de la coordination des deux ligands autour de l'ion  $Fe(II)$ .

#### IV.4.2.2 – Bilan.

L'information apportée par cette étude des formes ouvertes tend à montrer que l'ion  $Fe(II)$  se place préférentiellement en coordinence hexadentate dans une symétrie octaédrique, en impliquant deux ligands  $N_3O_2$ . Indirectement, cette observation rend encore plus crédible le changement de symétrie de la forme heptacoordinée à hexacoordinée décrite pour le composé  $[Fe(L_{222}(N_3O_2))(CN)_2] \cdot H_2O$ . Par ailleurs, ce travail montre que l'utilisation de forme ouverte est assez restreinte en raison de la grande affinité de l'ion  $Fe(II)$  avec l'atome d'azote.

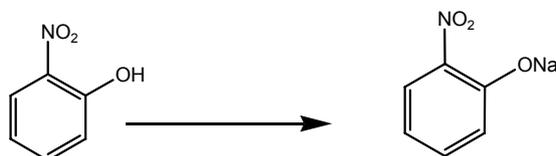
#### **IV.4.3 – Augmentation de la rigidité du ligand $N_3O_2$**

Afin d'étudier plus amplement l'influence de la sphère de coordination du ligand  $L_{222}(N_3O_2)$  sur les propriétés de métastabilité, nous avons choisi de modifier la structure du complexe en introduisant des groupements phényles. Pour cela, nous avons dû synthétiser la diamine correspondante en 3 étapes.

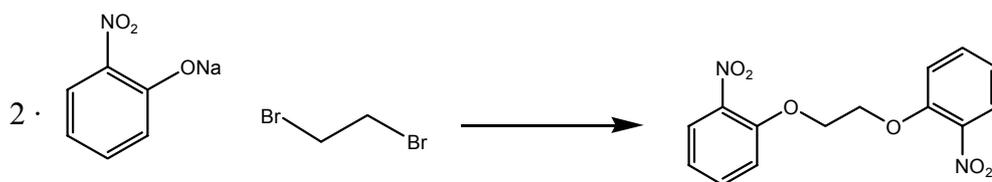
Schéma IV.9 – Ligand  $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ .

#### IV.4.3.1 – Vers la synthèse du ligand $L_{2p\_2p}(N_3O_2)$ .

Dans un bicol de 500 mL, 4 g de 2-nitrophénol (0,03 M) sont ajoutés à une solution concentrée de NaOH (8 g /250 mL) puis agités pendant deux heures. Après évaporation, une poudre de couleur rouge vif est obtenue (Rdt = 96 %). IR : 1637, 1546, 1498, 1333, 1247, 1144, 1075, 1017  $cm^{-1}$ .

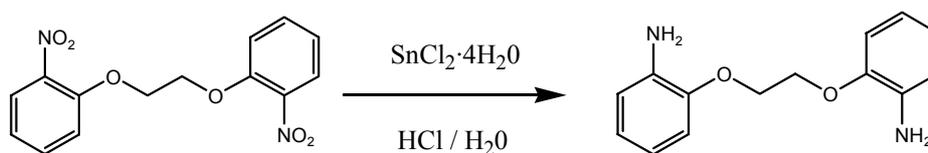


L'obtention de la 1,2-bis(2-nitrophénoxy)-éthane est basée selon la procédure décrite par Tsien [126]. Le 2-nitrophénolate de sodium (1,6 g ; 0,01 M) est dissous dans du DMF anhydre auquel est ajouté le 1,2-dibrométhane (0,5 mL ; 0,005 M). L'ensemble est agité pendant 18 heures sous reflux (120 °C). La couleur de la solution, initialement orange, devient jaune pâle et la formation d'un précipité de couleur blanc est observée. Après refroidissement, le solide est lavé avec de l'eau et  $CH_2Cl_2$ . Le filtrat est ensuite traité avec une solution aqueuse de NaOH peu concentrée. Après extraction au  $CH_2Cl_2$  et évaporation, l'addition d'éther pétrole permet l'obtention d'un précipité blanc. IR : 1607, 1582, 1520, 1485, 1450, 1355, 1278, 1250, 1163, 1090, 1060, 946, 853, 771, 746. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 5,85 (s, 4H, -O-CH); 7,08 (d, 2H, CHa); 7,24 (t, 2H, CHa); 7,56 (t, 2H, CHa); 7,84 (d, 2H, CHa).



Les groupements nitro sont enfin réduits selon le protocole connu pour l'obtention d'amine [127]. Le dérivé dinitré (0,6 g ; 0,002 M) est ajouté doucement dans une solution

d'éthanol refroidi à 0°C, puis est ajoutée une solution de HCl (10 N, 20 mL) et une quantité stoechiométrique de  $SnCl_2$ . L'ensemble est chauffé au reflux pendant 12 h. Après refroidissement et neutralisation par ajout d'une solution aqueuse de NaOH, l'extraction avec  $CH_2Cl_2$ , et finalement l'évaporation du filtrat, conduit à un solide de couleur jaune pâle (Rdt = 82 %). IR : 3441, 3361, 1610, 1505, 1458, 1274, 1215, 1143, 1082, 943, 734, 448  $cm^{-1}$ . RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 3,8 (s, 1H, -NH); 4,4 (s, 4H, -O-CH); 6,7-6,9 (m, 8H, CHa).



#### IV.4.3.2 – Le complexe $[Fe(L_{2p22p}(N_3O_2))(CN)_2]$

A plusieurs reprises, nous avons tenté d'obtenir le complexe  $[Fe(L_{2p22p}(N_3O_2))(CN)_2]$ . Malheureusement, ces efforts se sont toujours été soldés par un échec. La raison est très certainement liée à l'étude réalisée par D.T. Gryko et al. [129]. Cet auteur a effectivement montré qu'il existait une compétition dans la cyclisation des macrocycles parmi les bis-amides, les tétra-amides ou les poly-amides (Schéma IV.13). Ces auteurs ont ainsi signalé qu'il était indispensable d'utiliser la technique de chromatographie sur colonne pour séparer les diverses formes finales.

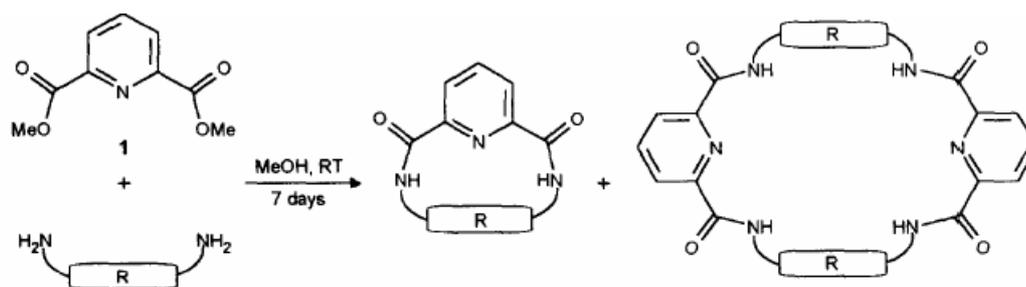
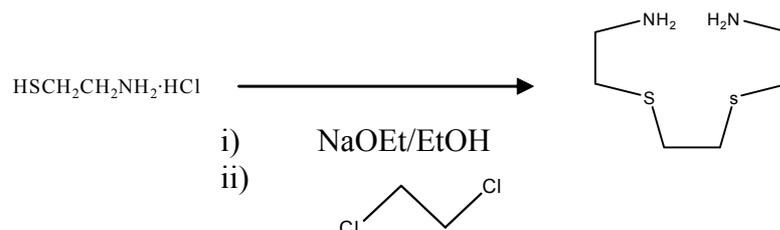


Schéma IV.13 - Processus général de synthèse de pyridinophanes.

## IV.4.4 – Substitution des atomes d'oxygène par du soufre ou de l'azote.

IV.4.4.1 – Complexe  $[Fe(L_{222}(N_3S_2))(CN)_2]$ 

L'obtention du dérivé soufré  $[Fe(L_{222}(N_3S_2))(CN)_2]$  a nécessité en premier lieu, la synthèse de l'amine équivalente. Cette dernière a été obtenue selon le schéma réactionnel suivant.



**Schéma IV.14** – Vue schématique de la synthèse du 2-[2-(2-amino-éthylsulfanyl)-éthylsulfanyl]-éthylamine.

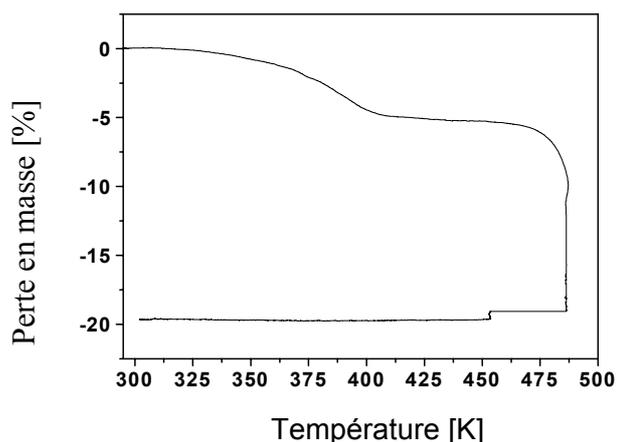
La thiamine (2,4 g ; 0,021 M) est ajoutée à une solution d'éthanolate de sodium, préalablement formée à partir du sodium métallique et d'éthanol sec. L'ensemble est refroidi jusqu'à 15 °C puis sous agitation le 1,2-dichloroéthane (0,0105 M) est ajouté goutte à goutte. La température est alors élevée à 40°C. Après une heure, la solution initialement transparente devient blanche, pour finalement former un précipité blanc au bout de 4 heures. L'éthanol est alors évaporé et la poudre recueillie. Cette dernière est dissoute dans un minimum de solution aqueuse légèrement basique (NaOH). Après refroidissement d'une nuit au réfrigérateur, un produit blanc est formé (Rdt = 40 %). La récupération d'une deuxième fraction est obtenue par extraction au  $CH_2Cl_2$ . Un solide jaune pâle est formé. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 1,8 (s, 1H, -NH) ; 2,78 (s, 4H, -S-CH) ; 2,6-2,9 (m, 4H, NH-CH-CH-S-).

A partir de ce ligand, nous avons ensuite synthétisé le complexe  $[Fe(L_{222}(N_3S_2))(CN)_2] \cdot H_2O$  selon la procédure de Nelson. La coloration du complexe obtenu est verte très foncée, et le rendement de la réaction est relativement bon (50 %). Toutefois, nous retrouvons le même problème décrit préalablement pour le complexe  $[Fe(L_{2p22p}(N_3O_2))(CN)_2]$ . Différents essais de cristallisation sont actuellement en cours.

IV.4.4.2 – Complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [75].

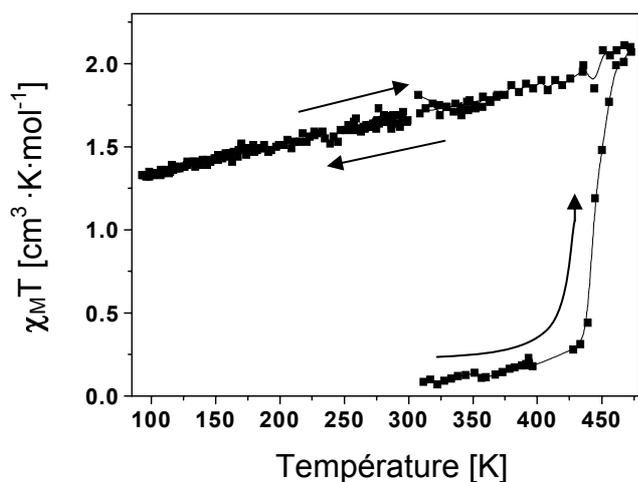
L'obtention du dérivé azoté  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est beaucoup plus aisée car le ligand diamine de départ est commercial. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  obtenu est de coloration bleu-noire. Les analyses centésimales sont en accord avec une forme hydratée. Formule calculée (%) du  $\text{FeC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}$  : Fe 13,99; C 51,14; N 24,56; H 6,31. Trouvée (%) : Fe 12,85; C 49,22; N 23,65; H 6,17.

La figure IV.22 présente l'analyse thermogravimétrique entre 290 et 500 K. Une première perte de masse se produit entre 340 et 400 K, puis une deuxième est observée à 480 K. La perte de masse entre 300 K et 415 K est estimée à 4,8 %, soit le départ d'une molécule d'eau. Ce départ d'eau s'accompagne d'un changement de couleur du bleu-noir au marron. Au-delà de 480 K, nous pouvons observer une nouvelle perte de masse très importante. Il s'agit en fait de la dégradation du composé en raison de la nature moléculaire du complexe, à l'opposé des solides inorganiques qui sont capables de résister à des températures très élevées.



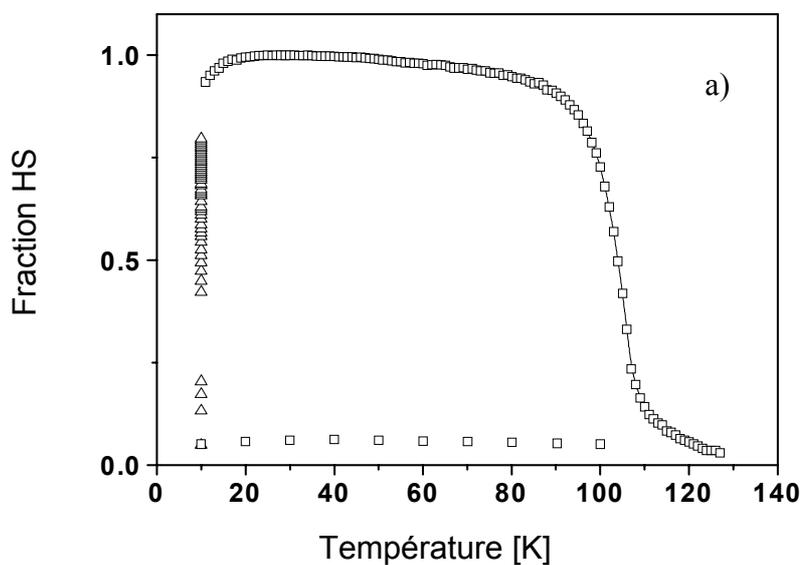
**Figure IV.22** - Analyse thermogravimétrique du composé :  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Le comportement magnétique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est présenté sur la Figure IV.23. Cette expérience combine les mesures des susceptomètres magnétique dit à azote (77-350 K) et dit à four (300-800 K). Initialement, le produit  $\chi_M T$  à température ambiante est égal à  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , valeur caractéristique d'un état BS. Cette valeur magnétique augmente ensuite fortement avec la température. Ce résultat autour de 445 K peut être attribué à la déshydratation observée par analyse thermogravimétrique. La légère différence de température est liée à la différence de vitesse de mesure entre le four et l'analyse thermogravimétrie.

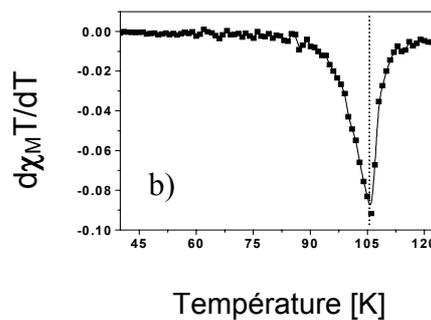


**Figure IV.23** - Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température

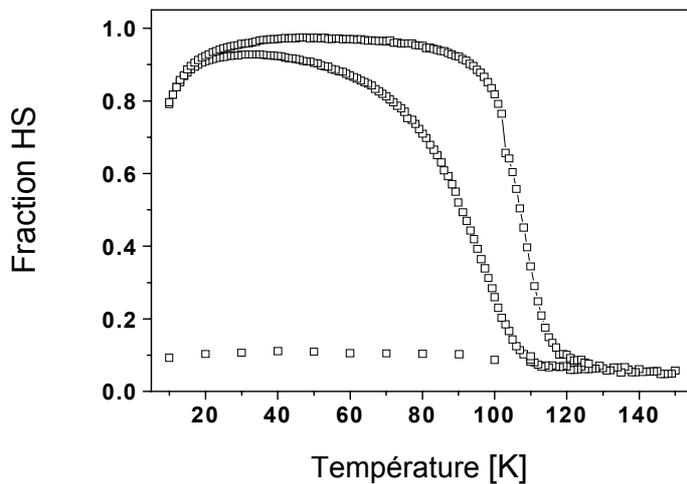
L'étude des propriétés photomagnétiques du composé hydraté  $[Fe(L_{222}(N_5)(CN)_2) \cdot H_2O]$  a ensuite été réalisée. La Figure IV.24 présente la mesure du T(LIESST). La fraction HS demeure quasiment constante jusqu'aux environs de 90 K, où la valeur commence à diminuer lentement pour finalement chuter autour de 107 K.



**Figure IV.24** - a) Courbe du T(LIESST) pour le complexe  $[Fe(L_{222}(N_5)(CN)_2) \cdot H_2O]$ . b) Valeur exacte du T(LIESST) de 132 K.

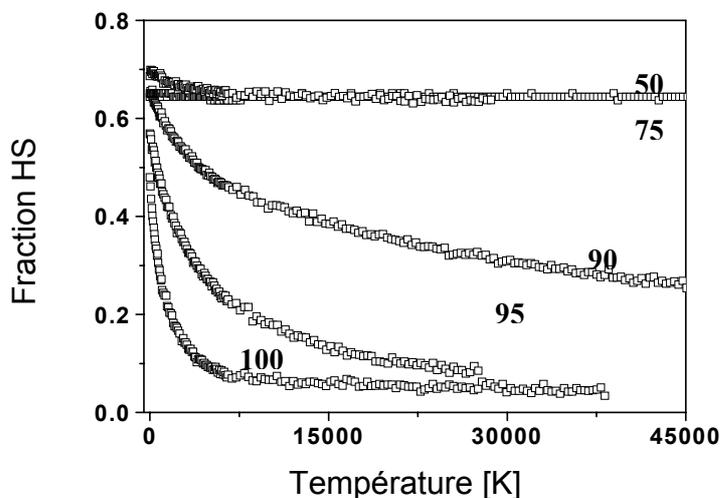


La Figure IV.25, quant à elle, présente la courbe LITH obtenue lorsque l'irradiation est maintenue durant la descente et la montée en température. Le composé présente une hystérésis thermique induite par la lumière, avec une température de descente de 90 K et une température de chute de 110 K. Le cycle d'hystérésis est en conséquence, d'environ 20 K. Généralement la présence d'une telle boucle LITH est une indication que le système est fortement coopératif. Ainsi, on peut s'attendre à un processus de relaxation du type sigmoïdal.



**Figure IV.25.-** Boucle LITH du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mesuré sous irradiation permanente à 530,9 nm (lumière verte).

Nous avons donc réalisé une étude des cinétiques de relaxation de l'état HS photo-induit (Figure IV.26). Le comportement enregistré est typique d'une exponentielle étirée, avec une première composante très rapide aux temps courts, puis un processus très lent aux temps infinis. Comme nous l'avons déjà expliqué, cela sous-entend une distribution d'énergie d'activation. Des études complémentaires sont actuellement en cours afin d'étudier les aspects cinétiques sur le comportement LITH mesuré.



**Figure IV.26 -** Relaxations de l'état HS métastable photo-induit en fonction de la température. Ces cinétiques sont de type *exponentielle étirée*.

### IV.4.5 – Modification de la longueur des chaînes aliphatiques dans la série de ligands $L(N_5)$ .

Au regard des résultats très intéressants que nous venons d'obtenir sur le complexe  $[Fe(L_{222}(N_5)(CN)_2) \cdot H_2O]$ , nous avons tenté dans cette dernière partie d'influencer les propriétés magnétiques et photomagnétiques des dérivés  $N_5$ , en faisant varier la longueur des chaînes aliphatiques.

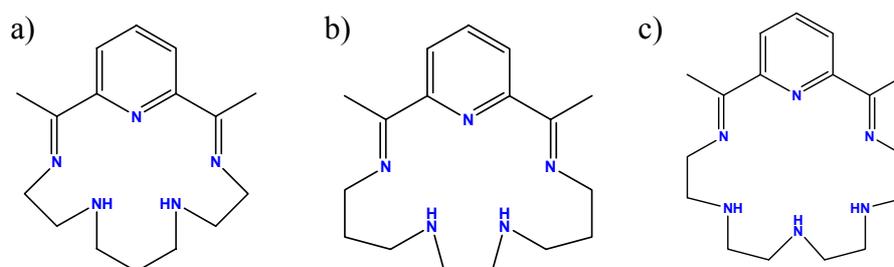


Schéma IV.16 - Ligands macrocycliques a)  $L_{232}(N_5)$ , b)  $L_{323}(N_5)$  et c)  $L_{2222}(N_5)$ .

#### IV.4.5.1 – Complexe $[Fe(L_{323}(N_5)(CN)_2) \cdot H_2O]$

Le complexe  $[Fe(L_{222}(N_5)(CN)_2) \cdot H_2O]$  a été synthétisé à partir du ligand  $L_{232}$  commercial. Ce complexe une fois formé se présente sous la forme d'une poudre rouge-noire. Les analyses centésimales sont actuellement en cours.

La Figure IV.27 rapporte le comportement magnétique du composé  $[Fe(L_{323}(N_5))(CN)_2]$ . Ce système est BS sur tout l'intervalle de température. Par ailleurs, une étude des propriétés photomagnétiques n'a pas permis de détecter la présence d'un état photo-induit à 10 K.

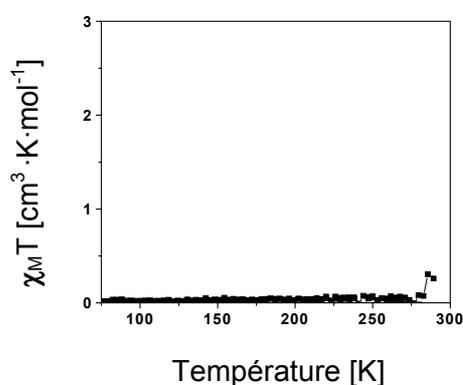
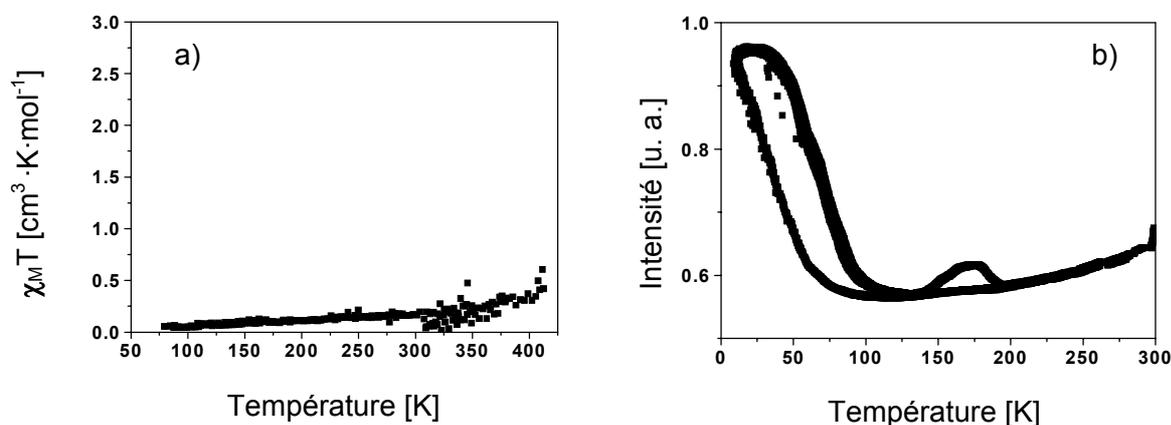


Figure IV.27 - Propriétés magnétiques du composé  $[Fe(L_{323}(N_5))(CN)_2]$ .

IV.4.5.2 – Complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{232}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [10]

Le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{232}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  de couleur violet foncé présente, quant à lui des analyses centésimales en accord avec une molécule d'eau comme solvant.  $\text{FeC}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}$  Calculée (%) Fe 13,51; C 52,31; N 23,72; H 6,58. Trouvée (%) : Fe 13,88; C 52,11; N 23,68; H 6,01.

La valeur magnétique mesurée en utilisant les susceptomètres à azote (77-350 K) et à four (300-800 K), indique un état BS. En complément, nous avons également réalisé une étude par réflectivité optique. De façon intéressante, nous avons observé un changement de réflectivité à basse température, aux environs de 40 K en mode refroidissement et de 60 K en mode chauffage. Des expériences de photomagnétisme sont actuellement prévues afin d'étudier plus amplement ce résultat très intéressant.

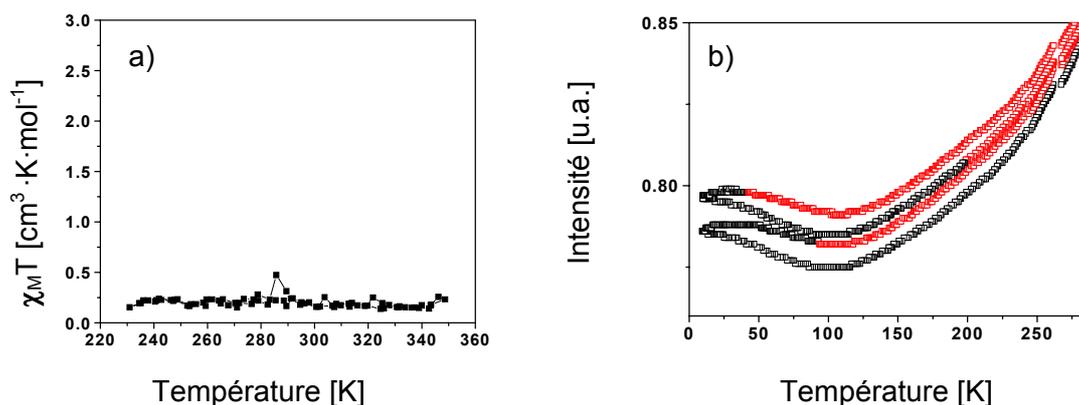


**Figure IV.28** - Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, b) Réflectivité optique du composé.

IV.4.5.3 – Complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{2222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]$ 

Enfin, nous avons synthétisé le composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{2222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]$  qui se présente sous la forme d'une poudre violet foncé. Les analyses centésimales sont actuellement en cours. Selon les données magnétiques mesurées dans les susceptomètres à azote (77-350 K) et à four (300-800 K), ce complexe est de nouveau BS jusqu'à des températures proches de 400 K (Figure IV.29). Toutefois, une mesure par réflectivité optique montre un léger changement de couleur à basse température induit par la lumière. Cette modification est très faible. Il semble que seule une légère augmentation soit observable à 50 K en mode refroidissement et à 75 K en mode chauffage. Une étude, là encore, des propriétés photomagnétiques est prévue à court

terme afin de compléter la présence ou non de l'état HS photo-induit.



**Figure IV.29** – a) Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, b) Réflectivité optique du composé.

#### IV.4.6 – Discussion.

Dans cette dernière Section, nous venons de présenter la caractérisation de quelques nouveaux complexes du Fe(II) avec des ligands pentadentes. Cependant, ce travail est loin d'être achevé. Cette partie constitue en réalité une première ébauche vers l'élaboration et la compréhension de nouveaux ligands de coordination 5.

Nous avons ainsi présenté trois nouveaux composés BS (sans aucune variation de la valeur magnétique jusqu'à des températures au-dessus de 400 K). Deux d'entre eux présentent une photo-excitation de l'état BS à basse température. Ainsi, le complexe  $[Fe(L_{232}(N_5))(CN)_2] \cdot H_2O$ , BS jusqu'à 400 K, montre une augmentation du signal de réflectivité optique à basse température comme attendu dans le cas d'une photo-excitation. Enfin, le complexe  $[Fe(L_{222}(N_5))(CN)_2] \cdot H_2O$  est également BS jusqu'à 445 K et pourtant présente un T(LIESST) de 110 K.

Silvia Marcén [44] au cours de sa thèse avait rapporté différents complexes à TS avec des températures de transition de spin thermique autour de l'ambiante et des T(LIESST) de 110 K. Nous venons de montrer dans ce chapitre qu'un composé avec un  $T_{1/2}$  au-dessus de 400 K pouvait lui aussi présenter un T(LIESST) de 110 K. Plusieurs essais de cristallisation par diffusion lente sont actuellement en cours afin d'étudier les propriétés structurales correspondantes.

## IV.5 – Conclusion.

Le premier chapitre de cette partie a été consacré à l'étude de l'application de contraintes de type externe (effet de chauffage, effet de dépression et de pression) et de type interne à partir d'un dopage avec du métal Zn(II). Ces expériences montrent clairement l'extrême sensibilité du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Des simples modifications subtiles conduisent, à des changements drastiques du comportement magnétique. Nous avons ainsi été amenés à décrire la haute valeur T(TIESST) jamais rapportée dans la littérature (171 K).

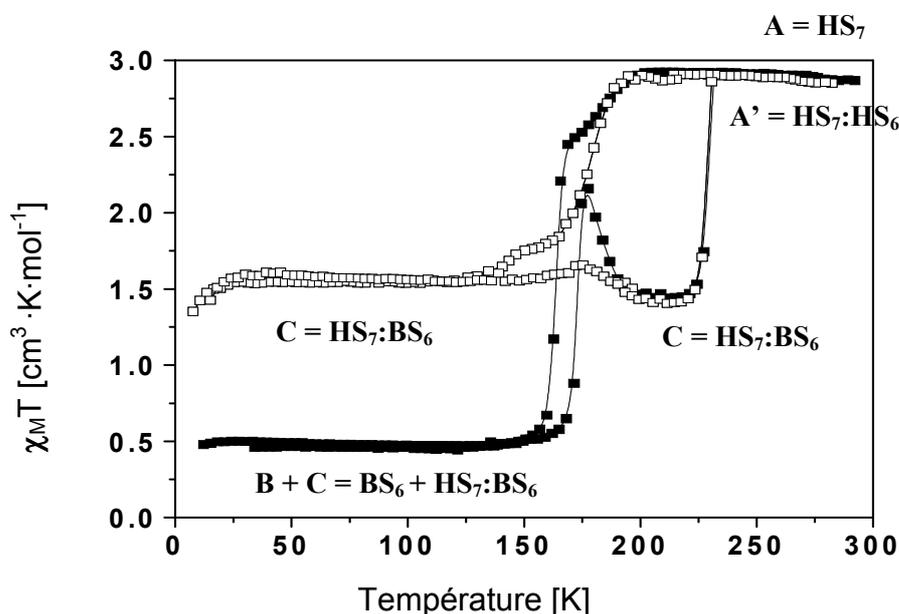
Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation magnétique de composés proches de  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons ainsi deutéré la molécule de solvant et modifié le contre-ion. La deutération de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$ , n'a produit aucun changement notable des températures de transition thermique. La seule différence a été d'observer une stabilisation de la phase C au cours du premier cycle thermique. Quant à l'étude des propriétés de stabilité de l'état HS généré, soit par effet de trempe, soit par irradiation lumineuse, nous n'avons pas observé de différences significatives. Quant à la modification du contre-ion, nous avons tenté de diminuer le champ de ligand et malheureusement le degré de latitude est très faible. L'ensemble des complexes élaborés est HS.

Enfin, le dernier chapitre de cette partie a été dédié à la synthèse et à la caractérisation de quelques complexes à base de Fe(II) avec des ligands pentadentes. Trois nouveaux composés BS, qui ne présentent aucune variation de la valeur magnétique jusqu'à des températures au dessus de 400 K (BS) sont présentés. Deux d'entre eux ont révélé la présence d'une photo-commutation à basse température. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_5))(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , à titre d'exemple, est BS jusqu'à 445 K et pourtant présente un T(LIESST) de 110 K.

# Conclusion générale et perspectives

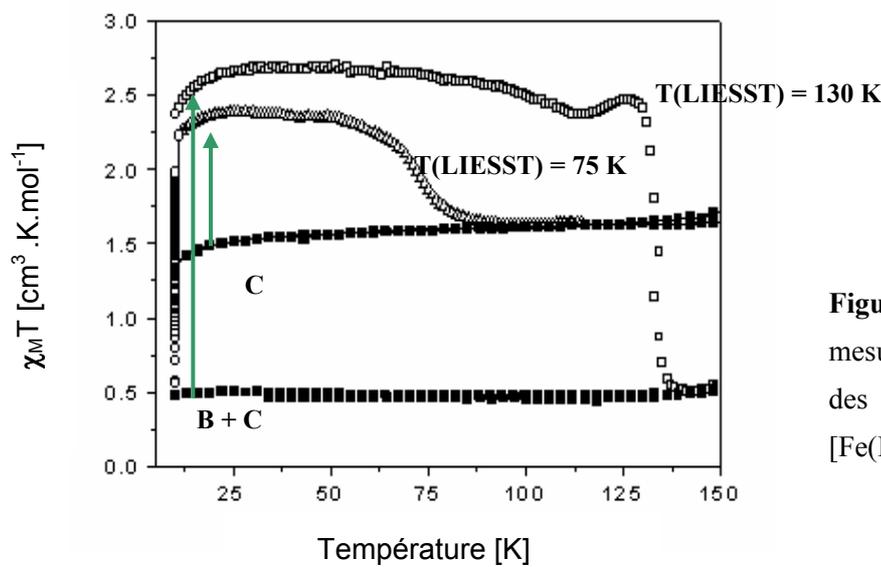
Dans ce travail, nous avons réalisé pour la première fois une étude systématique sur les conséquences d'une modification de coordinence durant le changement d'état de spin d'un complexe du Fe(II).

Dans un premier temps, nous avons présenté le diagramme de phases du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Pour cela, nous avons étudié les propriétés magnétiques, cinétiques et structurales du composé en fonction de la température. Nous avons complété ces données expérimentales par des calculs théoriques afin de confirmer que le changement de coordination de la forme hexacoordinée à heptacoordinée est effectivement à l'origine du comportement magnétique inhabituel du composé. L'ensemble des investigations nous a permis de proposer un diagramme de phase complet permettant d'expliquer les caractéristiques de transition de spin thermique de ce composé (Figure 1). La complexité du comportement structural et magnétique résulte de la synergie entre changement de coordinence et transition de spin.



**Figure 1-** Vue schématique du diagramme de phase du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en présentant la nature hexa-(6) ou hepta-(7) coordinée des différentes phases.

Nous avons ensuite étudié les états métastables du complexe obtenu par irradiation ou par effet de trempe. Nous avons ainsi observé une différence entre les états métastables induits par la lumière (cinétiques, LITH) en fonction de la phase de départ à basse température. Grâce à cela, nous avons montré que le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , présente à l'état solide non seulement une bistabilité mais aussi une multi-métastabilité modulée par la température, la lumière et la cinétique de refroidissement (Figure 1).



**Figure 2** – Compilation des mesures  $T(\text{LIESST})$  en fonction des phases initiales  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Dans le premier volet de la quatrième partie, nous avons analysé l'influence des perturbations physiques sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous avons ainsi observé une très grande sensibilité du comportement magnétique et des états métastables vis-à-vis des conditions thermodynamiques (pression, température). Cette sensibilité a très certainement pour origine la faible énergie entre les états impliqués. A cet égard, nous avons ensuite effectué diverses modifications chimiques autour du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en faisant varier la géométrie du macrocycle: formes ouvertes, accroissement de la rigidité, et modification de la nature de la sphère de coordination (substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre et d'azote). Par exemple, pour l'un des complexes, nous avons rapporté une stabilité de l'état photo-induit,  $T(\text{LIESST})$  jusqu'à 110 K, alors que le système est dans l'état BS jusqu'à 400 K.

Au travers de ce travail, nous avons donc collecté un certain nombre d'informations permettant d'expliquer la longévité atypique de l'état HS métastable du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  qui présente la plus haute valeur  $T(\text{LIESST})$  rapportée à ce jour. L'observation qu'un analogue macrocyclique présente également un  $T(\text{LIESST})$  élevé tend à confirmer l'hypothèse qu'une augmentation de la durée de vie de l'état HS métastable peut être obtenue en contrôlant la nature de la sphère de coordination. L'augmentation de la

denticité du ligand influe ainsi très certainement sur la rigidité de la sphère de coordination et sur la distorsion. Il nous appartiendra dans un futur proche de confirmer cette idée. A terme, il devient raisonnable d'envisager l'obtention de dispositifs photo-contrôlables à température ambiante.

# Annexes

## Annexe 1 - Techniques Expérimentales

### Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectromètre Infra-Rouge utilisé est un appareil Perkin Elmer-Paragon 1000 à Transformée de Fourier. Les mesures sont effectuées en pastilles KBr. Typiquement la gamme de mesure est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les pastilles KBr sont préparées en mélangeant environ 2% de produit par broyage dans un mortier.

### Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker AC 300. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au TMS (Tétraméthylsilane). Pour l'attribution et la description des spectres, les abréviations suivantes ont été utilisées : s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet et dd = doublet dédoublé.

### Analyses élémentaires et Analyses thermogravimétriques

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison et les Analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées par D. Denux au sein de l'ICMCB. L'appareil de mesure (TAG 24) permet une caractérisation entre 300 K et 500 K. La vitesse de chauffage sous balayage d'azote est de 0,5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le thermogravimètre est couplé à un spectromètre de masse quadripolaire Balzers de 0 à 300 en masse. L'absence de reprise en masse au cours du refroidissement n'est pas significative en raison de l'utilisation d'une atmosphère sèche issue d'un flux continu d'azote gazeux.

### Réflectivité

Le montage de mesure de la réflectivité est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501) équipée d'un filtre passe-bande centré à 530  $\text{nm}$ . La lumière réfléchie est recueillie à l'aide d'un photomultiplicateur. Un système cryogénique à azote liquide couplé à une résistance permet l'étude entre 100 et 380 K. La vitesse de balayage en température est de 2 K/min. Un système cryogénique à hélium a été récemment mis au point au laboratoire et permet l'étude entre 5 et 380 K. Les variations de couleur sont enregistrées en unités arbitraires (u.a.) en fonction de la température.

### Diffraction des rayons-X sur poudre et sur monocristaux

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en  $\theta$  avec un pas de 0,02° et une acquisition par pas de 1

ou 10 secondes. L'indexation des pics de diffraction a été réalisée à l'aide des logiciels DICVOLGV et TREOR.

Les données de diffractions X sur monocristal ont été enregistrées par P. Guionneau à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD ( $\lambda = 0,7170 \text{ \AA}$ ). Les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des programmes SHELX-97 et SIR97 dans l'environnement  $\gamma$ WINGX. Les atomes d'hydrogène ont été placés, lorsque cela fut possible, grâce à des cartes de Fourier différence.

### **Mesures de susceptibilité magnétique**

Deux susceptomètres ont été utilisés : i) Le susceptomètre à azote, fonctionnant dans la gamme 77–350 K, est équipé d'un cryostat à circulation continue d'azote liquide, d'un électroaimant Brüker (2 T) et d'un contrôleur de température de type TBT. La vitesse de variation de la température est de 3 K par minute. ii) Le susceptomètre dit « four », fonctionnant dans la gamme 300–800 K, est équipé d'un électroaimant à 2 T et d'un contrôleur de température Eurotherm.

La réponse magnétique est obtenue par la mesure de la force de compensation subie par un échantillon placé dans un gradient de champ magnétique. Cette mesure est basée sur le principe de « nul » partant du mouvement du pendule.

### **Mesures d'aimantation**

Le magnétomètre impliqué dans les mesures de photomagnétisme est un SQUID (Super Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S. Il est équipé d'un système de cryogénie au moyen du gaz d'échange (hélium) qui permet d'étudier l'aimantation entre 1,7 K–300 K. Le champ magnétique appliqué est de 2 T. Les corrections diamagnétiques sont estimées à l'aide des constantes de Pascal.

L'irradiation du composé est réalisée à l'aide d'une source LASER (Krypton,  $\text{Kr}^+$ ) dont le faisceau est guidé à l'intérieur de la cavité du SQUID par une fibre optique standard. Les différentes longueurs d'onde accessibles sont 530 nm, 647–676 nm et 752–799 nm, avec des puissances efficaces sur l'échantillon de  $2 \text{ mW/cm}^2$ . Le produit est déposé en fine couche ( $m \sim 0.5 \text{ mg}$ ) sur un support perpendiculaire au faisceau lumineux. L'estimation précise de la masse est réalisée par comparaison de la réponse magnétique avec celle correspondant à une mesure préalablement enregistrée avec une masse connue.

## Annexe 2 - Données cristallographiques

Données cristallographiques du composé [Fe(L<sub>222</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>))(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O

Formule empirique	[Fe (CN) <sub>2</sub> (C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )] H <sub>2</sub> O
Masse moléculaire (g/mol)	401.25
Température (K)	293 (2)
$\lambda$ (Å)	0,71069
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille (Å)	a = 17.326(5) b = 12.054(5) c = 10.125(5) $\beta$ = 116,27(1)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1896.2 (13)
Z	4
Densité calculée (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.406
Coefficient d'absorption	0,822 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Taille du cristal	0.05 x 0.05 x 0.03 mm
Domaine angulaire de l'enregistrement	1,85-21,98 (1,0-27,5°)
Indices	-4/21 -15/15 -12/12
Nb. de réflexions enregistrées	6183
Nb. de réflexions indépendantes	1933
Méthode d'affinement	F <sup>2</sup>
Données/contraintes/paramètres	1933/0/131
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,094
Indice final R [I 2sigma(I)]	0,038
Indice final R (toutes les données)	0,054
$\Delta\rho_{\min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0.29
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.27

Données cristallographiques du composé  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}(\text{N}_3\text{O}_2))(\text{CN})_2]\text{H}_2\text{O}$  piégé à 110 K

Formule empirique	$[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2)]\text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire (g/mol)	401.25
Température (K)	110 (2)
$\lambda(\text{Å})$	0,71069
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille (Å)	$a = 17.089(5)$ $b = 11.983(5)$ $c = 10.128(5)$ $\beta = 115.960(5)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	1864.7(13)
Z	4
Densité calculée (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.429
Coefficient d'absorption	0,836 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Taille du cristal	0.05 x 0.05 x 0.03 mm
Domaine angulaire de l'enregistrement	3.50-25.04 (1,0-27,5°)
Indices	-20/19 -13/14 -11/11
Nb. de réflexions enregistrées	6183
Nb. de réflexions indépendantes	1633
Méthode d'affinement	F <sup>2</sup>
Données/contraintes/paramètres	1633/1/128
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044
Indice final R [ $\geq 2\sigma(I)$ ]	0.0747
Indice final R (toutes les données)	0.1180

### Annexe 3 - Données théoriques (calculs DFT).

Distances métal-ligand et énergies pour l'état HS et BS du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222})(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Collaboration avec Dr. Max Lawson Daku et Prof. A. Hauser (Genève)

	PBE/TZP			RBE/TZP			PW91/TZP		
	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$
Fe-N1	1,804	1,796	-0.008	1.808	1.803	-0.005	1,804	1,796	-0.008
Fe-N2	1,991	1.953	-0.038	1.997	1.969	-0.028	1,991	1.953	-0.038
Fe-N2i	1,886	1.953	+0.067	1.997	1.969	+0.057	1,885	1.953	+0.068
Fe-O1	3,558	2.843	-0.715	3.585	2.910	-0.675	3,564	2.835	-0.729
Fe-O1i	2,346	2.843	+0.497	2.432	2.910	+0.478	2,336	2.835	+0.499
Fe-C9	1,947	1.938	-0.009	1.969	1.959	-0.010	1,945	1.937	-0.008
Fe-C9i	1,943	1.938	-0.005	1.961	1.959	-0.002	1,941	1.937	-0.004

	PBE/TZVP			HCTH407/TZVP			OLYP/TZVP		
	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$	r[C1]	r[C2]	$\Delta r$
Fe-N1	1,808	1,798	-0.010	1.780	1.778	-0.002	1,788	1,786	-0.002
Fe-N2	1,995	1.956	-0.039	1.975	1.951	-0.024	1,980	1.954	-0.026
Fe-N2i	1,889	1.956	+0.067	1.924	1.951	+0.027	1,925	1.954	+0.029
Fe-O1	3,499	2.814	-0.685	3.148	2.905	-0.243	3,179	2.914	-0.265
Fe-O1i	2,342	2.814	+0.473	2.705	2.905	+0.200	2,697	2.914	+0.217
Fe-C9	1,939	1.932	-0.007	1.941	1.940	-0.001	1,947	1.945	-0.002
Fe-C9i	1,936	1.932	-0.004	1.940	1.940	-0.000	1,945	1.945	-0.000

Table 1 : Distances métal-ligand (Å) pour le BS calculées avec différentes méthodes DFT

	PBE/TZP			RPBE/TZP			PW91/TZP		
	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>
Fe-N1	1,804	2,049	+0.245	1,808	2,066	+0.248	1,804	2,049	+0.245
Fe-N2	1,991	2.184	+0.193	1,997	2.203	+0,206	1,991	2.184	+0.193
Fe-N2i	1,886	2.184	+0.298	1,997	2.203	+0.291	1,885	2.184	+0.299
Fe-O1	3,558	2.507	-1.051	3,585	2.551	-1.034	3,564	2.495	-1.069
Fe-O1i	2,346	2.507	+0.161	2,432	2.551	+0.119	2,336	2.495	+0.159
Fe-C9	1,947	2.097	+0.150	1,969	2.126	+0.157	1,945	2.098	+0.153
Fe-C9i	1,943	2.097	+0.154	1,961	2.126	+0.165	1,941	2.098	+0.157

	PBE/TZVP			HCTH407/TZVP			OLYP/TZVP		
	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>	r <sub>LS</sub>	r <sub>HS</sub>	Δr <sub>HL</sub>
Fe-N1	1,808	2,056	+0.245	1,780	2,051	+0.271	1,788	2,054	+0.260
Fe-N2	1,995	2.184	+0.193	1,975	2.193	+0.218	1,980	2.214	+0.234
Fe-N2i	1,889	2.184	+0.298	1,924	2.193	+0.269	1,925	2.214	+0.289
Fe-O1	3,499	2.487	-1.051	3,148	2.514	-0.634	3,179	2.526	-0.653
Fe-O1i	2,342	2.487	+0.161	2,705	2.514	-0.191	2,697	2.526	-0.171
Fe-C9	1,939	2.094	+0.150	1,941	2.130	+0.189	1,947	2.126	+0.179
Fe-C9i	1,936	2.094	+0.154	1,940	2.130	+0.190	1,945	2.126	+0.181

Tableau 2 : Distances métal-ligand (Å) pour l'état HS calculées avec différentes méthodes DFT

PBE/TZP			RPBE/TZP			PW91/TZP		
<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]	<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]	<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]
0	466	9350	0	43	6830	0	495	9863

PBE/TZVP			HCTH407/TZVP			OLYP/TZVP		
<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]	<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]	<sup>1</sup> A [C1]	<sup>1</sup> A [C2]	<sup>5</sup> B [C2]
0	476	9264	0	54	2339	0	54	5074

Tableau 3 : Valeurs énergétiques (cm<sup>-1</sup>) de l'état HS et BS calculées par rapport à l'énergie du BS du complexe [Fe(L<sub>222</sub>)(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(CN<sub>2</sub>)]·H<sub>2</sub>O

# Bibliographie

## Bibliographie

- 1 - L. Cambi, L. Szegö, *Berichte d. D. Chem. Gesell.* (1931), 10, 2591.
- 2 - J. S. Griffith, *proc. Roy. Soc. A.* (1956), 23, 235.
- 3 - A. D. Ballhausen, J. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* (1959), 81, 538.
- 4 - R. C. Stoufer, D. H. Bush, W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.* (1961), 83, 3732.
- 5 - W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* (1964), 3, 1184.
- 6 - *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Vol. 233*, Springer ed., 2004; *Spin Crossover Transition Metal Compounds II, Vol. 234*, 2004; *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, Vol. 235*, 2004.
- 7 - H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* (1989), 94, 67.
- 8 - P. Gütllich, *Structure and Bonding, Vol. 44*, Springer-Verlag, Berlin, (1981), pp. 83-196.
- 9 - L. Cambi, L. Szegö, *Bericht. d. D. Chem. Gesell.* (1933), 66, 656.
- 10 - A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *proc. Roy. Soc. A.* (1964), 280, 235.
- 11 - R. C. Stouter, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorganic Chemistry* (1966), 5, 1167.
- 12 - W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (1979), 700.
- 13 - J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 7883.
- 14 - P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 241.
- 15 - D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (1989), 1322.
- 16 - H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofman, Zimmer-Gasser, *J. Organomet. Chem* (1985), 297, 27.
- 17 - J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top Curr Chem* (2004), 235.
- 18 - E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* (1996), 20, 503; O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* (1998), 279, 44.
- 19 - P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1994), 33, 2024.
- 20 - P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top Curr Chem* (2004), 233.
- 21 - O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- 22 - E. König, K. Madeja, *Chem. Comm.* (1966), 61.
- 23 - J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* (1998), 37, 4432.
- 24 - J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* (1977), 32b, 1421.
- 25 - J. Zarembowitch, *New J. Chem.* (1992), 16, 255; O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* (1992), 4, 718; O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* (1996), 354, 359; C. Jay, O. Kahn, J. Krober, EP0543465.

- 
- 26 - C. P. Slichter, H. Drickamer, *J. Chem. Phys.* (1972), 56, 2142; V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* (1998), 294, 545; Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *Chem. Mater.* (1998), 10, 2426.
- 27 - Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 5045.
- 28 - E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson, *Inorg. Chem.* (1994), 33, 837; P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J. F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie* (2001), 4, 161.
- 29 - A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden, J.-P. Tuchagues, *Top Curr Chem* (2004), 235.
- 30 - H. Hauser, *Top Curr Chem* (2004), 234, 155.
- 31 - J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1982), 1982, 906.
- 32 - S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1984), 105, 1.
- 33 - S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* (1985), 24, 2174.
- 34 - A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1986), 124, 543.
- 35 - A. Hauser, *J. Chem. Phys.* (1991), 94, 2741.
- 36 - T. Buchen, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* (1994), 220, 262.
- 37 - A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* (1988), 152, 468.
- 38 - A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1992), 192, 65.
- 39 - J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* (1999), 313, 115.
- 40 - J. Jeftic, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1996), 248, 458.
- 41 - A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* (1990), 173, 507.
- 42 - A. Hauser, A. Vef, A. Adler, *J. Chem. Phys.* (1991), 95, 8711.
- 43 - S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* (2001), 40, 3240.
- 44 - a) S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* (2002), 358, 87. b) S. Marcén. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2003)
- 45 - G. Juhász, S. Hayami, O. Sato, Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* (2002), 364, 164.
- 46 - N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* (2002), 41, 678.
- 47 - A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* (1991), 111, 275.
- 48 - J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sánchez Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, (2005).
- 49 - M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J. F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, 194.
- 50 - M. Marchivie, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2004).
- 51 - E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Chem. Phys.* (1983), 79, 1439.
- 52 - P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* (2002), 12, 2546.
- 53 - P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *Top Curr Chem* (2004), 234, 97-128.
- 54 - J. R. Gispert, *Química de coordinación*, 2000.
- 55 - S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 6796.

- 56 - M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B* (2003), 59, 479.
- 57 - R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME-95, Hyperfine Interactions* (1996), 50, 15; M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, *3<sup>rd</sup> spin crossover family meeting, Seeheim, Germany* (1998).
- 58 - O. Roubeau, A. F. Stassen, I. Ferrero Gramage, E. Codjovi, J. Linarès, F. Varret, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* (2001), 20, 1709.
- 59 - B. F. Little, G. J. Long, *Inorg. Chem.* (1978), 17, 3401.
- 60 - R. Claude, R. J.A., Z. J., K. O., O. L., G. D., B. K., V. F., D. A., *Inorg. Chem.* (1990), 4442.
- 61 - E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* (1982), 93, 567.
- 62 - E. König, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* (1990), 29, 4944.
- 63 - E. König, K. J. Watson, *Chem. Phys. Lett.* (1970), 6, 457; 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.* (2000), 122, 5742.
- 64 - L. Capes, J. F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* (2000), 6, 2246.
- 65 - W. Blakesley, S. C. Payne, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* (2000), 39.
- 66 - E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbuhler, *Chem. Eur. J.* (1999), 5, 498.
- 67 - K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* (1994), 47, 869; K. H. Sugiyarto, M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* (2000), 53, 755.
- 68 - G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 5869.
- 69 - H. Toftlund, E. Pedersen, S. Yde-Andersen, *Acta Chem Scand A* (1984), 38, 693.
- 70 - Hojland, F., H. Toftlund, S. Yde-Andersen, *Acta Chem Scand A* (1983), 37, 251.
- 71 - J. C. Drabrowiak, P. H. Merrell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* (1972), 11, 1979.
- 72 - H. Toftlund, J. J. Mc Garvey, *Top Curr Chem* (2004), 233.
- 73 - J. P. Collman, J. L. Hoard, N. Kom, G. Lang, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* (1972), 11, 1979.
- 74 - L. Spiccia, G. D. Fallon, M. J. Grannas, P. J. Nichols, E. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* (1998), 297.
- 75 - S. M. Nelson, P. D. A. Mc Ilroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *Chem. Soc. Dalton Trans* (1986), 991-995.
- 76 - A. H. R. Al-Obaidi, K. B. Jensen, J. J. Mc Garvey, H. Toftlund, B. Jensen, S. E. J. Bell, J. G. Carrol, *Inorg. Chem.* (1993), 35, 5055.
- 77 - L. J. Wilson, D. Georges, M. A. Hoselton, *Inorg. Chem.* (1975), 14, 2968.
- 78 - Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, M. Kojima, F. Dahan, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, (2001).
- 79 - L. L. Martin, K. S. Hagen, A. Hauser, R. L. Martin, A. M. Sargeson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (1988), 1313.
- 80 - A. H. R. Obaidi, J. J. McGarvey, K. P. Taylor, S. E. J. Bell, B. Jensen, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (1993), 536.
- 81 - S. Schenker, P. C. Stein, J. A. Wolny, C. Brady, J. J. McGarvey, H. Toftlund, A. Hauser, *Inorg. Chem.* (2001), 40, 134.
- 82 - J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* (1987), 26, 2939.

- 83 - J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* (1992), 31, 4972.
- 84 - J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 455.
- 85 - G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 2905; J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 2433.
- 86 - E. Breuning, M. Ruben, J. M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* (2000), 39, 2504.
- 87 - J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), 121, 10630.
- 88 - a) G. Chastanet, A. B. Gaspar, J. A. Real, J. F. Létard, *Chemical Communication* (2001), 819. b) G. Chastanet, Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I, (2002).
- 89 - J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 4650.
- 90 - V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B* (2001), 105, 12266.
- 91 - E. Larsen, G. N. La Mar, B. E. Wagner, J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* (1972), 11, 2653-2668.
- 92 - M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* (1975), 97.
- 93 - M. Mikami-Kido, M. Konno, Y. Saito, *Acta Cryst. B* (1982), 36, 275.
- 94 - S. M. Nelson, *Pure & Appl. Chem.* (1980), 52, 2461-2476.
- 95 - M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, S. M. Nelson, *J.C.S. Dalton* (1976), 1394.
- 96 - M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, S. M. Nelson, *J.C.S. Dalton* (1977), 1173.
- 97 - E. König, G. Ritter, J. Dengler, S. M. Nelson, *Inorganic Chemistry* (1987), 26, 3582-3588.
- 98 - H. Liu, A. Fujishima, O. Sato, *Applied Physics Letters* (2004), 85, 2295.
- 99 - P. Guionneau, J. Sánchez Costa, J. F. Létard, *Crystal Structure Communications* (2004), C60, 587.
- 100 - "Amsterdam Density Functional program", Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam <http://scm.com>.
- 101 - H. Paulsen, H. Grunsteudel, W. Meyer Klauke, M. Gerdan, H. F. Grunsteudel, A. I. Chumakov, R. Ruffer, H. Winkler, H. Toftlund, A. X. Trautwein, *Eur. Phys. J. B* (2001), 23, 463.
- 102 - A. Bousseksou, M. Verelst, H. ConstantMachado, G. Lemerrier, J. P. Tuchagues, F. Varret, *Inorg. Chem.* (1996), 35, 110.
- 103 - G. Ritter, E. König, W. Irlner, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* (1978), 17, 224; H. A. Goodwin, K. H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.* (1987), 139, 470.
- 104 - T. Buchen, H. Toftlund, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.* (1996), 2, 1129; S. Hayami, G. Z., M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 7126-7127.
- 105 - O. Roubeau, M. deVos, A. F. Stassen, R. Burriel, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Phys. Chem. Solids* (2003), 64, 1003.
- 106 - M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, J. L. Howard, *J. Phys. Chem. Solids* (2004), 65, 17-23.
- 107 - Z. Yu, K. Liu, J. Q. Tao, Z. J. Zhong, X. Z. You, G. G. Siu, *App. Phys. Lett.* (1999), 74, 4029.
- 108 - F. Neese, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* (1998), 37, 6568.

- 
- 109 - M. Sorai, *Top Curr Chem* (2004), 235, 153-170.
- 110 - A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* (1986), 25, 4245.
- 111 - J. Jeftic, A. Hauser, *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 10262; H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids* (1998), 59, 265.
- 112 - A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* (1998), 6, 183.
- 113 - J. Jeftic, M. Matsarski, A. Hauser, A. Goujon, E. Codjovi, J. Linares, F. Varret, *Polyhedron* (2001), 20, 1599.
- 114 - G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Magnetism : A Supramolecular Function* (1996). (Ed.:O.Kahn), Kluwer Academic publisher 1996, Dordrecht, Les pays-Bas, 335.
- 115 - K. H. Sugiyarto, D. Weitzner, A. D. Graig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* (1997), 50, 869.
- 116 - H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Muller, P. Gütllich, *Chem. Physics* (1982), 68, 65;
- 117 - M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* (1977), 20, 197.
- 118 - P. Gütllich, H. Köppen, H. G. Steinhäuser, *Chem. Phys. Lett.* (1980), 74, 475.
- 119 - M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, J. L. Howard, *J. Phys. Chem. Solids* (2004), 65, 17-23.
- 120 - H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. B* (1989), 1, 10089.
- 121 - S.-W. Lee, J.-W. Lee, S.-H. Jeong, I.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-I. Jin, *Synthetic Metals* (2004), 142, 243.
- 122 - N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.* (2001), 40, 3986.
- 123 - M. P. Edwards, C. D. Hoff, B. Curnutte, J. S. Eck, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 2613.
- 124 - E. König, R. Schnakig, G. Ritter, W. Irlner, B. Kanellakopoulos, B. Powietzka, *Inorg. Chem. Acta* (1979), 291, 279.
- 125 - I. V. Korendovych, R. J. Staples, W. M. Reiff, E. V. Rybak-Akimova, (2004), 43, 3930.
- 126 - R. Y. Tsien, *Biochemistry* (1980), 19, 2396-2404.
- 127 - J. March, (1992), 1216-1217.
- 128 - S. M. Nelson, M. McCann, C. S. Stevenson, M. G. B. Drew, *J.C.S. Dalton* (1979), 1477-1481.
- 129 - D. T. Gryko, P. Piatek, A. Pecak, M. Palys, J. Jurczak, *Tetrahedron* (1998), 54, 7505-7516.