



HAL
open science

**Polymères de coordination à transition de spin :
synthèse, élaboration de couches minces,
nanostructuration et propriétés physiques**

Carlos Bartual-Murgui

► **To cite this version:**

Carlos Bartual-Murgui. Polymères de coordination à transition de spin : synthèse, élaboration de couches minces, nanostructuration et propriétés physiques. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT : . tel-00652851

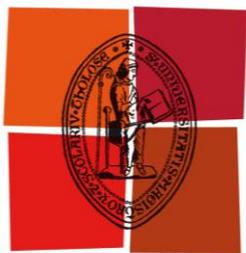
HAL Id: tel-00652851

<https://theses.hal.science/tel-00652851>

Submitted on 16 Dec 2011

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.



Université
de Toulouse

THÈSE EN CO-TUTELLE



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE ET "LA UNIVERSITAT DE
VALÈNCIA"**

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier et la Universitat de València

*Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Spécialité: Chimie*

présentée et soutenue par

Carlos BARTUAL MURGUI

le 26 novembre 2010

**Polymères de coordination à transition de spin : synthèse,
élaboration de couches minces, nanostructuration et
propriétés physiques**

Directeurs de thèse : Azzedine BOUSSEKSOU / J. Antonio REAL

JURY

M. Nathalie GUIHERY, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse, Examineur

M. Eugenio CORONADO, Professeur à l'Université de Valence, Espagne, Examineur

M. Talal MALLAH, Professeur à l'Université de Paris XI, Rapporteur

M. Guillem AROMI, Professeur à l'Université de Barcelone, Rapporteur

M. José Antonio REAL, Professeur à l'Université de Valence, Espagne, Directeur de thèse

M. Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de recherche au CNRS, Toulouse, Directeur de thèse

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' (I found it!) but 'That's funny ...'”

Isaac Asimov, *US science fiction novelist & scholar (1920 - 1992)*

A mi padre, mi madre, a Juanma y a Cris

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Azzedine Bousseksou et Jose Antonio Real, qui m'ont permis d'effectuer ma thèse en cotutelle entre le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, Université Paul Sabatier de Toulouse) et « Instituto de Ciencia Molecular (ICMol, l'Universitat de València) et ainsi de travailler dans un environnement pluridisciplinaire stimulant. Merci aussi à Guillem Aromi et Tallal Mallah d'avoir accepté d'être rapporteurs et Nathalie Gihery et Eugenio Coronado d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je voudrais ensuite remercier mon équipe d'encadrants, à commencer par Lionel Salmon pour son enthousiasme communicatif, sa patience, son dynamisme et surtout pour avoir passé autant de temps à traduire cette thèse du « français Carlos » au « français normal » ! Si je suis arrivé jusqu'ici c'est notamment grâce à ton soutien, MERCI LIO!. Merci aussi à Gabor Molnar, pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, critiqué quand il le fallait ; mais aussi pour sa sympathie et pour le partage de sa grande expérience et de sa passion pour la science tout au long de ces trois années. Por el lado español querría dar las gracias a Ana Gaspar y M. Carmen Muñoz por haber estado siempre ahí para todo lo que he necesitado, por sus consejos y aportaciones científicas y por recibirme calurosamente cada vez que volvía de tierras francesas. Gracias a las dos !

Je voudrais aussi remercier les membres des laboratoires qui m'ont accueilli : le LCC où je suis arrivé en tant que étudiant ERASMUS le mois de septembre de 2006 (déjà 4 ans!) , en particulier, Saioa (gracias por todo, por tus consejos científicos pero también personales, mucha suerte en todo lo que hagas, un abrazo compañera !) et Lionel Rechinat (merci pour ta sympathie et disponibilité Lio !), mais aussi Tarik, Sebas, Petra, Carlos, Helena, Carlos Quintero, William, Amel, Salma, Illia ,Alexey et Thomas.

A l'ensemble de l'équipe NBS (LAAS, Toulouse), et en particulier à Christophe Tibault, Aline Cerf et Christophe Vieu par leur disponibilité et sympathie. Mercie a tous!

Por parte del ICMol, quisiera, en primer lugar, dedicar un especial agradecimiento a mi compañera pero sobre todo amiga...Gloria. Fíjate Glo, tú que me agradeciste a mí en francés escribiendo la tesis en castellano y yo, poco más de un año después, hago justo lo contrario, eh? Muchas gracias por tu apoyo incondicional, por haberme prácticamente iniciado en esto de la investigación cuando solo era un "cachorrillo". A tu colaboración en el primer año del doctorado debo gran parte de los resultados presentados en este manuscrito, a tus energéticas ganas por investigar aunque esto requiriese ir al laboratorio un sábado de madrugada a cambiar "la plaquita" o pasar largas horas delante del monitor del AFM. Recuerdas? no cambiaría esos momentos por nada, ya que los pasé disfrutando de tu compañía compañía. GRACIAS GLO y mucha suerte!. Igualmente quisiera dar las gracias a Paco, a mi compi Paco, por todas las horas compartidas en el laboratorio, por ese sentido del humor que le caracteriza y que hace más agradable el trabajo, por haberme escuchado como científico pero, principalmente, como amigo, un abrazo Paco y que tengas mucha suerte lo que te queda de tesis. Bueno, María y Víctor, a vosotros por supuesto también os estoy agradecido, por haberme acogido tan bien cuando tan solo era un « cachorrillo » que llegaba al laboratorio y por haberos convertidos en personas tan especiales durante estos años, sobre todo a ti Marieta, suerte en lo poquito (estoy seguro) que te queda de escribir la tesis! Tú, Victor, espero que demuestres lo gran científico que eres por aquellas tierras lejanas. Un abrazo a los dos, y mucha suerte. También quisiera dar las gracias a Tania y Maksym, mucha suerte a los dos!

Por último...todo este trabajo no habría sido posible sin la participación de, aunque no sean científicos, dos personas muy especiales; dos personas que, desde siempre me han apoyado y aguantado mis trastadas; dos personas que me lo han dado todo día a día sin esperar nada a cambio; dos personas que, simplemente, me quieren...GRACIAS PAPÁ, GRACIAS MAMÁ!

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie A – Introduction

A.1 Introduction à la transition de spin	4
A.1.1. Le phénomène de transition de spin	5
A.1.2. Déclenchement de la transition de spin	9
A.1.2.1. Origine entropique de la transition de spin thermo-induite.....	10
A.1.2.2. Comportement collectif des centres actifs : la coopérativité.....	12
A.1.2.3. Transition de spin photo-induite.....	15
A.1.3. Principales méthodes d'étude de la transition de spin	18
A.2 Composés polymériques à transition de spin	20
A.2.1. Composés unidimensionnels	20
A.2.2. Composés bidimensionnels	23
A.2.3. Composés tridimensionnels	29
A.3. Chimie des polymères de coordination poreux	36
A.3.1- Introduction générale aux matériaux poreux	36
A.3.2- Porosité et fonctionnalité des polymères de coordination	38
A.3.3- Applications potentielles des polymères de coordination poreux en tant que capteurs	42
A.4. Etat de l'art sur la nano-structuration des matériaux à transition de spin	47

Partie B – Etude des composés $\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_n]_y$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Au}$; $n = 2, 4$; $y = 1, 2$)

B.1- Composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$)	59
B.1.1. Introduction et objectifs	59
B.1.2. Synthèse des composés $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) sous forme de poudre	60
B.1.2.1- Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	60
B.1.2.2- Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$	60
B.1.3- Obtention de monocristaux du système $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	60
B.1.4- Structure du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	61
B.1.5- Propriétés magnétiques	63
B.1.5.1- Propriétés magnétiques du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$	63
B.1.5.1- Propriétés magnétiques du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$	65
B.1.6- Spectrométrie Mössbauer du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$	65
B.1.7- Spectrométrie Raman sur pression pour le complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$	67
B.1.8 – Discussion	70
B.2- Composé $\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ou Ni)	71
B.2.1. Introduction et objectifs	71
B.2.2. Synthèse du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac)	73
B.2.3. Synthèse des complexes $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ sous forme de poudre ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ et Pt(II))	75
B.2.3.1. Synthèses réalisées par la <i>méthode 1</i>	75
B.2.3.2. Analyses chimiques.....	76
B.2.3.3. Propriétés magnétiques.....	78

B.2.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre	81
B.2.3.5. Spectroscopie Raman.....	82
B.2.3.6. Spectrométrie Mössbauer du composé B3.....	84
B.2.3.7. Mesures calorimétriques des composés B1, B4 et B5.....	85
B.2.4. Obtention et caractérisation des monocristaux du système {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}	86
B.2.4.1. Obtention des monocristaux.....	86
B.2.4.2. Analyses chimiques.....	87
B.2.4.3. Description de la structure cristalline.....	87
B.2.4.4. Etude de la variation de volume en fonction de la température.....	90
B.2.4.5. Propriétés magnétiques.....	92
B.2.5. Complexes {Fe(bpac)[Pt(CN)₄] synthétisés par la méthode 2}	94
B.2.5.1. Introduction.....	94
B.2.5.2. Synthèses réalisées par la <i>méthode 2</i>	94
B.2.5.3. Analyses chimiques.....	95
B.2.5.4. Propriétés magnétiques.....	96
B.2.5.5. Diffraction des rayons X sur poudre.....	97
B.2.5.6. Spectrométrie Mössbauer.....	98
B.2.6. Complexe Fe(bpac)[Pt(CN)₄] synthétisé par la méthode 3	99
B.2.6.1. Introduction.....	99
B.2.6.2. Synthèses réalisées par la <i>méthode 3</i>	100
B.2.6.3. Analyses chimiques.....	100
B.2.6.4. Propriétés magnétiques.....	101
B.2.6.5. Diffraction de rayons x sur poudre.....	102

B.2.7. Discussion	102
B.3- Etudes de l'adsorption du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}	108
B.3.1. Introduction et objectifs	108
B.3.2. Adsorption d'eau	109
B.3.3. Insertion <i>in situ</i> lors de la précipitation de la poudre	112
B.3.3.1. Introduction et objectifs.....	112
B.3.3.2. Démarche expérimentale.....	113
B.3.3.3. Analyse ATG, spectre de masse et IR.....	113
B.3.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre.....	115
B.3.3.5. Propriétés magnétiques.....	116
B.3.4. Insertion <i>in situ</i> lors de la cristallisation du polymère	120
B.3.4.1. Introduction et objectifs.....	120
B.3.4.2. Démarche expérimentale.....	120
B.3.4.3. Diffraction DRX sur monocristal.....	121
Structure cristalline du composé {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}.0.5tcp.nH ₂ O.....	121
Structure cristalline de {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}.xtol.nH ₂ O.....	122
B.3.4.4. Analyses thermogravimétriques des composés {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}.xI.nH ₂ O ..	123
B.3.4.5 - Propriétés magnétiques.....	124
B.3.5. Insertion par diffusion vapeur sur la poudre	125
B.3.5.1. Introduction et objectifs.....	125
B.3.5.2. Démarche expérimentale.....	126
B.3.5.3. Analyse ATG, spectre de masse et IR.....	126
B.3.5.4 - Mesures magnétiques.....	130

B.3.5.4.1- Effet de l'adsorption de molécules de pyridine sur les composés synthétisés par la <i>méthode 1</i>	130
B.3.5.4.2 - Effet de l'adsorption de molécules de pyrazine et de pyridine sur les composés synthétisés par la <i>méthode 2</i>	131
B.3.5.5 – Spectrométrie Mössbauer.....	133
B.3.6. Discussion	135

Partie C – Dépôt en couche minces des systèmes {Fe(L)[Pt(CN)₄] (L = pz ou bpac)}

C.1 - Dépôt en couche minces du système {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}	138
C.1.1. Introduction et objectifs	138
C.1.2. Le substrat	140
C.1.3. Les couches d'accrochages : éthyl-(4-pyridyl) disulfure et méthyl-(4-pyridyl) disulfure	140
C.1.4. Modification des paramètres expérimentaux pour la croissance du composé Fe(pz)[Pt(CN)₄]	143
C.1.5. Micro- et nano-structuration des couches minces du complexe {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}	152
C.1.5.1. Introduction.....	152
C.1.5.2. Principe.....	153
C.1.5.2.1. Dépôt de la résine et enduction.....	154
C.1.5.2.2. Insolation du motif dans la résine.....	155
C.1.5.2.3. Le développement.....	155
C.1.5.3. Dépôt couche-par-couche du complexe {Fe(pz)[Pt(CN) ₄]}	155
C.1.5.4. Etude des paramètres cinétiques : temps d'immersion et concentration des réactifs.....	159
C.1.5.4.1. Introduction.....	159
C.1.5.4.2. Modification du temps d'immersion.....	160

C.1.5.4.3. Modification de la concentration des composants.....	161
C.1.6 - Mesures de l'épaisseur des couches minces par ellipsométrie.....	163
C.1.7 - Calcul de l'épaisseur par Résonance des Plasmons de Surface (RPS)	163
C.1.8 – Analyses des couches minces et détection de la transition de spin par effet SERS.....	166
C.1.8.1. Utilisation de substrats contenant des nanoparticules d'or.....	167
C.1.8.2. Dépôt d'une couche d'or sur les motifs nano-structurés.....	169
C.1.9. Conclusion.....	171
C.2 - Dépôt en couches minces du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}	172
C.2.1. Introduction et objectifs.....	173
C.2.2. Micro- et nano-structuration des couches minces du complexe {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}	174
C.2.3. Comparaison de la croissance des couches minces des systèmes {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]} et {Fe(Pz)[Pt(CN)₄]}.....	176
C.2.4. Etude des propriétés physiques des couches minces.....	178
C.2.4.1. Préparation des couches minces structurées de {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}.....	178
C.2.4.2. Caractérisation topographique des couches minces micro-structurées de {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}	179
C.2.4.3. Caractérisation par spectrométrie Raman des couches minces structurées de {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}.....	179
C.2.4.4 Caractérisation des couches minces par effet SERS.....	184
C.2.5. Conclusion.....	187
Conclusion générale.....	188
Références.....	193
ANNEXES	

Annexe 1 – Schéma des orbitales moléculaires pour un composé en symétrie octaédrique : distorsions axiale et rhombique.....	205
Annexe 2 – Schéma du masque lithographique pour la micro et nano-structuration..	206
Annexe 3 – Ellipsométrie optique.....	207
Annexe 4 – Résonance des Plasmons de Surface (RPS).....	210
Annexe 5 – Techniques expérimentales.....	213

Abréviations

1D	monodimensionnel
2D	bidimensionnel
3-CNpy	3-cyanopyridine
3D	tridimensionnel
4-Rtrz	4-sustitué-1,2,4-triazole
4,4'-bipy	4,4'-bipyridine
AE	analyse élémentaire
AFM	microscopie à force atomique
an	aniline
ATG	analyse thermogravimétrique
azpy	4,4'-azopyridine
B	champ magnétique
bpac	4,4'-bis(pyridil)acétylène
bpb	1,4-bis(4-pyridil)butadiène
bpe	1,2-bis-(4-pyridil)éthylène
btr	4,4'-bistriazole
btz	2,2'-bistiazoline
btzb	1,4-bis(1-tetrazolil)butane
btze	1,2-bis(1-tetrazolil)éthane
btzp	1,2-bis(1-tetrazolil)propane
c	vitesse de la lumière
cb	chlorobenzène
C_n-trz	1,2,4-triazolate substitué par une chaîne alkyle C _n
C_p	capacité calorifique
DIEA	diisopropylethylamine
dpp	2,6-di(pyrazolile)pyridine
dppa	(3-aminopropil)bis(2-pyridil)amine
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
E⁰	différence d'énergie entre l'état excité, E ^e , et l'état fondamental, E ^f
EtOH	éthanol
E_{vibr}	énergie vibrationnelle
EXAFS	"Extended X-ray Absorption Fine Structure"
F	constante de la force de liaison
G	énergie libre
G_{int}	énergie libre d'interaction
H	champ magnétique appliqué
H	enthalpie
h	constante de Planck réduite
HS	haut spin
Htrz	1,2,4-triazole
hyetrz	4-(2'-hydroxiéthyle)-1,2,4-triazole
hyptrz	4-(3'-hydroxiopropyle)-1,2,4-triazole
I	spin nucléaire
IR	infrarouge
k_B	constante de Boltzmann
L	ligand
LD-LISC	"ligand-driven light-induced spin changes"
LIESST	"light induced excited spin state trapping"

LS Bas spin
M magnétisation
M masse molaire
MEB microscope électronique à balayage
MeOH méthanol
MuSR rotation du spin muonique
 N_A nombre d'Avogadro
NH₂trz 4-amino-1,2,4-triazole
P pression
pmd pyrimidine
PMMA polyméthylmetacrylate
PrOH propanol
PTMTC acide polychlorotriphénilméthyle tricarboxilique
py pyridine
pyim 2-(2-pyridil)imidazole
pyterpy 4'-(4''-pyridil)-2,2':6',2''-terpyridine
pz pyrazine
QS éclatement quadripolaire
R constante des gaz parfaits
RMN résonance magnétique nucléaire
RPS résonance des plasmons en surface
S entropie
SQUID "Superconducting Quantum Interference Device"
STM microscopie à effet tunnel
stpy 1-phényl-2-(4-pyridil)éthane
 $T_{1/2}$ température de transition de deuxième ordre quand $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$
 T_c température de transition du première ordre quand $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$
 $T_{c\uparrow}$ température de transition en montée de T
 $T_{c\downarrow}$ température de transition en descente de T
TCML transfert de charge métal – ligand
TCP 2,4,6-trichlorophénol
TEA tetraethylammonium
terpy 2,2':6',2''-terpyridine
tol toluène
trz 1,2,4-triazolate
TS transition de spin
UV-Vis ultraviolet-visible
XANES "X-ray absorption near edge structure"
XAS "X-ray Absorption Spectroscopy"
XPS spectroscopie photo-électronique de rayons X
 Γ paramètre de coopérativité dans le modèle de Slichter y Drickamer
 $\Gamma/2$ largeur du raie a mi-hauteur
 Π énergie de répulsion entre électrons
 γ_{HS} fraction molaire de l'état haut spin
 γ_{LS} fraction molaire de l'état haut spin
 δ déplacement isomérique
 θ angle de diffraction
 Δ force du champ de ligands
 ΔE_{HL} Différence d'énergie entre les états fondamentaux des états LS et HS
 ΔR_{HL} Augmentation de la distance Fe-N lors du passage de l'état LS à l'état HS

ΔHvariation d'enthalpie
 ΔSvariation d'entropie
 ΔS_{el}variation d'entropie électronique
 ΔS_{vib} variation d'entropie vibrationnelle
 χ_Msusceptibilité magnétique molaire

Introduction générale

De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules (matériau moléculaire) puissent servir comme élément actif dans un dispositif électronique stimule de plus en plus l'activité scientifique des laboratoires à l'échelle mondiale. En effet, dans le domaine informatique, par exemple, les demandes technologiques en termes de capacité de stockage de l'information augmentent de manière exponentielle et sont à l'origine du développement des nanosciences : l'objectif est de stocker toujours plus dans un volume le plus petit possible et le plus rapidement possible. Une des stratégies des plus prometteuses est basée sur le concept de la bistabilité moléculaire, qui se traduit par le basculement entre deux états électroniques d'une molécule, de la même manière qu'un interrupteur binaire : il est ainsi possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (OFF = 0) à un autre (ON = 1) sous l'effet d'une perturbation extérieure contrôlée.

Dans ce contexte, le phénomène de transition de spin constitue un exemple typique de cette propriété. Il est possible dans ce cas de commuter le système entre ses états de spin haut et bas. Les deux états se différencient par différentes propriétés magnétiques, optiques et structurales. Lorsque les changements structuraux associés à la transition de spin sont transmis de façon coopérative à travers le réseau de molécules, les transitions qui se produisent présentent alors un caractère abrupt et éventuellement s'accompagnent du phénomène d'hystérésis (transition du premier ordre). Ces propriétés sont à l'origine de leur possibilité d'utilisation en tant qu'élément actif dans des dispositifs capteurs ou pour le stockage de l'information.

L'élaboration d'objets de taille nanométrique est, outre leur intérêt intrinsèque pour des applications données, un enjeu majeur du point de vue du fondamental : l'objectif est de maîtriser des systèmes modèles pour progresser dans la compréhension d'effets spécifiques aux objets de petite taille. Par exemple, dans le cas des complexes à transition de spin, une des questions les plus importantes est de savoir comment la réduction de taille influencera sur l'établissement même du phénomène via les processus coopératifs ainsi que sur la largeur de la boucle d'hystérésis observée à l'échelle macroscopique.

Ce manuscrit est structuré en 3 chapitres et est consacré à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires poreux à transition de spin pour lesquels existe une

importante corrélation entre leurs structures, la présence de molécules insérées et leurs propriétés physiques. D'autre part, la mise en forme de ces matériaux en couches minces et nano-objets de taille micro et nanométrique sera aussi exposé.

Le **premier chapitre (A)** de ce travail de thèse est subdivisé en 4 sous-chapitres. Le *premier sous-chapitre (A.1)* expose une introduction générale à la transition de spin en introduisant les aspects conceptuels et les antécédents les plus importants concernant ce phénomène. Dans le *deuxième sous-chapitre (A.2)* nous présentons les travaux les plus importants réalisés dans le champ plus réduit des polymères à transition de spin. Cette présentation a été réalisée par ordre de dimensionnalité croissante des polymères discutés dans le but de mettre en évidence l'influence des caractéristiques structurales et dimensionnelles sur les propriétés magnétiques des complexes. Le *troisième sous-chapitre (A.3)* aborde une introduction générale sur les matériaux à caractère poreux. Une attention particulière sera portée sur l'état de l'art des polymères de coordination à transition de spin. Le *quatrième sous-chapitre (A.4)* est consacré à la présentation des résultats les plus notables sur la mise en forme des matériaux à transition de spin. Il sera présenté, d'une part, les travaux les plus remarquables réalisés pour l'élaboration de films minces et d'autre part, ceux mis en œuvre pour la synthèse de nanoparticules de ces matériaux.

La **deuxième partie (B)**, consacrée à l'étude spécifique des polymères de coordination bimétalliques du type clathrate de Hofmann synthétisés à base du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) est structurée en 3 sous-chapitres. Le *premier sous-chapitre (B.1)* est dédié à la synthèse d'une nouvelle famille de composés du type $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_2]_2\}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Les propriétés magnétiques sont montrées et discutées pour les deux analogues. De plus, dans le cas de l'analogue d'argent, la structure cristalline a pu être obtenue et des études Mössbauer et Raman sous pression ont été réalisées. Dans le *deuxième sous-chapitre (B.2)* sera détaillées la synthèse et la caractérisation de la famille des composés du type clathrate d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$). L'étude de ces composés est basée, notamment, sur la corrélation entre la composition chimique (quantités de ligand et de solvant insérées, défauts) et les propriétés magnétiques. Dans le *troisième sous-chapitre (B.3)* est abordée l'étude de l'insertion de molécules invitées dans les pores du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et l'influence sur la structure et les propriétés de transition de spin.

La **troisième partie (C)** de la thèse, qui est subdivisée en 2 sous-chapitres, concerne l'élaboration par une méthode d'assemblage séquentiel et la caractérisation de couches minces des systèmes $\{\text{Fe(L)[Pt(CN)}_4]\}$ (L = pz, bpac). Le *premier sous-chapitre (C1)* est consacré à l'étude des couches minces du système $\{\text{Fe(pz)[Pt(CN)}_4]\}$. En particulier, il est détaillé une optimisation des conditions expérimentales de dépôt réalisée afin de maîtriser la croissance couche par couche ainsi que pour améliorer la qualité de surface des couches minces. Il sera également abordé la nano-structuration de ces couches minces par des techniques lithographiques. Finalement, les dépôts ont été caractérisés par différentes techniques optiques (SERS, SPR, ellipsométrie). Dans le *deuxième sous-chapitre (C2)* nous présentons la micro- et nano-structuration de films minces du composé $\{\text{Fe(bpac)[Pt(CN)}_4]\}$. Il sera non seulement étudié, par AFM, la croissance et l'état de surface des couches minces en fonction du nombre de cycles de dépôt réalisés mais également, par spectroscopie Raman, leurs propriétés physiques en fonction de la température.

A.1 Introduction à la transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) s'insère dans le domaine de la magnétochimie, et a été lié historiquement et du point de vue fondamental au développement de la chimie de coordination.^[1] Les centres à TS montrent des configurations électroniques labiles échangeables entre les états de haut spin (HS, de l'anglais « high spin ») et bas spin (LS, de l'anglais « low spin »), donnant lieu à des changements caractéristiques du magnétisme, de la couleur et de la structure de la matière qui peuvent être induits par une variation de température, de pression, par application d'un champ magnétique ou par irradiation lumineuse. Lorsque les changements structuraux liés à la transition de spin se transmettent de façon coopérative à travers le matériau, se produisent des transitions de spin coopératives avec hystérésis (effet « mémoire »), qui confèrent un caractère bistable au matériau.

Au début du XX^{ème} siècle, la synthèse par Delépine^[2] d'un nombre important de complexes du Fe(III), donna lieu à plusieurs publications de Cambi et al., entre 1931 et 1937.^[3-5] Ces travaux incluaient l'étude des propriétés magnétiques de ces complexes à base de ligands dérivés de dithiocarbamates. Vingt ans plus tard, après la consolidation de la théorie du champ de ligands et de la chimie de coordination, Martin et White font des apports décisifs sur l'étude détaillée des propriétés magnétiques des complexes tris(dithiocarbamate) du Fe(III) (**Figure A.1.1**).^[6] Ces complexes présentent, en fonction de la température, des variations du moment magnétique. Les états haut-spin (HS) et bas-spin (LS) peuvent coexister en équilibre thermodynamique. Ceci établit les bases conceptuelles de l'équilibre de la conversion de spin (TS).

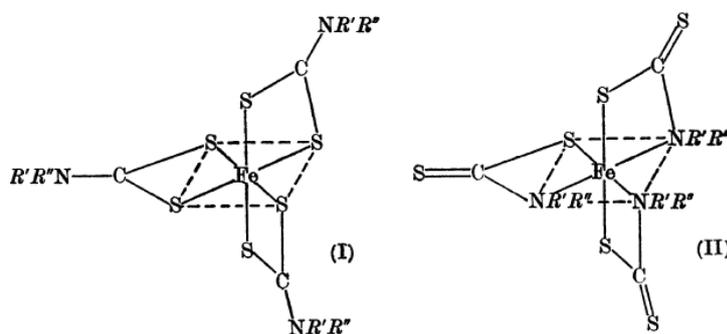


Figure A.1. - Structures des complexes de fer(III) dithiocarbamates. Les structures (I) et (II) peuvent coexister quand $R'=R''=H$; la structure (I) est favorisée lorsque R' ou R'' est un groupement alkyle.

Depuis, de tels équilibres ont été observés pour un grand nombre de complexes du Fe(II) et du Fe (III),^[7-9] du Co(II)^[10-12] et du Co(III),^[13-15] du Cr(II),^[16, 17] du Mn(II)^[18, 19] et du Mn(III)^[20, 21] et ont été étudiés aussi bien à l'état solide qu'en solution.

Les complexes à TS font l'objet d'un important regain d'intérêt ces vingt dernières années,^[22] du fait que : (i) d'une part, les perturbations utilisées pour modifier l'équilibre se diversifient notamment avec la découverte des effets photo-induits dans ces systèmes ; (ii) d'autre part, parmi les systèmes synthétisés présentant des transitions thermo-induites, certains sont le siège d'une hystérésis à température ambiante ouvrant la voie à des applications potentielles, en particulier dans le domaine du stockage de l'information ou de l'affichage numérique.^[22-24a]

Dans ce chapitre, nous présenterons les concepts les plus importants du phénomène de la transition de spin.

A.1.1. Le phénomène de transition de spin

Certains métaux de la première série de transition, de configuration électronique $3d^n$ ($4 < n < 7$) peuvent exister dans deux états électroniques stables, selon la force du champ cristallin : l'état HS et l'état LS. Pour ces systèmes, l'effet d'un champ de ligand octaédrique provoque l'éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d (dégénérés dans le cas de l'ion libre) en deux niveaux d'énergie : un premier niveau comportant trois orbitales t_{2g} non liantes et triplement dégénérées (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et un second composé de deux orbitales e_g anti liantes et doublement dégénérées (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Ces deux niveaux sont séparés par un éclatement de $10 Dq$, caractérisant la force du champ de ligand. Cet éclatement dépend de la nature de l'ion et des ligands qui l'entourent.

Pour des systèmes comptant plus d'un électron d, la répulsion électron-électron (énergie d'appariement Π) doit être aussi considérée en même temps que la force du champ de ligands.

Dans le cas d'un ion Fe(II) de configuration électronique d^6 , deux cas *limites* sont envisageables en fonction de la force du champ de ligands (**Figure A.1.2**), conduisant aux

états fondamentaux 1A_1 et $^5T_{2g}$ comme le montre le diagramme de Tanabe-Sugano (**Figure A.1.3**).

- Quand $\Pi > 10 Dq$ (*champ cristallin faible*) : les électrons d se répartissent sur les deux niveaux t_{2g} et e_g en respectant la règle de Hund du maximum de spins parallèles. Le spin total est $S = 2$ et la configuration électronique énergétiquement la plus favorable est celle de l'état HS paramagnétique $^5T_{2g}$ ($t_{2g}^4 e_g^2$).

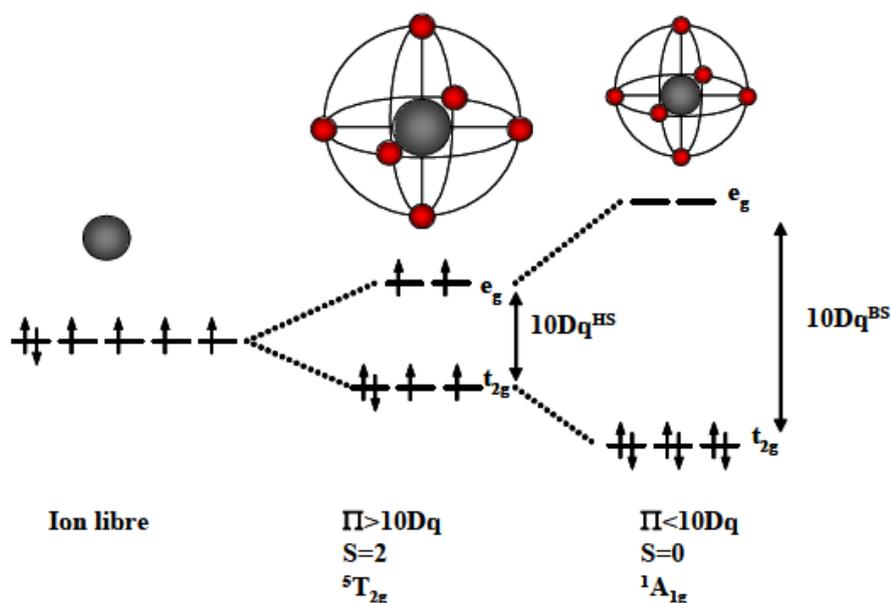


Figure A.1.2. - Levée de dégénérescence et configuration électronique des états HS et LS dans le cas d'un complexe de Fe^{II} avec un environnement octaédrique

- Dans le cas où $\Pi < 10 Dq$ (*champ cristallin fort*) : les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} de plus basse énergie, en violant la règle de Hund et en suivant cette fois la règle de Pauli. Le spin total est $S = 0$ et le complexe est dans l'état LS diamagnétique $^1A_{1g}$ (t_{2g}^6).

Le diagramme de Tanabe-Sugano de la **figure A.1.3** montre l'ensemble des termes spectroscopiques correspondant aux niveaux fondamentaux et excités d'un ion d^6 en environnement octaédrique en fonction de la force du champ du ligand $10Dq$. Pour des complexes avec un champ de ligand proche de la valeur critique (Δ_c), où Π et $10Dq$ ont des valeurs similaires et où la différence d'énergie entre les états HS et LS est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique (k_bT), une TS provoque le changement du paramètre $10Dq$.

Le phénomène de la transition de spin peut être considéré comme un transfert électronique intra-ionique où les électrons évoluent entre les deux orbitales e_g et t_{2g} . Etant donné que le sous-ensemble e_g a un caractère antiliant, sa population/dépopulation s'accompagne d'une augmentation/diminution des distances de liaison métal-ligand. L'effet inverse est observé pour la population du sous-ensemble t_{2g} qui affecte la retro-donation entre l'ion métallique et les orbitaux π^* vacantes des ligands. Les deux facteurs σ et π contribuent au changement des distances de liaison métal-ligand. Dans le cas des complexes Fe^{II} HS, les liaisons de coordination sont substantiellement plus faibles et leur longueur plus grande que pour les complexes LS (1.9 - 2.0 Å dans l'état LS et 2.1 - 2.2 Å dans l'état HS, soit un changement d'environ 10%).

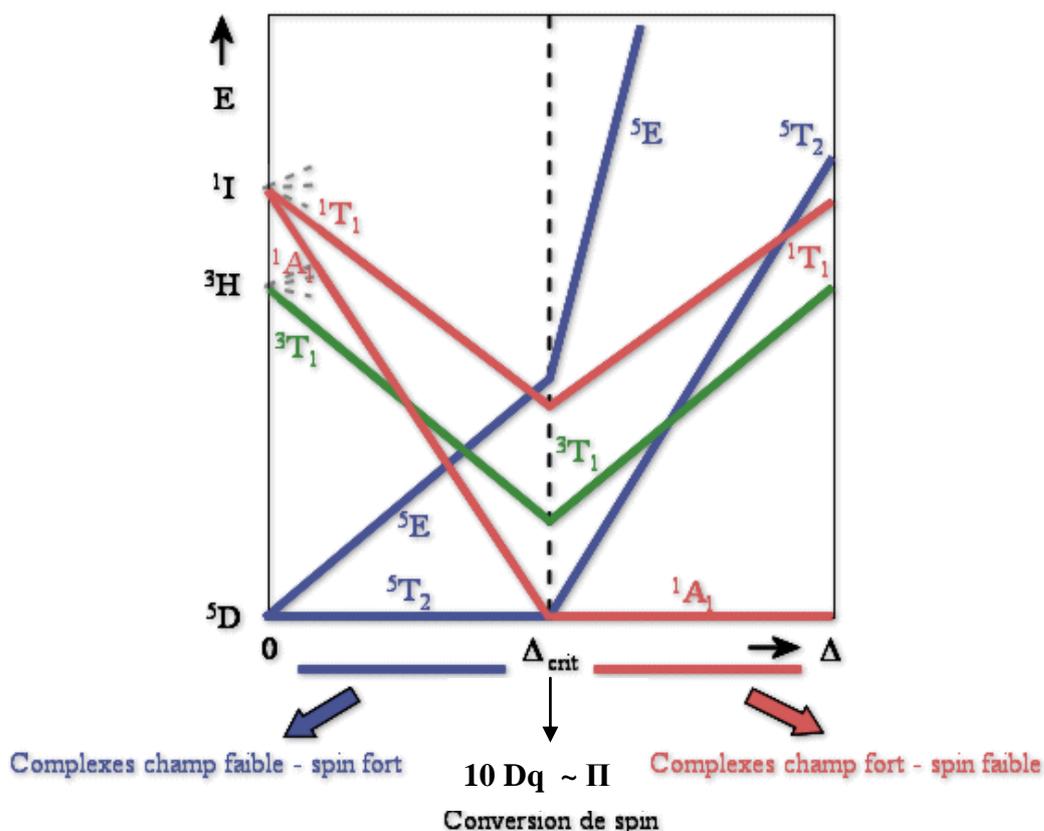


Figure A.1.3. - Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration d^6 en symétrie octaédrique.

Comment évolue la force du champ de ligand lorsqu'un complexe passe de l'état HS à l'état LS ?

Le rapport des forces du champ de ligand entre les deux états de spin est donné par l'équation:

$$\frac{10Dq^{BS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}} \right)^n$$

où r_{HS} et r_{LS} sont respectivement les distances métal-ligand moyennes dans les états HS et LS et $n = 5-6$. En considérant les valeurs moyennes $r_{LS} = 2.0 \text{ \AA}$ et $r_{HS} = 2.2 \text{ \AA}$ et $n = 6$, ce rapport est estimé à ~ 1.77 .

L'énergie vibrationnel pour les différents niveaux est :

$$E_{i}^{\text{vibr}}(n) = (n + 1/2) h\nu_i \quad \nu_i = 1/2\pi (f_i/m)^{1/2}$$

(m est la masse réduite et f_i la constante de la force de liaison dans les états $i = HS$ et LS)

Les niveaux vibrationnelles sont représentés par les lignes horizontales équidistantes dans les paraboles (**fig. A.1.4**). Etant donné que $f_{LS} > f_{HS}$ le nombre de niveaux vibrationnels par unité d'énergie est plus élevé pour l'état HS que pour l'état LS, c'est-à-dire, la séparation entre les différents niveaux vibrationnelles est moins importante pour l'état HS.

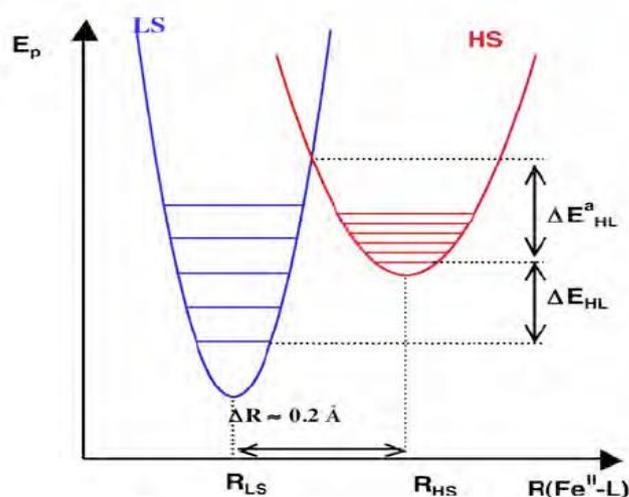


Figure A.1.4. – Variation de l'énergie potentielle des niveaux HS et LS pour des complexes à TS du Fe^{II} en fonction de la distance métal-ligand.

En se basant sur les diagrammes des **figure A.1.3 et A.1.4**, du fait que $10Dq$ dépend de la longueur de liaison métal-ligand et également que Π varie peu, la différence d'énergie $\Delta E^\circ = E_{HS}^\circ - E_{LS}^\circ$ peut être estimée en fonction de $10Dq_{HS}$ ou $10Dq_{LS}$:

- Pour $10Dq^{HS} < 10000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E^\circ < 0$ et l'état fondamental HS est donc thermodynamiquement stable à toute température.

- Pour $10Dq^{LS} > 23000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E^{\circ} > 2000 \text{ cm}^{-1}$ et l'état fondamental LS reste stable pour des très hautes températures.

- Pour l'intervalle de $10Dq^{HS} = 11000\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$ et $10Dq^{LS} = 19000\text{-}22000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E^{\circ} = 0\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ le phénomène de TS thermo-induite peut avoir lieu (**Figure A.1.5**).

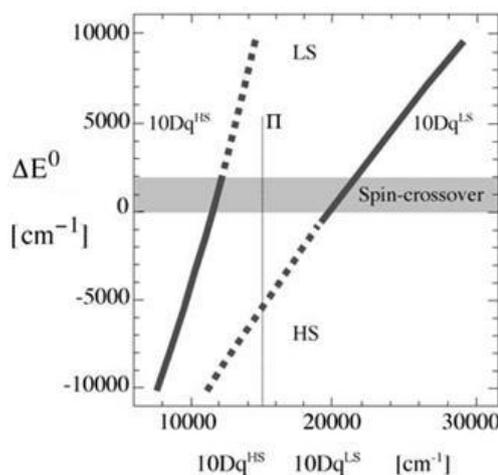


Figure A.1.5. - Régions de stabilité des états HS et LS en fonction de la force du champ de ligand.^[24]

A.1.2. Déclenchement de la transition de spin

Il est possible de déclencher le passage d'une configuration vers l'autre d'un système à TS au moyen de perturbations extérieures telles qu'une variation de température (T), de pression hydrostatique (P), de champ magnétique intense (B), ou d'irradiation lumineuse (hv). Dans le cas de la **pression**, l'état LS est favorisé. Ceci conduit à déplacer l'équilibre du système à plus haute température. Cet effet peut s'expliquer en tenant compte de la réduction du volume qui accompagne le changement de l'état HS vers l'état LS : la pression favorise l'état de plus petit volume.

L'application d'un **champ magnétique (B)** provoque un glissement de son cycle d'hystérésis thermique vers les basses températures. Ce déplacement thermique négatif est opposé à l'effet d'une pression et peut s'expliquer par l'effet Zeeman : le champ magnétique stabilisant l'état de plus haut spin ici l'état HS.

Dans ce chapitre, les effets d'une variation de *température* (TS thermo-induite) et d'une *irradiation lumineuse* (TS photo-induite) seront décrits plus en détail.

A.1.2.1. Origine entropique de la transition de spin thermo-induite

Parmi les moyens d'induire une transition de spin, la variation de température est historiquement le premier et sans conteste le plus utilisé, servant même le plus souvent de référence et de comparaison par rapport aux autres stimuli. Du point de vue thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs G est composée d'un terme entropique TS et d'un terme enthalpique H . A pression constante, la variation d'énergie libre ΔG vérifie à chaque instant la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dans le cas d'une TS : $\Delta G = G_{HS} - G_{LS}$, $\Delta H = H_{HS} - H_{LS}$ et $\Delta S = S_{HS} - S_{LS}$.

Les deux quantités ΔH et ΔS sont positives. A basse température, le terme enthalpique domine, ΔG est positive et l'état fondamental est LS. A haute température au contraire, le terme entropique devient dominant, ΔG est négative et l'état fondamental est HS. Enfin, à la température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle la moitié des molécules se trouvent dans l'état HS et l'autre dans l'état LS, $\Delta G = 0$ et $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$.

La variation de l'entropie peut être estimée en prenant en compte les contributions électroniques, vibrationnelles, configurationnelles, rotationnelles et translationnelles. Ces deux dernières pouvant être exclues si l'on considère le complexe à l'état solide. De plus, en absence de désordre d'orientation, le terme configurationnel est aussi exclu. L'entropie est composée alors en deux contributions, une électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) et une vibrationnelle (ΔS_{vib}) :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{élec}} + \Delta S_{\text{vib}} + \cancel{\Delta S_{\text{conf}}} + \cancel{\Delta S_{\text{rot}}} + \cancel{\Delta S_{\text{trans}}}$$

$\Delta S_{\text{élec}}$ est elle-même la somme de contributions dues à des changements d'état de spin ($\Delta S_{\text{élec}}^{\text{spin}}$) et de moment orbital ($\Delta S_{\text{élec}}^{\text{orb}}$). Cependant, la dégénérescence orbitale n'est à prendre en

compte qu'en cas de symétrie octaédrique parfaite, ce qui n'est jamais le cas pour les systèmes moléculaires complexes. En conséquence, dans la plupart des cas :

$$\Delta S_{\text{elec}} \approx \Delta S_{\text{elec}}^{\text{spin}} = R \ln \left[\frac{(2S+1)_{\text{HS}}}{(2S+1)_{\text{LS}}} \right]$$

où $(2S+1)_{\text{HS}}$ et $(2S+1)_{\text{LS}}$ sont respectivement les multiplicités de spin de l'état HS et LS. De ce fait, pour un ion Fe(II) où la transition de spin a lieu entre les états 1A_1 et 5T_2 , $\Delta S_{\text{el}}^{\text{spin}} = R \ln 5/1 = 13,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Expérimentalement les valeurs de ΔS pour des TS complètes de complexes du Fe(II) se situent entre 30 et 80 kJ mol^{-1} .^[25] Ces valeurs expérimentales sont très supérieures aux 13,38 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ correspondants à la variation de l'entropie d'origine électronique. La contribution restante vient alors des variations des fréquences de vibration moléculaires. Ainsi, la différence de la valeur totale de l'entropie obtenue expérimentalement et l'entropie d'origine électronique déterminent la contribution vibrationnelle dont Sorai et Seki ont montré les premiers le rôle prépondérant.^[26] Étant donné que ΔS_{elec} et ΔS_{vib} sont toujours positives, ΔS_{total} peut être considérée comme la force motrice de la TS, le terme $T\Delta S_{\text{total}}$ modulant la différence d'énergie entre G_{HS} et G_{LS} .

Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS associés à la TS sont obtenus directement à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de C_p est observée autour de $T_{1/2}$:

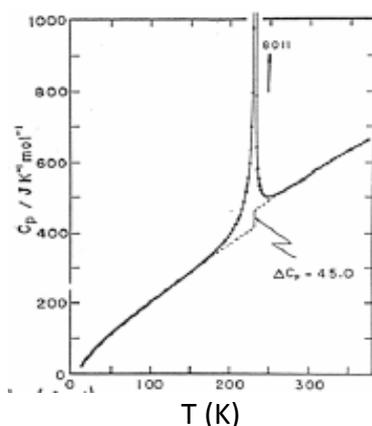


Figure A.1.6 - Capacité calorifique (à p constante) pour le complexe $[Fe(Phen)_2(NCSe)_2]$.^[26]

A.1.2.2. Comportement collectif des centres actifs : la coopérativité

Bien que l'origine du phénomène de transition de spin soit purement moléculaire, la manifestation macroscopique du solide est le résultat de l'interaction coopérative entre les molécules qui composent le matériau. La nature coopérative de la transition de spin a stimulé un grand intérêt étant donné que les transitions de phase de premier ordre sont accompagnées d'hystérésis thermique conférant à ces matériaux un effet mémoire qui pourrait être mis à profit dans l'élaboration de dispositifs pour le stockage d'information. La coopérativité réside en la différence de taille que présente la molécule dans chacun des états de spin. Par conséquent, elle a une origine élastique qui donne lieu à une combinaison complexe d'interactions à courte et longue portée. Dans une première approximation, ces interactions peuvent être assimilées à une pression interne, qui croît avec l'augmentation de la fraction LS et influencent toutes les molécules du cristal avec la même intensité, indépendamment des distances.^[27]

Il est possible de modéliser le caractère continue, discontinue, l'hystérésis ou même la température critique $T_{1/2}$ (température à laquelle la fraction molaire d'espèces HS et LS est 0.5) grâce à la thermodynamique des transitions de phase selon Slichter et Drickamer.^[28]

Si on considère un nombre N de molécules qui peuvent donner lieu à TS, chaque molécule peut exister dans l'état HS ou dans l'état LS, de telle façon que l'on puisse définir la fraction molaire des molécules HS comme γ_{HS} et la fraction molaire de molécules LS comme $1 - \gamma_{HS}$. En absence d'interactions intermoléculaires on peut introduire dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs, G , un terme pour l'entropie de mélange, S_{mix} . Ce terme représente les différentes possibilités de distribution des populations HS (γ_{HS}) et LS ($1 - \gamma_{HS}$) pour la totalité des molécules N . L'entropie de mélange S_{mix} est exprimé comme :

$$S_{mix} = k [N \ln N - \gamma_{HS} N \ln \gamma_{HS} N - (1 - \gamma_{HS}) N \ln (1 - \gamma_{HS}) N]$$

qu'on peut réécrire comme :

$$S_{mix} = -R[\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} - (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})]$$

où R est la constante des gaz. S_{mix} est maximum pour $\gamma_{HS} = 0.5$ et disparaît pour $\gamma_{HS} = 0$ ou 1. Si on prend en compte le terme S_{mix} , l'expression de l'énergie libre de Gibbs reste :

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{LS} - T S_{mix}$$

où G_{HS} et G_{LS} correspondent à les énergies libres de Gibbs pour les états électroniques HS et LS, respectivement. La dérivée partielle de G par rapport à γ_{HS} est :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right) = \Delta G + RT \ln\left(\frac{\gamma_{HS}}{1-\gamma_{HS}}\right)$$

La condition d'équilibre thermodynamique pour la TS à n'importe quelles température et pression est :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{T,P} = 0$$

par conséquent :

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Si on prend en compte que $\Delta G = 0$ quand $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$ et par conséquent $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$, on obtient :

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

Les interactions moléculaires ont été introduites de manière phénoménologique dans le modèle de Slitchter et Drickamer par un paramètre d'interaction, G_{int} .

$$G_{int} = \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS})$$

où Γ est le paramètre de la coopérativité.

En prenant G_{LS} comme origine d'énergie, on peut écrire :

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

Cette équation permet de représenter les courbes d'énergie libre, G , en fonction de la fraction molaire de HS, γ_{HS} , pour différentes valeurs de ΔH , ΔS , Γ et T . Si on prend en compte la condition d'équilibre on arrive à :

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Si $\Delta G < 0$, l'état électronique des molécules est HS et quand $\Delta G > 0$ l'état des molécules est LS. Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, $\Delta G = 0$ et $\gamma_{HS} = \gamma_{LS}$. De plus, si on prend en compte l'influence de la pression sur la TS, on introduit un nouveau terme dans l'équation, et il nous reste :

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Finalement, l'équation d'état peut s'écrire de la manière suivant :

$$\ln\left[\frac{(1-\gamma_{HS})}{\gamma_{HS}}\right] = \frac{[\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1-2\gamma_{HS}) - T\Delta S]}{RT}$$

ΔH et ΔS sont les variations d'enthalpie et entropie par mole impliqués dans la TS et que l'on peut obtenir directement par des mesures de calorimétrie (C_p vs. T), et ΔV est le changement de volume molaire attribué à la transition de spin que l'on peut calculer directement par des mesures de diffraction des rayons X (ce terme est négligeable à pression atmosphérique).

Il est important de remarquer que le rapport $\Delta H/\Delta S$ correspond à la température caractéristique de la transition, T_c ou $T_{1/2}$ à laquelle $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$; elle est obtenue directement avec la courbe de transition de spin. Dans cette expression, le terme $P\Delta V$ purement enthalpique fait augmenter principalement la différence d'énergie libre entre les phases HS et LS.

Le paramètre de coopérativité, Γ , représente la tendance qu'a une molécule ou centre actif, dans un état de spin déterminé, à s'entourer de molécules ou centres actifs avec le même état de spin. De ce fait, Γ est un reflet de l'efficacité de transmissions des changements structuraux, à travers le cristal, associés à la transition de spin via les interactions intermoléculaires et est responsable de la manifestation coopérative des propriétés physiques du système.

L'équation d'état permet de simuler les comportements les plus représentatifs des courbes de TS, qui vont de la transition graduelle ou équilibre de spin ($\Gamma = 0$) jusqu'à des transitions du premier ordre avec hystérésis ($\Gamma \geq 2RT_c$) (**figure A.1.7** à gauche et au centre, respectivement). En modifiant cette équation, nous pouvons aussi simuler des transitions incomplètes avec des fractions résiduelles HS et/ou LS à basses et hautes températures, respectivement, ou même des transitions en deux étapes (**figure A.1.7** à droite).

Le paramètre γ_{HS} est obtenu normalement à partir des mesures magnétiques, par spectroscopie Mössbauer (dans le cas de complexes de fer), par spectroscopie électronique et vibrationnelle ou même à partir de mesures de diffraction de rayons X.

Ce modèle explique les aspects principaux de la transition de phase : de petites modifications structurales et électroniques affectent drastiquement la coopérativité et le champ de ligands des centres métalliques. Ces modifications sont induites normalement par des groupes ou des ligands volumineux capables de donner lieu à des interactions du type $\pi-\pi$ ou des liaisons hydrogène, mais aussi par la présence de molécules de solvant et d'ions inclus dans le réseau cristallin.

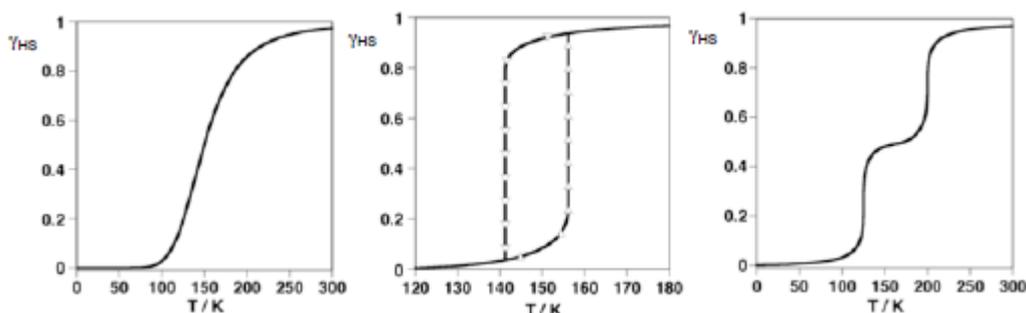


Figure A.1.7- Principaux types de courbes de transition de spin : graduelle (à gauche), abrupte avec hystérésis (au centre) et en deux étapes (à droite)

A.1.2.3. Transition de spin photo-induite

Il existe deux principaux moyens d'induire la TS par la lumière (UV, visible ou proche IR) : soit par effet direct sur l'ion à basse température (effet LIESST : « light induced excited spin state trapping »), soit par effet indirect via un ligand coordonné (LD-LISC : « ligand-driven light-induced spin changes »). Plus récemment, un autre phénomène appelé transition de phase photo-induite (PIPT- de l'anglais photo-induced-phase transition) a été également décrit : il s'agit alors d'irradier le complexe dans la boucle d'hystérésis thermique.

a) L'effet *LIESST* : McGarvey et al. [29] furent les premiers en 1982 à montrer qu'une irradiation laser pulsée dans la bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT en anglais) de certains complexes du Fe(II) à TS dans l'état LS induisait la population transitoire de l'état HS. L'effet *LIESST* (abréviation de l'expression anglaise: "Light Induced Excited Spin State Trapping") a été découvert dans l'état solide il y a une vingtaine d'années par Descourtins et al. [30] Il correspond au piégeage quantitatif de composés dans un état HS métastable par pompage optique à température cryogénique (typiquement au dessous de 50 K), c'est-à-dire quand la relaxation HS → LS, rapide à haute température, est ralentie. Par exemple, une excitation lumineuse à 530 nm transforme l'état LS du composé [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ en un état HS métastable dont la durée de vie à 20 K est supérieure à 10⁶ s. Le mécanisme présumé de ce piégeage photo-induit est schématisé dans la *figure A.1.8* ci dessous :

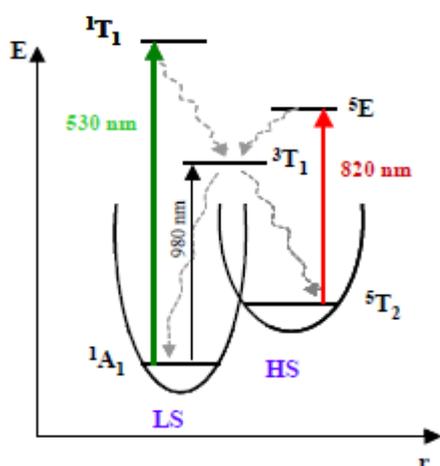


Figure A.1.8.- Diagramme de Jablonski représentant les effets LIESST direct et inverse: cas du complexe [Fe(ptz)₆](BF₄)₂.^[34] Les flèches ondulées représentent des relaxations non radiatives (« intersystem crossing »).

Ce processus implique initialement une transition depuis l'état fondamental ¹A₁ vers l'état excité ¹T₁ qui possède une durée de vie courte (<1 ps)^[31] et relaxe vers l'état HS métastable ⁵T₂. Si la température est assez basse, le système reste piégé dans cet état, puisque la barrière d'énergie potentielle associée au passage vers l'état ¹A₁ est supérieure à l'énergie thermique du système, le processus de relaxation étant alors gouverné par l'effet tunnel. Si ce phénomène a pu être reproduit pour un grand nombre de complexes à TS du Fe^{II},^[32] il est par contre beaucoup moins fréquent dans le cas du Fe^{III}^[33]. Dans ce dernier cas, la variation de la distance métal-ligand Δr_{HL} est plus faible et, par conséquent, la barrière d'énergie pour la relaxation HS → LS est faible aussi. Le phénomène inverse (*reverse LIESST*) a été mis en évidence par A. Hauser en 1986 sur le même matériau et correspond au basculement de l'état HS métastable vers l'état LS par irradiation dans le proche infrarouge (820 nm).^[34,35]

Par ailleurs, Kahn et al. ^[36(a,b)] ont montré en 1998 la possibilité de générer une hystérésis thermique sous irradiation permanente, à basse température : c'est l'effet *LITH* (Light Induced

Thermal Hysteresis) (**figure A.1.9**). Cet effet résulte de la compétition entre la population de l'état HS (par irradiation) et la dépopulation de celui-ci (par relaxation) en présence des interactions fortes.

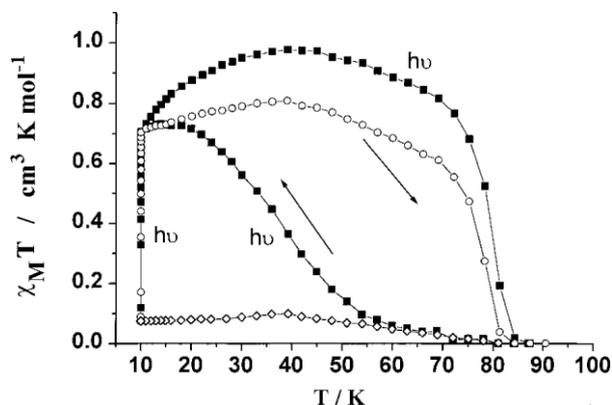


Figure A.1.9- $\chi_M T$ en fonction de T avec et sans irradiation lumineuse pour le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$: (◊) refroidissement sans irradiation; (○) 1 h d'irradiation à 10 K puis chauffage sans irradiation; (■) 1 h d'irradiation à 10 K puis chauffage et refroidissement sous irradiation.

b) L'effet *LD-LISC* (Ligand Driven - Light Induced Spin Crossover) a été introduit par Zarembowitch et al.^[37] en 1992 avec l'ambition de mener à la synthèse de matériaux photo-commutables à des températures plus élevées que celles permises par l'effet LIESST. L'irradiation d'un composé à la longueur d'onde correspondant à la réaction d'isomérisation chimique du ligand permet de modifier le champ du ligand et donc le comportement magnétique du complexe.^[38] Ces études utilisent la photo-isomérisation *cis/trans* de l'entité C=C incorporée à un ligand coordonné à un centre Fe(II).^[39] Par exemple, le composé $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$ présente une TS graduelle centrée autour de 180 K alors que le composé $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$ reste HS sur toute la gamme de température (10-300 K). Cette différence de propriété magnétique est attribuée à un champ de ligand plus fort dans le cas du ligand *trans* par rapport au ligand *cis*. (**Figure A.1.10**)

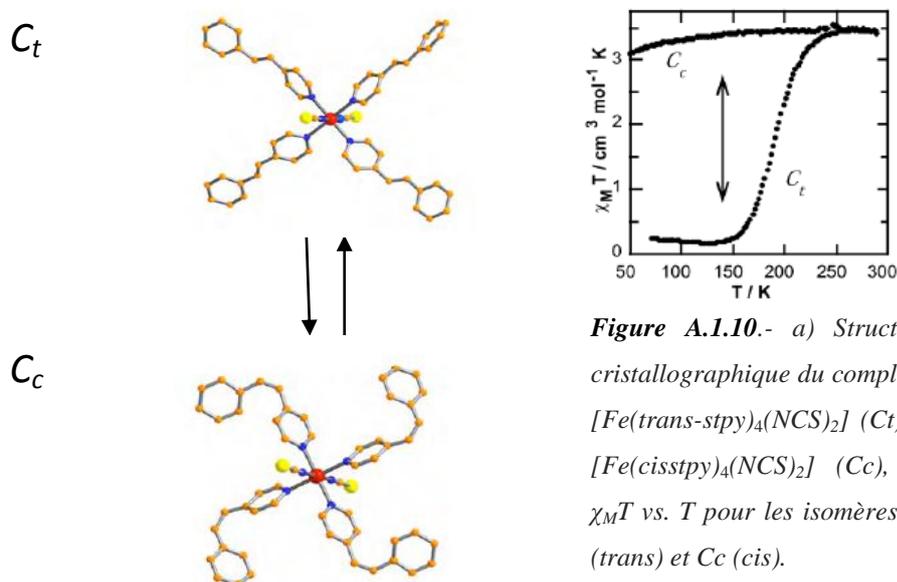


Figure A.1.10.- a) Structure cristallographique du complexe $[Fe(trans-stpy)_4(NCS)_2]$ (C_t) et $[Fe(cis-stpy)_4(NCS)_2]$ (C_c), b) $\chi_M T$ vs. T pour les isomères C_t (*trans*) et C_c (*cis*).

c) *PIPT dans la boucle d'hystérésis* : la première transition LS \rightarrow HS photo-induite à haute température n'a pu être observée que très récemment dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ à la température de 170 K, c'est-à-dire à l'intérieur de la boucle d'hystérésis thermique à l'aide d'un laser pulsé (8 ns).^[18] Le changement inverse HS \rightarrow LS, n'a par contre pas pu être observé. Dans notre équipe, dans le cadre de la thèse de S. Bonhommeau,^[40] par application d'un laser pulsé de 8 ns, une TS photo-induite et bidirectionnelle (LS \rightarrow HS et HS \rightarrow LS) à l'intérieur de la boucle d'hystérésis du complexe $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a été mise en évidence par spectroscopie Raman à température ambiante. Cette observation ouvre la voie vers des perspectives d'applications prometteuses.

A.1.3. Principales méthodes d'étude de la transition de spin

La TS, qu'elle soit activée thermiquement, par application d'une pression, d'un champ magnétique ou par la lumière, peut être suivie par des techniques très variées, rendant compte de la structure électronique du centre métallique. Parmi ces techniques, nous citerons :

- La mesure de la **susceptibilité magnétique** en fonction de la température, $\chi(T)$, est sans doute la principale technique de caractérisation des complexes à TS.^[25, 41] Le produit χT pour un matériau à TS est déterminé par la dépendance en température des contributions χ_{HS} et χ_{LS} , selon l'équation : $\chi(T) = \gamma_{\text{HS}}\chi_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}})\chi_{\text{LS}}$. Connaissant les susceptibilités de l'état HS et LS purs, la fraction molaire de l'état HS (γ_{HS}) peut être facilement déterminée et représentée en fonction de T pour obtenir la courbe de la TS. Cependant, le plus souvent on représente χT vs. T (quand χ_{HS} et χ_{LS} ne sont pas connus, ou déterminés de façon imprécise). Notons par ailleurs, que pour un composé paramagnétique χT est une constante à toute température (loi de Curie). Cette représentation permet donc pour un composé à TS de mieux localiser la température de transition correspondant à un saut entre deux constantes lorsque la transition est abrupte.

- La **spectrométrie Mössbauer**^[42] est la méthode spectroscopique de choix pour l'étude de la TS dans le cas des complexes du fer. Elle permet de suivre la proportion atomique d'un état de spin donné et est ainsi souvent utilisée pour calibrer les courbes $\gamma_{\text{HS}}(T)$ obtenues à partir des mesures magnétiques. Elle fournit aussi de précieuses informations structurales locales du matériau.

- Les **mesures cristallographiques** (diffraction des rayons X sur monocristaux principalement) permettent de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la TS. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors d'une conversion LS \rightarrow HS.^[43]
- Les paramètres thermodynamiques comme les changements d'enthalpie et d'entropie peuvent être estimés par **mesures calorimétriques**. Ces méthodes permettent de remonter à la température de transition et à l'ordre de la transition.^[26]
- Les **mesures de réflectivité ou d'absorption optique** sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la TS.^[45] En effet, pour de nombreux systèmes, plusieurs bandes d'absorption sont dues aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques. Il est évident que, différentes bandes apparaissent dans les états HS et LS : ainsi, par exemple, l'état HS du Fe(II) est généralement peu coloré, au contraire dans l'état LS de l'ion métallique, la couleur du matériau est plus foncée. Cependant, ces changements peuvent être occultés (à l'oeil) par l'absorption des ligands même. Notons aussi que les transitions MLCT dépendent aussi de l'état de spin du système.
- Le passage de deux électrons d'orbitales liantes à des orbitales anti-liantes lors d'une transition LS \rightarrow HS conduit à un changement de polarisabilité moléculaire qu'il est possible de suivre par des **mesures de la constante diélectrique** du matériau.^[46]
- Les **mesures spectroscopiques vibrationnelles** comme l'absorption infra rouge^[24c] ou la diffusion Raman sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement d'un état de spin à l'autre.
- D'autres techniques de mesure : **RPE, XANES, XES...** sont aussi utilisées.

En plus des techniques mentionnées ci dessus, l'avancée de l'étude des transitions de spin tendent à utiliser des techniques moins conventionnelles, en particulier la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance Paramagnétique Electronique (EPR, seulement pour les composés Fe(III) et Co(II)), l'ellipsométrie, la spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS) ou la rotation de spin muonique (MuSR).^[47]

A.2 Composés polymériques à transition de spin

L'observation de la coopérativité associée à la transition de spin dans des complexes monomériques et leur rationalisation en termes d'interactions intermoléculaires effectives nous amène à l'idée que la coopérativité peut être augmentée significativement en utilisant des ligands pontant pour obtenir des complexes polymériques. Dans ce cas, la propagation des changements structuraux moléculaires induits par le changement de spin devrait avoir lieu d'une façon plus efficace, étant donné que les interactions entre les centres métalliques qui changent d'état de spin sont connectées par des liaisons de coordination, plus fortes et plus prédictibles que les interactions intermoléculaires. Dans ce chapitre est décrite l'étude des systèmes polymériques en ordre croissant de dimensionnalité, c'est-à-dire, en partant de chaînes polymériques jusqu'aux réseaux tridimensionnels.

A.2.1. Composés unidimensionnels

Trois grandes familles de composés à transition de spin à une dimension (1D) peuvent être distinguées selon la nature du groupe donneur azoté impliqué dans les ponts liants, à savoir les dérivés triazoles, tétrazole ou pyridine. La famille des triazoles est l'une des familles les plus étudiées dans la littérature dans le domaine de la TS. Le premier composé 1D à transition de spin, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ où $\text{Htrz} = 1,2,4\text{-triazole}$ et $\text{trz}^- = \text{l'ion triazolate}$, a été rapporté par Haasnoot *et al.* en 1977.^[48] Il a été possible d'obtenir des informations sur la structure de ce composé microcristallin par des mesures EXAFS^[49] (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy).^[50] Ces matériaux sont constitués de chaînes linéaires au sein desquelles les ions métalliques fer(II) sont liés par 3 ponts N_1, N_2 -1,2,4-triazole bidente (*figure A.2.1.1*). Les sels de ce polymère cationique avec ClO_4^- et PF_6^- comme contre-anion ont été publiés par Sugiyarto et Goodwin.^[51]

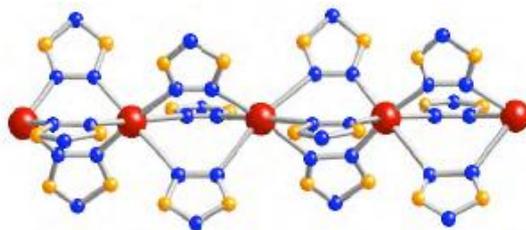


Figure A.2.1.1.- Fragment du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$.

Ces sels ainsi que les complexes analogues $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{A})_2$ ont fait l'objet de nombreuses études à cause de leurs propriétés de transition intéressantes.^[52] Parallèlement, des ligands triazole substitués en position 4 du cycle, tels que le 4-amino-1,2,4-triazole,^[6] le 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz) et le 4-(3-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole (hyptrz)^[54a] ont également été étudiés.^[55] Dans ces espèces polymériques, le ligand N_1, N_2 -1,2,4-triazole rigide permet une transmission efficace des effets coopératifs. Les transitions sont en conséquence abruptes avec de larges hystérèses. De plus, ces matériaux affichent un changement radical de couleur, du rose à l'état LS au blanc à l'état métastable HS. Ces caractéristiques leur confèrent une forte capacité pour la fabrication de dispositifs pour l'affichage ou de mémoires. Il est intéressant de remarquer que les composés polymériques $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$ présentent une corrélation presque linéaire entre le rayon ionique des contre-anions et la T_c sans affecter l'hystérésis qui est d'environ de 10 K, c'est-à-dire, le composé contenant l'anion le plus volumineux montre la température critique la plus basse^[54a] (**figure A.2.1.2**).

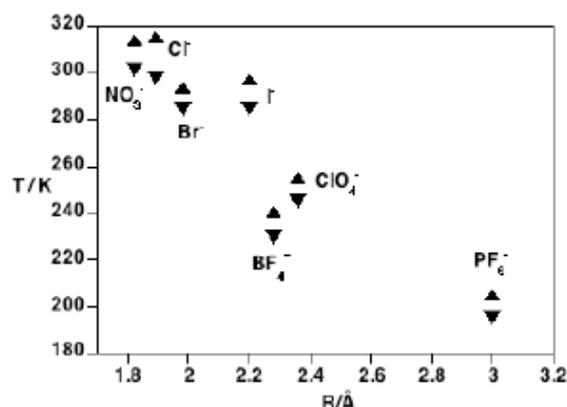


Figure A.2.1.2.- Corrélation entre T_c et le rayon ionique de l'anion dans $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3(\text{A})_2]$.

L'insertion de molécules de solvant dans ces réseaux moléculaires peut stabiliser l'état LS ou l'état HS. Par exemple, la température de transition du complexe $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv étant une molécule de solvant) dépend fortement de la nature du solvant : en l'absence de solvant, $T_{1/2} = 105$ K, avec DMA, $T_{1/2} = 145$ K, avec MeOH, $T_{1/2} = 75$ K, avec DMF, $T_{1/2} = 235$ K et avec H_2O , le composé est dans l'état LS à 300 K.^[54b]

Des polymères possédant des groupements tétrazoles ont également été étudiés par Van Koningsbruggen et al.^[56] Par exemple, les composés polymériques 1D $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ ^[57] et $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$ ^[58] (btzp = 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane, btze = (1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane) (**figure A.2.1.3**) présentent une transition de spin graduelle et incomplète avec une température $T_{1/2}$ de 148 K et 140 K, respectivement. Le dérivé btzp montre un effet LIESST et

une température T_{LIESST} de 50 K. La coopérativité relativement faible de ces deux composés a été attribuée par les auteurs à la flexibilité trop importante des groupements 1,2-propane et 1,2-éthylène pontant les unités tétrazoles. La liberté de rotation de l'axe (tétrazole)-C-C-(tétrazole) absorbe les changements structuraux des sites actifs $[\text{FeN}_6]$ lors de la TS.

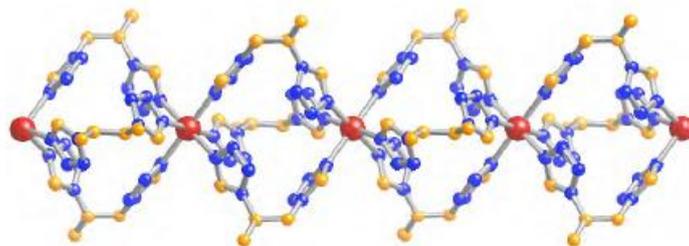


Figure A.2.1.3.- Fragment du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$.

En ce qui concerne les complexes polymériques 1D, à base de ligands dérivés de la pyridine, très peu d'exemples ont été recensés. Le premier exemple correspond aux complexes $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ avec $\text{X} = \text{S}$ ou Se (figure A.2.1.4.a), qui présentent une transition de spin incomplète à 60 ($\text{X} = \text{S}$) et 120 ($\text{X} = \text{Se}$) K.^[59] En renforçant la force du champ de ligand 2-(2-pyridyl)imidazole (pyim), Matouzenko et *al.* ont pu synthétiser le complexe de coordination $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (figure A.2.1.4.b) qui présente une transition complète à $T_{1/2} = 205$ K.^[60]

Enfin, des travaux récents ont décrit un polymère de coordination 1D à transition de spin issu du complexe $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où pyterpy = 4'-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine. Il présente une transition abrupte localisée à 222,5 K [$S = 3/2$ (HS) \leftrightarrow $S = 1/2$ (LS)] avec une hystérèse thermique de 1 K.^[61]

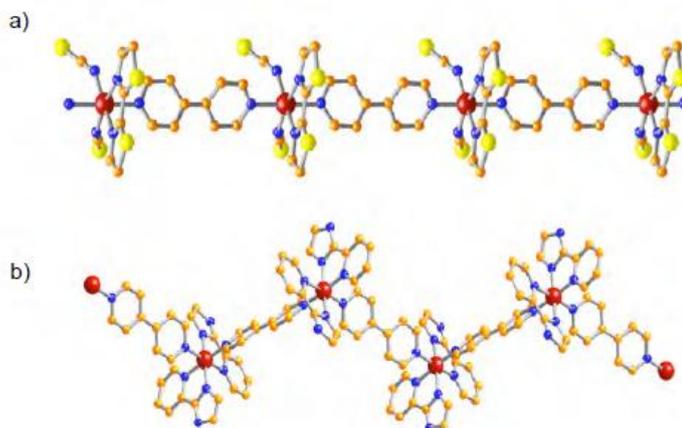


Figure A.2.1.4.- Fragment des polymères 1D $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ (a) et $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (b).

A.2.2. Composés bidimensionnels

La condensation de deux cycles 1,2,4-triazole *via* le groupe amine en position 4 donne le ligand bis-monodendate 4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr).^[62] L'auto-assemblage du ligand btr, de l'ion thiocyanate et du sel de fer(II) a permis de synthétiser le premier complexe polymérique 2D à transition de spin sous la forme $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[63] Les ions fer(II) sont dans un environnement octaédrique distordu dont les positions équatoriales sont occupées par les ligands btr, ces derniers connectent 2 ions fer(II) afin de définir un plan ou réseau moléculaire. Les 2 groupes thiocyanates se placent sur les positions axiales (**figure A.2.2.1.a**). Le composé montre une transition abrupte centrée à 134 K avec une large hystérèse de 21 K (**figure A.2.2.1.b**). De même, le dérivé sélénié iso-structural présente également un caractère coopératif avec une transition de spin à 214 K avec une hystérèse de 6 K.^[64]

Concernant l'origine de la coopérativité du dérivé thiocyanate il a été suggéré que la transition de spin soit la conséquence d'une transition de phase cristallographique. Néanmoins les travaux récents de Pillet et *al.* ont réfuté cette hypothèse dans la mesure où le groupe d'espace C2/c reste inchangé au cours de la transition de spin.^[65] Dans leur démarche cristallographique, les auteurs ont également montré la coexistence de deux couches cristallographiques correspondant aux espèces ordonnées LS et HS. Le comportement coopératif associé aux fortes interactions élastiques entre les centres métalliques est assuré par la rigidité du ligand btr. Cette hypothèse a été démontrée par l'analyse de solutions solides isostructurales $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec M = Ni(II) et Co(II), dans lesquelles la largeur de l'hystérèse décroît avec x jusqu'à disparaître complètement pour x = 0,26 et x = 0,37 pour les dérivés du Ni(II) et du Co(II), respectivement.^[66]

Des recherches sur l'effet de la pression sur la transition de spin ont été aussi réalisées pour ce dérivé. Lorsqu'on augmente la pression la TS devient moins abrupte et est décalée vers les hautes températures, la largeur du cycle d'hystérésis diminue jusqu'à disparaître pour une pression de 1 GPa. A cette pression, et de façon inattendue, le système montre une considérable stabilisation de l'état HS. Après la diminution de la pression à 1 atm, le système redevient LS. Ce comportement est expliqué par l'apparition d'une nouvelle phase cristallographique qui stabilise l'état haut spin à hautes pressions.^[67] Des études XANES sous pression ont confirmé ce résultat. Le dérivé btr montre une pression de transition élevée $P_c =$

2.04 GPa pour laquelle les fractions HS et LS sont équivalentes.^[68] Les effets de la pression sur le système $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur ou dilué avec du nickel ont été étudiés par réflectivité optique sous une pression variable. De ces expériences est obtenu le cycle d'hystérésis induit par la pression à température constante.^[69]

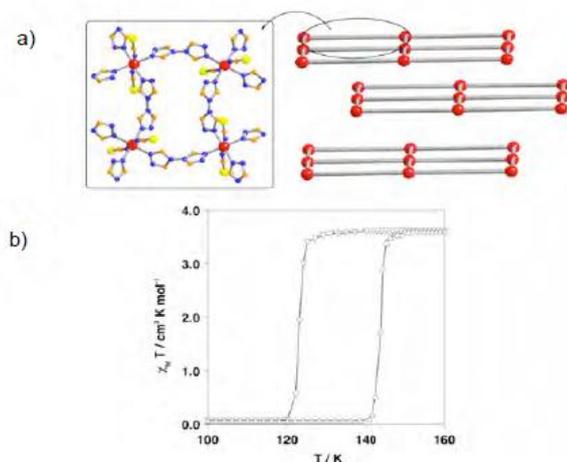


Figure A.2.2.1. - Fragment des plans et leur empilement (a) et propriétés magnétiques (b) de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La recherche de nouveaux polymères de coordination, basés sur l'assemblage d'ion fer(II) et de ligands pontant, autre que le traditionnel 1,2,4-triazole, a également été décrite dans la littérature. Il s'agit de polymères de formule générale $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{Solv}$ dont la substitution du ligand btr est réalisée par un ligand de type bis-monodendate pyridine comme le bispyridyléthylène (bpe, $n = 1$, Solv = MeOH), le trans-4,4'-azopyridine (azpy, $n = 1$, Solv = MeOH, EtOH et PrOH), ou le 1,4-bis(4-pyridylbutadiyne) (bpb, $n = 0,5$, Solv = MeOH). Tout comme dans les dérivés btr, les sites pseudo-octaédriques $[\text{FeN}_6]$ se définissent comme des nœuds de plan carré ou rhomboèdre qui constituent le maillage du réseau moléculaire. Cependant l'espace occupé par les ligands bpe^[70a] et azpy,^[70b] est beaucoup plus important que celui du btr, l'empilement conduit à une interpénétration diagonale et perpendiculaire des couches moléculaires.

Dans les dérivés bpe, l'intersection des deux couches définit un canal rectangulaire, où les molécules de solvant sont localisées, ce qui confère au réseau moléculaire un caractère poreux (**Figure A.2.2.2**).

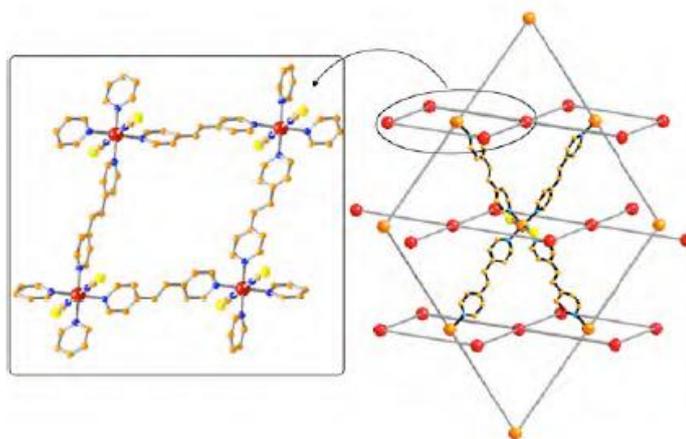


Figure A.2.2.2.- Fragment d'une couche et vue schématique de l'interpénétration des couches dans le composé $[Fe(bpe)_2(NCS)_2] \cdot MeOH$.

Pour le ligand bpb, encore plus volumineux que le bpe et l'azpy, la formation du complexe $[Fe(bpb)_2(NCS)_2] \cdot 0,5MeOH$ a été toutefois possible. La structure du complexe est un réseau polymérique constitué de 3 plans moléculaires 2D perpendiculairement interconnectés formant un réseau en trois dimensions.^[71] (**Figure A.2.2.3**).

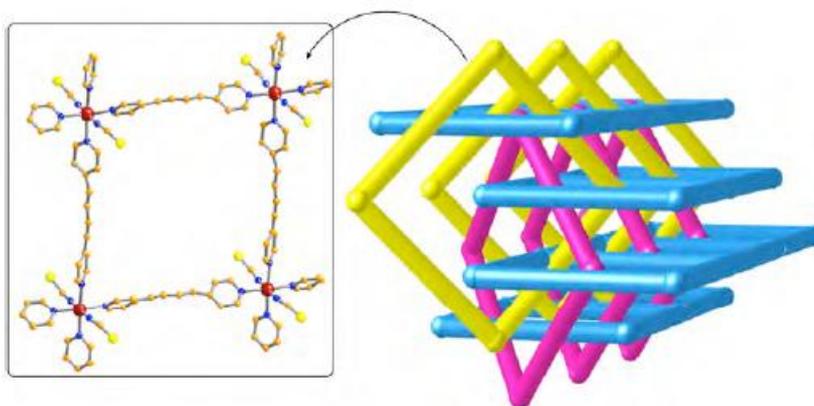


Figure A.2.2.3.- Fragment d'une couche et vue schématique de l'interpénétration des couches dans le composé $[Fe(bpb)_2(NCS)_2] \cdot 0,5MeOH$.

Quoiqu'il en soit, ces dérivés sont définis par un caractère coopératif très faible qui est en outre dépendant du taux de solvant présent entre les couches du réseau moléculaire. Indépendamment de l'intérêt que ces composés peuvent posséder du point de vue

cristallographique, de la chimie supramoléculaire ou de la chimie d'inclusion, l'absence de coopérativité rend ces composés moins intéressants dans le cadre du phénomène de transition de spin. Il semblerait qu'en comparaison avec le ligand btr, les ligands bpe, azpy et bpb ne soient pas suffisamment rigides, et par conséquent les conversions de spin ne sont pas coopératives.

La nécessité d'améliorer « la communication » entre les centres Fe(II) a conduit à la recherche de nouvelles stratégies synthétiques qui permettent obtenir non seulement des réseaux plus rigides, mais aussi des systèmes plus versatiles du point de vue chimique et structural. La possibilité d'induire la polymérisation par des anions de coordination appropriés, à savoir des ligands cyanides, a été ainsi considérée. A cet égard, les polymères de coordination homo- et hétéro-métalliques à base de ponts cyanure ont révélé être une grande source d'inspiration, puisqu'ils présentent une large diversité structurale, avec des propriétés magnétiques, électrochimiques et magnéto-optiques intéressantes.^[72]

En particulier, les clathrates d'Hofmann $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$ ont stimulé l'intérêt des chimistes puisque des molécules hôtes (G), tels que le benzène, le pyrrole, le thiophène ou le furane, peuvent s'insérer entre les couches du réseau moléculaire.^[73] Les premiers composés ont été synthétisés par Hofmann et Küspert en 1897 et leur structure, résolue dans les années 1950 par Powell et Rayner,^[74] est formée de 2 types d'ions nickel (II) : l'anion diamagnétique plan-carré $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ et l'autre ion paramagnétique coordonné octaédriquement à quatre atomes d'azote des groupes CN appartenant à 2 unités $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; les deux sites restants, étant occupés par des atomes d'azote de molécules d'ammoniaque (**figure A.2.2.4.a**). Dans les années 1980 à 1990, Iwamoto et *al.* ont contribué de façon décisive à l'étude de cette famille de composés grâce à la modification de la nature des centres métalliques et des molécules de solvant hôtes.^[75] De plus, ces auteurs ont substitué les molécules d'ammoniaque par des ligands bis-monodentes tels que l'éthylènediamine, la diaminobutane ou la méthanolamine dans le but d'étudier la possibilité du changement de dimensionnalité. (**Figure A.2.2.4.b**).

C'est dans ce contexte que le premier composé clathrate de type Hofmann, $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$, présentant un comportement de transition de spin a été étudié par Kitazawa en 1996.^[76] Dans ce système les centres Fe(II) constituent le centre d'un octaèdre

allongé où les positions équatoriales sont occupés par de groupes CN^- qui font parti des anions $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, qui connectent quatre atomes de fer, en constituant un réseau 2D. Les positions axiales sont occupées par des ligands pyridine (*figure A .2.2.5*).

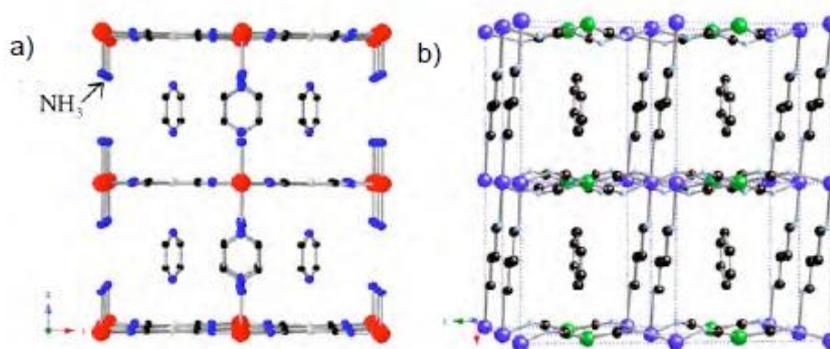


Figure A.2.2.4.-a) Perspective du clathrate d'Hofmann 2D $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{benzène}$ b) Perspective du clathrate d'Hofmann 3D $\{\text{Co}(1, 4\text{-diaminobutane})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{benzène}$

Etant donné que la taille de la molécule de pyridine est beaucoup plus grande que la molécule d'ammoniaque, un déplacement des plans se produit, de sorte que l'atome de fer d'un plan donné se place dans le plan contenant les atomes de nickel immédiatement supérieur et inférieur. Ceci conduit à un espace plus restreint entre ces plans d'où une plus grande difficulté d'accueillir des molécules invitées au sein de ce type de matériaux par rapport aux structures poreuses citées précédemment.

L'étude des propriétés magnétiques de ce composé montre une TS centrée à 191 K, avec une boucle d'hystérésis de 10 K ($T_{1/2\downarrow} = 186$ K et $T_{1/2\uparrow} = 196$ K).

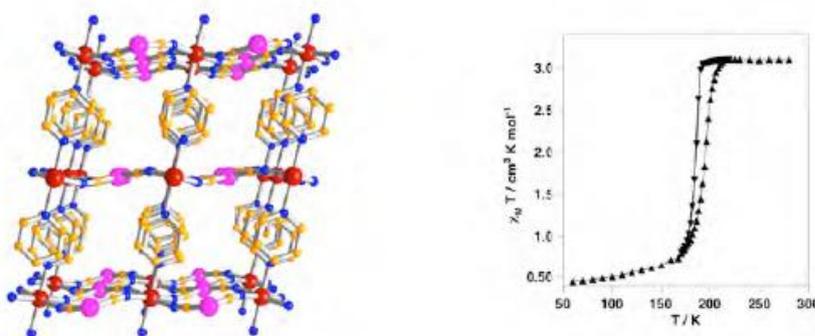


Figure A.2.2.5.- Structure (à gauche) et propriétés magnétiques (à droite) du composé $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$

Plus récemment, Real et *al.* ont observé des résultats similaires pour des composés homologues à base des briques $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ et $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ces complexes présentent aussi une TS avec une boucle d'hystérésis et des températures critiques $T_{1/2\downarrow} = 208 \text{ K}$, $T_{1/2\uparrow} = 213 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 208 \text{ K}$, $T_{1/2\uparrow} = 216 \text{ K}$ pour les dérivés de Pd et Pt, respectivement.^[77]

Pour ces trois systèmes $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), un changement de couleur caractéristique est observé lors de la TS : les complexes sont respectivement orange, jaune pâle ou blanc dans l'état HS et rouge orangé dans l'état LS.

Durant ces dernières années ont également été reportées la synthèse et la caractérisation des polymères 2D à transition de spin $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$ et $\{\text{Fe}(3\text{-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$, où pmd = pydimidine et 3-CNpy = 3-cyanopyridine. Le premier composé présente la topologie de type CdCl_2 , où l'entourage $[\text{FeN}_6]$ est constitué par un octaèdre distordu avec les positions équatoriales occupées par les groupes CN des anions $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$. Chaque centre fer est connecté à deux centres adjacents pour définir une chaîne linéaire. Les positions axiales sont occupées par les ligands pyrimidine, qui remplissent la fonction de pont connectant les atomes de Fe(II) et de Cu(I) des chaînes adjacentes (*figure A.2.2.6.a*). Ce composé présente une transition de spin induite par la température et par la lumière (effet LIESST) avec des températures critiques $T_{1/2\downarrow} = 132 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 142 \text{ K}$, accompagnée par un changement drastique de la couleur du jaune à l'état HS vers le rouge à l'état LS (*figure A.2.2.6.b*).^[78]

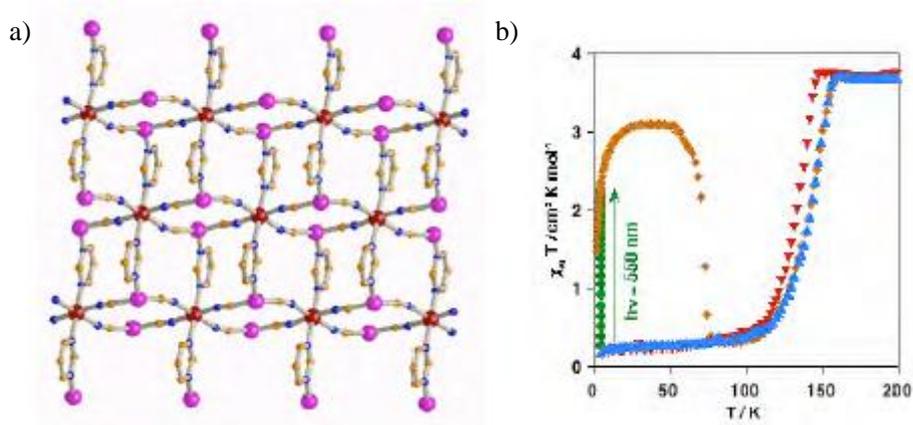


Figure A.2.2.6.-(a) Structure et (b) courbes $\chi_M T$ vs. T pour le composé $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$ (chauffage en bleu et refroidissement en rouge avant l'irradiation, puis irradiation en vert et enfin réchauffement en orange).

Le système $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ (*figure A.2.2.7*) est défini par des couches légèrement ondulées de losanges $\{\text{Fe}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_4\}$. Ces couches sont organisées de manière à ce que les atomes de fer d'une couche soient au dessus et au dessous du centre des losanges définis par l'autre couche. Cette disposition permet l'interaction entre les paires d'atomes d'or ($\text{Au}\cdots\text{Au} = 3.1060(7) \text{ \AA}$) en définissant des bicouches empilées dans le solide. La structure présente deux types d'atomes de fer cristallographiquement différents et seuls ceux qui présentent les distances Fe-N les plus courtes donnent lieu à une transition de spin vers 113.5 K, avec une hystérésis d'environ 13 K. Cette transition s'accompagne aussi d'un changement drastique de la couleur du blanc dans l'état HS au rouge foncé dans l'état LS.^[79]

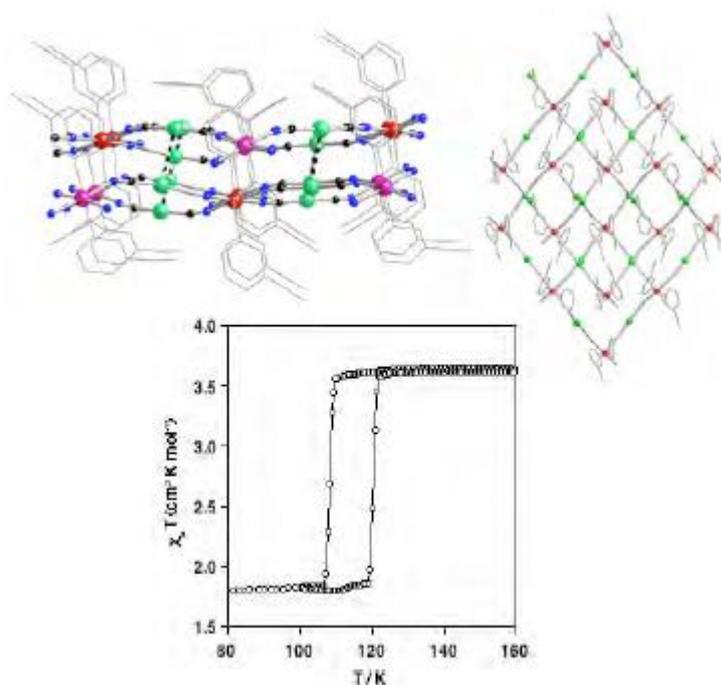


Figure A.2.2.7.-Vues d'une bicouche du composé $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ (en pointillé les interactions Au...Au) et propriétés magnétiques.

A.2.3. Composés tridimensionnels

Diverses stratégies ont été utilisées pour tenter d'obtenir des polymères de coordination 3D. Concernant les ligands triazole et tétrazole, à notre connaissance, seuls deux exemples ont été décrits: $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$ (btzp = 1,4- bis(tétrazole-1-yl)butane ; A = ClO_4^- [sans Solv] ou PF_6^- [Solv = MeOH, H₂O]). La structure du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ présente des centres métalliques interconnectés par le ligand btr dans les trois directions de l'espace (*figure A.2.3.1*) et les interstices sont comblés par l'ion ClO_4^- .^[80]

Les ions fer(II) sont dans deux sites cristallographiques différents et la transition de spin se produit en deux étapes. L'origine de l'apparition de deux températures critiques est la conséquence d'un champ de ligands légèrement différents pour chaque type de centre fer(II).

Concernant le composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$, celui-ci présente une structure similaire à celle du dérivé btr. Le ligand btzp présente un encombrement stérique plus important et de ce fait, le composé est configuré selon une triple interpénétration de trois réseaux identiques $\{[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}\}_\infty$. L'utilisation d'anion perchlorate conduit à un matériau présentant une conversion incomplète, tandis que la présence de l'anion PF_6^- conduit à un complexe avec une transition de spin en deux étapes avec des transition abruptes.^[81] Weinberger et al. ont associé la coopérativité de ces systèmes à l'arrangement compact en trois dimensions plutôt qu'à la rigidité du ligand.

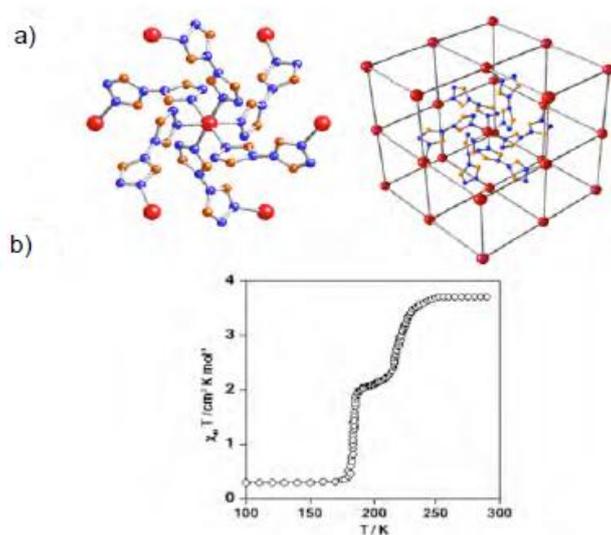


Figure A.2.3.1.- a) Sphère de coordination du centre Fe(II) et sa connectivité dans les trois directions au sein du polymère $[\text{Fe}(\text{btr})_3]^{2+}$ et b) propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3]\text{ClO}_4$.

L'utilisation de cyanometalats comme unité basique d'architecture est devenue une très bonne stratégie pour l'obtention des nouveaux réseaux 2D et 3D à transition de spin conduisant à une grande variété de propriétés et de topologies. Dans la série des clathrates d'Hofmann la substitution du groupement pyridine des systèmes 2D $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) par un ligand pontant pyrazine a permis d'obtenir des réseaux 3D du type $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces matériaux sont caractérisés par une forte coopérativité et un thermochromisme prononcé.^[77] Comme dans le cas des dérivés pyridine, les ions fer(II) et l'anion $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ s'assemblent pour construire des couches parallèles. Cependant, le ligand pyrazine en position axiale se connecte également aux couches voisines de $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}_\infty$ pour définir un réseau 3D poreux. Ces

dérivés montrent une meilleure coopérativité ainsi qu'une température de transition $T_{1/2}$ et une largeur d'hystérèse (20-30 K) plus importantes que leurs homologues 2D (*figure A.2.3.2*).

Ces différences significatives ne peuvent être expliquées en termes de série spectrochimique puisque la force du champ de ligand de la molécule de pyridine est plus importante que celle de la molécule de pyrazine. Il semble donc que la pression interne induite par le confinement en réseau 3D soit responsable de la force du champ de ligand au niveau des sites métalliques.

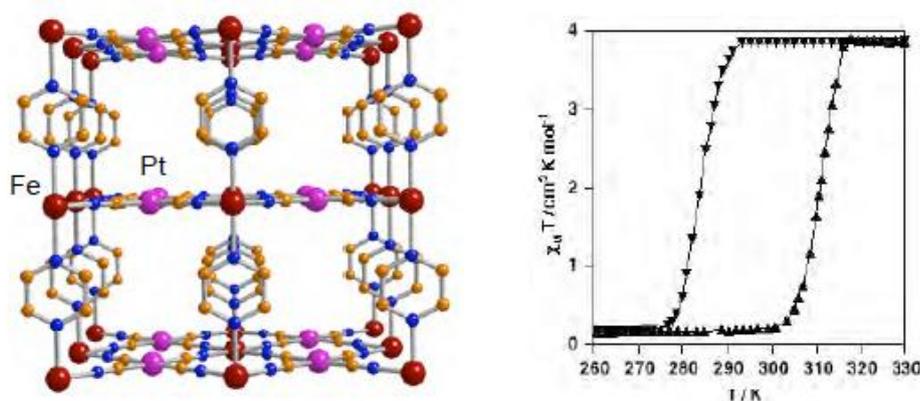


Figure A.2.3.2.- Structure cristalline du polymère 3D $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\} \cdot 2H_2O$ (à gauche) et propriétés magnétiques (à droite)

De plus, pour cette série de composés, la spectroscopie Raman^[82] a permis d'observer, de façon reproductible, des cycles d'hystérésis centrés à température ambiante et induits par la pression.

Durant ces dernières années ont été aussi synthétisés des réseaux tridimensionnels doublement interpénétrés de formule générale $\{Fe(L)_2[Ag(CN)_2]_2\}^{[83]}$ où L = 4, 4'-bipy (4, 4'-bipyridine) ou bpe (trans-1,2-bis(4-pyridil)-éthylène). Les nœuds du réseau sont définis par les atomes de fer(II) et d'argent(I). Les atomes de Fe (II) définissent un octaèdre allongé avec les positions équatoriales occupées par les motifs CN^- provenant des anions $[Ag(CN)_2]^-$. Chaque anion $[Ag(CN)_2]^-$ lie deux atomes de Fe au sein des unités $\{[Fe_4Ag(CN)_2]_4\}_\infty$, lesquelles sont empilées de telle façon que les atomes de fer se situent au centre des unités identiques composant les couches adjacentes. Les positions axiales de chaque ion Fe(II) sont occupées par deux ligands organiques bis monodentes L qui se coordonnent également aux

atomes d'Ag(I) appartenant aux couches alternées de telle façon que chaque unité $\{[\text{Fe}_4\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}$ est traversée par deux ligands pontant organiques. (**figure A.2.3.3**).

Malgré les similitudes structurales des dérivés avec les ligands 4,4'-bipy et bpe, le premier complexe reste HS quelque soit la température, tandis que les cristaux du dérivé bpe présentent une transition de spin très coopérative avec un des plus larges cycles d'hystérésis observé (95 K, entre 120 K et 215 K). Néanmoins, l'hystérésis disparaît progressivement lors de cycles thermiques consécutifs et de façon concomitante le nombre de centres qui présentent la transition décroît jusqu'au 50 %. A l'issue de 5 cycles thermique, les monocristaux sont transformés en poudre. L'état de spin de ces deux composés est fortement sensible à la pression, en effet, 85% du changement d'état de spin se produit sous une pression de seulement 0.2 GPa.

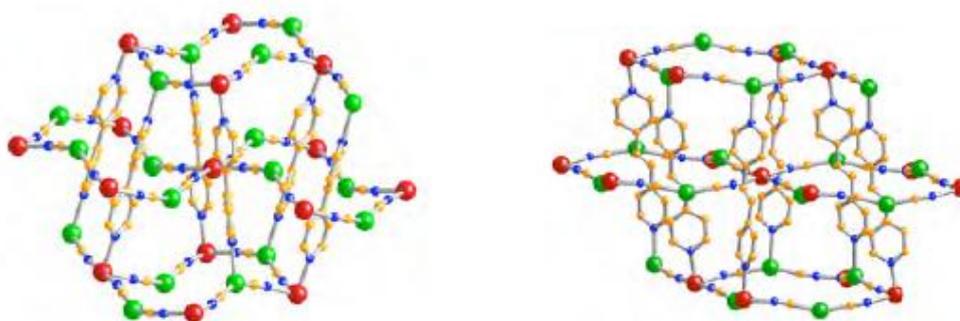


Figure A.2.3.3.- Structure de la double interpénétration des réseaux dans les composés $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ [$\text{L} = 4,4'$ -bipy (à gauche) et bpe (à droite)].

La combinaison du fer(II), de la brique $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$ ou Au) et des ligand 3-CNpy ou pyrimidine, a permis d'élaborer une série de polymères 3D triplement interpénétrés avec des topologies de réseau inhabituelles et des propriétés intéressantes. Les deux dérivés d'Au et d'Ag formés avec les ligands 3-CNpy et pmd sont iso-structuraux (**figure A.2.3.4**). Comme les autres composés à transition de spin à base de cyano-métallate, les positions équatoriales des atomes de Fe sont occupées par les groupes CN et les positions axiales par les ligands organiques.

La topologie du polymère $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ correspond à un réseau de type NbO.^[84] Comme cette structure est très ouverte, le solide contient trois réseaux indépendants et interpénétrés. Les distances les plus proches entre les réseaux correspondent

aux interactions M^I-M^I , lesquelles définissent la disposition triangulaire de ces métaux. Pour le dérivé d'argent, le passage à l'état bas spin favorise les interactions métalto-philes. Ces composés sont, par exemple, très sensibles au degré d'hydratation. Il existe un véritable réseau 2D de liaisons hydrogène établi entre les molécules d'eau piégées dans les sites vacants du réseau. La distance $Ag \cdots Ag$, 3.1593 Å, diminue de 0.0967 Å au passage à la configuration LS. Cet effet n'est pas observé pour le dérivé de l'or. Le réseau présente des canaux trigonaux selon l'axe c , où ont lieu les interactions métalto-philes. Les sommets et les arêtes sont définis par les atomes de fer et les anions $[M(CN)_2]^-$, respectivement. Chaque sommet est partagé avec un autre motif trigonal définissant les cavités hexagonales. Les ligands 3-CNpy remplissent partiellement ces cavités, d'un diamètre approximatif de 7.5 Å, où sont localisés également les molécules d'eau très désordonnées.

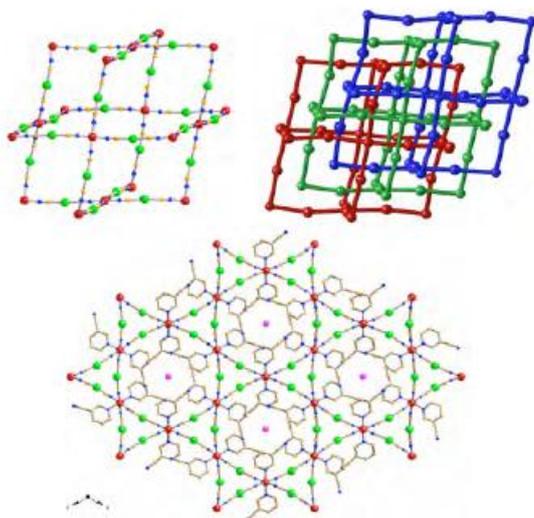


Figure A.2.3.4. - Structure de $\{Fe(3-CNpy)_2[Ag(CN)_2]_2\} \cdot 2/3H_2O$. Fragment d'un réseau de type NbO et interpénétration des trois réseaux (au dessus). Perspective le long de l'axe c (au dessous).

Le composé d'argent présente une transition de spin coopérative autour de $T_c = 188$ K et une hystérésis de seulement 2 K. Néanmoins la variation entropique, $\Delta S = 69 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, est élevée par rapport à la valeur attendue pour ce type de transition. De façon atypique, la variation thermique de volume du réseau par atome de fer (**figure A.2.3.5**), $\Delta V = 45.05 \text{ Å}^3$ est quasiment le double de la valeur observée normalement pour les complexes de Fe(II) à transition de spin. Ce possible excès peut être associé à une augmentation/diminution des interactions argento-philes établis entre les réseaux interpénétrés. Ainsi, ce composé représente le premier exemple de synergie entre les interactions métalto-philes et la transition de spin. Dans le cas du dérivé de l'Au, environ 33 % des centres fer sont le siège d'une transition de spin à 125 K avec une hystérésis de 6 K, cependant, ce système ne présente pas d'effet synergétique qui se produit dans le dérivé d'argent.

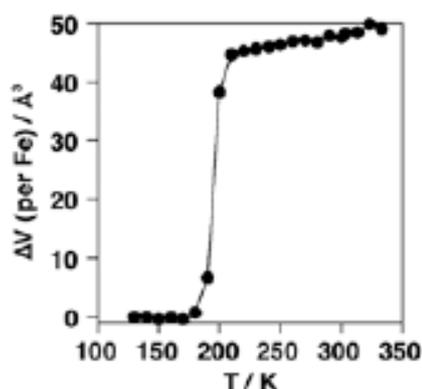


Figure A.2.3.5.-Dépendance thermique du volume de la maille élémentaire du composé $\{Fe(3-CNpy)_2[Ag(CN)_2]_2\} \cdot 2/3 H_2O$

Le composé $\{Fe(pmd)(H_2O)[M^I(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ ($M^I = Ag, Au$)^[85], où pmd = pyrimidine, est constitué de deux atomes de fer(II) cristallographiquement indépendants. L'un présente une transition de spin et possède deux cycles pyrimidine en position axial liés de façon bis monodentate, tandis que l'autre type de centre fer possède deux molécules d'eau coordonnées en position axiale et reste HS sur toute la gamme de températures étudiée. Les deux centres sont coordonnés de façon alternée définissant un réseau 3D poreux avec une topologie de type $CdSO_4$. Les espaces vides sont remplis par l'interpénétration des trois réseaux identiques (**figure A.2.3.6**).

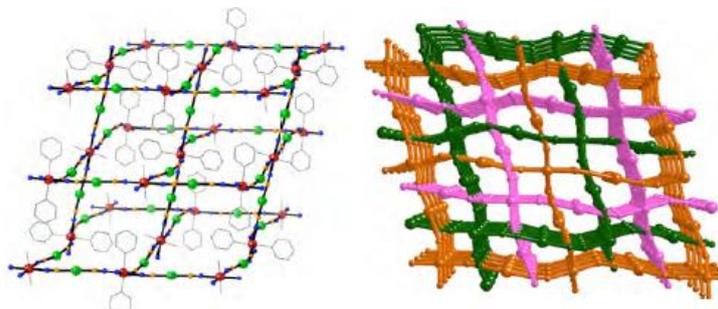


Figure A.2.3.6.- Structure tridimensionnelle du composé $\{Fe(pmd)(H_2O)[M^I(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ (à gauche) et perspective des trois réseaux interpénétrés (à droite)

Les trois réseaux interagissent entre eux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et d'interactions métal-lo-philés. Les ponts hydrogène sont formés entre les molécules d'eau coordonnées dans un réseau et les atomes d'azote des ligands pyrimidine non-coordonnés des deux réseaux adjacents (**figure A.2.3.7**). De plus, est établi un réseau 2D formé par les molécules d'eau insérées dans les canaux et celles coordonnées. La déshydratation du composé se produit à températures relativement basses ou sous vide. Ce simple processus réversible est assisté par la coordination/décoordination d'une molécule de pyrimidine. Ce phénomène induit l'expansion et la contraction du réseau nano-poreux et la transformation allostérique du réseau triplement interpénétré vers un réseau 3D simple (**figure A.2.3.7**).

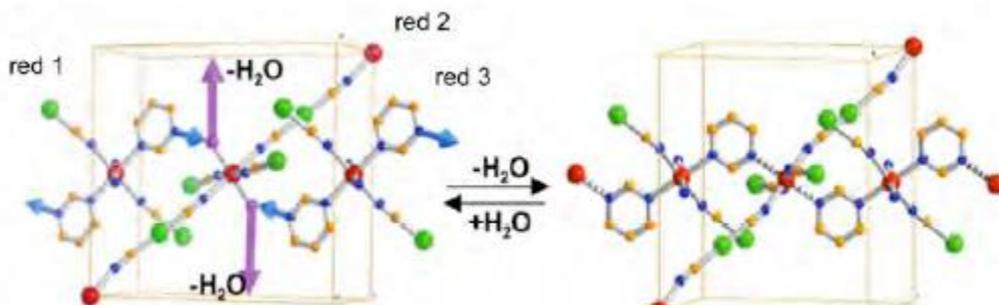


Figure A.2.3.7.- Maille élémentaire du composé $\{Fe(pmd)(H_2O)[M'(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ montrant les fragments des trois réseaux. Les flèches sur les atomes d'azote non coordonnés (bleu) et sur les molécules d'eau coordonnées (rose) indiquent le mouvement dynamique qui se produit pendant la réaction topo-chimique dans l'état solide.

La forme hydratée montre une transition de spin coopérative avec une température de transition de 219 K pour le dérivé d'argent et 167 K pour le dérivé d'or; toutes deux présentant une boucle d'hystérésis de 8 K. La déshydratation induit un changement drastique des propriétés de transition. Malgré le fait que les deux ions fer conservent une sphère de coordination $[FeN_6]$ dans la forme déshydratée, seulement 50 % des atomes de fer sont impliqués dans la transition de spin qui est décalée de 90 K vers les basses températures pour le dérivé d'argent. En revanche, le dérivé d'or perd totalement la transition de spin après déshydratation. De plus, ces composés comme beaucoup d'autres composés à transition de spin à base de ponts cyanure montrent un changement de couleur significatif du jaune (HS) vers le rouge foncé (LS) (**figure A.2.3.8**).

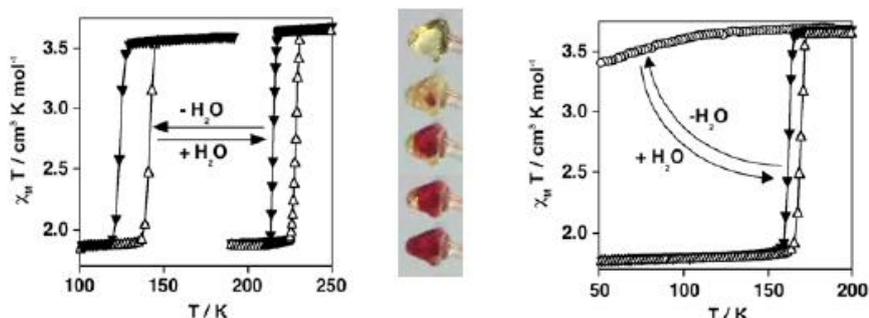


Figure A.2.3.8.- Propriétés magnétiques des composés $\{Fe(pmd)(H_2O)[M'(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ et $\{Fe(pmd)(H_2O)[M'(CN)_2]_2\}$ où $[M' = Ag$ (à gauche) et Au (à droite)] montrant une transition de spin du premier ordre. L'image au centre montre le changement de couleur d'un monocristal autour de la température de transition.

A.3. Chimie des polymères de coordination poreux

A.3.1- Introduction générale aux matériaux poreux

La désignation de « polymère de coordination » est apparue au début des années 80 et la première revue des travaux réalisés dans le domaine a été publiée en 1964.^[86] Depuis, ont été développées une quantité d'approches synthétiques versatiles dans le but d'obtenir des assemblages structuraux synthétisés à partir d'unités de base. L'objectif principal consiste donc en la conception d'unités moléculaires basiques qui permettent d'obtenir des matériaux qui possèdent des propriétés physiques, chimiques et structurales souhaitées. En effet, dans une période de temps relativement courte la chimie des polymères de coordination a été fortement développée jusqu'à sa consolidation comme discipline scientifique. La *figure A.3.1.1* montre l'augmentation du nombre de publications dans les domaines de recherche des « polymères de coordination », des « polymères de coordination poreux » et de « l'adsorption dans les polymères de coordination poreux » entre 1990 et 2009.

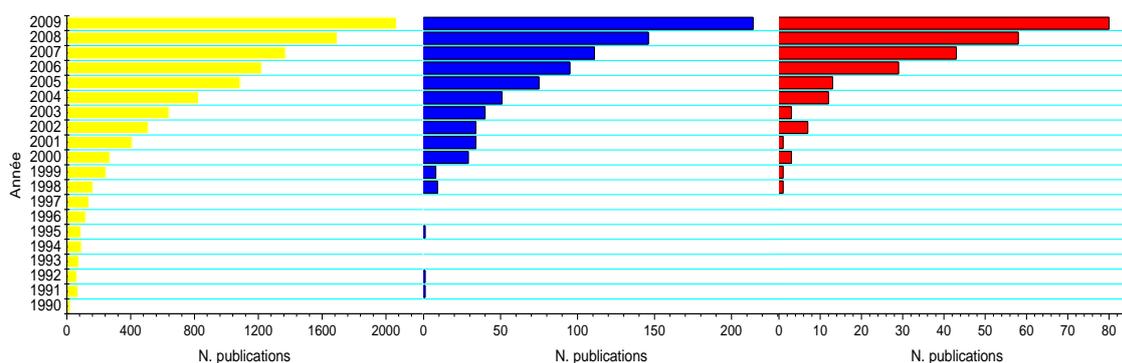


Figure A.3.1.1.- Diagramme qui montre l'augmentation du nombre de publications dans les domaines de recherche des « Polymères de coordination » (en jaune), des « Polymères de coordination poreux » (en bleu) et de « Adsorption dans les polymères de coordination poreux » (en rouge) entre 1990 et 2009.

Les polymères de coordination constituent actuellement une partie très importante dans le champ des matériaux poreux et de ce fait, ils sont devenus une nouvelle catégorie à part entière dans la classification conventionnelle de ces matériaux (*figure A.3.1.2*). Les matériaux poreux attirent toujours l'attention des scientifiques pour l'intérêt que suscitent leurs cavités à l'échelle nanométrique et les phénomènes de piégeage de molécules invités associés. D'autre part, du point de vue commercial, ces matériaux sont très prometteurs dans les domaines du stockage, de la séparation, de la catalyse hétérogène et des capteurs.

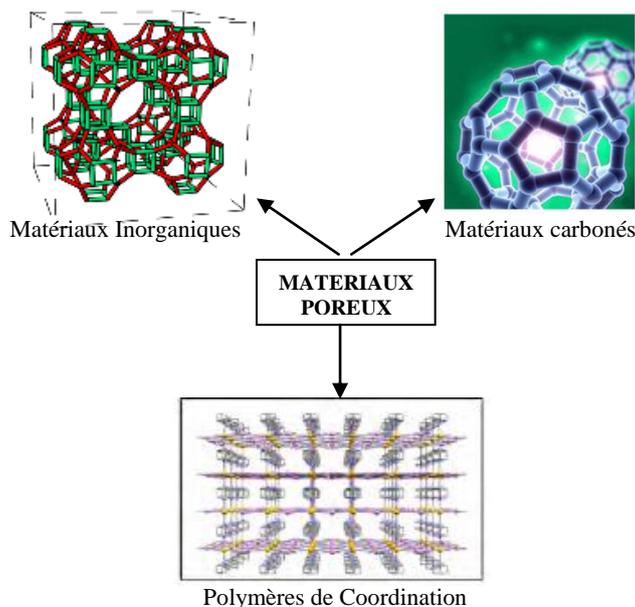


Figure A.3.1.2- Classification des matériaux poreux

Jusqu'en 1995 il existait essentiellement deux types de matériaux poreux, les matériaux inorganiques et les matériaux carbonés. Pour les premiers, deux sous-classes importantes étaient répertoriées : les aluminosilicates et les aluminophosphates. Les aluminosilicates (zéolites), de formule générale $\{M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-}\} \cdot wH_2O$ [87-89] (M = métal et w = nombre de molécules d'eau) sont structurés par des octaèdres TO_4 ($T = Al, Si$) partagés par les sommets définissant des canaux interconnectés ou cavités où sont logées les molécules d'eau et les ions métalliques. Les cavités, après l'élimination de l'eau, ont été utilisées pour la première fois comme tamis moléculaire pour la séparation de gaz et en tant que sites catalytiques. Les zéolites synthétiques ont été obtenues pour la première fois en 1982.^[90] Les aluminophosphates ($AlPO_4$) sont constitués de tétraèdres d'ions Al^{3+} et P^{5+} où sur les sommets partagés sont situés les atomes d'oxygène, formant de cette manière un réseau tridimensionnel neutre qui comprend des canaux et/ou des pores de dimension moléculaires.^[91]

Concernant les matériaux carbonés, ceux-ci possèdent une grande porosité et une aire surfacique très élevée, néanmoins leur structure est très désordonnée. La structure de ces matériaux consiste en des édifices à base de plans d'atomes de carbone réticulés grâce aux groupes aliphatiques pontant.

Durant la dernière décennie les polymères de coordinations ont été fortement développés et sont devenu plus intéressants en raison de leurs plus grandes variétés d'applications

potentielles. La synthèse de ces matériaux est basée sur la méthodologie « bottom-up » (du plus petit vers le plus grand), il s'agit d'assembler de petites unités moléculaires pour aboutir à des réseaux polymériques.

Les complexes de Werner $[\beta\text{-M}^{\text{II}}(4\text{-methylpyridil})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ ou Co),^[92] les analogues du bleu de Prusse^[93,94,95] et les clathrates de Hofmann et leur dérivés sont des exemples bien connus de polymères de coordination capables d'accueillir de façon réversible des molécules de solvant.

Une des premières publications concernant les polymères de coordination poreux décrit le système $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{adiponitril})_2]_n$ avec une topologie de type diamant.^[96] En 1990, Robson et al. ont présenté un polymère de coordination poreux capable d'échanger des ions.^[97] D'autre part, des procédés catalytiques utilisant des composés de coordination 2D $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (où 4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine) ont été étudiés par Fujita et al. en 1994.^[98] En 1995, l'adsorption de molécules hôtes dans des polymères de coordination a été étudié par les équipes de Yagui^[99] et Moore^[100] et en 1997 ont été rapportés les premières études d'adsorption de gaz à température ambiante.^[101]

A.3.2- Porosité et fonctionnalité des polymères de coordination

Les polymères de coordination sont des composés avec des architectures bien définies et constituées d'ions métalliques et de ligands pontant. La synthèse et la caractérisation des réseaux (1D, 2D et 3D) des polymères de coordination ont été très développées durant ces dernières décennies (*figure A.3.1.1*).^[102-128]

Parmi les différents types structuraux des polymères de coordination étudiés, ceux qui ont le plus stimulé l'intérêt des chercheurs sont ceux qui présentent des réseaux ouverts car ils sont capables d'accueillir des molécules à l'intérieur de leurs cavités internes. Cette caractéristique a constitué un point d'inflexion en faveur de la synthèse de polymères de coordination pour des applications comme zéolites organiques ou métallo-organiques.^[102,118]

Ces nouveaux matériaux poreux peuvent offrir des propriétés qui ne se retrouvent pas dans les zéolites inorganiques comme par exemple la chiralité, le magnétisme, la luminescence, etc.... De plus ces composés présentent une grande flexibilité synthétique à cause de la grande quantité d'unités basiques moléculaires qu'il est possible de combiner. Cependant la force

motrice qui a impulsée la synthèse de nouveaux polymères de coordination microporeux (taille de pore < 2 nm) a été leur capacité d'adsorption de différentes espèces moléculaires et leurs applications à la catalyse, le stockage et la séparation qui a donné lieu à la réalisation d'une grande quantité d'études et de revues.^[111,125-128,133] Parmi les contributions majeures, il faut souligner la revue de P. J. Langley et J. Hulliger^[129], la revue de C. Janiak,^[121] et aussi celle de S. Kitagawa et al.^[126]

Récemment, J. Veciana et al.^[127] ont reporté des composés au sein desquels coexistent une certaine porosité et une autre propriété comme la chiralité, la conductivité électrique, le magnétisme, la fluorescence, etc... ; ils montrent comment les interactions «hôte-invité» peuvent modifier les propriétés physiques du système.

L'équipe d'O. Kahn a été la première à découvrir des polymères qui combinent porosité et propriétés magnétiques.^[130] Dans leur publication en 1999^[131] a été introduit le concept « d'éponge magnétique moléculaire » pour un polymère de coordination. L'exemple le plus représentatif est le composé $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (obbz = N,N'-bis(2-carboxiphénil)oxamida), qui montre une hydratation/déshydratation réversible en deux étapes qui induit un changement drastique des propriétés magnétiques^[132] (*figure A.3.1.1*).

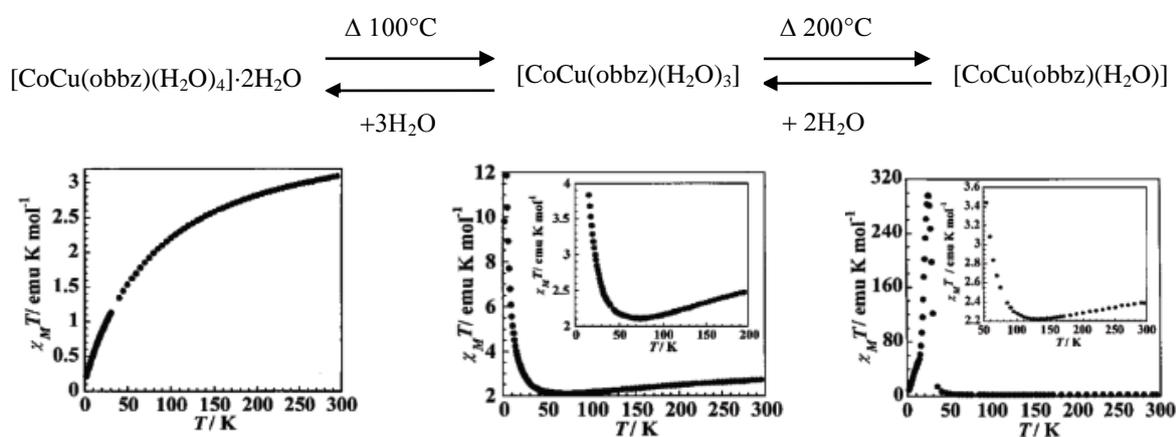


Figure A.3.2.1- Procédé d'hydratation/déshydratation réversible suivi par les changements de propriétés magnétiques du composé $[\text{CoCu}(\text{obbz})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Concernant les polymères poreux chiraux, les applications les plus développées concernent la catalyse et la séparation énantiosélective. L'approche la plus fiable pour obtenir des solides poreux homo-chiraux est basée sur l'utilisation de ligands polytopiques énantiomériquement purs qui connectent les ions métalliques.^[133-135]

Très peu d'exemples montrant la combinaison de conductivité électrique et de porosité dans un matériau ont été rapportés. Les systèmes les plus étudiés ont été les chalcogénures poreux,^[136,137] solides inorganiques analogues aux oxydes poreux où les anions O^{2-} sont remplacés par S^{2-} , Se^{2-} et Te^{2-} . Ces composés peuvent présenter des propriétés semi-conductrices, métalliques ou semi-métalliques.^[138,139]

Des matériaux qui montrent une coexistence d'adsorption sélective et des propriétés optiques, tel que la fluorescence, ont été aussi rapportés,^[140] notamment des polymères de coordination.^[126] Les familles de composés les plus représentatives sont formées à partir d'ions métalliques d^{10} , comme le Cd(II) ou le Zn(II), qui, en générale, présentent une forte fluorescence bleu ou violet à l'état solide.^[141] De plus, une autre propriété optique très étudiée dans ces matériaux est l'optique non linéaire.^[142]

Finalement, en se focalisant sur le domaine de la transition de spin, Real et al., en 1995, ont obtenu le premier polymère de coordination 2D poreux à transition de spin $[Fe(bpe)_2(NCS)_2 \cdot MeOH]$ (bpe = 1,2-bis-(4-pyridil)éthylène),^[143] constitué par deux réseaux orthogonaux identiques interpénétrés. Sept ans plus tard, Kepert et al. ont étudié sur un polymère analogue, $[Fe(azpy)_2(NCS)_2] \cdot nS$ (azpy = 4,4'-azopyridine, n = nombre de molécules de solvant S), le rôle joué par les molécules d'alcool sur la transition de spin dans ce système poreux.^[144] La structure cristalline du complexe est formée par deux réseaux bidimensionnels interpénétrés qui donnent lieu à la formation de deux types de canaux 1D (de dimensions 10.6 x 4.8 Å et 7.0 x 2.1 Å) où les molécules d'alcool (MeOH, EtOH et PrOH) peuvent être insérées (**figure A.3.2.2**). Lorsque les réseaux sont solvatés, ils présentent une transition de spin graduelle entre 150 et 50 K (en une étape dans les cas de l'EtOH et du MeOH et en deux étapes pour le PrOH) avec seulement 50 % des centres Fe impliqués dans la transition. Lors de l'élimination des molécules de solvant, il se produit un changement structural qui modifie la taille des canaux et les composés deviennent paramagnétiques sur toute la gamme de températures étudiée. Ce changement est réversible de sorte que quand le réseau est resolvaté il récupère la transition de spin initiale.

Du point de vue technologique, ces polymères présentent deux inconvénients : d'un côté ils exhibent des bandes intenses de transfert de charge métal-ligand dans la région UV-visible qui leur apportent une couleur marron qui empêche de voir le changement de couleur lors de la transition et d'un autre côté les ligands azpy et bpe ne sont pas assez rigides et par

conséquent les transitions ne sont pas suffisamment coopératives et se produisent bien en dessous de la température ambiante.

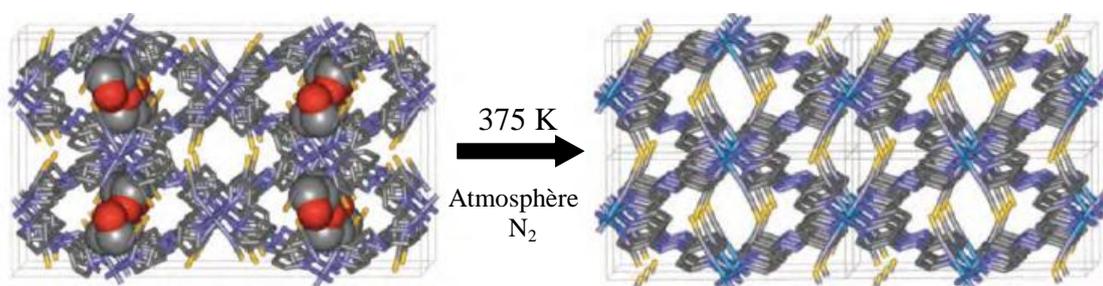


Figure A.3.2.2- Structures cristallines du composé $[Fe(azpy)_2(NCS)_2] \cdot EtOH$ à 150 K (à gauche) et à 375 K (à droite). Les sphères représentent les molécules d'éthanol invitées.

Un autre comportement intéressant est observé dans le composé $\{Fe(pmd)(H_2O)[Ag(CN)_2]_2\} \cdot H_2O$ (pmd = pyrimidine).^[145] Ce composé est formé par un réseau 3D triplement interpénétré et présente une demi transition à 165 K, avec une boucle d'hystérésis d'environ 8 K. La perte combinée des molécules d'eau de solvation et celles coordonnées entraîne la coordination du ligand pyrimidine de façon bis-monodente entre deux atomes de Fe. Cela implique une expansion et des contraintes au sein du réseau microporeux et la transformation allostérique du réseau triplement interpénétré vers un réseau unique 3D. Ce changement drastique provoque la perte de la transition de spin et le composé reste paramagnétique. D'autre part, le composé analogue d'Au subit le même processus de déshydratation, sans toutefois que la transition ne disparaisse ; elle est par contre décalée vers les plus basses températures. Dans les deux cas, les changements structuraux et d'état de spin sont réversibles (*figures A.2.3.6 et A.2.3.7*).

Récemment, Real et al. ont rapporté les premiers résultats où le phénomène de transition de spin est couplé à l'adsorption de gaz pour un composé 3D de type clathrate d'Hofmann $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ qui possède un cycle d'hystérésis centré autour de la température ambiante. Pour ce système est proposée une classification des molécules invitées en fonction de leur interaction chimique avec le réseau et la répercussion sur l'état de spin. Par exemple, la molécule de CS_2 stabilise l'état LS tandis que la molécule de benzène stabilise l'état HS. De plus, il est montré comment l'adsorption/désorption de ces molécules permet d'obtenir un système à effet mémoire (voir figure ci-dessous). Quand la désorption des molécules invitées a lieu dans le cycle d'hystérésis, le composé maintient l'état de spin qu'il avait avant la désorption, et ceci indépendamment de l'état initial. Le composé retient l'information de

l'adsorption de molécules qui peut à posteriori être détectée par une analyse de l'état de spin (figure A.3.2.3).^[146]

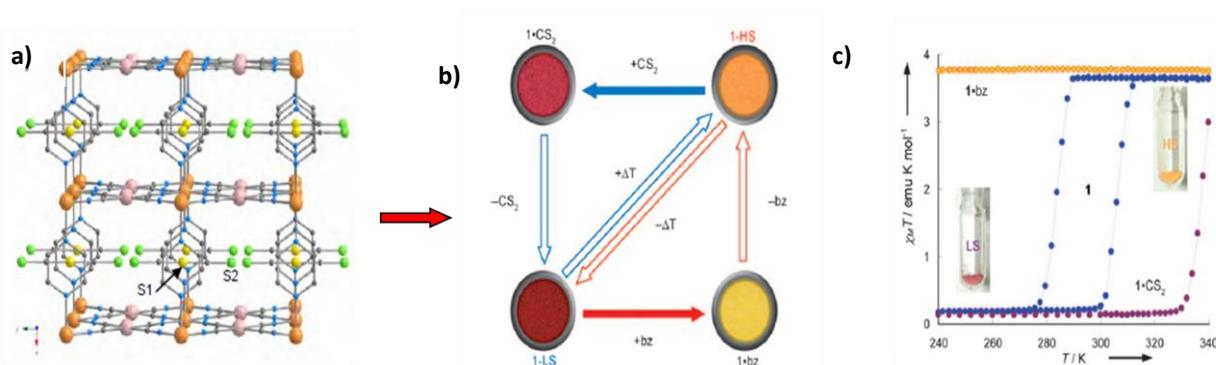


Figure A.3.2.3- a) Structure cristalline du composé $[Fe(Pz)Pt(CN)_4] \cdot CS_2$, b) représentation schématique de l'effet mémoire et c) courbes de magnétisme de $[Fe(Pz)Pt(CN)_4]$, $[Fe(Pz)Pt(CN)_4] \cdot bz$ et $[Fe(Pz)Pt(CN)_4] \cdot CS_2$

A.3.3- Applications potentielles des polymères de coordination poreux en tant que capteurs

Une grande quantité de polymères de coordination poreux sont le siège de transformations dynamiques telles que l'élimination et la re-adsorption sélective de molécules de solvant qui entraînent des modifications du réseau cristallin. L'étude de ces transformations suscite un vif intérêt dans le domaine de la chimie des polymères de coordination poreux. Selon Kitagawa et Uemura^[147] il est possible de classer ces transformations structurales en deux groupes : d'un côté les systèmes pour lesquels l'élimination des molécules de solvant implique la transformation réversible du système d'une phase cristalline vers une phase amorphe et d'un autre côté, les systèmes qui maintiennent leur caractère cristallin lors de la désolvatation.

Ces transformations structurales réversibles associées aux processus d'adsorption/désorption sont très prometteuses en vue de la conception de matériaux multifonctionnels capables d'être utilisés comme capteurs. En effet, ces propriétés (magnétisme, conductivité, couleur, etc...) dépendent fortement de la structure du composé et par conséquent les phénomènes d'adsorption/désorption peuvent impliquer des changements dans les fonctionnalités associées.

Nous souhaitons donc développer une nouvelle génération de polymères de coordination poreux commutables par l'effet d'un processus d'adsorption, c'est-à-dire, des composés qui soient aptes de répercuter l'effet d'une insertion chimique sur les propriétés physiques des matériaux macroscopiques. Ce changement de propriétés physiques permettrait de détecter la présence ou non de molécules invitées dans le polymère.

Après les études réalisées par O. Kahn concernant le comportement des « éponges magnétiques moléculaires », beaucoup d'autres exemples de solides poreux avec des propriétés de capteur basées sur l'effet de l'adsorption de molécules invitées ont été publiés. En 2003, Veciana et al. ont décrit le polymère $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (py = pyridine, PTMTC = acide polychlorotriphenylmethyl tricarboxylique) qui contient des pores de grande taille (3.1 x 2.8 nm ; 65 % d'espace vide) et présente un ordre magnétique à environ 2 K.^[148] En contact avec l'air le composé perd des molécules de solvant et passe d'une phase cristalline vers une phase amorphe en abaissant la température critique d'aimantation (*figure A.3.3.1.a*).

Les systèmes $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rapportés par Kurmoo et al. constituent d'autres exemples où le processus réversible de déshydratation/hydratation peut induire une transformation d'un ordre ferromagnétique vers un ordre antiferromagnétique, et vice-versa (*figure A.3.3.1.b*).^[149] Par ailleurs, le système $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aussi étudié par Kurmoo, montre une gamme de températures critiques d'ordre magnétique entre 5 et 10 K en fonction du solvant inséré dans le réseau.^[150]

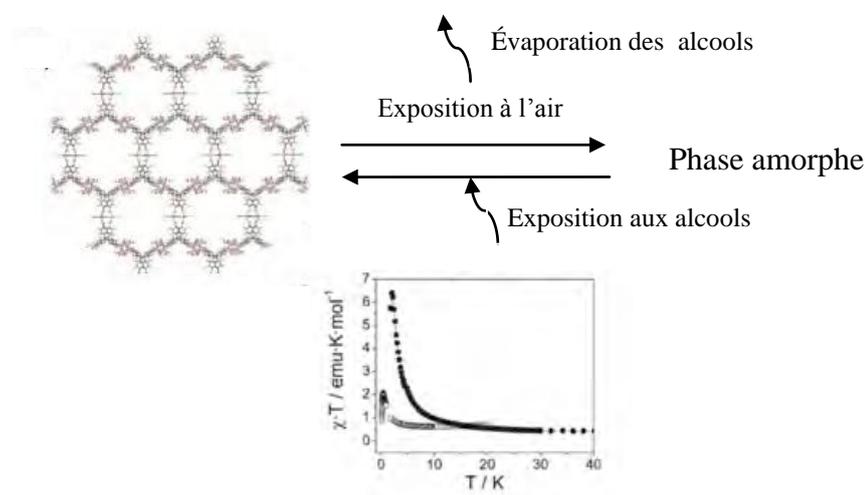


Figure A.3.3.1- Schéma des transformations structurales dans le système $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ après l'adsorption/désorption et effet sur les propriétés magnétiques.

Les composés analogues de bleu de Prusse représentent un autre exemple de composés qui peuvent être le siège de changements des propriétés magnétiques en fonction des processus de solvation du réseau cristallin. Ohkoshi et al. ont rapporté comment le composé $\{\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3}\} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ se transforme d'un aimant ferromagnétique rose avec une température

de mise en ordre, $T_c = 28$ K vers un aimant antiferromagnétique bleu avec $T_c = 22$ K lors de son hydratation ^[151] (**figure A.3.3.2**).

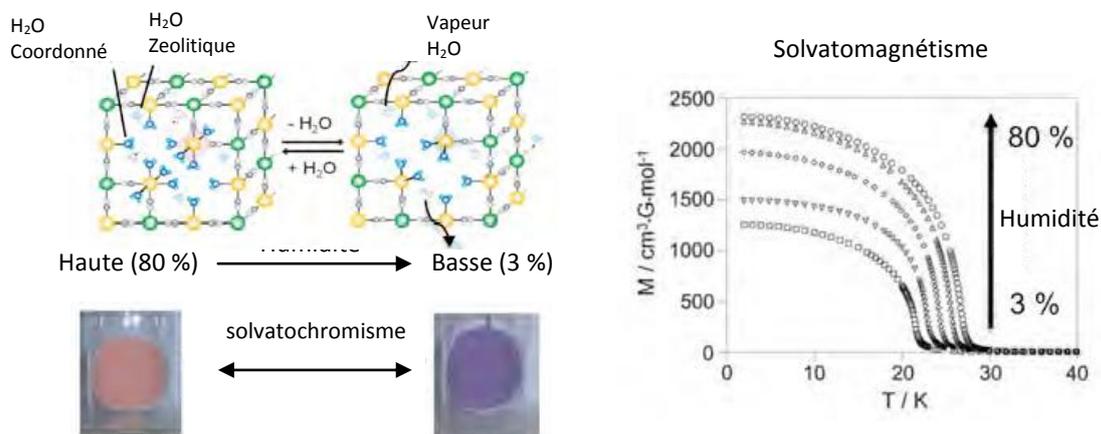


Figure A.3.3.2.- Solvatochromisme et solvatomagnétisme du composé $\{Co[Cr(CN)_6]_{2/3}\} \cdot zH_2O$. La figure montre les variations de la géométrie autour du $Co(II)$ qui passe d'une hexa-coordination à une tétra-coordination lors de la déshydratation.

D'autres composés analogues du bleu de Prusse comme les complexes $\{Co_{1.5}[Cr(CN)_6]\} \cdot 7.5H_2O$ ^[152] et $\{K_{0.2}Mn_{1.4}Cr(CN)_6\} \cdot 6H_2O$ ^[153] présentent des comportements similaires.

Le premier résultat de détection optique d'une transformation structural induite par la solvataion/désolvataion a été rapporté par Ozin et al. sur une famille de chalcogénures d'étain. ^[154] Parmi les composés étudiés, il faut souligner les composés $[QH_2Sn_3S_7]$ et $[A_2TEA_2Sn_3S_7]$ (QH = ion quinuclidine, $C_7H_{13}NH^+$ et TEA = ion tetraethylamonium) qui peuvent adsorber et perdre des molécules l'eau de manière réversible et concomitante avec un décalage d'environ 20 nm de la position de la bande d'absorption optique.

D'autres composés combinent des propriétés d'adsorption de molécules organiques et des propriétés de luminescence, par exemple, les complexes $[Cu_6L_6] \cdot H_2O \cdot DMSO$ (où L = 5,6-diphényle-1,2,4-triacine-3- thiol) et $[(ZnCl_2)_3-(TPDPB)] \cdot 3CH_2Cl_2 \cdot 0.25C_6H_6$ (où TPDPB est 1,3,5-tris(p-2,2'- (dipyridilamine)phényle)benzène). ^[155,156] Dans les deux cas et de façon réversible, la luminescence du composé est éteinte lors de l'adsorption des molécules aromatiques (**figure A.3.3.3**).

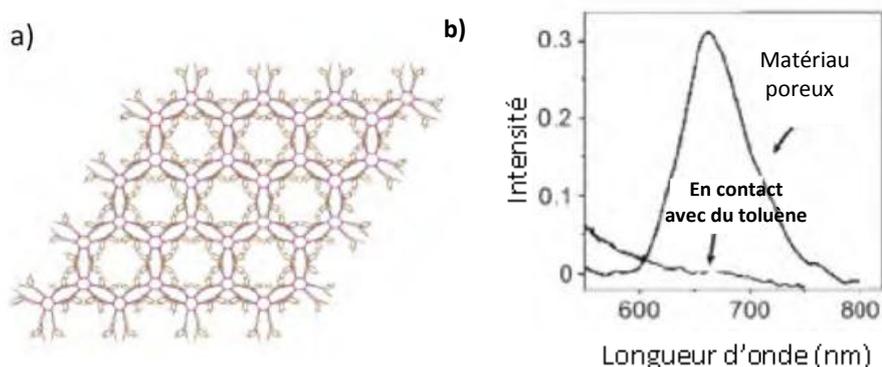


Figure A.3.3.3.- a) Structure cristalline de $[Cu_6L_6] \cdot H_2O \cdot DMSO$ qui montre les canaux nanométriques. b) Spectre de luminescence du composé poreux dans l'eau et après immersion dans une solution eau:toluène.

Un des défis actuel dans ce domaine est la conception de matériaux capables de piéger et stocker des molécules d'importance environnementale telles que le CO₂, CO, NO, SO₂, etc.

Dans le contexte scientifique actuel, il existe deux problèmes pour lesquels les applications multifonctionnelles des polymères de coordination poreux pourraient être d'une grande importance. D'une part, la réduction des émissions de gaz contaminant et d'autre part, la recherche de nouvelles sources de stockage de l'énergie. De ce fait, les polymères de coordination poreux peuvent constituer une alternative à l'utilisation de combustibles fossiles en raison de leur capacité pour stocker des gaz comme H₂, CO₂, CH₄, CO, O₂, NO_x ou C₂H₂. Notamment, le stockage sécurisé et économique d'hydrogène est un des principaux objectifs de la société scientifique moderne. Cela s'explique par le fait que ce gaz a de nombreux avantages en tant que combustible tel que la seule libération de vapeur d'eau comme résidu et le fait qu'il soit possible de l'obtenir à partir de sources renouvelables.

Néanmoins, parmi les difficultés d'emploi de l'hydrogène comme alternative énergétique, il est souligné que sa petite densité à l'état liquide représente un problème pour son stockage.^[157] Cependant, parmi l'ensemble des stratégies connues pour le stockage d'hydrogène, l'utilisation de polymères de coordination poreux semble être la plus prometteuse du point de vue économique et sécuritaire.

Il faut attirer l'attention sur le fait qu'une grande partie des systèmes présentés qui combinent l'adsorption de gaz avec une transformation physique détectable sont exploitables uniquement à très basse température (même au dessous de l'azote liquide). Ceci empêche des applications réelles de ces systèmes comme dispositifs dans des conditions usuelles. Les

résultats rapportés par Real et collaborateurs ouvrent ainsi la voie vers des applications potentielles.

Dans ce cadre, le deuxième chapitre de cette thèse traite de la conception d'un nouveau système tridimensionnel dans le but d'élargir les possibilités de synergie entre porosité et phénomène de transition de spin. Il s'agit de jouer sur la nature du ligand L de la structure clathrate d'Hofmann du type $\{\text{Fe(L)M(CN)}_4\}$ (M = Pt, Ni et Pd et L = ligand bidenté pontant), dans l'intention de modifier les caractéristiques physiques, structurales et chimiques des matériaux formés. Le choix du nouveau ligand est basé sur l'idée de chercher un système qui nous donne non seulement un comportement de transition de spin très coopérative mais aussi qui contienne des pores de plus grandes tailles au sein de sa structure cristalline.

Toutes les propriétés de couplage adsorption/propriétés physiques montrées précédemment font référence à des études de composés en l'état de poudre ou sur monocristal. Un des objectifs majeurs de ce travail repose sur la possibilité de pouvoir disposer de films et de nanostructures à base de ces matériaux : nanoparticules ou motifs nanométriques. Dans le cas des motifs nanométriques, il s'agit de combiner l'élaboration de couches minces par des méthodes d'assemblages séquentiels avec des techniques de lithographie électronique. Ainsi, les matériaux multifonctionnels poreux auraient le potentiel d'être utilisés comme commutateur dans des systèmes nanoélectroniques et nano-photoniques comme nano-capteurs de gaz à haute sensibilité.

A.4. Etat de l'art sur la nano-structuration des matériaux à transition de spin

La société actuelle bénéficie de la capacité qu'a l'homme pour élaborer de nouveaux matériaux qui puissent répondre à des besoins précis. Dans ce contexte, les matériaux fabriqués à partir de briques moléculaires nous apportent un grand nombre d'avantages : ils sont le plus souvent de faible densité, transparents ou colorés à la demande, solubles, biocompatibles, faciles à mettre en forme, etc... De plus, la flexibilité que suppose la chimie moléculaire nous permet l'obtention de nouvelles structures moléculaires avec des propriétés différentes.^[158]

Notre vie quotidienne est ainsi entourée de matériaux moléculaires familiers qu'ils soient d'origine naturelle ou industrielle. De nos jours, une recherche pluridisciplinaire se poursuit pour obtenir des matériaux présentant des propriétés inédites et des propriétés multiples que se soit au niveau macroscopique (grands ensembles de molécules) mais aussi au niveau d'une seule molécule (électronique moléculaire, machines moléculaires).

A titre d'exemple, l'augmentation de la performance des ordinateurs nécessite des **composants électroniques de plus en plus petits**. Cette miniaturisation des composants est décrite par la **loi de Moore** (du nom de son auteur, co-fondateur de la société Intel) qui établit que le nombre de composants par centimètre carré double environ tous les 18 mois.^[159] Actuellement, sur un peu plus d'un centimètre carré on intègre plus d'un milliard de transistors, le composant élémentaire d'un microprocesseur avec une taille de **45 nanomètres (bientôt 32 nm)**.^[160] La réduction de la taille des transistors dans le domaine nanométrique se heurte à des problèmes de fabrication et de fonctionnement avec l'apparition de fluctuations statistiques et de nouveaux phénomènes physiques tels que les **effets quantiques**.

A l'horizon 2015-2020, ces problèmes deviendront tels que leurs solutions pourraient provenir d'un changement de technologie. Ce sont ces solutions que la **nanoélectronique** se propose d'explorer avec deux approches : la **modification des composants conventionnels** pour adapter leur fonctionnement aux dimensions nanométriques (électronique ultime), et le **développement de composants alternatifs** à base de nano-objets (nanoparticules, molécules,...) utilisant le plus souvent des phénomènes propres à l'échelle du nanomètre, comme les phénomènes quantiques. De ce fait, il existe actuellement des unités moléculaires

fonctionnelles utilisées en tant que mémoires, modulateurs, rectificateurs, transistors, interrupteurs ou fils.^[161]

Pour qu’un matériau puisse être utilisé dans la fabrication d’un dispositif de stockage de l’information celui-ci doit avoir une propriété bistable. La bistabilité est la capacité d’un système à pouvoir basculer entre deux états de façon réversible, comme dans le cas d’un interrupteur binaire, en réponse d’un stimulus ou perturbation externe. D’autre part, la transition d’un état vers l’autre doit présenter un cycle d’hystérésis qui confère au système un effet mémoire. Enfin, le changement d’état du système doit se faire rapidement et pouvoir être détecté.

Dans ce contexte, le phénomène de transition de spin représente un exemple relevant de bistabilité moléculaire, et par conséquent, les matériaux à transition de spin peuvent être des candidats adéquats pour la fabrication de dispositifs de stockage de l’information. Les composés à transition de spin peuvent être considérés comme des interrupteurs moléculaires où les deux états électroniques peuvent être associés à deux digits binaires (0-1). Cette caractéristique est indispensable pour que ces matériaux puissent être capables de traiter les données dans un codage binaire.

Les caractéristiques suivantes sont indispensables pour commencer à penser à la fabrication de dispositifs pour le stockage de l’information :

- La TS doit être abrupte (idéalement, complète en moins de 1 K).
- Elle doit présenter une hystérèse thermique. Entre les températures de transition de refroidissement, $T_{c\downarrow}$, et chauffage, $T_{c\uparrow}$, il est possible d’atteindre les deux états électroniques, indépendamment de l’état du système (*figure A.3.4.1*). En 1992, O. Kahn et al. ont estimée que la largeur idéale de l’hystérèse devrait être de 50 K, toutefois, aujourd’hui la quantité de composés qui accomplissent cette condition est très limitée.^[161d, 162]
- La transition doit se produire à une température la plus proche possible de la température ambiante.

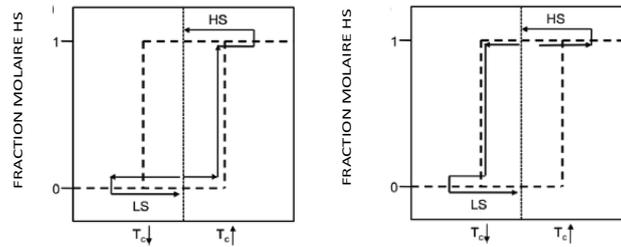


Figure A.3.4.1.- Schéma montrant comment atteindre l'état HS et LS en partant des états a) LS et b) HS.

- Le composé doit être stable, c'est-à-dire, qu'il ne doit pas se détériorer sur une période de temps relativement longue et doit résister à la réalisation de plusieurs cycles thermiques consécutifs.
- Leur intégration dans les circuits électroniques ne doit pas affecter la transition de spin du matériau.

Pour l'application des matériaux à transition de spin comme dispositifs mémoires ou capteurs il est requis leur mise en forme en couche mince ou nanoparticules. Toutefois, actuellement, il y a peu d'exemples de composés à transition de spin qui ont été mis en forme sans qu'ils perdent leur propriété de transition de spin.

La nano-structuration de ces composés ouvre la porte à de nombreuses possibilités d'applications. Néanmoins, il faut souligner que la réduction de taille au niveau nanométrique peut entraîner une diminution de la taille des domaines de spin dans le même état, et par conséquent peut affecter le comportement de ces systèmes. Ainsi, l'objectif est d'une part, d'étudier l'effet de réduction de taille sur les propriétés physiques du matériau et d'autre part, de structurer ces composés en réseaux nanométriques, homogènes et périodiques pour des applications en nano-photonique et en nano-électronique.

Le premier composé à transition de spin utilisé dans la fabrication d'un dispositif a été présenté par O. Kahn.^[163] Il est formé par un circuit électrique qui contient des points résistifs intégrés dans un substrat sur lequel est déposé par sérigraphie une couche d'un composé de la famille des triazoles (*figure A.3.4.2*) dont certains composés sont caractéristiques pour présenter une transition à température ambiante avec un large cycle d'hystérèse. Quand le point résistif dégage de la chaleur le composé passe de la couleur violette (LS) à la couleur blanche (HS) (au dessus de $T_{c\uparrow}$), et l'information est stockée dans le système si on se place dans le cycle d'hystérèse. L'effacement est possible par refroidissement en dessous de $T_{c\downarrow}$ à l'aide d'un dispositif Peltier.

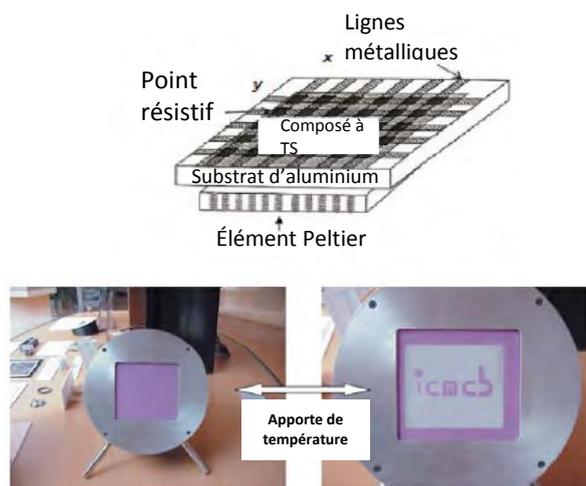


Figure A.3.4.2- Schéma du dispositif imaginé par O. Kahn et exemple du changement de couleur sur les points chauds localisés sur la surface du dispositif.

La technique Langmuir-Blodgett (LB) a été la première utilisée pour l’élaboration de couches minces de composés à transition de spin. En 1998 H. Soyer et al. ont rapporté l’obtention de couches minces par la technique LB d’un composé de Fe(II), $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ (L = 2,2’-bipyridine avec une longue chaîne alkyle en position 4 et 4’).^[164] Le maintien de la transition de spin dans cette couche mince a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge mais la fraction résiduelle de molécules HS à basse température était très importante par rapport au composé massif.

En 1999 Létard et al. ont démontré l’existence de l’effet LIESST sur une couche mince élaboré par la technique LB.^[165] Le composé était le cys-bis(thiocyanate)bis-4-(13,13,14,14,15,15-16,16,17,17,18,18,18-tridecafluorooctadecil)-4-méthyle-2,2’-bipyridine de fer(II) : $[\text{Fe}(\text{Bi-DFOD})_2(\text{NCS})_2]$. La transition de spin a été mise en évidence par des mesures magnétiques et la présence de l’effet LIESST par des mesures UV-visible en irradiant la couche mince à 10 K avec une lumière vert.

Une autre manière d’obtenir des couches minces homogènes et d’épaisseur uniforme consiste à utiliser la technique du « spin-coating ». En 2007, Matsuda et Tajima ont montré l’élaboration de couches minces du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (où dpp = 2,6-di(pyrazolyl)pyridine).^[166] Les mesures AFM des couches minces ont montré une épaisseur de 30 nm avec une rugosité moyenne d’environ 3 nm (**Figure A.3.4.3**). Des mesures de la susceptibilité magnétique et de l’absorption optique en fonction de la température ont confirmé que les couches minces présentent une transition de spin à 360 K.

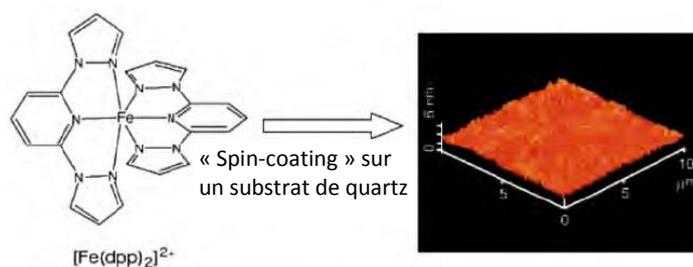


Figure A.3.4.3.- Structure du cation $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ et image AFM d'une couche mince fabriquée par la méthode du « spin-coating ».

Récemment, P. Gütllich et ses collaborateurs ont publié l'élaboration de couches minces à base de cristaux liquides de la famille de formule générale $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (où n représente le nombre de carbone de la chaîne alkyle, $n = 8, 10$ et 12). Ces couches minces présentent une transition de spin dans la même gamme de températures où apparaît une mésophase discotique de type colonne D_{hd} ^[167] et montrent un comportement thermo-chromique en changeant de la couleur violette (état LS) vers la couleur blanche (état HS) autour de 60°C (**Figure A.3.4.4**).

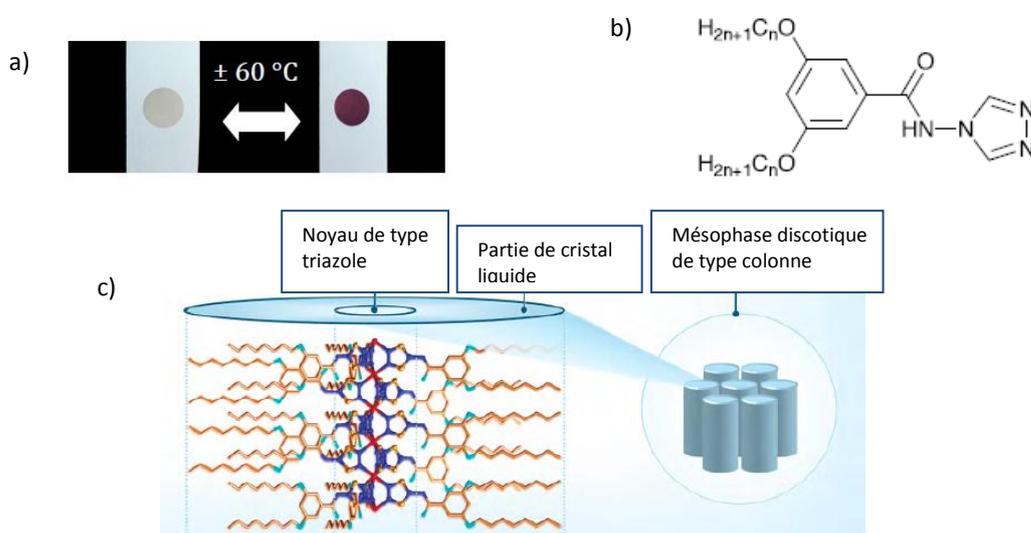


Image A.3.4.4- a) Effet thermo-chromique observé dans les couches minces des cristaux liquides ; b) formule générale des ligands de type triazole c) structure des complexes.

Un autre exemple de préparation de couches minces à transition de spin a été présenté par Kojima et al. en 2003. Dans ce cas, le système déposé a été le $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{-Nafion}$ ($\text{trz} = 1,2,4\text{-triazol}$, $\text{R} = \text{H}$ ou NH_2) où le Nafion est utilisé comme contre-ion. ^[168] Le Nafion est un polymère formé par une chaîne polytetrafluoroethylene avec des chaînes éther perfluoré terminales avec des groupements acides en bout de chaîne. L'immersion de la forme acide du

Nafion dans une solution de FeSO_4 suivi de l'immersion dans le ligand permet l'obtention des couches minces (**Figure A.3.4.5**). Des mesures d'EXAFS ont démontré la formation de la chaîne 1D de $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{-Nafion}$ et des mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ont confirmé la présence d'une transition de spin à 260 K avec un cycle d'hystérésis de 3 K pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{-Nafion}$ et à 198 K sans hystérésis pour le dérivé $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3]\text{-Nafion}$. Dans ce dernier cas, il est observé une fraction résiduelle de l'état HS à basse température très importante.

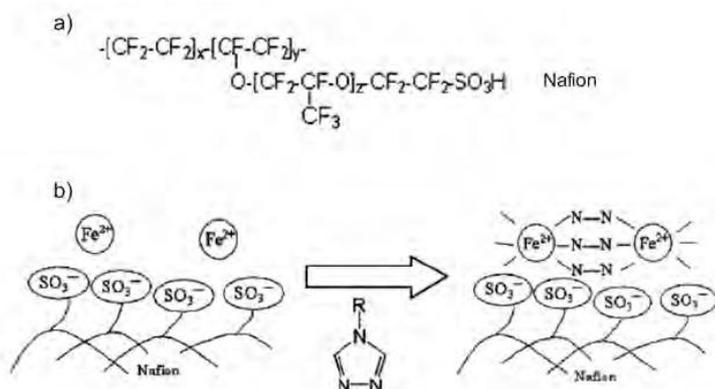


Figure A.3.4.5.- a) Formule moléculaire générale du Nafion, utilisé comme couche d'accrochage et b) Procédé d'élaboration des couches minces à partir du Nafion comme contre-ion (où $N-N = R\text{-trz}$).

Actuellement deux voies de recherche sont principalement développées pour mettre la mise en forme des matériaux à transition de spin. D'un côté, la synthèse de nano-cristaux et nanoparticules et d'autre part l'élaboration de films minces assemblés en multicouches de taille nanométrique.

En ce qui concerne la synthèse de nanoparticules et nano-cristaux, deux familles de composés à transition de spin centrent tout l'intérêt des chercheurs, d'une part la famille des polymères de type clathrate d'Hofmann et d'autre part, la famille des composés à base des ligands 4R-1,2,4,-triazole (R correspond à différents substituants) .

En ce qui concerne l'obtention de nanoparticules de la famille des triazoles, il faut remarquer les premières études du groupe de J.F. Létard sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules du système 1D $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2\}$.^[169] Ces nanoparticules sphériques de taille moyenne d'environ 70 nm présentent une transition de spin similaire à celle de la poudre mais avec une boucle d'hystérésis de 8 K ($T_{c\downarrow} = 303$ K et $T_{c\uparrow} = 311$ K) diminuée de moitié par rapport au composé massif.

En 2007, Coronado et al. ont montré la synthèse des nanoparticules du système $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\}$.^[170] Dans ce cas, la taille des particules est d'environ 11 nm et les

mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montrent le maintien du cycle d'hystérèse de 43 K observé pour la poudre. Ces observations divergentes avec les résultats de Létard et collaborateurs peuvent s'expliquer par la différence de coopérativité dans les deux systèmes. Probablement, le fait que l'on soit en présence de contre-ions et de ligands différents joue un rôle important sur la coopérativité et par conséquent sur le comportement magnétique du système, notamment à très petite échelle.

Très récemment, notre groupe a rapporté l'élaboration et l'étude des propriétés d'une suspension de nanoparticules de 4 nm du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2\}$ (tos = tosylate) dans l'octane.^[171] Les spectres UV-visible montrent la conservation d'une transition de spin abrupte sans hystérésis. Cette suspension a été utilisée pour la fabrication de motifs micrométriques et nanométriques à l'aide d'une méthode de lithographie douce : le tamponnage moléculaire. L'étude Raman des couches micrométriques confirme la transition de spin (*Figure A.3.4.6*).

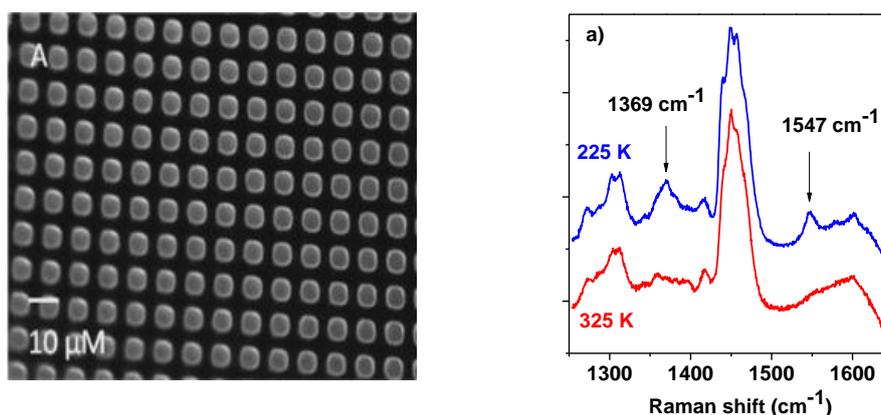


Figure A.3.4.6.- Image optique en champ sombre et étude Raman des motifs micrométriques du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2\}$.

L'ensemble de ces résultats montrent qu'outre la taille des nanoparticules, la conservation des propriétés à l'échelle nanométrique est étroitement liée à la nature des composés.

Récemment, une étude de l'effet de taille sur le comportement magnétique des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})](\text{Br})_2$ a été reportée par Létard et collaborateurs.^[172] Cette étude met en évidence pour ce composé que la diminution de taille entraîne une disparition du cycle d'hystérésis tandis que la température de transition n'est pas affectée. Les auteurs concluent grâce à des analyses DRX poudre que la bistabilité thermique implique la présence d'au moins cinq domaines d'environ 15 nm chacun. D'autre part, le même groupe,

a publié une étude sur des particules isolées de taille microscopique. La microscopie d’interférence différentielle (DIC) en transmission a été utilisée pour conclure que le comportement magnétique de la poudre pourrait être dû à la superposition des propriétés de nanoparticules de différentes tailles.^[173]

Ces derniers mois, l’équipe de Létard a montré un effet LIESST sur des nanoparticules à 10 K.^[174] Les résultats montrent que l’effet de la lumière est indépendant de la taille des nanoparticules et mettent en valeur que cet effet à une origine moléculaire tandis que la transition de spin thermique est liée aux interactions coopératives du réseau.

Enfin, pour développer les applications dans le domaine de la thermométrie et de l’imagerie thermique, notre groupe a reporté la conception d’un dispositif composé de nano-fils de nickel recouvert de nanoparticules à transition de spin de très petite taille (3 nm) du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})](\text{tos})_2$ dopées par un agent fluorescent approprié, la rhodamine-110.^[175]

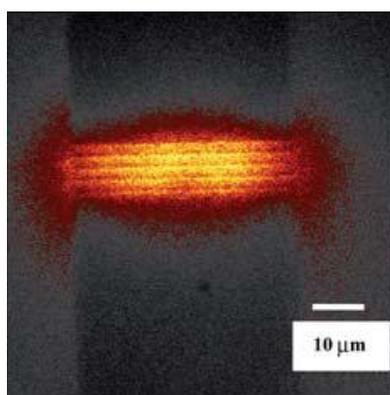


Figure A.3.4.7- Image de microscopie de fluorescence de nano-fils de Ni recouverts de nanoparticules de $\{\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3(\text{tos})_2\}$ dopées avec la rhodamine-110 et traversés par un courant électrique.

Il est montré comment la luminescence peut être utilisée comme sonde de l’état de spin de l’échantillon et par conséquent comme sonde thermométrique. (**Figure A.3.4.7**).

A propos de l’étude réalisée sur l’élaboration de nanoparticules du système clathrate d’Hofmann $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), trois principaux résultats ont été publiés simultanément. Les équipes de T. Mallah et J. A. Real ont rapporté des nanoparticules à base du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et notre équipe en collaboration avec le groupe de J. Larionova des nanoparticules à base du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$. Différentes techniques d’encapsulations ont été utilisées.

Par le biais de microémulsions, le groupe de T. Mallah ^[176] a pu synthétiser des nanoparticules d'environ 7 et 14 nm. Concernant le comportement magnétique, il est observé une diminution des températures de transition avec perte de l'hystérésis, une transition de plus en plus graduelle et une augmentation de la fraction résiduelle HS à basse température, lorsque la taille des particules diminue (**Figure A.3.4.7**).

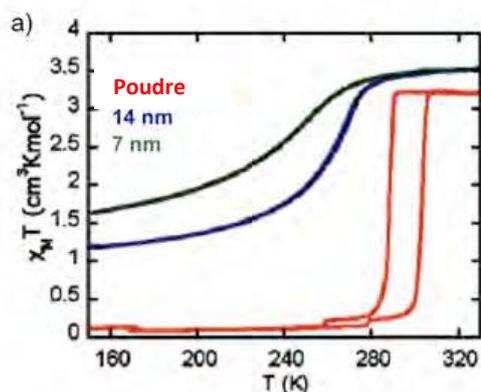
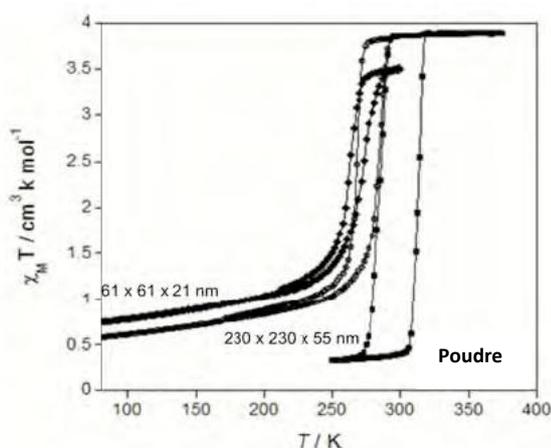


Figure A.3.4.7.- Susceptibilité magnétique vs T pour le composé $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$: poudre (rouge), nanoparticules de 14 (bleu) et 7 nm (vert).

L'équipe de J. A. Real a publié la synthèse de nano-cristaux de plus grandes tailles du même composé : nano-cristaux de $Fe(pz)[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ de taille $230 \times 230 \times 55$ nm et de $Fe(pz)[Pt(CN)_4] \cdot 5/2H_2O$ de $61 \times 61 \times 21$ nm.^[177] Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montrent également que la diminution de taille des particules s'accompagne de la diminution des températures de transition et de la largeur de d'hystérèse, ainsi que de l'augmentation de la fraction HS à basse température (**Figure A.3.4.8**).

Figure A.3.4.8.- Représentation de la susceptibilité magnétique vs T pour le système $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ sous forme de poudre, et de nano cristaux de dimensions $230 \times 230 \times 55$ et $61 \times 61 \times 21$ nm.



Des nanoparticules du système analogue $Fe(pz)[Ni(CN)_4]$ ont été rapportées par notre groupe en collaboration avec le groupe de J. Larionova (**Figure A.3.4.9**). Des nanoparticules

de très petite taille (3.8 nm) ont été obtenues en utilisant comme matrice un polymère naturel : le chitosan,^[178] qui est constitué de pores de taille régulière à l’intérieur desquelles se trouvent des fonctions amines. Le comportement magnétique de ces nanoparticules montre la conservation d’une transition de spin avec un cycle d’hystérésis ($T_{c\downarrow} = 280$ K et $T_{c\uparrow} = 290$ K, un cycle de 20 K avait été observé pour le matériel massif). Pour ce matériau, la spectrométrie Mössbauer montre une fraction résiduelle LS à haute température d’environ 30% et une fraction résiduelle HS à basse température d’environ 30%. La fraction importante de ces centres fer(II) non actifs peut être en partie expliquée par la quantité des atomes de fer située à la surface des nanoparticules.

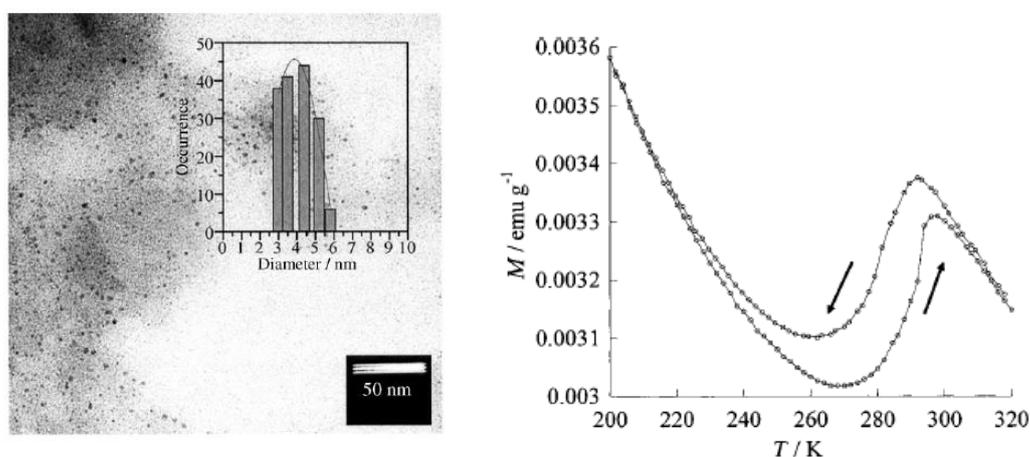


Figure A.3.4.9.- Image TEM et étude magnétique des nanoparticules de 4 nm du composé $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

La variation de coopérativité, observée pour des nanoparticules de tailles comparables de composés similaires mais élaborés à partir de différentes méthodes, semble donc être liée à la nature de la matrice résiduelle qui entoure les nanoparticules. Cette dernière pourrait agir sur l’environnement des centres métalliques situés à la surface des nanoparticules et également sur les interactions élastiques entre les nanoparticules.

Concernant les recherches sur l’élaboration de couches minces, plusieurs exemples dans la littérature montrent l’utilisation des méthodes telles que l’adsorption séquentielle multiple (MSA de l’anglais « multiple sequential adsorption ») ou le dépôt couche-par- couche (LBL de l’anglais « layer-by-layer ») où les matériaux sont déposés sur un substrat adéquat par immersions successives dans des solutions de chacun des composants. Par exemple, la méthode MSA a été utilisée par Tieke et *al.* pour l’obtention de couches minces du composé bleu de Prusse et de ses analogues.^[179] Les auteurs ont démontré, à l’aide de mesures AFM et

par absorbance dans l'UV/visible, que l'utilisation de temps d'immersion courts (1 min) favorise le dépôt de ces complexes. Une corrélation entre épaisseurs des couches minces déposées et nombre de cycles de dépôt effectués est mis en évidence. D'autre part, l'étude topographique de ces couches minces par microscopie électronique à balayage (MEB) révèle la présence de nombreuses petites particules de différentes tailles adsorbées sur la surface. Récemment, Wöll et *al.* ont étudié le mécanisme de croissance d'un complexe de coordination ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$) sur une surface d'or préalablement fonctionnalisée.^[180] Les auteurs montrent, par des mesures de résonance des plasmons de surface (SPR) que l'utilisation de la méthode couche-par-couche permet de contrôler l'épaisseur du polymère sur le substrat. Il est démontré que la croissance de la couche mince dépend également de la nature des précurseurs utilisés. Ainsi, la formation du dépôt est possible à partir de l'acétate de cuivre, tandis qu'elle n'est pas observée lorsqu'on utilise le dérivé nitré. La formation du dimère dans le cas du dérivé acétate ($\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$) semble favoriser le processus d'adsorption. Enfin, la croissance épitaxiale, selon deux directions cristallographiques différentes, est mise en évidence par des mesures de diffraction des rayons X sur la surface. En effet, l'orientation de croissance préférentielle est déterminée par la nature de la fonction terminale de la couche d'accrochage (groupe OH ou COOH).

Les premiers composés à transition de spin mis en forme de couche minces sur des surfaces d'or ont été les polymères 3D $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Ces résultats ont été publiés par notre équipe en collaboration avec l'équipe de J. A. Real.^[181] La croissance du composé est réalisée à partir d'un substrat d'or préalablement fonctionnalisé par un thiol qui est immergé successivement dans une solution de chaque composant qui forme le réseau 3D. L'assemblage séquentiel de ces composants nous permet, après un certain nombre de cycles, d'obtenir une couche mince du polymère de coordination d'une certaine épaisseur. Grâce aux mesures par spectroscopie Raman, nous pouvons caractériser l'état de spin des films minces en fonction de la température. Il a été montré que ces couches minces présentent des propriétés proches de celles des composés en l'état de poudre. Toutefois les mesures d'AFM ont mis en évidence que l'épaisseur de ces couches minces est d'environ 150 nm après 15 cycles, ce qui ne correspond pas à la valeur attendue pour une réelle croissance couche par couche. Suite à ce travail, a été publié l'élaboration de micro et nanostructures à base de ces couches minces de ces composés par la combinaison des techniques de lithographie électronique et de la méthode d'assemblage séquentiel. Ainsi, des réseaux de motifs avec des tailles comprises entre 20 μm et 50 nm ont été obtenus.^[182] Les mesures

réalisées par AFM ont démontré que l’épaisseur du dépôt est plus faible lorsqu’on diminue la taille du motif.

Selon le même principe, des couches minces et des nano motifs du système $[\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ et $\text{azpy} = 4,4'$ -azopyridine) ont également été élaborés.^[183] Dans ce cas, la surface est fonctionnalisée par le même ligand azpy constituant le réseau 3D et bien que l’épaisseur suive une tendance linéaire avec le nombre de cycles réalisés, l’épaisseur mesurée est le double de la valeur attendue selon les données cristallographiques. Ces films présentent, de la même façon, une transition de spin très proche de celle de la poudre et montrent également un effet LIESST en dessous de 120 K.

Dans le troisième chapitre de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l’élaboration et l’amélioration de l’état de surface de couches minces et de nanostructures de composés de polymères de coordination poreux de type clathrate d’Hoffman.

B.1- Composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$)

B.1.1. Introduction et objectifs

Entre les années 1960 et 1980 Iwamoto et *al.* ont étudié des composés à base de cyanures polymériques hétéro-métalliques constitués essentiellement par les ions Ni(II), Cd(II), Hg(II) et Ag(I).^[184] A titre d'exemple, le composé bimétallique $\{\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ contient quatre ions $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ qui coordinent un atome de cadmium pour former des réseaux parallèles infinis. D'autre part, pour compléter la sphère de coordination du Cd(II), les positions axiales sont occupés par des atomes d'azote des ligands 4,4'-bipy ; les atomes d'azote opposés du ligand coordinent les atomes Ag qui sont tri-coordinés. La structure qui en résulte correspond à un polymère tridimensionnel avec deux réseaux identiques 3D interpénétrés.

Durant ces dernières années, des réseaux tridimensionnels doublement interpénétrés de formule générale $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ ^[83] où L = Pyrazine ou 4, 4'-bipy (4,4'-bipyridine) ou bpe (trans-1,2-bis(4-pyridil)-éthylène) ont également été synthétisés. Les structures cristallines de ces composés sont très proches de celles rapportées par Iwamoto et *al.* Ces composés sont formés par deux réseaux 3D doublement interpénétrés constitués de plan parallèles 2D de $\{\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$. Ces plans sont reliés par le ligand L pontant deux atomes de Fe(II) adjacents dans le cas de la pz et pontant un atome de Fe(II) et un atome d'Ag(I) (tri-coordiné) dans le cas des ligands bpe et 4,4'-bipy.

Le comportement magnétique de ces composés diffère en fonction de la nature du ligand. Ainsi, le composé avec le ligand pyrazine reste LS dans toute la gamme de température comprise entre 4 et 350 K, tandis que dans le cas du ligand 4,4'-bipy, et pour la même gamme de température, le composé reste HS. Enfin, une étude sur les cristaux du dérivé bpe met en évidence une transition de spin coopérative, incomplète et avec un des plus larges cycles d'hystérésis observés jusqu'à présente de 95 K, entre 120 K et 215 K.

Ces résultats nous ont motivé pour synthétiser de nouveaux complexes bimétalliques polymériques du type Fe(II)-M(I) ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) avec des ponts cyanure et le ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac, voir synthèse du ligand dans la partie B.2.2).

B.1.2. Synthèse des composés $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) sous forme de poudre

B.1.2.1- Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

Une solution de $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (222 mmol, 10 ml $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1)) est ajoutée goûte à goûte (0.5 ml/min) au mélange contenant une solution de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (222 mmol, 10 ml H_2O) et une solution de bpac (222 mmol, 10 ml MeOH). Le précipité rouge obtenu est lavé avec un mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1), filtré et séché sous vide à température ambiante. Analyses élémentaires expérimentales : C = 45.50 %, H = 1.85 % et N = 15.17 %. Calculé pour $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ C = 45.69 %, H = 2.19 % et N = 15.22 %. La présence de deux molécules de bpac dans la structure a été également confirmée par des analyses thermogravimétriques.

B.1.2.2- Synthèse du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Une solution de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (222 mmol, 10 ml $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1 :1)) est ajouté goûte à goûte (0.5 ml/min) au mélange contenant une solution de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (222 mmol, 10 ml H_2O) et une solution de bpac (222 mmol, 10 ml MeOH). Aucun précipité n'est observé et la solution jaune est laissée sous flux d'argon pour une évaporation lente du solvant. Le jour suivant, le précipité microcristallin rouge obtenu est filtré, lavé avec un mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1) et séché sous vide à température ambiante.

B.1.3- Obtention de monocristaux du système $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

La détermination de la structure du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ a été rendu possible grâce à l'obtention de monocristaux par une technique de diffusion en phase liquide. Des cristaux de qualité suffisante pour une mesure de diffraction X du composé analogue d'Au n'ont pu être obtenu, à ce jour.

Un tube dont le volume total est de 10 ml a été employé pour la cristallisation en tube en H. Dans une branche du tube est introduite une solution aqueuse (0.6 ml) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23 mg, 0.06 mmol). L'autre branche du tube contient un mélange de 0.6 ml d'une solution aqueuse de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (28 mg, 0.066 mmol) et 0.4 ml d'une solution méthanolique de bpac (13 mg, 0.066 mol). Le tube est complété avec une solution $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1). Après trois semaines de diffusion, des monocristaux de couleur rouge sont obtenus.

B.1.4- Structure du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

Le composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/n$) avec comme paramètres de maille $a = 9.6157(6)$, $b = 10.9602(7)$ et $c = 13.2897(8)$ Å. La structure cristalline, mesurée à 250 K, est formée par deux réseaux tridimensionnels interpénétrés. Ces réseaux identiques sont constitués par des plans parallèles 2D $\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ qui sont reliés entre eux par l'intermédiaire des ligands bpac pontant un atome de fer et un atome d'argent. Les atomes d'argent sont tricordinés avec des distances de liaison $\text{Ag}-\text{C}14 = 2.085(4)$ Å, $\text{Ag}-\text{C}13 = 2.084(4)$ et $\text{Ag}-\text{N}1 = 2.573(4)$. Quatre atomes d'azote des groupes $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ forment le plan basal autour de l'atome de fer avec des distances de liaison $\text{Fe}-\text{N}(3)$ and $\text{Fe}-\text{N}(4)$ égales à 2.121(3) et 2.191(3) Å. D'autre part, les distances $\text{Fe}-\text{N}$ axiales sont équivalentes et égales à 2.224(3) Å (*figure B.1.4.1*).

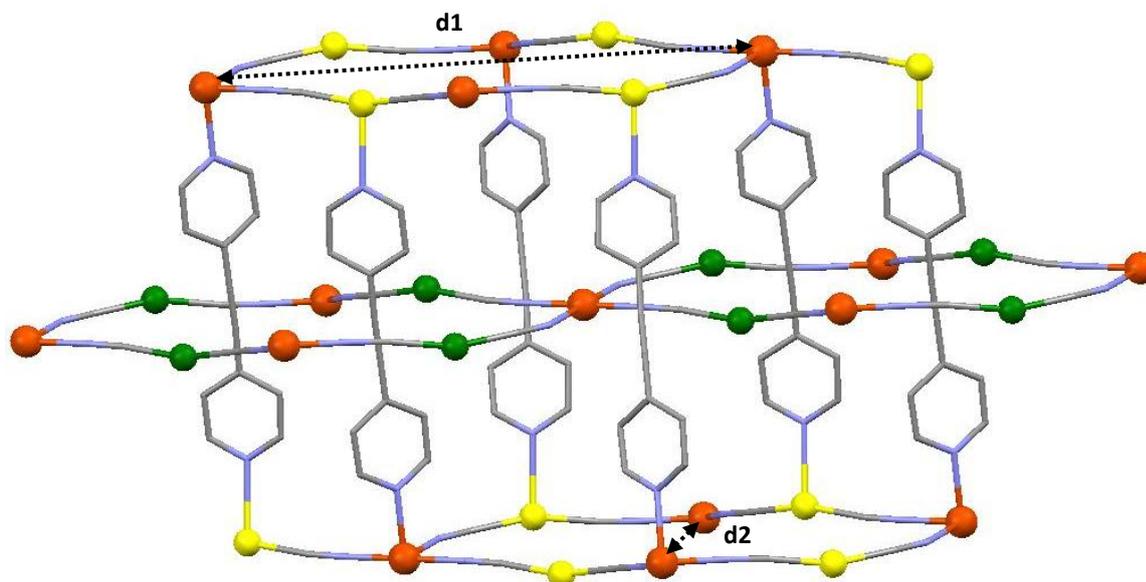


Figure B.1.4.1- Vue du double réseau interpénétré du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$. (Fe = Sphères oranges, Ag = Sphères jaunes et vertes pour chaque réseau)

La distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ entre deux atomes de fer adjacents $\text{Fe}-\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}-\text{Fe}$ est de 10.822(8) Å tandis que la séparation $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ au travers des diagonales des pseudo losanges est 17.121 et 10.960 Å (distance d1 et d2 sur *figure B.1.4.1*); les angles internes correspondants font 93.37(14) et 86.63(14)°. Deux plans consécutifs sont disposés de telle sorte que les atomes de fer d'un plan donné, se trouvent juste du centre des losanges définis par les unités $\{\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}_4$ constituant l'autre plan (*figure B.1.4.2*).

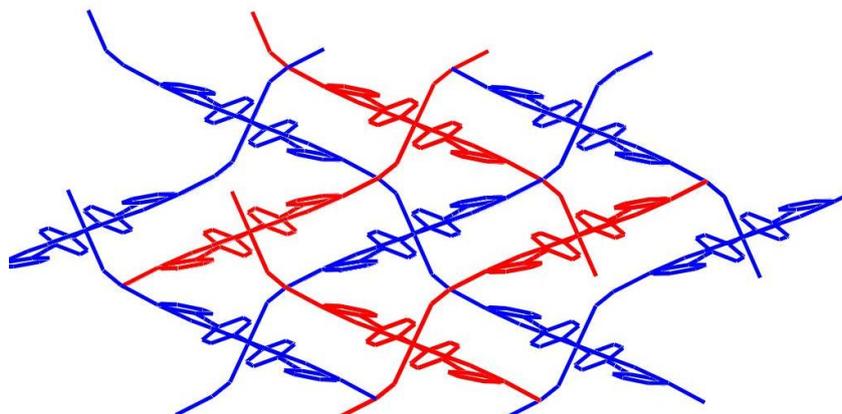


Figure B.1.4.2- Disposition relative des deux réseaux (rouge et bleu) 2D $\{Fe[Ag(CN)_2]_n\}$ consécutifs.

Deux ligands bpac traversent les cavités définies par les unités $\{Fe[Ag(CN)_2]_4\}$ des plans consécutifs et constituent les piliers des réseaux tridimensionnels indépendants et interpénétrés **figure B.1.4.3**. La **figure B.1.4.4** montre l'unité asymétrique de la structure et présente une sélection de distances et d'angles.

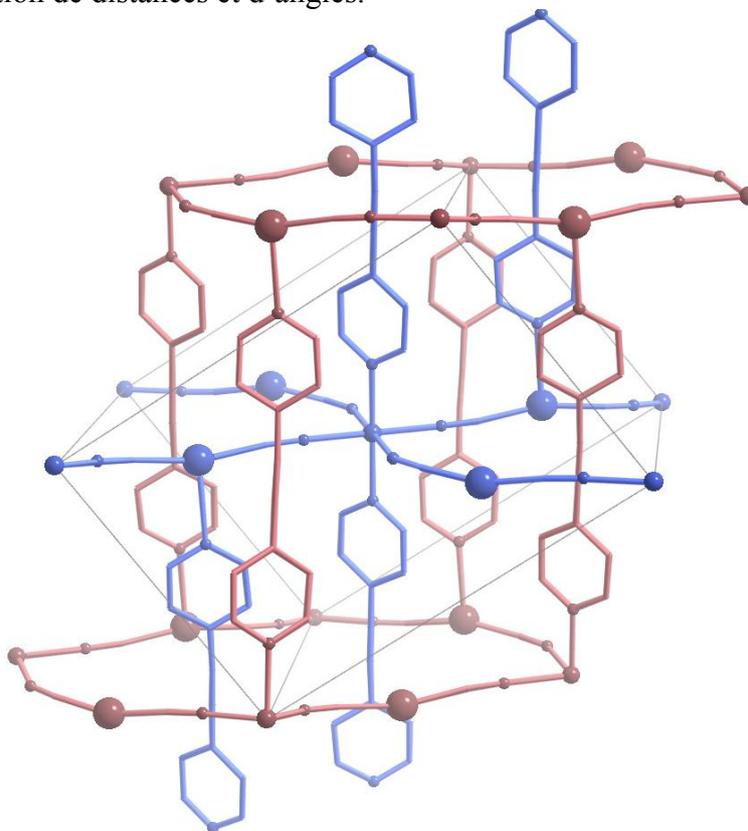
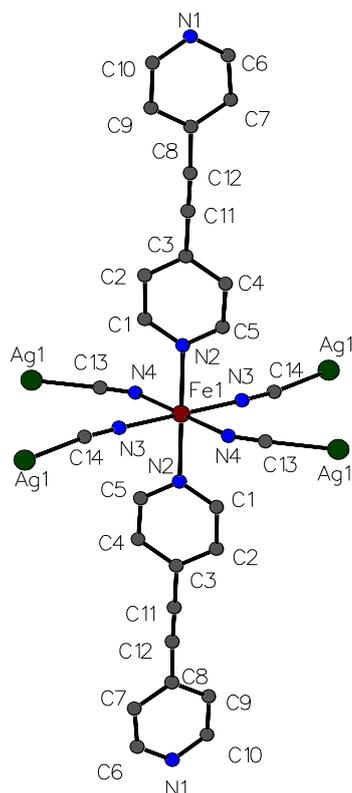


Figure B.1.4.3- Vue du double réseau (réseau bleu et réseau rouge) interpénétré du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]$ montrant les piliers bpac qui traversent les motifs $\{Fe[Ag(CN)_2]_4\}$ ($Fe =$ petites sphères, $Ag =$ grandes sphères).



Fe-N(3)	2.121(3)	N(4)-C(13)	1.135(5)
Fe-N(4)	2.191(3)	Ag-C(13)	2.085(4)
Fe-N(2)	2.224(3)	Ag-C(14)	2.084(4)
N(1)-Ag	2.573(4)	N(3)-C(14)	1.147(5)
N(3)-Fe-N(4)	90.6(2)	N(3)-Fe-N(3)	179.999(1)
N(3)-Fe-N(4)	89.2(5)	N(4)-Fe-N(2)	90.30(13)
C(14)-Ag-C(13)	163.47(15)	N(4)-Fe-N(2)	89.70(13)

Figure B.1.4.4- Sélection de distances de liaison (Å) et d'angles (°) du complexe $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$.

Le cristal a ensuite été refroidi à 110 K mais la structure n'a pu être résolue, certainement en raison de la superposition de 2 réseaux interpénétrés dont les centres fer sont dans un état de spin différent (voir mesures magnétiques ci-dessous).

B.1.5- Propriétés magnétiques

B.1.5.1- Propriétés magnétiques du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$

La dépendance thermique du produit $\chi_M \cdot T$ lors de trois cycles consécutifs de refroidissement et de chauffage (2 K min^{-1}) du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$ est représentée sur la **figure B.1.5.1**.

Pour les trois cycles la valeur du produit $\chi_M \cdot T$ à température ambiante est de $3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Lors du premier cycle, $\chi_M \cdot T$ reste constante jusqu'à 150 K et décroît rapidement entre 150 et 113 K (où $\chi_M \cdot T = 2.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Suite à un léger plateau autour de 110 K, $\chi_M \cdot T$ diminue jusqu'à 1.7 K mol^{-1} à 70 K, cette valeur reste constante jusqu'à 30 K indiquant que la transition n'est pas complète. La diminution de $\chi_M \cdot T$ au dessous de 30 K est due à la levée de dégénérescence en champs nul de l'état $S = 2$ des atomes de Fe(II) HS résiduels.

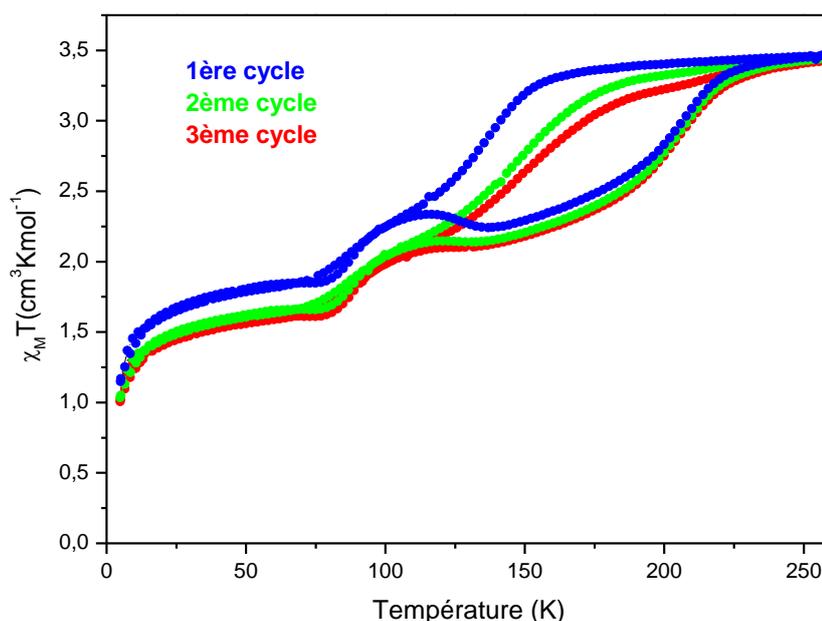


Figure B.1.5.1.- Dépendance thermique du produit $\chi_M T$ du complexe $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$.

Lorsqu'on augmente la température le comportement magnétique du composé est quasi réversible entre 5 et 113 K (légère relaxation vers 80 K), et au dessus de cette température, nous observons une deuxième relaxation plus significative ($\chi_M \cdot T$ décroît de 2.42 à $2.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, soit environ 5 % des molécules passent de l'état HS vers l'état LS), puis le composé présente une boucle d'hystérésis (large de 65 K entre 136 et 201 K). Lors des deuxième et troisième cycles en température, les caractéristiques de la transition sont visiblement modifiées. Notamment, la première température de demi-transition $T_{1/2\downarrow}$ qui est décalée vers les plus hautes températures (136, 152 et 160 K au première, deuxième et troisième cycle, respectivement). A 110 K $\chi_M \cdot T$ atteint une valeur de $2.07 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (légèrement plus basse que celle du première cycle) indiquant que dans ce cas moins de centres Fe^{2+} ont été piégés dans l'état HS. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la température de transition. Au dessous de 110 K la valeur de $\chi_M \cdot T$ décroît jusqu'à $1.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 50 K. Lors de la

remonté en température il n'est pas observé d'effet de relaxation significatif après le plateau. Finalement, la température de transition $T_{1/2\uparrow}$ se maintient vers 200 K pour les 3 cycles thermiques.

Les différents comportements magnétiques mesurés lors de la réalisation de plusieurs cycles indiquent que le composé peut être le siège de modifications structurales provoquées par la transition de spin.

B.1.5.1- Propriétés magnétiques du composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

Sur la *figure B.1.5.2*, la valeur du produit $\chi_M.T$ est de $3.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entre 400 et 300 K. Au dessous de 300 K $\chi_M.T$ décroît graduellement pour atteindre une valeur de $1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 80 K. Entre 80 et 30 K la susceptibilité magnétique reste quasi constante ($1.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) indiquant que la transition est incomplète. La diminution de $\chi_M.T$ observée en dessous de 30 K est indicative de la présence d'une levée de dégénérescence en champs nul. Lorsqu'on remonte en température le comportement magnétique est réversible.

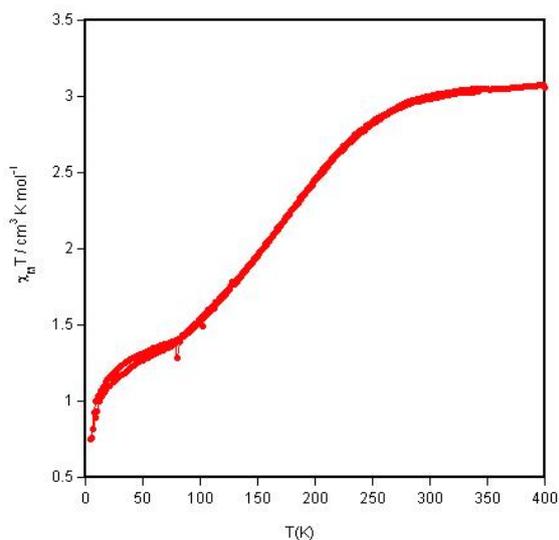


Figure B.1.5.2 - Variation thermique du produit $\chi_M.T$ du complexe $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$

B.1.6- Spectrométrie Mössbauer du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$

La spectrométrie Mössbauer du fer permet de mesurer les proportions relatives des deux espèces HS et LS à une température donnée. De plus, cette technique peut nous aider à différencier deux types d'atomes de Fe(II) dans le même état de spin mais dans un environnement différent. Le composé $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ qui présente une transition de spin en 2 étapes a donc été étudié par spectrométrie Mössbauer pour voir si deux types de centres Fe(II) coexistent ou non dans le matériau. La figure B.1.6.1 montre l'évolution des spectres Mössbauer en fonction de la température et l'évolution détaillée des paramètres Mössbauer

des différentes espèces en fonction de la température est reportée dans le *tableau B.1* (déplacement isomérique (δ), éclatement quadripolaire (QS) et demi largeur de raie à mi-hauteur ($\Gamma/2$)).

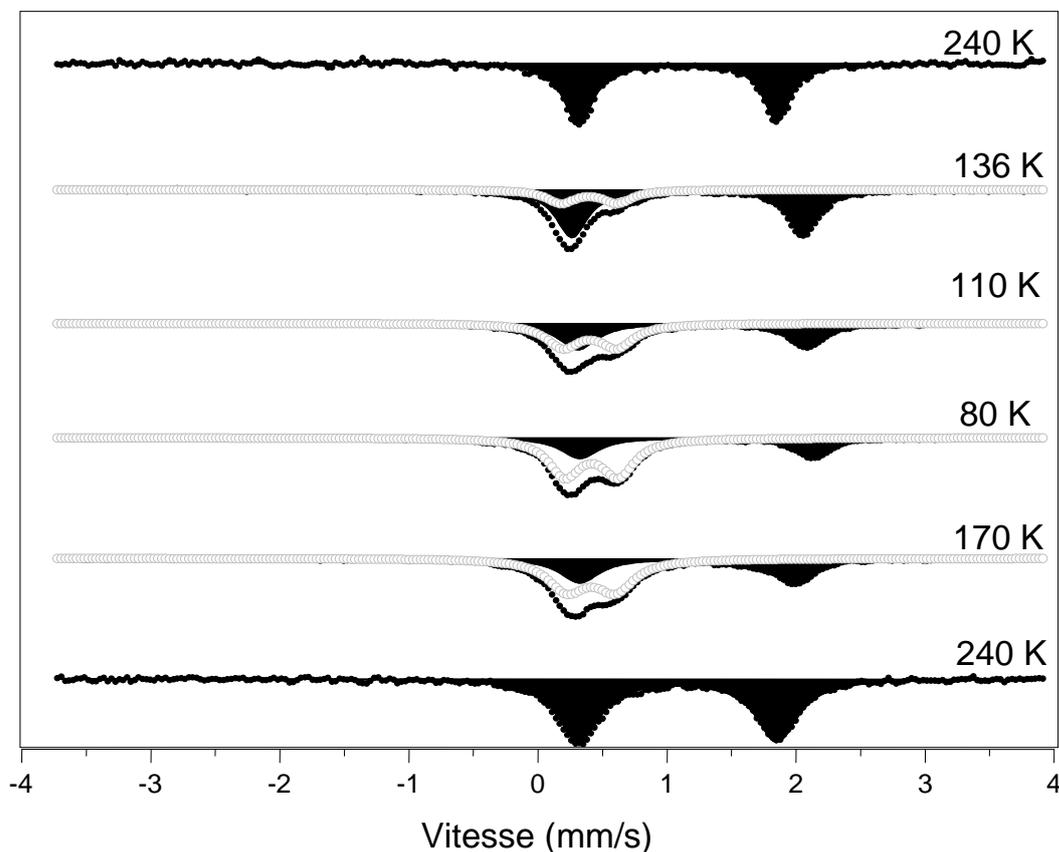


Figure B.1.6.1- Evolution des spectres Mössbauer en fonction de la température lors du refroidissement puis du chauffage.

A 240 K, le spectre se présente sous la forme d'un seul doublet avec un déplacement isomérique $\delta = 1.085(4)$ mm s⁻¹ et un éclatement quadripolaire $QS = 1.53(7)$ mm s⁻¹. Ces deux paramètres, en accord avec les valeurs reportées dans la littérature,^[186] sont caractéristiques d'une espèce Fe(II) HS. A 136 K, l'apparition d'un doublet supplémentaire avec un déplacement isomérique $\delta = 0.398(18)$ mm s⁻¹ et un éclatement quadripolaire $\Delta E_Q = 0.440(29)$ mm s⁻¹ est représentative d'une espèce LS. A chaque température, les fractions de molécules dans les deux états de spin peuvent être déterminées par l'aire des doublets du spectre simulé. Les valeurs déterminées pour les proportions des deux états à chaque température sont en bon accord avec le résultat des mesures magnétiques.

T(K)	Haut-spin			Bas-spin			$A_{HS}/A_{tot}(\%)$
	δ (mms ⁻¹)	QS (mms ⁻¹)	$\Gamma/2$ (mms ⁻¹)	δ (mms ⁻¹)	QS (mms ⁻¹)	$\Gamma/2$ (mms ⁻¹)	
240	1.085(4)	1.537(7)	0.127(8)				100
136	1.159(3)	1.791(7)	0.141(1)	0.40(2)	0.44(3)	0.14(2)	79.7
110	1.197(4)	1.771 (8)	0.156(6)	0.404(7)	0.42(1)	0.16(1)	54
80	1.228(7)	1.81(1)	0.150(9)	0.416(6)	0.41(1)	0.178(8)	37.6
170	1.098(6)	1.77(1)	0.183(8)	0.413(4)	0.376(8)	0.180(8)	45.3
293	1.050 (5)	1.379(9)	0.222(7)				100
240	1.085(4)	1.536(7)	0.197(6)				100

Tableau B.1. - Variation thermique des paramètres Mössbauer du complexe $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$.

Il est à noter que lors de la remontée en température la largeur des doublets augmente significativement par rapport aux mesures faites en descente de température. Cette évolution, en accord également avec le résultat de l'étude magnétique, confirme l'apparition de défauts cristallins (désordre) dans le réseau.

B.1.7- Spectrométrie Raman sur pression pour le complexe $\{Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2\}$

L'étude du comportement magnétique de ce complexe a montré une transition incomplète qui semble être lié au piégeage (quench en anglais) thermique du système à basse température. Afin de vérifier cette hypothèse, des études sous pression contrôlée ont été réalisées dans le but d'induire une transition complète. La spectroscopie Raman est une excellente technique qui permet de suivre les variations de fréquences de vibrations liées aux modifications structurales au sein du complexe lors de la TS. Par conséquent, une étude Raman des monocristaux du composé $\{Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2\}$ a été effectuée en fonction de la pression appliquée à température ambiante à l'aide d'une cellule à enclume de diamant.

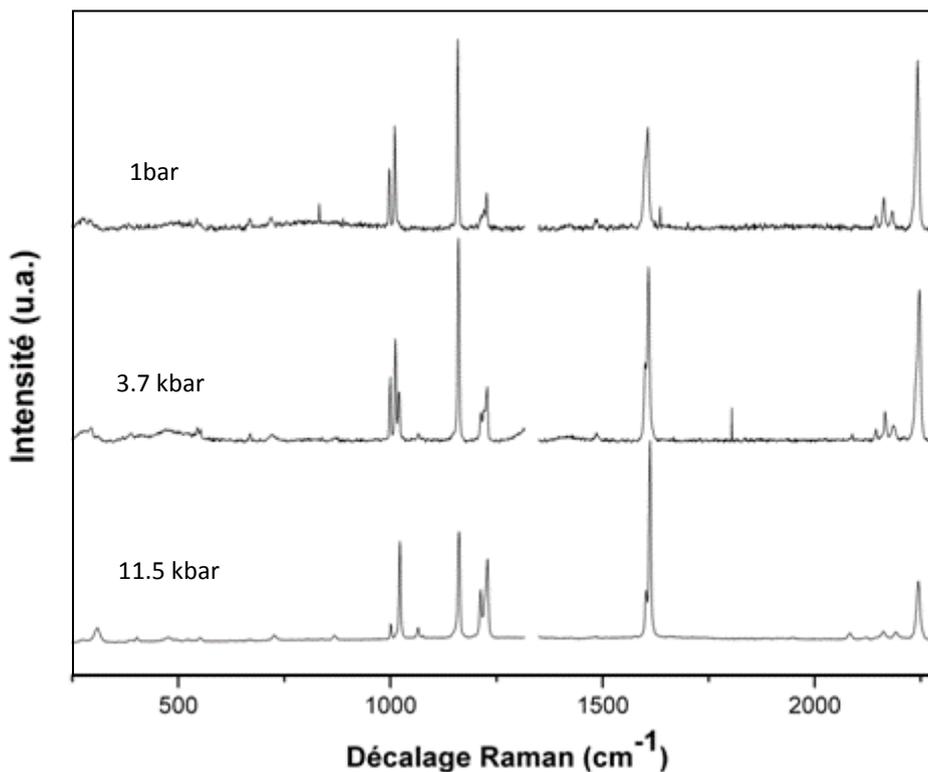


Figure B.1.7.1- Spectre Raman du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2bpac$ en fonction de la pression appliquée

Les spectres de la **figure B.1.7.1** montrent lors d'une augmentation de la pression la variation d'intensité et le déplacement des modes de vibration situés à 2240, 2185, 2162 et 1160 cm^{-1} . De plus, un mode de vibration situé à 1213 cm^{-1} apparaît à environ 1.85 kbar.

D'autre part comme nous pouvons le voir sur la **figure B.1.7.2** la bande à 1007 cm^{-1} , qui est observée à basse pression, disparaît lors du passage à haute pression, et inversement, le mode de vibration situé à 1017 cm^{-1} est présent uniquement à haute pression. Ces modes attribués à la « respiration » des cycles aromatiques du ligand constituent de bons marqueurs des états HS (1007 cm^{-1}) et LS (1017 cm^{-1}) pour suivre la transition de spin.

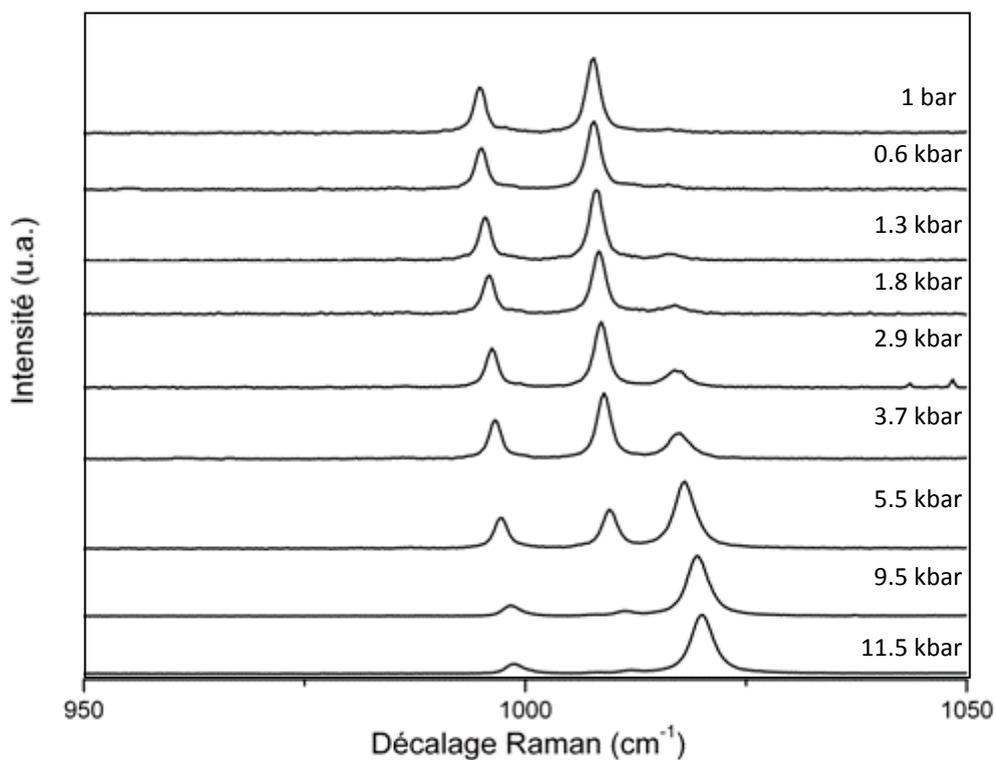


Figure B.1.7.2- Spectre Raman du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$ en fonction de la pression appliquée.

La **figure B.1.7.3** montre la variation du rapport d'intensités des deux marqueurs en fonction de la pression appliquée : $\text{aire } 1007 \text{ cm}^{-1} / (\text{aire } 1007 \text{ cm}^{-1} + \text{aire } 1017 \text{ cm}^{-1})$. Comme il est attendu, la forme HS est prédominante à basse pression tandis que la fraction LS est majoritaire à haute pressions.

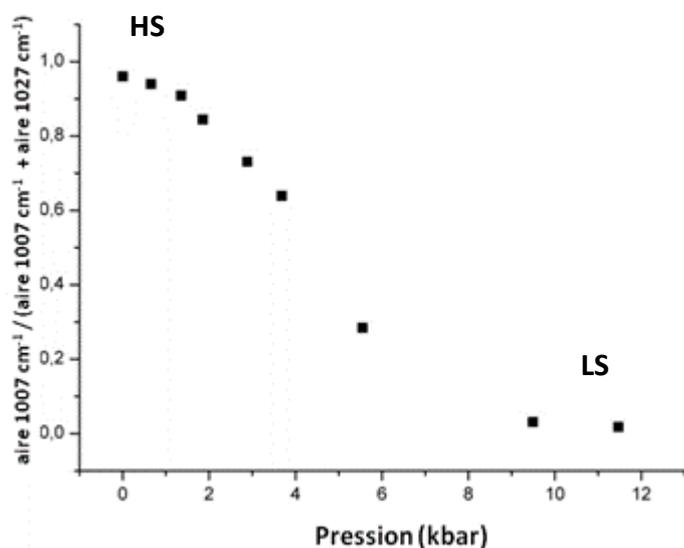


Figure B.1.7.3 – Variation du rapport d'intensité Raman normalisé en fonction de la pression appliquée.

Ces résultats montrent qu'une transition de spin complète peut être induite par une pression d'environ 8 kbar à température ambiante pour ce composé.

B.1.8 – Discussion

La synthèse d'une nouvelle famille de composés de type $Fe(L)_2[M(CN)_2]$ où $L = 4,4'$ -bis(pyridil)acétylène(bpac) et $M = Ag$ et Au a été réalisée.

Dans le cas de l'analogue d'argent, la structure cristalline a été déterminée et montre une isostructuralité avec les composés $Fe(bpe)_2[Ag(CN)_2]$ et $Fe(bipy)_2[Ag(CN)_2]_2$.

Concernant ses propriétés physiques, le comportement magnétique du composé $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$ révèle des caractéristiques proches de celles montrées pour l'analogue avec le ligand bpe. Effectivement, il est observé une transition incomplète avec des températures de transition similaires : 134 et 201 K ($\Delta T = 67$ K) et 120 et 215 K ($\Delta T = 95$ K) pour les analogues avec les ligands bpac et bpe, respectivement. Cependant, contrairement au dérivé bpe et certainement en raison de la différence de rigidité entre les deux ligands, le complexe avec le ligand bpac montre une transition qui se produit en deux étapes. Finalement, pour les deux complexes, la coopérativité du système est réduite après plusieurs cycles thermiques, ce qui peut s'expliquer par la formation de défauts cristallins.

Le complexe $Fe(bpac)_2[Ag(CN)_2]_2$ a été également étudié par spectrométrie Mössbauer. Dans la région du plateau, à 110 K, les mesures indiquent qu'environ 50 % des centres de Fe(II) ont transités vers l'état bas spin. Par ailleurs, le système est piégé vers 80 K, pour des raisons cinétiques. Tous ces résultats sont en accord avec les mesures de la susceptibilité magnétique réalisées en fonction de la température.

Enfin, le composé a été étudié par spectroscopie Raman sur pression. Il a été montré que la pression de transition à température ambiante pour ce composé est d'environ 4 kbar. Les expériences montrent que tous les centres de Fe(II) passent vers l'état LS en appliquant une pression au dessus de 8 kbar.

B.2 - Composé $Fe(bpac)[M(CN)_4]$ ($M = Pt, Pd$ ou Ni)

B.2.1. Introduction et objectifs

La nécessité d'optimiser la « communication » entre les centres actifs présentant une transition de spin a poussé la recherche vers de nouvelles voies synthétiques, non seulement pour l'obtention de systèmes plus rigides, mais également pour l'obtention de systèmes plus versatiles du point de vue chimique et structural. Parmi les ligands pontant adéquats, les cyanures se sont révélés comme des unités structurales fondamentales dans la conception de polymères 2D et 3D à transition de spin. De plus, l'utilisation de dérivés des cyanures tels que les briques cyanométallates $[M^I(CN)_2]^-$ ($M^I = Cu, Ag, Au$), $[M^{II}(CN)_4]$ ($M^{II} = Pt, Pd, Ni$), $[M(CN)_6]$ ($M = Cr(III), Fe(II), Fe(III), Co(III), etc$), $[M(CN)_8]$ ($M = W(IV), W(V), Mo(IV), Mo(V), etc$) permet la synthèse de nombreux polymères de coordination homo- et hétéro-nucléaires qui présentent une grande diversité structurale et des propriétés magnétiques, optiques, électrochimiques et zéolitiques intéressantes. C'est pour cette raison que cette grande famille de composés est une source d'inspiration pour l'obtention de nouveaux composés polymériques à transition de spin.

En particulier, les composés du type clathrates d'Hofmann^[73a,73b, 77] constituent une part intéressante de cette famille de composés métal-cyanure à partir de laquelle surgirent les premiers composés à transition de spin. De plus, ces composés ont attiré l'attention des chimistes à cause de leur capacité d'accueillir ou absorber des molécules invitées dans leurs structures.

Durant ces dernières années, comme il a été déjà montré dans le chapitre A, la chimie des composés du type clathrates d'Hofmann dans le contexte de l'étude de la transition de spin^[77] et des propriétés d'adsorption^[146,187,188] ainsi que de la mise en forme de ces matériaux sous formes de couche minces^[181,182,183] ou de nanoparticules^[169,170,177,178] a été fortement développée.

A la vue des résultats précédents autour de la chimie des polymères multifonctionnels de type clathrate d'Hoffman, l'un des objectifs de ce travail de thèse reporté dans ce chapitre consiste à agrandir la famille de ces composés en modifiant le ligand **L** dans le système du type $Fe(L)[M(CN)_4]$ ($M = Ni, Pd$ ou Pt). Le choix de **L** qui joue le rôle de ligand pontant

entre les couches cyanure-bimétalliques a été fait dans le but d'atteindre les propriétés suivantes :

- 1) Obtenir un système rigide, c'est-à-dire que **L** doit avoir une structure qui confère au polymère de coordination une configuration où la « communication » entre les centres actifs soit effective afin de pouvoir atteindre une transition de spin coopérative avec une hystérèse thermique si possible proche de la température ambiante, caractéristique indispensable pour la plupart des futures applications.
- 2) Obtenir un système plus ouvert, c'est-à-dire que plus **L** sera long plus la distance interplanaire sera important dans le composé et par conséquent les vides ou pores créés à l'intérieur du réseau seront importants. Cette deuxième condition est consacrée à la recherche de polymères avec des propriétés d'adsorption prometteuses. Il y aura donc un compromis à trouver entre longueur et rigidité du ligand.

Deux exemples de polymères 3D du type $\text{Fe}(\text{L})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ont été reportés en mettant en évidence les variations des propriétés magnétiques et structurales en fonction de la nature de **L**, $\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4$ ^[77] et $\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}(\text{CN})_4$ ^[183] (**pz** = pyrazine, **azpy** = 4,4'-azopyridine et M = Pd, Pt ou Ni). Dans les deux cas, le ligand bis-bidente est pontant entre deux atomes de Fe(II). L'étude des propriétés physiques (magnétisme, DRX, Raman...) démontre un comportement très différent pour les deux composés (voir étude magnétique sur la *figure B.2.1.1*). Pour le composé avec le ligand pyrazine, les mesures montrent une transition de spin avec une boucle d'hystérèse de 25 K centrée à température ambiante ($T_{c\downarrow} = 284$ K et $T_{c\uparrow} = 309$ K) pour le produit dans sa forme déshydratée tandis que dans le cas de l'azopyridine (monocristaux déshydratés), la transition est décalée vers les plus basses températures en montrant un cycle d'hystérèse de 18 K centré à 181 K ($T_{c\downarrow} = 172$ K et $T_{c\uparrow} = 190$ K).

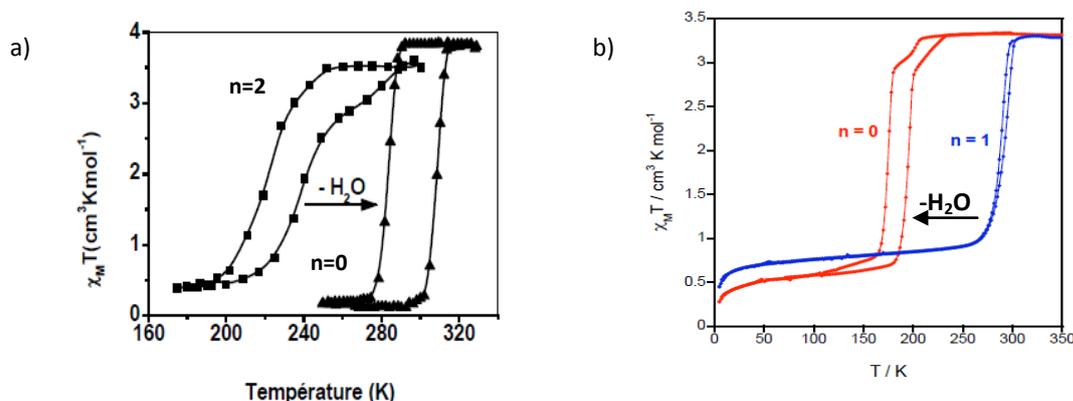


Figure B.2.1.1.- Courbes $\chi_M T$ vs T pour les polymères a) $\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et b) $\text{Fe}(\text{azpy})\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Les valeurs de $T_{1/2}$ plus élevées, observée pour le dérivé pyrazine déshydraté peuvent s'expliquer par une pression interne plus importante induite par une structure 3D plus rigide qui justifie donc la stabilisation de l'état LS.

Devant ces résultats et afin d'obtenir un système rigide et susceptible de présenter une large taille de pore, notre choix s'est porté sur l'utilisation du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) (**figure B.2.1.2**) pour la synthèse d'une nouvelle série de clathrates d'Hofmann.

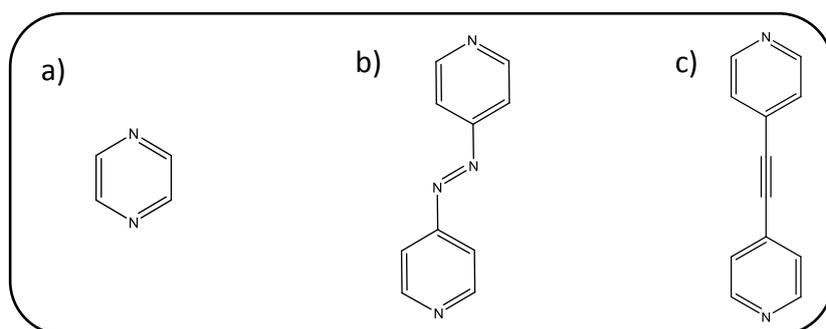


Figure B.2.1.2- Schéma représentant les structures des ligands a) Pyrazine (pz), b) 4,4'-azopyridine (azpy) et c) 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac).

Le caractère rigide conféré par la triple liaison et le fait que cette molécule est plus longue que les autres dérivés pyridiniques utilisés jusqu'à présent font de ce ligand un bon candidat pour l'obtention de nouveaux matériaux susceptibles de posséder des propriétés très intéressantes du point de vue applicatif.

B.2.2. Synthèse du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac)

Plusieurs procédés ont été trouvés dans la littérature pour la synthèse de ligands ethynyl-hétéro-aromatiques,^[189] mais dans notre cas un nouveau protocole impliquant une réaction de couplage de composés hétéro-aromatiques catalysés par un complexe de palladium rapporté par N. Inoue et al.^[190] a été effectué. La possibilité de travailler sans solvant organique (dans l'eau) et les bons rendements rapportés nous ont motivés pour réaliser la synthèse avec cette méthode. La synthèse totale a été menée en trois étapes (**Figure B.2.2.1**) :

1^{ère} étape- Iodopyridine (2 mmol), 2-méthyle-3-butyn-2-ol (3 mmol), diisopropylethylamine (3 mmol), iodure de cuivre (0.02 mmol) et tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.01 mmol) sont mélangés dans 10 mL d'eau et le mélange réactionnel est mis sous agitation à 70°C pendant 24 h. Le produit de la réaction est

extrait avec de l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée avec du MgSO_4 . Enfin, le solvant est évaporé sous vide pour donner une poudre marron claire de 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol (rendement = 98 %). $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm): 8.57 (2H, d), 7.36 (2H, d), 1.47 (6H, s).

2^{ème} étape- 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol (1 mmol), hydroxyde de sodium (1.5 mmol) et toluène, préalablement séché, sont ajoutés dans un ballon est mis en agitation à la température de reflux pendant 4 heures sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et laissé évaporé à l'air. Une poudre blanche microcristalline et très volatile de 4-ethynilpyridine est obtenue avec un rendement de 60 %. $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 , δ en ppm): 8.62 (2H, d), 7.37 (2H, d), 3.40 (1H, s).

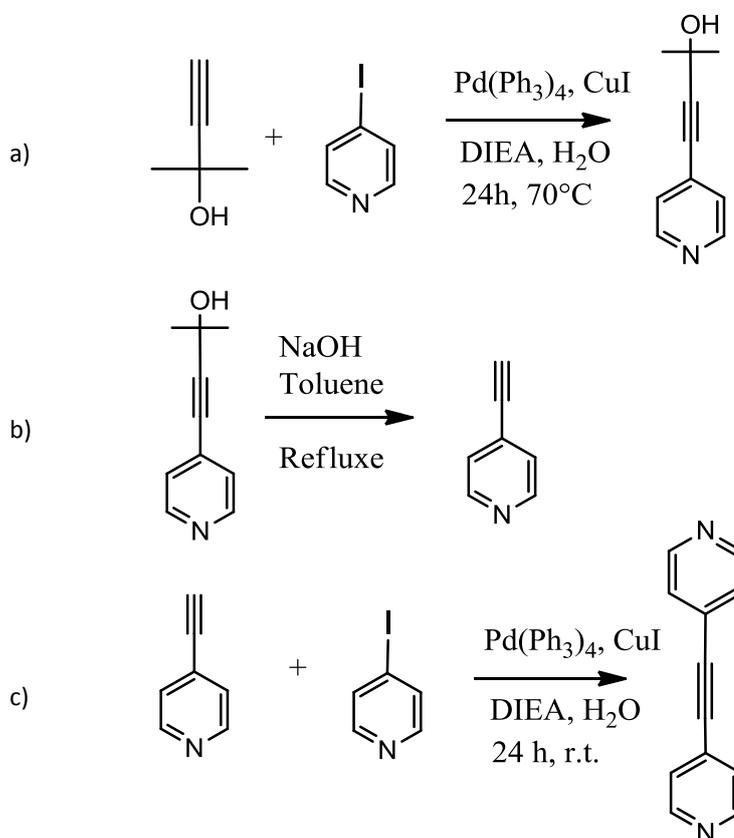


Figure B.2.2.1.- Schéma représentant les trois étapes de la synthèse du ligand bpac, a) étape 1 : Synthèse du 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol b) étape 2 : Synthèse de la 4-ethynilpyridine et c) étape 3 : Synthèse du 4,4'-bis(pyridyl)acétylène.

3^{ème} étape- Finalement, le procédé de couplage suivi lors de la première étape est réalisé à nouveau en utilisant le précurseur synthétisé lors de la deuxième étape. Ainsi, 4-éthynilpyridine (3 mmol), 4-iodopyridine (2mmol), diisopropylethylamine (3mmol), iodure de cuivre (0.02 mmol) et tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.01 mmol) sont mélangés dans 10 mL d'eau et mis sous agitation à température ambiante pendant 20 h. Le produit de la

réaction est extrait avec du chlorure de méthylène. Après séchage de la phase organique, la solution est évaporée sous vide pour obtenir une poudre grise claire (rdt = 65 %). Le produit brut est purifié par colonne chromatographique sur silice avec comme éluant le mélange $CH_2Cl_2:EtOAc$ (1:1). ^1H-NMR : (300 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm): 8.63 (4H, d), 7.40 (4H, d), 3.40 (1H, s).

B.2.3. Synthèse des complexes $\{Fe(bpac)[M(CN)_4]\}$ sous forme de poudre ($M = Ni(II), Pd(II)$ et $Pt(II)$)

La synthèse de ces composés a été réalisée selon plusieurs méthodes en fonction de l'ordre d'addition des réactifs. La vitesse d'addition des réactifs a été maintenue constante à 1 mL par minute grâce à une seringue automatisée et ce quelque soit la méthode utilisée. La synthèse de cette famille de complexes a été réalisée sous atmosphère d'argon, bien que les complexes obtenus sous forme de poudre soient stables à l'air. Les rendements sont de l'ordre de 80 %.

B.2.3.1. Synthèses réalisées par la méthode 1 (figure B.2.3.1)

Le protocole utilisé est le suivant : à une solution eau:méthanol (1:1) qui contient $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (222 mmol, 20 mL) est ajoutée goutte à goutte une solution du ligand bpac dans le MeOH (222 mmol, 20ml). A la solution jaune résultante sont ajoutés 222 mmol de $K_2M(CN)_4$ ($M = Ni, Pd$ ou Pt) dissous dans 20 ml d'eau pour donner lieu à la formation de précipités orange foncés. Les précipités sont filtrés, lavés avec de l'eau et du méthanol et séchés sous vide.

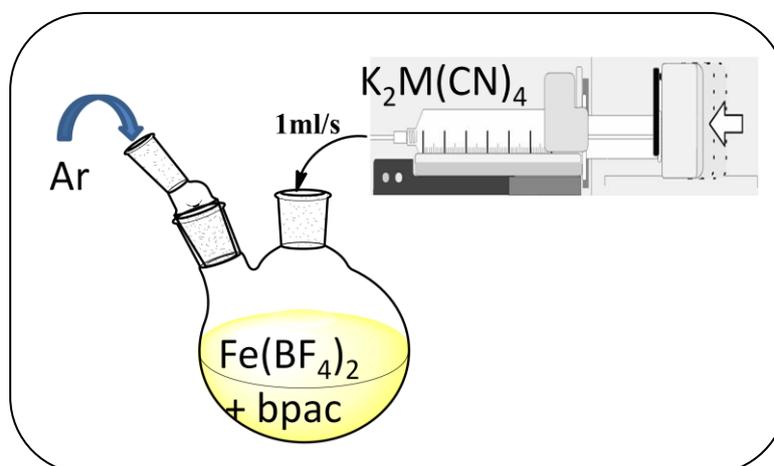


Figure B.2.3.1- Schéma du montage expérimental pour la synthèse des complexes par la méthode 1.

B.2.3.2. Analyses chimiques

Afin de tester la reproductibilité de cette méthode, ce protocole a été réalisé plusieurs fois dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Sur le *tableau B.2* sont montrés les résultats des analyses élémentaires pour 3 échantillons (**B1**, **B2** et **B3**); les pourcentages théoriques pour le complexe « vide » $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ étant C = 34.74 %, H = 1.82 % et N = 15.19 %.

A.E. expérimentale			
	C	H	N
B1	43.22	2.02	14.71
B2	42.28	1.73	14.54
B3	44.72	2.09	15.32

Tableau B.2.- Analyses élémentaires expérimentales pour les échantillons B1, B2 et B3 du composé $\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ synthétisés avec la méthode 1.

Nous observons donc un écart très important entre les valeurs expérimentales et théoriques. Afin de déterminer les fractions de molécules de solvant insérées dans le composé, nous avons réalisé des mesures thermogravimétriques (ATG). La *figure B.2.3.2* correspond à l'analyse thermogravimétrique des composés **B1**, **B2** et **B3** : nous pouvons mesurer la présence d'environ 1 molécule d'eau dans chaque complexe. De plus, nous observons entre 500 et 600 K le départ d'une fraction qui peut être attribuée au ligand bpac libre, soit environ 0.4 molécule de bpac libre pour le composé **B3**. Cette valeur peut être légèrement sous-estimée en raison de la superposition de cette fraction avec la fraction correspondante à la dégradation du composé (départ des molécules de bpac liées).

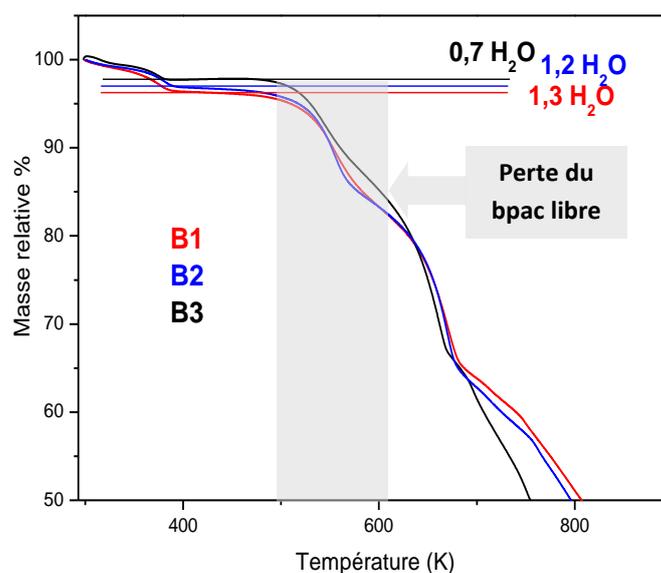


Figure B.2.3.2- Analyse thermogravimétrique des échantillons B1, B2 et B3.

Dans le but d'estimer avec plus de précision la quantité de molécules de bpac insérées (x) dans le réseau, nous avons comparé les analyses expérimentales avec les pourcentages théoriques prenant en compte la fraction de molécules d'eau insérées. Par exemple, lorsque $x = 0.5$, valeur proche de celle mesurée par ATG, l'analyse élémentaire théorique devient : %C = 41.07, %H = 2.19 et %N = 15.24. Cependant, la prise en compte des molécules de bpac insérées qui tend à augmenter le pourcentage de carbone et d'azote ne suffit pas pour expliquer les résultats expérimentaux (notamment le faible pourcentage d'azote observé pour les échantillons **B1** et **B2**). D'autre part, l'hypothèse d'une insertion de molécules d'eau supplémentaires qui ferait diminuer le % d'azote mais aussi le pourcentage de carbone n'est pas non plus raisonnable. Par contre, il est tout à fait envisageable que la structure tridimensionnelle du composé de formule générale $Fe(bpac)[Pt(CN)_4] \cdot nH_2O \cdot x(bpac)$, (où n et x représentent, respectivement, la quantité de molécules d'eau et de bpac insérées dans la structure du polymère) présente des défauts. Plus précisément, une certaine quantité d'unités $[Pt(CN)_4]^{2-}$ du réseau peut être manquante et remplacée par des molécules d'eau (une unité $[Pt(CN)_4]^{2-}$ est remplacée par 4 molécules d'eau coordinant 4 atomes de fer (*figure B.2.3.3*). D'autre part, pour compenser la charge positive en excès et conserver l'électroneutralité du système, les anions BF_4^- peuvent intégrer la structure. Cela nous amène à considérer la formule générale suivante $\{Fe(bpac)(H_2O)_{4s}[Pt(CN)_4]_{(1-s)}\}[BF_4]_{2s} \cdot n(H_2O) \cdot x(bpac)$, avec s le pourcentage d'unité $[Pt(CN)_4]^{2-}$ manquante ($0 \leq s < 1$).

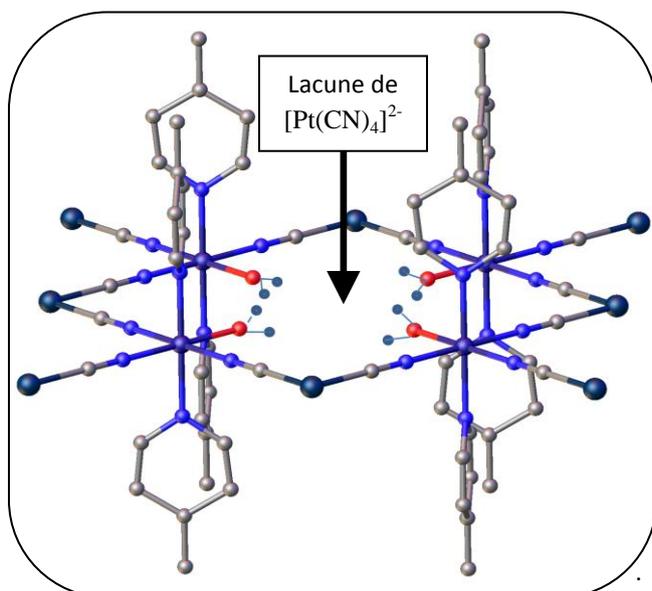


Figure B.2.3.3- Image représentant une lacune de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ remplacée par 4 molécules d'eau dans la structure du complexe $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

En effet, la présence de tels défauts fait augmenter le pourcentage de carbone et fait diminuer le pourcentage d'azote. En prenant en compte ces considérations et sur la base des

analyses élémentaires expérimentales, nous avons déterminé les valeurs des fractions s et x pour chaque échantillon, n étant fixée à 1.

Dans le **tableau B.3** sont reportées les valeurs des fractions s et x calculées ainsi que les fractions atomiques théoriques correspondantes obtenues pour les composés **B1** à **B3**.

	A.E. théorique			x	n	s	Formule	M (g/mol)
	C	H	N					
B1	43.23	2.37	14.76	0.74	1	0.07	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.28} [Pt(CN) ₄] _{0.93} }[BF ₄] _{0.14} ·H ₂ O·0.74(bpac)	682.85
B2	42.29	2.33	14.61	0.65	1	0.09	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.36} [Pt(CN) ₄] _{0.91} }[BF ₄] _{0.18} ·H ₂ O·0.65(bpac)	665.14
B3	44.71	2.39	15.27	0.87	1	0	{Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}·H ₂ O·0.87(bpac)	709.51

Tableau B.3.- Analyses élémentaires théoriques et formules des composés **B1**, **B2** et **B3** ($M = Pt$).

Suivant la même démarche, les valeurs de x et de s ont été obtenues pour les dérivés du Pd et du Ni (**tableau B.4**). (A.E experimental pour Pd : %C = 50.52, %H = 2.16 et %N = 16.84 et Ni : C = 51.62, %H = 2.22 et %N = 16.83).

	A.E. théorique			x	n	s	Formule	M (g/mol)
	C	H	N					
B4	50.04	2.02	16.83	0.80	1	0.04	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.16} [Pd(CN) ₄] _{0.96} }[BF ₄] _{0.08} ·H ₂ O·0.8bpac	563.11
B5	51.10	2.26	18.10	0.54	1	0.08	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.32} [Ni(CN) ₄] _{0.92} }[BF ₄] _{0.16} ·H ₂ O·0.54bpac	519.67

Tableau B.4.- Analyses élémentaires théoriques et formules des composés **B4** ($M = Pd$) et **B5** ($M = Ni$).

Pour cette méthode de synthèse et quelque soit la nature du métal M, nous obtenons toujours une fraction de lacune de [Pt(CN)₄]²⁻ relativement faible et comprise entre 0 et 9 %. Par contre, il semblerait que la quantité de molécules de ligand bpac insérée dans la structure tridimensionnelle soit plus aléatoire mais importante.

Les formules générales que nous avons déterminées montrent un bon accord entre expérience et théorie. Seule une faible déviation a été observée pour le pourcentage d'hydrogène, en accord avec une quantité variable avec le temps et donc difficilement mesurable de molécules d'eau.

B.2.3.3. Propriétés magnétiques

Des mesures du produit $\chi_M \cdot T$ en fonction de la température ont été réalisées pour les échantillons **B1-B3** (dérivés du platine) avec une vitesse de mesure de 2 K/min (**figure**

B.2.3.4). Pour chaque échantillon, les mesures magnétiques ont été réalisées avant (courbe noire) et après (courbe rouge) déshydratation par un traitement thermique dans le magnétomètre SQUID à 400 K pendant 1 h.

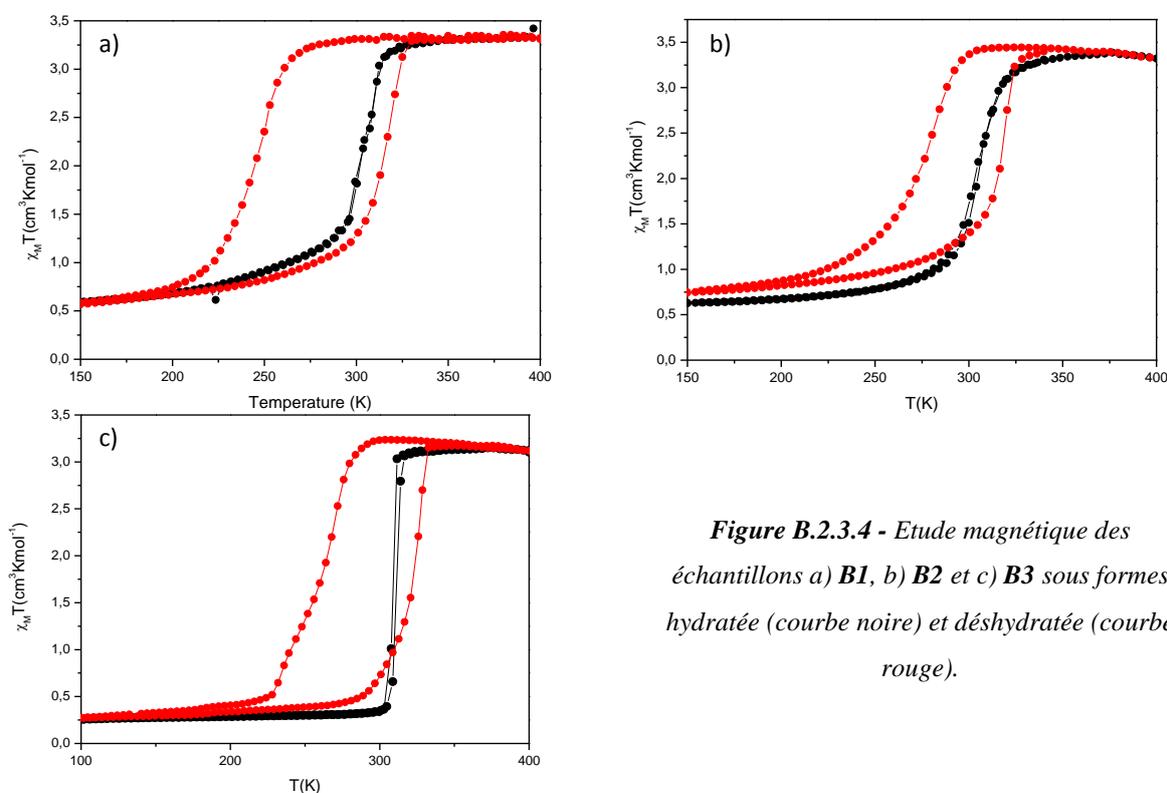


Figure B.2.3.4 - Etude magnétique des échantillons a) B1, b) B2 et c) B3 sous formes hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe rouge).

Avant le traitement thermique, à 340 K les trois échantillons se trouvent dans l'état haut spin ($S = 2$) avec un $\chi_M \cdot T$ compris entre 3 et $3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Lors d'un abaissement de température, cette valeur reste constante jusqu'à l'observation d'une transition à 303, 302 et 310 K pour les composés **B1**, **B2** et **B3**, respectivement. Comme nous pouvons le constater, les caractéristiques de la transition de spin ne sont pas tout à fait identiques pour les trois échantillons. L'échantillon **B3** présente une transition très abrupte et nous pouvons estimer qu'à 300 K tous les centres Fe(II) HS ont transité vers l'état LS. Lors de la remontée en température, nous pouvons observer une petite boucle d'hystérésis de 4 K. Pour les composés **B1** et **B2** le comportement magnétique est différent : nous observons une transition abrupte jusqu'à 295 K; la valeur de $\chi_M \cdot T$ atteint alors de 1.25 et $0.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, respectivement. A partir de cette température, la transition devient plus graduelle et la valeur de $\chi_M \cdot T$ obtenue à 150 K est de $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ dans les deux cas. Cette valeur plus élevée que dans le cas du composé **B3** pouvant s'expliquer par la présence d'une fraction résiduelle HS à basse température. D'autre part, quelque soit le composé, le comportement magnétique est clairement différent entre les formes hydratée et déshydratée. A l'issue de la déshydratation, la

transition de spin devient plus coopérative avec apparition d'un large cycle d'hystérésis de 68 K ($T_{1/2\downarrow} = 246$ K et $T_{1/2\uparrow} = 314$ K), 42 K ($T_{1/2\downarrow} = 274$ K et $T_{1/2\uparrow} = 316$ K), et 63 K ($T_{1/2\downarrow} = 262$ K et $T_{1/2\uparrow} = 325$ K), pour les composés **B1**, **B2** et **B3**, respectivement.

Ces résultats confirment l'influence drastique des molécules d'eau sur les propriétés de transition de spin dans cette famille de composés et plus généralement l'influence des molécules de solvant sur les propriétés de transition de spin. L'influence de la composition chimique des matériaux (molécules insérées, défauts...) sur ces propriétés sera développée dans la partie discussion (paragraphe B.2.7).

L'influence des molécules d'eau sur le comportement magnétique du dérivé bpac contraste avec celles obtenues pour les composés analogues $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour l'analogue de pyrazine, lors de la déshydratation, la température de transition augmente de 70 K et le cycle d'hystérèse s'élargit de 10 K tandis que dans le cas de l'analogue d'azopyridine la température de transition diminue de 100 K et la largeur de la boucle d'hystérésis augmente de 20 K. Ces données tendent à confirmer la présence d'une coopérativité plus importante dans le cas des analogues de bpac.

Les mesures magnétiques des composés analogues du palladium (**B4**) et nickel (**B5**) sont montrées sur la *figure B.2.3.5*. A 340 K, le produit $\chi_M \cdot T$ a une valeur comprise entre 3.3 et 3.5 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, caractéristique de l'état haut spin, pour les deux analogues. Dans le cas de l'analogue du palladium, le comportement magnétique est comparable à celui du platine. Sous forme hydratée, le complexe présente une boucle d'hystérésis de 20 K centré à 318 K ($T_{1/2\downarrow} = 308$ K et $T_{1/2\uparrow} = 328$ K).

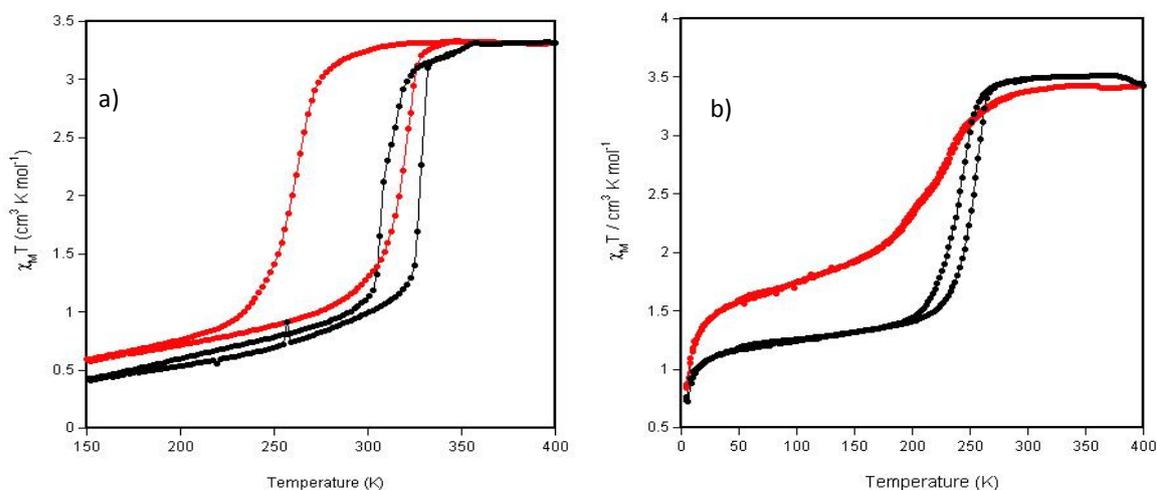


Figure B.2.3.5- Etude magnétique des échantillons a) B4, b) B5 sous formes hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe rouge).

Après déshydratation, la largeur du cycle d'hystérésis, centré à 288 K ($T_{1/2\downarrow} = 260$ K et $T_{1/2\uparrow} = 317$ K), augmente à 57 K. En ce qui concerne l'analogue du nickel, les caractéristiques de la transition de spin sont très différentes de celles des analogues du platine et du palladium. Le comportement magnétique de la forme hydratée montre une étroite boucle d'hystérésis de 13 K ($T_{1/2\downarrow} = 238$ K et $T_{1/2\uparrow} = 251$ K), centrée à 244 K. A 50 K la valeur du produit $\chi_M \cdot T$ est de $1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ indiquant la présence d'une importante fraction résiduelle HS. Sous la forme déshydratée le produit $\chi_M \cdot T$ diminue progressivement de $3.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 300 K jusqu'à atteindre $1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 50 K, indiquant que les atomes de Fe(II) sont le siège d'une transition de spin graduelle et incomplète.

B.2.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre

La comparaison des spectres de diffraction des rayons X de précipité microcristallin de chacun des dérivés du platine (**B3**), du palladium (**B4**) et du nickel (**B5**) non déshydraté, réalisée à 298 K (état HS) est montrée sur la *figure B.2.3.6*.

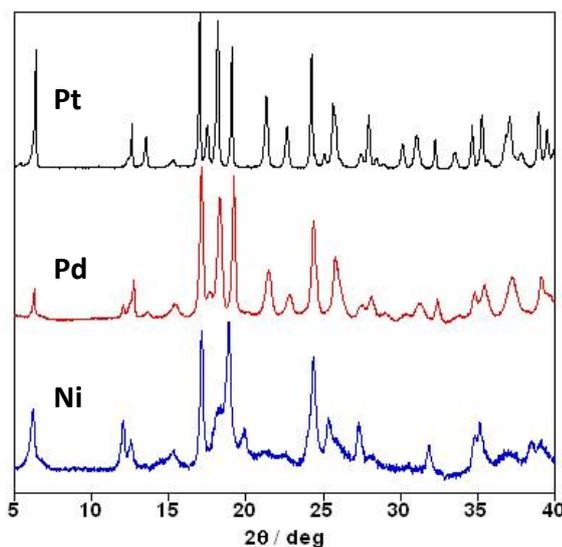


Figure B.2.3.6- Diffractogramme de DRX poudre des composés B3 (noir), B4 (rouge) et B5 (bleue).

L'allure générale du spectre des trois composés analogues est très similaire montrant leur isostructuralité. De subtiles différences sont tout de même observées sur le spectre correspondant au dérivé du nickel et peuvent s'expliquer par la présence de distorsions du réseau, certainement liées au plus petit rayon ionique des atomes de nickel par rapport aux atomes de palladium et de platine.

L'isostructuralité des complexes du platine et du palladium est en accord avec l'observation de leurs propriétés magnétiques comparables. D'autre part, les caractéristiques

de la transition de spin du dérivé de nickel sont moins intéressantes du point de vue applicatif puisque les températures de transition observées pour ce matériau sont très éloignées de la température ambiante. Pour ces raisons, et pour la suite de l'étude, nous nous sommes focalisé sur l'étude du dérivé de platine

B.2.3.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a déjà démontré son potentiel pour suivre le phénomène de transition de spin mais aussi les changements de phase cristalline en fonction de la température sur les composés analogues $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$ et $\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}(\text{CN})_4]$.^[182,183a,183b] Dans le but de réaliser une caractérisation complète de notre système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ un spectre de l'échantillon déshydraté **B3** a été enregistré dans la gamme de fréquence allant de 200 à 2250 cm^{-1} à 200 (état LS) et 313 K (état HS); voir *figure B.2.3.7*. Dans la zone 600 – 1700 cm^{-1} , toutes les raies Raman peuvent être attribuées aux modes intramoléculaires du ligand bpac. Les modes situés autour de 2100 – 2300 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ et au mode de vibration de la triple liaison du ligand bpac; ces dernières plus éloignées des centres fer(II) ne subissent que de faibles déplacements de fréquence lors de la transition.

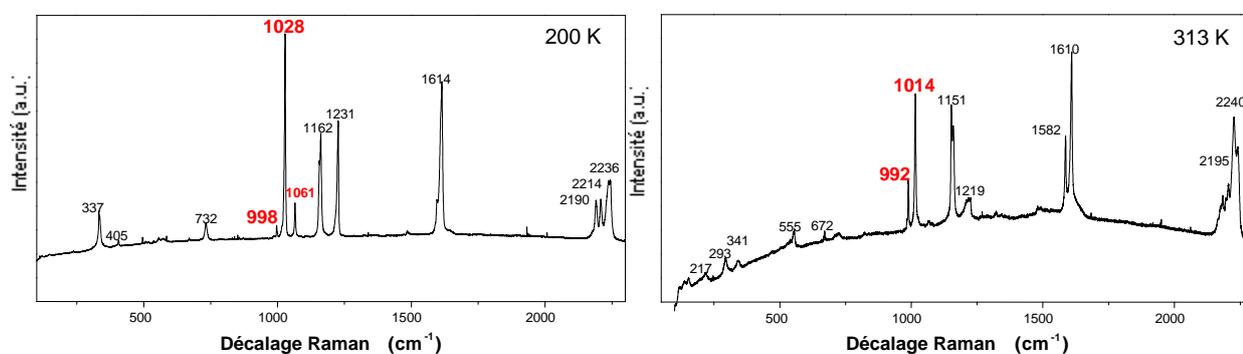


Figure B.2.3.7- Spectres Raman de l'échantillon B3 correspondant au composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.9(\text{bpac})$ à 200 et 313 K.

Plusieurs modes constituent de bons marqueurs pour suivre la transition de spin du fait de leurs déplacements. Ceci est le cas pour les modes de vibration à 998 et 1028 cm^{-1} (assignés aux modes de « respiration » du cycle aromatique du ligand bpac) qui sont caractéristiques de l'état LS ($T = 200$ K) et pour les modes de vibration à 984 et 1014 cm^{-1} qui caractérisent l'état HS ($T = 313$ K). De plus, dans la zone des modes de vibration attribués au ligand bpac, le

mode de vibration à 1061 cm^{-1} qui est très faible dans l'état HS, devient beaucoup plus intense dans l'état LS.

Les fréquences les plus caractéristiques des spectres Raman des dérivés de Pt, Pd et Ni sont rapportées dans le tableau suivant :

Fe(bpac)[Pt(CN) ₄] B1		Fe(bpac)[Pd(CN) ₄] B4		Fe(bpac)[Ni(CN) ₄] B5	
HS	LS	HS	LS	HS	LS
2240 s	2236 s	2235 s	2237 s	2229 s	2237 s
2195 m	2214 m	2188 m	2199 m	2177 m	2177 m
2174m	2190 m	2174 m	2186 m	2167 m	-----
1609 s	1614 s	1610 s	2613 s	1607 m	1608 s
1586 s	1596 m	1590 m	1598 m	1592 s	1595 m
1217 m	1227 s	1221 w	1224 s	1216 w	1219 s
1159 s	1161 s	1163 s	1159 s	1151 s	-----
1152 s	1156 s	-----	1154 s	-----	1155 s
-----	1065 m	-----	1063 m	-----	1062 m
1014 s	1028 s	1019 s	1026 s	1013 s	1026 s
992 m	998 w	993 m	997 w	993 m	997 w
984 w	987 w	-----	-----	-----	-----
723 w	733 m	727 w	731 m	723 w	727 w
670 w	669 w	677 w	664 w	666 w	708 w
551 w	556 w	559 w	552 w	552 w	-----
-----	537 w	-----	535 w	-----	529 w
-----	507 w	-----	504 w	-----	514 w
-----	495 w	-----	474 w	-----	-----
-----	405 w	-----	395 w	-----	398 w
342 w	333 m	322 w	333 m	-----	334 m
292 w	-----	292 w	-----	293 w	-----
218 w	-----	214 w	-----	221 w	-----

Tableau B.5- Principales fréquences (cm^{-1}) de vibrations actives en Raman pour la famille $Fe(bpac)[M(CN)_4]$ ($M = Ni, Pd$ et Pt).

Les spectres Raman des composés **B1**, **B4** et **B5**, enregistrés entre 200 et 2250 cm^{-1} , montrent des caractéristiques similaires (voir **tableau B.5**). En particulier, les bandes caractéristiques des modes de vibration métal-ligand δ_{MCN} « bending » et ν_{Fe-NC} « stretching » dans l'état LS du composé **B1** (**B4**) apparaissent à 495 (474) cm^{-1} et 405 (395) cm^{-1} , respectivement. Dans l'état HS ces modes sont décalés vers 342 (322) cm^{-1} et 218 (214) cm^{-1} , en accord avec les observations antérieures réalisées sur le complexe analogue de pyrazine.^[182b]

B.2.3.6. Spectrométrie Mössbauer du composé B3

L'évolution des spectres Mössbauer en fonction de la température permet de suivre précisément la variation relative des espèces HS et LS (contrairement aux mesures magnétiques qui ne donnent qu'une approximation des populations HS et LS). Dans le cadre de l'étude de notre composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, nous nous sommes intéressés aux spectres Mössbauer à haute et basse températures pour sonder la présence de fractions résiduelles LS à haute température et HS à basse température. Pour réaliser cette étude, les spectres Mössbauer de l'échantillon **B3** ont été enregistrés à 310 et 80 K (*figure B.2.3.8*).

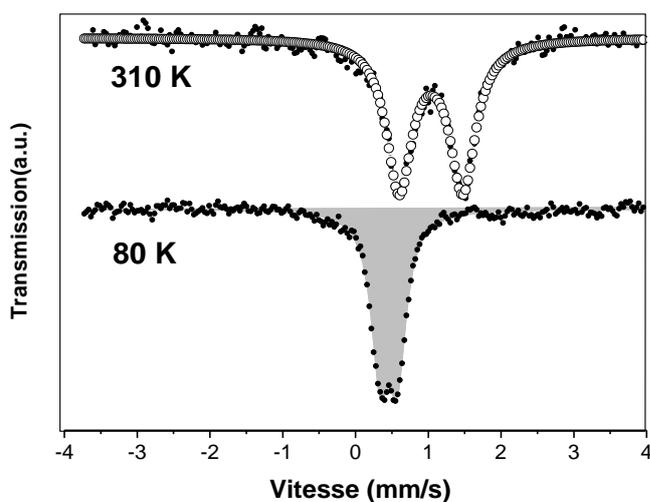


Figure B.2.3.8- Spectres Mössbauer de l'échantillon B3 à 310 et 80 K.

A 310 K les caractéristiques du doublet : déplacement isomérique $\delta = 1.039(2) \text{ mm s}^{-1}$ et un éclatement quadripolaire $QS = 0.874(2) \text{ mm s}^{-1}$ sont typiques d'une espèce HS. A 80 K, le doublet avec un déplacement isomérique $\delta = 0.4558(1) \text{ mm s}^{-1}$ et un éclatement quadripolaire $QS = 0.2391(8) \text{ mm s}^{-1}$ est représentatif d'une espèce LS (*tableau B.6*). Ces mesures mettent en évidence une transition complète, puisque aucune fraction résiduelle n'a pu être mesurée. Ces résultats sont en accord avec ceux issus de l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (*figure B.2.3.4*).

HS (310 K)			LS (80 K)		
$\delta \text{ (mms}^{-1}\text{)}$	$QS \text{ (mms}^{-1}\text{)}$	$\Gamma/2 \text{ (mms}^{-1}\text{)}$	$\delta \text{ (mms}^{-1}\text{)}$	$QS \text{ (mms}^{-1}\text{)}$	$\Gamma/2 \text{ (mms}^{-1}\text{)}$
1.0395(2)	0.874(2)	0.147(4)	0.4558(1)	0.2391(8)	0.215(5)

Tableau B.6 - Paramètres Mössbauer de l'échantillon B3 à 80 et 310 K.

B.2.3.7. Mesures calorimétriques des composés **B1**, **B4** et **B5**.

Les mesures de calorimétrie ont été réalisées pour évaluer les variations d'enthalpie (ΔH) et entropie (ΔS) associées à la transition de spin des échantillons **B1** (Pt), **B4** (Pd) et **B5** (Ni) sous forme hydratée et déshydratée. Les mesures ont été réalisées à une vitesse de 5 K min^{-1} dans les modes de chauffage et de refroidissement. Sous forme hydratée, les échantillons **B1** et **B4** montrent plusieurs maximums lors du refroidissement et du chauffage ($T_{c1\uparrow} = 312 \text{ K}$ et $T_{c2\uparrow} = 323 \text{ K}$ et $T_{c1\downarrow} = 306 \text{ K}$ $T_{c2\downarrow} = 314 \text{ K}$ pour **B1** et $T_{c1\uparrow} = 313 \text{ K}$, $T_{c2\uparrow} = 317 \text{ K}$ et $T_{c3\uparrow} = 323 \text{ K}$ et $T_{c1\downarrow} = 311 \text{ K}$ $T_{c2\downarrow} = 317 \text{ K}$ pour **B4**). Par contre, sous forme déshydratée, un seul maximum est observé en montée et descente de température ($T_{c\downarrow} = 266 \text{ K}$, $T_{c\uparrow} = 305 \text{ K}$ pour **B1** et $T_{c\downarrow} = 261 \text{ K}$, $T_{c\uparrow} = 308 \text{ K}$ pour **B4**) (*Figure B.2.3.9*). Pour l'échantillon **B5** sous forme hydratée $T_{c\uparrow} = T_{c\downarrow} = 274 \text{ K}$.

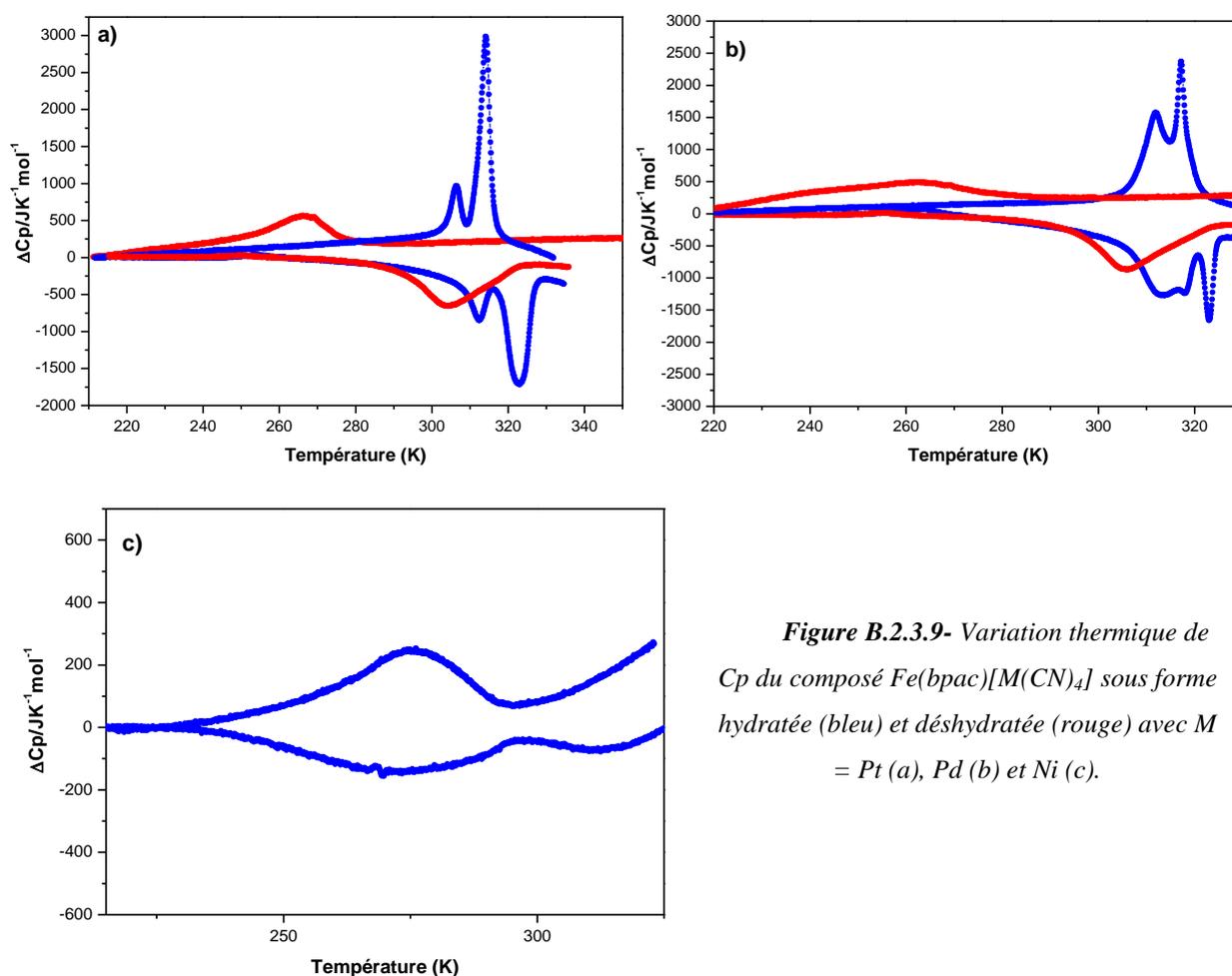


Figure B.2.3.9- Variation thermique de C_p du composé $Fe(bpac)[M(CN)_4]$ sous forme hydratée (bleu) et déshydratée (rouge) avec $M = Pt$ (a), Pd (b) et Ni (c).

Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus par les mesures magnétiques (partie B.2.3.3), nous trouvons des différences significatives sur les températures de transition et la largeur des cycles d'hystérésis. Ces écarts peuvent s'expliquer par une différence

d'hydratation des composés lors des deux mesures et par des vitesses de variation de température différentes. D'autres part, l'observation de plusieurs maximums uniquement pour les composés hydratés (déjà observés pour les composés analogues avec les ligands pyrazine et 4, 4'- azopyridine) met en évidence des changements structuraux lors de la transition de spin liés aux molécules d'eau.

Les valeurs obtenues pour les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS (voir **tableau B.7** ci-dessous) sont typiques pour les composés de Fe(II) à transition de spin, ΔH est comprise entre 10 et 20 kJ mol⁻¹ et ΔS est compris entre 30 et 80 J K⁻¹ mol⁻¹. La valeur de ΔS est beaucoup plus élevée que celle qui résulte du seul changement de multiplicité de spin ($\Delta S = R \ln[(2S_{HS} + 1)/(2S_{LS} + 1)] = 13.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $S_{HS} = 2$ et $S_{LS} = 0$). L'excès d'entropie est dû principalement aux changements des fréquences de vibrations moléculaires.

Composé	ΔH (kJ/mol)		ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	
	Hydraté	Deshydraté	Hydraté	Deshydraté
B1 (Pt)	11.01	9.07	35.17	31.3
B4 (Pd)	13.11	9.99	41.23	28.2
B5 (Ni)	4.09*	/	15.7*	/

Tableau B.7 - Paramètres thermodynamiques calculés à partir des mesures calorimétriques.

* = transition incomplète.

B.2.4. Obtention et caractérisation des monocristaux du système {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}

B.2.4.1. Obtention des monocristaux

L'obtention des monocristaux du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄] } a constitué un résultat de grande importance pour confirmer et compléter les études qui ont été réalisées sur le matériau massif. Pour cela, une méthode de diffusion en phase liquide a été utilisée. Un « tube en H » dont le volume total est de 10 ml a été utilisé pour la cristallisation. Dans une branche du tube est introduite une solution aqueuse (0.5 ml) de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (26 mg, 0.066 mmol). L'autre branche du tube contient un mélange de 0.4 ml d'une solution aqueuse de K₂[Pt(CN)₄]·3H₂O (25 mg, 0.066 mmol) et 0.3 ml d'une solution méthanolique du ligand bpac (12 mg, 0.066 mol). Enfin, le tube est complété avec une solution H₂O:MeOH (1:1). Après deux à trois semaines de diffusion, des monocristaux de couleur orange sont obtenus.

La manipulation a été reproduite à plusieurs reprises dans les mêmes conditions et à chaque fois des cristaux ont été obtenus.

B.2.4.2. Analyses chimiques

Pour obtenir des informations concernant la composition des monocristaux obtenues, des analyses élémentaires des deux lots (**C1** et **C2**) de monocristaux ont été réalisées :

	A.E. expérimental		
	C	H	N
C1	38.20	2.18	15.16
C2	44.53	2.28	14.60

Tableau B.8 - Analyses élémentaires expérimentales pour les échantillons **C1** et **C2**.

A partir de ces données expérimentales, nous avons pu déterminer comme dans le cas des échantillons sous forme de poudre, les fractions s et x :

	A.E. théorique			x	n	s	Formule expérimental	M (g/mol)
	C	H	N					
C1	38.21	1.92	15.14	0.26	1	0.01	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.08} [Pt(CN) ₄] _{0.99} }[BF ₄] _{0.02} ·H ₂ O·0.26·bpac	599.25
C2	44.18	2.89	14.58	0.85	1	0.06	{Fe(bpac) (H ₂ O) _{0.24} [Pt(CN) ₄] _{0.94} }[BF ₄] _{0.12} ·H ₂ O·0.85·bpac	700.67

Tableau B.9 - Analyses élémentaires théoriques et formules des échantillons **C1** et **C2**.

B.2.4.3. Description de la structure cristalline

Les structures, obtenues par diffraction des rayons X, ont été déterminées à 120 K (état LS) et 345 K (état HS) ; les résultats sont rapportés dans le **tableau B.10** ci dessous. Le changement de volume de la maille cristallographique lors de la transition de spin est de 10.4%. Les polymères de coordination de type clathrate d'Hofmann à transition de spin déjà reportés {Fe(L)[Pt(CN)₄]}^[77,181] (avec L = pz (pyrazine), azpy (azopyridine)) cristallisent dans le même groupe d'espace P4/mmm (voir **tableau B.11**). D'autre part, une variation important du volume de la maille a été observée pour ces analogues (13 et 9.3 % pour L = pz et azpy, respectivement). La variation la plus importante observée pour le dérivé pyrazine peut être expliquée par un volume de maille moins important pour ce complexe (**tableau B.11**). Cette variation du volume est essentiellement attribuée à l'augmentation de la distance des liaisons

métal-ligand (d'environ 0.2 Å) lors de la TS, sachant que l'expansion thermique est négligeable.

Composés	{Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]} LS	{Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]} HS
Température (K)	120	345
Formule empirique	C ₂₂ H ₁₂ N ₇ FePt	C ₂₂ H ₁₂ N ₇ FePt
Mr	625.02	625.02
Système cristalline	tetragonal	tetragonal
Group d'espace-	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.156(1)	7.42(2)
c (Å)	13.63(1)	14.15(5)
V (Å ³)	698(2)	779(6)
Z	1	1
D _c (mg cm ⁻³)	1.487	1.332
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0773	0.0494
wR [I > 2σ(I)]	0.1739	0.0737

Tableau B.10 - Données cristallographiques du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}·1/2bpac.

La structure est constituée par un site octaédrique presque régulier occupé par les atomes de Fe(II) et un site plane carré défini par l'anion [Pt(CN)₄]²⁻. Les positions équatoriales des octaèdres [FeN₆] sont occupées par quatre atomes d'azote correspondant aux groupes CN des anions [Pt(CN)₄]²⁻ qui lient quatre atomes de Fe(II), formant ainsi une couche {Fe[Pt(CN)₄]}_n.

Composés	{Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]} LS	{Fe(pz)[Pt(CN) ₄]} LS	{Fe(azpy)[Pt(CN) ₄]} LS
Température (K)	120	223	140
Formule empirique	C ₂₂ H ₁₂ N ₇ FePt	C ₈ H ₄ N ₆ FePt	C ₁₄ H ₁₀ N ₈ OPtFe
Mr	625.02	435.10	557.24
Système cristalline	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Group d'espace-	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.156(1)	7.171(6)	7.1670(5)
c (Å)	13.63(1)	6.770(2)	13.032(1)
V (Å ³)	698(2)	348.1(1)	669.40(9)
Z	1	1	1
D _c (mg cm ⁻³)	1.487	2.235	1.382
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0773	0.0494	0.0770
wR [I > 2σ(I)]	0.1739	0.0737	0.1949

Tableau B.11 - Données cristallographiques des composés Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}·1/2bpac, Fe(pz)[Pt(CN)₄] et Fe(azpy)[Pt(CN)₄] dans l'état LS.

Ces couches sont empilées par l'intermédiaire du ligand bis-monodentate bpac dont les atomes d'azote occupent les positions axiales des octaèdres [FeN₆] donnant lieu à un réseau tridimensionnel très stable. A 120 K, les distances moyennes Fe-N axiale 2.00(6) Å et équatoriale 1.93(5) Å sont en accord avec les valeurs rapportées pour des composés similaires

dans l'état LS. La distance Fe---Fe à travers le ligand bpac correspondant à l'axe c du cristal est de 13.63(1) Å (7.247(2) and 13.032(1) Å pour les dérivés de pyrazine et azopyridine, respectivement). De plus, les mesures de rayons X ont montré la présence de molécules de bpac insérées dans la structure avec un facteur d'occupation de 0.5 par maille élémentaire; en accord avec les analyses chimiques réalisées sur la poudre microcristalline. Ces molécules de bpac invitées, qui sont situées le long des canaux définis par les axes a et b , se placent face à face avec les cycles aromatiques des ligands bpac pontant, stabilisant ainsi la structure grâce à des empilements de type π - π : C(6)⋯C(3) = 3.625(2) Å et C(8)⋯C(4) = 3.709(3) Å avec une distance centroïde⋯centroïde égale à 3.725 Å et un décalage entre centroïdes de 1.035 Å. Par ailleurs, les atomes N(3) et C(6) du ligand bpac non coordonnés sont désordonnée (**Figure B.2.4.1.c**).

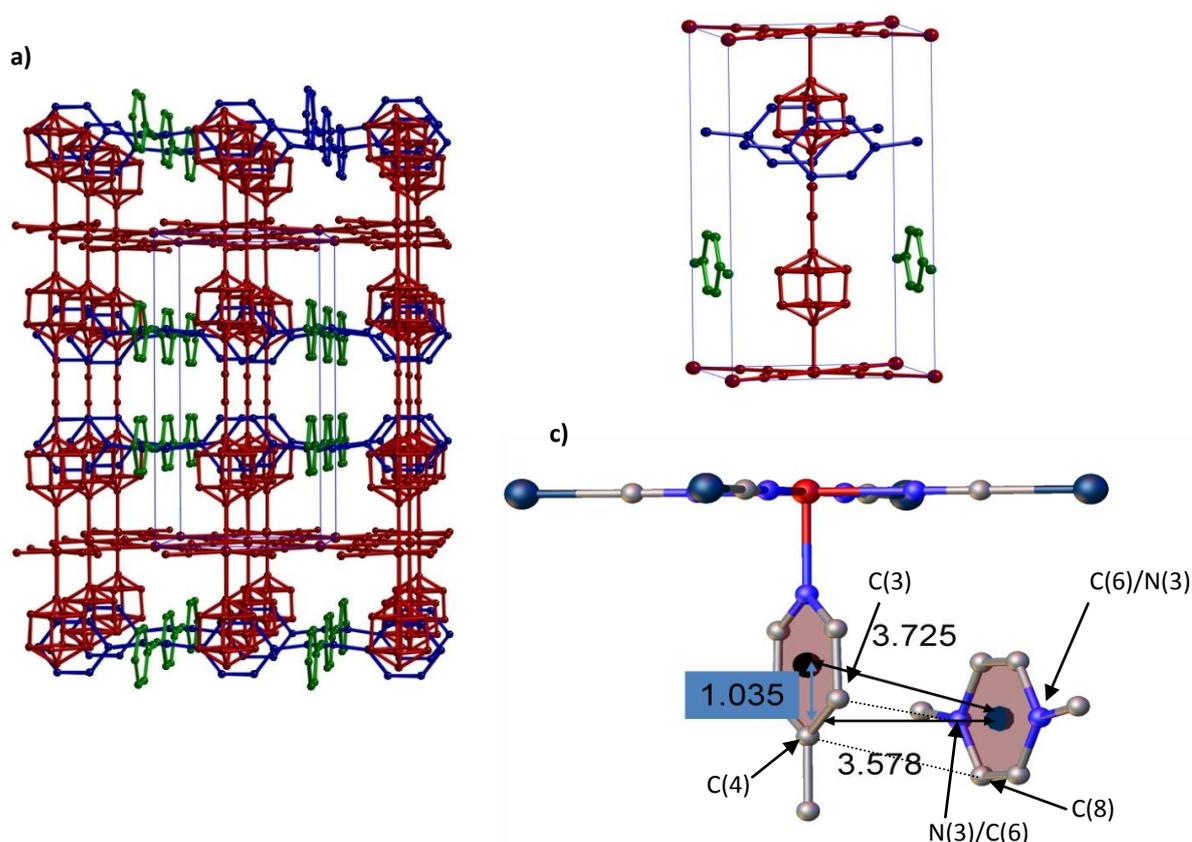


Figure B.2.4.1- Structure cristalline du composé $Fe(bpac)[Pt(CN)_4] \cdot 1/2bpac$. a) Vue de la structure montrant toutes les positions d'occupation des molécules de bpac invitées (en vert (axe x) et en bleu (axe y)) permise par la symétrie du cristal et b) schéma de la maille élémentaire et c) schéma qui montre l'interaction entre cycles aromatiques des ligands bpac pontant et insérés.

Même si il a été observé par RX sur monocristal une occupation moyenne de 0.5 molécule de bpac libre par maille élémentaire, 42 % du volume disponible reste sans occupation. En considérant ce volume il a été calculé qu'en prenant en compte toutes les interactions bpac libre --- réseau et bpac libre --- bpac libre la quantité maximal de ligand

bpac inséré peut être de 0.9 molécule de bpac par maille. Ce calcul est en accord avec les mesures expérimentales réalisées sur la poudre.

Bien que les mesures thermogravimétriques aient démontré la présence de molécules d'eau, il n'a pas été possible de les localiser dans la structure, certainement à cause du désordre de celles-ci et de la présence des molécules de bpac insérées. Cependant, il y a de bonne raison de penser, par comparaison avec les autres composés du type clathrate d'Hofmann, que ces molécules d'eau se situent au centre des cavités laissées libre par les molécules de bpac insérées (*Figure B.2.4.2*).

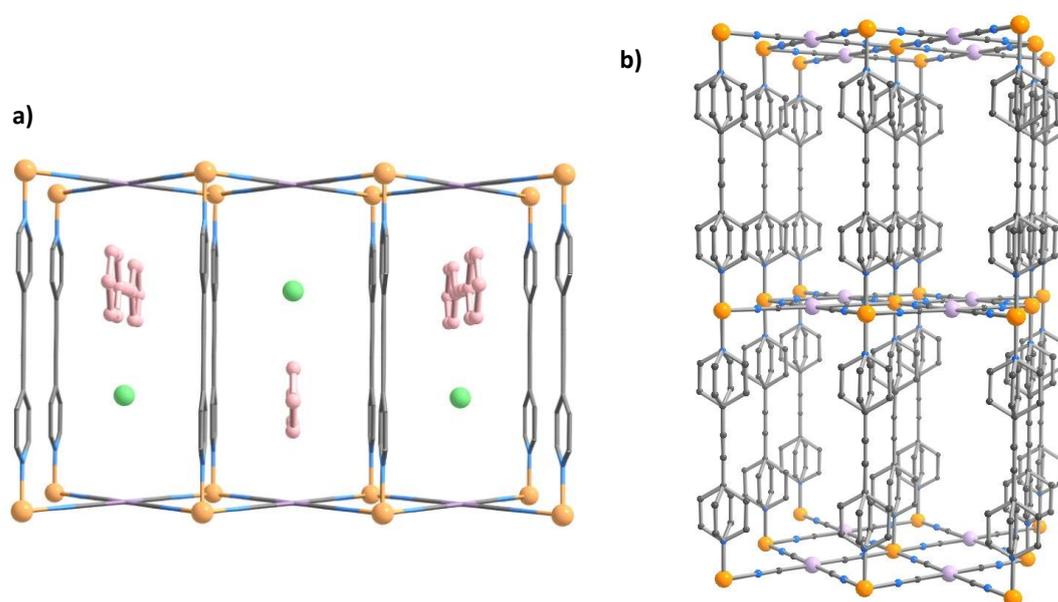
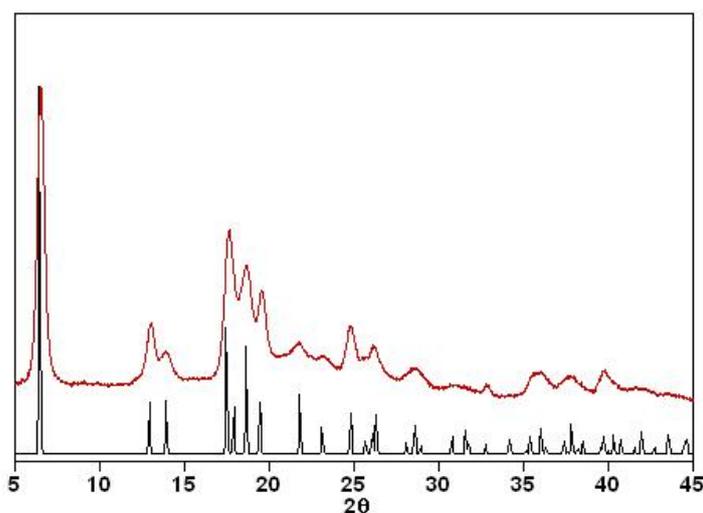


Figure B.2.4.2 - a) schéma qui montre la disposition des molécules de bpac et d'H₂O (sphères verts) insérées et b) vue de la structure « vide ».

B.2.4.4. Etude de la variation de volume en fonction de la température

L'étude par diffraction de rayons X sur poudre nous a permis de confirmer les résultats obtenus sur monocristal mais aussi de suivre la transition de spin à partir des changements des paramètres de maille en fonction de la température. Les spectres de diffraction de l'échantillon **B1** ont été enregistrés dans la gamme de température comprise entre 150 et 400 K, affinés en utilisant le groupe d'espace *P4/mmm* et comparés avec le spectre simulé à partir des données DRX sur monocristal.

Sur la *figure B.2.4.3* sont montrés les spectres de diffraction théorique (diffraction sur monocristal) et le spectre expérimental (DRX poudre). La simulation donne les paramètres de maille $a = b = 7.203(3)$ et $c = 13.68(1)$ à 150 K. Bien que les deux spectres sont clairement comparables, comme le montre par exemple le pic de diffraction (001) à $2\theta = 6.50^\circ$ relatif aux plans qui contiennent les atomes de fer et de platine, nous observons des différences significatives sur les largeurs des pics de diffraction. Ces élargissements peuvent être expliqués par la présence de désordre cristallin au sein du précipité.



*Figure B.2.4.3.- Spectre de diffraction expérimental obtenu à partir des mesures sur la poudre **B1** (rouge) et simulé obtenu à partir des mesures DRX sur monocristal (noire).*

Sur la *figure B.2.4.4* est rapportée la variation thermique du volume de la maille. Les mesures montrent une augmentation du volume lors de la transition de spin de 9.7 % ($\Delta V = 69 \text{ \AA}^3$), en accord avec l'étude par rayons X sur monocristal. Lors de la transition de l'état HS vers l'état LS, la contraction de la maille élémentaire est presque isotropique avec des variations de 3.3 % et 2.6 % mesurées pour les axes a(b) et c, respectivement. Néanmoins, il n'a pas été observé d'expansion thermique entre 148 et 223 K dans l'état LS et une légère expansion thermique a été observée entre 340 et 400 K à l'état HS. Même si ce phénomène n'est pas commun, il a déjà été observé sur d'autres composés tels que l'analogue $[Fe(pz)Pt(CN)_4]^{[185a]}$ et le polymère de coordination poreux $Er^{III}[Co^{III}(CN)_6] \cdot 4H_2O^{[185b]}$ et s'explique par la grande flexibilité du pont $C \equiv N$.

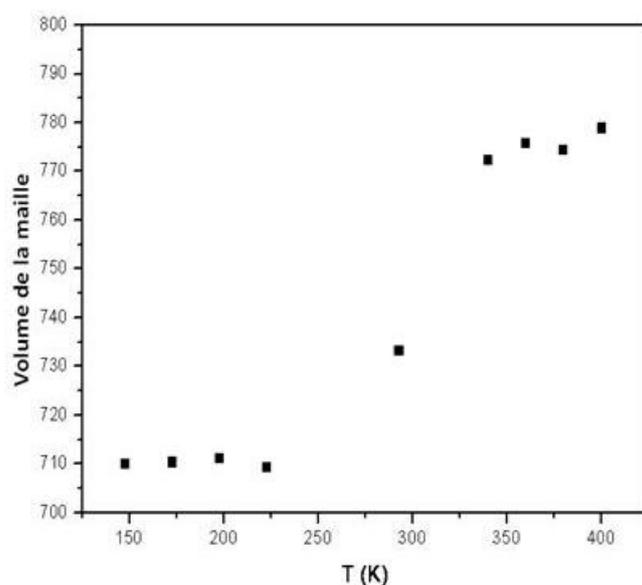


Figure B.2.4.4.-Evolution du volume de la maille cristalline mesurée pour l'échantillon **B1**.

B.2.4.5. Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques a été réalisée sur les deux lots (**C1** et **C2**) de monocristaux du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, obtenus indépendamment, afin de prouver la reproductibilité des techniques de diffusion en phase liquide et d'autre part pour être comparé avec les résultats observés pour les poudres microcristallines correspondantes. La **figure B.2.4.5** présente les courbes du produit $\chi_M \cdot T$ en fonction de la température pour les deux échantillons avant (courbe noire) et après (courbe rouge) déshydratation.

Avant la déshydratation, comme dans le cas des poudres cristallines, la valeur de $\chi_M \cdot T$ à 340 K est entre 3.4 et 3.5 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Cette valeur typique d'un atome de fer(II) dans l'état HS reste constante entre 340 et 326 K pour **C1** (340 et 316 K pour **C2**). A partir de cette température $\chi_M \cdot T$ décroît fortement jusqu'à 306 K ($\chi_M \cdot T = 1.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) pour **C1** et 296 K ($\chi_M \cdot T = 0.9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) pour **C2**. En dessous de cette température, $\chi_M \cdot T$ décroît graduellement jusqu'à atteindre une valeur de 0.9 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ pour **C1** et 0.25 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ pour **C2** à 100 K. Lorsque la température remonte, la température de transition est décalée vers les hautes températures ce qui met en évidence une hystérésis thermique de 14 K ($T_{1/2\downarrow} = 311 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 325 \text{ K}$) pour **C1** et 20 K ($T_{1/2\downarrow} = 300 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 320 \text{ K}$) pour **C2**. Après déshydratation, de la même façon que dans le cas de la poudre, le cycle d'hystérèse s'élargit et est décalé vers les basses températures : largeur de 48 K pour **C1** ($T_{1/2\downarrow} = 250 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 298 \text{ K}$) et 52 K ($T_{1/2\downarrow} = 250 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 302 \text{ K}$) pour **C2**.

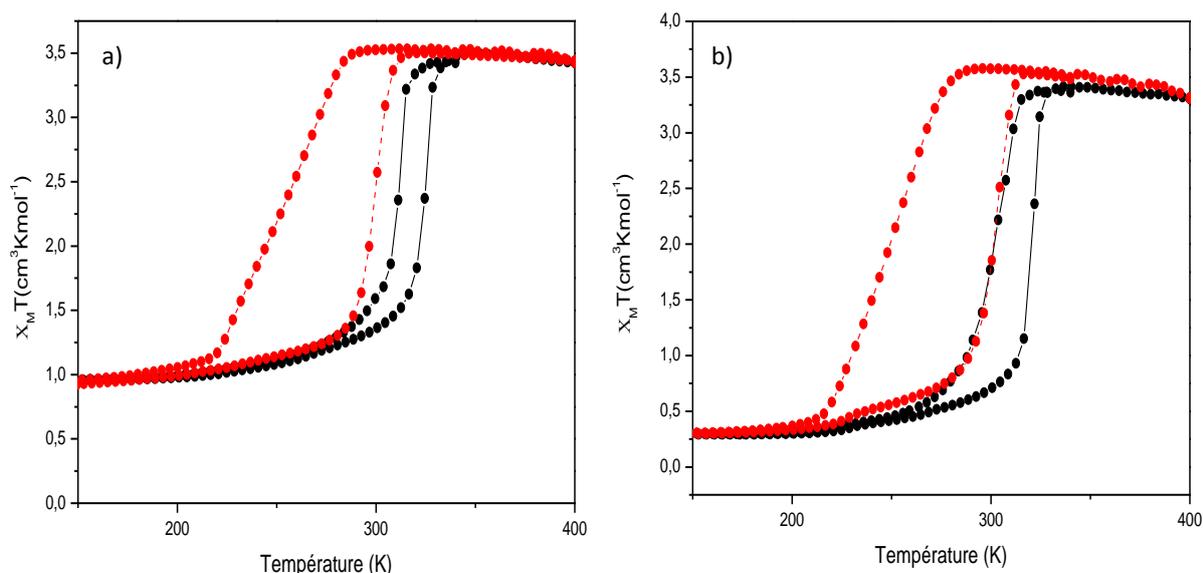


Figure B.2.4.5.- Variation thermique du produit $\chi_M T$ pour les échantillons a) C1 et b) C2 correspondants aux monocristaux du système $Fe(bpac)[Pt(CN)_4] \cdot 1/2bpac$ sous forme hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe rouge).

L'étude du comportement magnétique des monocristaux nous mène à conclure qu'il est comparable à ceux des poudres synthétisées avec la *méthode 1*. Les petites différences observées entre les mesures sur la poudre et les monocristaux : températures critiques, largeur d'hystérésis et transition plus ou moins abrupte peuvent être attribuées aux petits changements de composition (quantité de molécules de ligand bpac (x) et d'eau (n) et quantité de lacunes (s)). D'autre part, pour une même composition, il est aussi envisageable que la variation de la distribution des molécules invitées dans les pores de la structure peut aussi donner lieu à des différences de propriétés magnétiques. Ces faits seront discutés à la fin de ce chapitre.

Du fait que le principal objectif de la conception de ce nouveau système est sa future application comme dispositif capteur de gaz, deux remarques ont été soulevées : i) d'une part, les études sur les effets de l'absorption de gaz pourraient être plus intéressantes sur des réseaux « vides », libres de molécules invitées. Ainsi, nous avons réfléchi à une nouvelle méthode de synthèse pour éviter l'insertion de molécules de bpac « invitées » dans les canaux de la structure ; ii) d'autre part, la littérature montre beaucoup d'exemples de composés dont les propriétés magnétiques (coopérativité, T de transition, apparition de cycle d'hystérèse...) changent en fonction de l'insertion de molécules dans le réseau cristallin.^[70] Ainsi, l'autre objectif à atteindre sera l'étude des propriétés magnétiques en fonction de la composition du composé.

Suite à ces remarques, deux nouvelles méthodes de synthèse (*méthode 2* et *méthode 3*) ont été proposées. La description de ces méthodes et les analyses chimiques et physiques des composés ainsi préparés sont montrées dans les sous-chapitres B.2.5 et B.2.6.

B.2.5. Complexes $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ synthétisés par la *méthode 2*

B.2.5.1. Introduction

Les résultats obtenus avec la méthode précédente ont démontré l'entrée du ligand bpac en tant que molécule invitée dans le réseau cristallin. Il faut remarquer que la formation du complexe par cette méthode s'effectue en présence d'un excès de ligand bpac. De ce fait et afin d'éviter l'insertion des molécules de bpac dans la structure, une nouvelle méthode de synthèse a été utilisée et consiste à faire précipiter le composé dans un milieu en défaut de ligand bpac, en inversant l'ordre d'addition des réactifs.

B.2.5.2. Synthèses réalisées par la *méthode 2*

La synthèse a été réalisée sous atmosphère d'argon. A une solution aqueuse contenant $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (222 mmol) est ajoutée goutte à goutte une solution eau/méthanol (1:1) qui contient un mélange de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (222 mmol) et de ligand bpac (222 mmol) donnant lieu à la formation d'un précipité jaune orangé (voir *figure B.2.5.1*). Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau et du méthanol, puis séché sous vide. Deux échantillons (**B6** et **B7**) ont été synthétisés par cette méthode pour sonder la reproductibilité de la méthode.

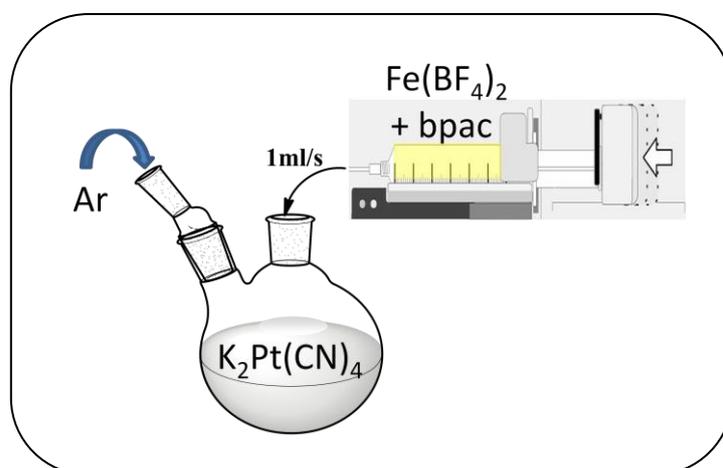


Figure B.2.5.1- Schéma du montage expérimental pour la synthèse des complexes par la méthode 2.

B.2.5.3. Analyses chimiques

Sur le *tableau B.12* sont montrés les résultats des analyses élémentaires et le degré d'hydratation (mesuré par analyse thermogravimétrique) pour les 2 échantillons **B6** et **B7** du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ obtenus par la *méthode 2*.

	A.E. expérimentale			Molécule d'eau
	C	H	N	
B6	36.12	1.54	14.52	1
B7	38.51	1.96	14.54	1

Tableau B.12. - Analyses élémentaires expérimentales et nombre de molécule d'eau pour les échantillons **B6** et **B7** synthétisés par la *méthode 2*.

Les résultats des analyses élémentaires obtenues pour **B6** et **B7** sont très loin de ceux observés pour les échantillons synthétisés par la *méthode 1* et par ailleurs sont plus proche aux valeurs théoriques donnés par la formule générale $[Fe(bpac)Pt(CN)_4] \cdot H_2O$: C = 34.74 %, H = 1.82 % et N = 15.19 %. Ces résultats semblent indiquer une quantité de ligand bpac insérée moins importante. Les valeurs de x et s estimées sont montrées sur le tableau suivant :

	A.E. Théorique			x	n	s	Formule générale	M (g/mol)
	C	H	N					
B6	36.02	1.98	14.53	0.12	1	0.08	$\{Fe(bpac)(H_2O)_{0.32}[Pt(CN)_4]_{0.92}\}[BF_4]_{0.16} \cdot 1H_2O \cdot 0.12bpac$	570.3
B7	38.46	2.13	14.50	0.31	1	0.09	$\{Fe(bpac)(H_2O)_{0.36}[Pt(CN)_4]_{0.91}\}[BF_4]_{0.18} \cdot 1H_2O \cdot 0.31bpac$	604

Tableau B.13. - Analyses élémentaires et formules pour les composés **B6** et **B7** synthétisés par la *méthode 2*.

L'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) nous a permis de vérifier les estimations réalisées à partir des analyses élémentaires. Sur la *figure B.2.5.2* sont comparées les pertes de masse de deux échantillons synthétisés par la *méthode 1* et de deux échantillons obtenus par la *méthode 2*. Dans tous les cas, la perte d'environ une molécule d'eau est observée jusqu'à 430 K. A plus haute température, les courbes correspondantes aux échantillons **B1** et **B3** montrent une perte de masse plus importante à partir de 500 K. En effet, les composés obtenus par la *méthode 1* montrent une perte de masse de totale de 15 à 20 % supérieure à celles obtenues pour les composés synthétisés par la *méthode 2* (ce qui représente une différence de 0.5 à 0.9 molécules de bpac). Ces valeurs corroborent avec les quantités de molécules de bpac insérées estimées par les analyses élémentaires.

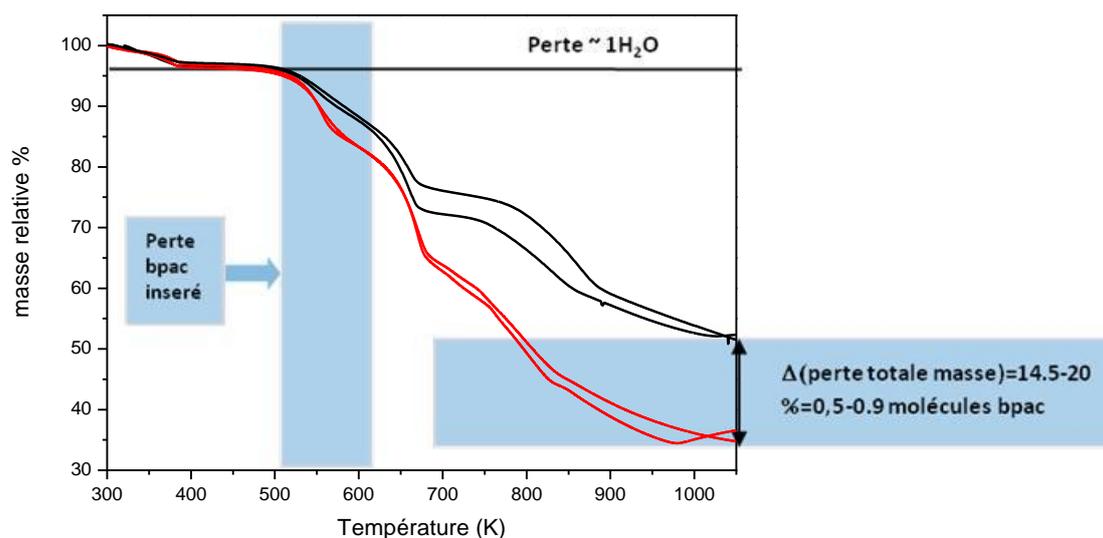


Figure B.2.5.2.- Analyse thermogravimétrique des échantillons **B6**, **B7** synthétisés par la méthode 2 (en noir) et **B1**, **B3** synthétisés par la méthode 1 (en rouge).

Finalement, cette méthode nous permet bien de limiter considérablement la quantité de molécules de ligand bpac insérée.

B.2.5.4. Propriétés magnétiques

L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été effectuée pour les deux échantillons **B6** et **B7** sous forme hydratée et déshydratée. (**Figure B.2.5.3**).

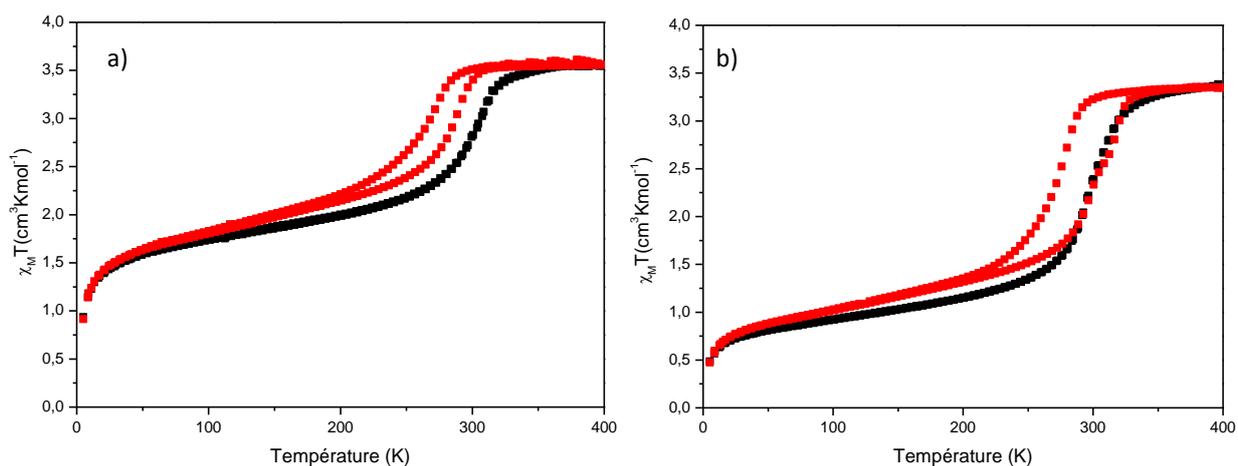


Figure B.2.5.3 - Variation thermique du produit $\chi_M T$ pour les échantillons a) **B6** et b) **B7** sous forme hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe rouge).

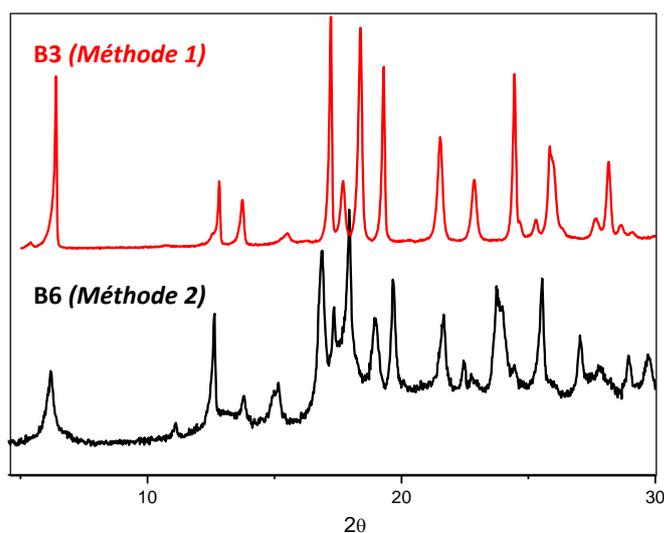
La valeur à 340 K comprise entre 3.3 et 3.6 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ pour les deux échantillons avant la déshydratation correspond au centre Fe(II) dans l'état HS. Cette valeur reste constante jusqu'à 316 K pour **B6** et 326 K pour **B7** où la valeur de $\chi_M T$ décroît pour atteindre une valeur de 1.7

$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ pour **B6** ($T_c = 297 \text{ K}$) et $0.9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ pour **B7** ($T_c = 299 \text{ K}$) à 100 K . Ces valeurs indiquent que la transition n'est pas complète. Après la déshydratation, la transition est décalée vers les plus basses températures et l'apparition d'un cycle d'hystérésis est observée pour les deux échantillons. La largeur de la boucle d'hystérésis est de 22 K ($T_{1/2\downarrow} = 260 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 282 \text{ K}$) pour **B6** et 28 K ($T_{1/2\downarrow} = 272 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 300 \text{ K}$) pour **B7**.

Plusieurs différences sont observées pour les échantillons **B6** et **B7** par rapport aux échantillons **B1-B3** (synthétisés par la *méthode 1*) et les monocristaux **C1** et **C2**. En premier lieu, bien que pour tous les échantillons sous forme hydratée, la température de transition de spin est voisine de 300 K , une transition de spin moins abrupte et incomplète est observée pour les composés **B6** et **B7**. D'autre part, les formes déshydratées des échantillons synthétisés par la *méthode 2* présentent une transition avec un cycle d'hystérésis de largeur moins importante. Il semble donc que le comportement de nature moins coopératif pour les échantillons **B6** et **B7** soit lié à la quantité moins importante de molécules de bpac insérées. Ces observations seront commentées en détail lors de la discussion dans le chapitre B.2.7.

B.2.5.5. Diffraction des rayons X sur poudre

Pour vérifier que les composés obtenus par les méthodes 1 et 2 sont isostructuraux, les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ont été comparés (*figure B.2.5.4*). Les deux spectres ont été obtenus à 340 K , dans l'état haut spin.



*Figure B.2.5.4- Spectres DRX poudre à 340 K des échantillons **B3** (méthode 1, en rouge) et **B6** (méthode 2, en noire).*

La comparaison des spectres semble indiquer que les composés **B3** et **B6** sont similaires du point de vue structural. Néanmoins, les modifications d'intensités relatives et le déplacement

ainsi que l'apparition de nouveaux pics peuvent être dus aux distorsions et aux variations de distances de liaison de la sphère de coordination du Fe^{2+} qui sont liées à la quantité et à la position des molécules de ligand bpac insérée.

B.2.5.6. Spectrométrie Mössbauer

Afin de confirmer de manière plus quantitative les résultats des mesures magnétiques et éventuellement pour obtenir des informations structurales additionnelles, nous avons effectué des mesures Mössbauer sur l'échantillon **B6** à 80 et 317 K. A 317 K le spectre présente deux doublets correspondant à deux centres Fe(II) dans l'état HS. Les valeurs de déplacement isométrique et d'éclatement quadripolaire sont de $\delta = 0.957(26)$ et $\delta = 1.062(31)$ et $QS = 0.849(41)$ et $QS = 3.722(29)$ pour les sites 1 et 2, respectivement. La mesure à 80 K met en évidence une transition de spin uniquement pour le site 1 avec apparition d'un nouveau doublet attribuable à une espèce Fe(II) dans l'état LS (site 3). La *figure B.2.5.5* montre les spectres Mössbauer aux deux températures ainsi que les différents paramètres simulés.

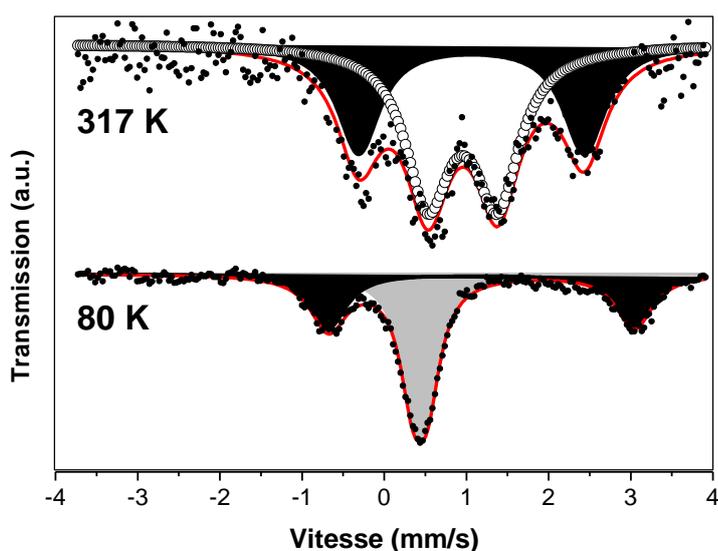


Figure B.2.5.5- Spectres Mössbauer à 317 et 80 K et variation thermique des paramètres pour l'échantillon B6

	Site 1 HS (aire blanche)				Site 2 HS (aire noire)				Site 3 LS (aire grise)			
	δ (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	$\Gamma/2$ (mms^{-1})	%A	δ (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	$\Gamma/2$ (mms^{-1})	%A	δ (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	$\Gamma/2$ (mms^{-1})	%A
80 K					1.18(1)	3.72(3)	0.27(2)	43(1)	0.438(6)	0.18(2)	0.19(1)	57(2)
317 K	0.96(3)	0.85(4)	0.33(3)	59(1)	1.06(3)	2.75(6)	0.31(3)	41(1)				

La présence des deux fractions HS à haute température est liée à la composition du matériau pour lequel seule une faible quantité de molécules de ligand bpac insérées a été mesurée (voir *tableau B.13*). L'hypothèse, d'un mélange de produits est réfutée par les mesures de diffraction des rayons X sur poudre et par les expériences d'adsorption de gaz (voir chapitre B.3). Ces mesures confirment également la transition incomplète qui a été obtenue pour les mesures magnétiques.

La faible valeur de l'éclatement quadripolaire du site 1 ($0.86(4) \text{ mm s}^{-1}$) indique une symétrie locale plus basse que la symétrie cubique avec un état fondamental doublet qui correspond à une élongation axiale de la sphère de coordination autour des centres fer (voir Annexe 1). Inversement, la valeur plus importante de l'éclatement quadripolaire du site 2 ($2.75(6) \text{ mm s}^{-1}$), indique également une symétrie local plus basse que la symétrie cubique mais avec un état fondamental qui tend vers un état singulet isolé (dans le cas d'un état orbital singulet isolé, la valeur de QS varie entre $3\text{-}4 \text{ mm s}^{-1}$), qui correspond à une compression axiale de la structure octaédrique. Lors d'un abaissement de la température, à 80 K, seul le doublet avec l'éclatement quadripolaire le plus petit (similaire au doublet du composé **B3**) évolue vers un doublet LS. Pour l'échantillon **B3** (méthode 1), la présence d'une quantité important de molécules de bpac insérées dans le réseau implique des interactions de type $\pi\text{-}\pi$ ($\pi\text{-}\pi$ stacking) avec la majorité des molécules de bpac coordonnées. Ce courant de cycle diminue la densité électronique au sein des ligands coordonnés, ce qui est en accord avec une diminution de la force des liaisons Fe-N axiales et par conséquent avec une élongation axiale. D'autre part, pour l'échantillon **B6**, une quantité moins importante de molécules de bpac est insérée dans le complexe et ainsi une fraction des atomes de fer(II), dont les molécules de bpac coordonnées ne sont pas concernées par les interactions $\pi\text{-}\pi$, conserve une compression axiale et est inactive vis-à-vis de la transition de spin. De plus, l'importante variation de la valeur de l'éclatement quadripolaire des centres fer HS inactifs entre 317 et 80 K ($2.75(6) - 3.72(3) \text{ mm s}^{-1}$) est caractéristique d'une sphère de coordination avec une forte distorsion équatoriale associée à un faible gap énergétique entre l'orbital d_{xy} et les orbitales thermiquement accessibles d_{xz} ou d_{yz} (voir annexe 1).

B.2.6. Complexe $Fe(bpac)[Pt(CN)_4]$ synthétisé par la *méthode 3*

B.2.6.1. Introduction

Les résultats précédents qui montrent une relation entre la méthode de synthèse utilisée et la quantité de molécules de bpac insérées dans la structure, modifiant le comportement

magnétique, nous ont encouragés à utiliser une troisième méthode qui consiste en l'ajout simultané des réactifs en quantité stœchiométrique. Ainsi, aucun des réactifs ne se trouve en excès par rapport aux autres.

B.2.6.2. Synthèses réalisées par la méthode 3

La réaction est réalisée par ajout simultané des quantités stœchiométriques de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (222 mmol) dans 25 ml d'eau et du mélange de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du ligand bpac solubilisé dans 25 mL du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1) (voir *figure B.2.6.1*). La poudre orange foncée qui précipite instantanément est filtrée, lavée avec un mélange méthanol:eau et séchée sous vide.

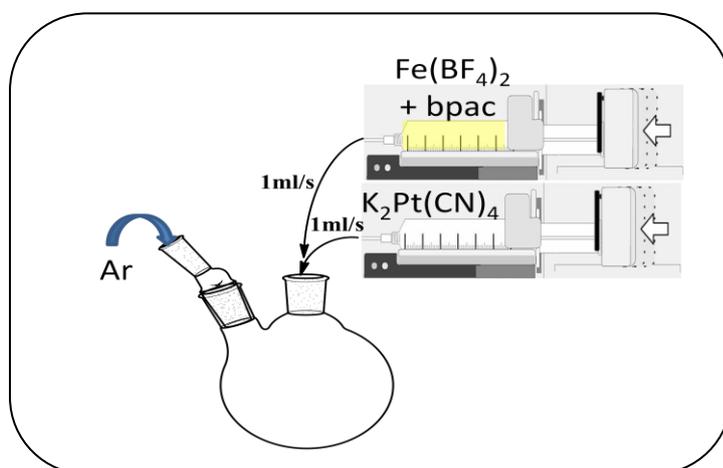


Figure B.2.6.1- Schéma du montage expérimental pour la synthèse des complexes par la méthode 3.

B.2.6.3. Analyses chimiques

Les caractéristiques chimiques du composé **B8** correspondant à la synthèse décrite par la *méthode 3* ont été étudiées. Sur le *tableau B.14* sont montrés les résultats des analyses élémentaires et le degré d'hydratation, mesuré par ATG pour le composé **B8**. Comme pour les deux autres méthodes, les analyses élémentaires théoriques calculées pour le composé monohydrate libre de molécule de bpac et sans défaut n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

	A.E. expérimentale			Molécules d'eau
	C	H	N	
B8	40.29	2.2	13.22	1.3

Tableau B.14 - Analyses élémentaires expérimentales et nombre de molécules d'eau pour l'échantillon **B8** synthétisé par la méthode 3.

En considérant, la présence de lacunes de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ et de molécules de ligand bpac insérées, nous obtenons la composition suivante :

	A.E. théorique			x	n	s	Formule expérimental	M (g/mol)
	C	H	N					
B8	40.01	2.7	13.27	0.52	1	0.26	$\{Fe(bpac)(H_2O)_{1.04}[Pt(CN)_4]_{0.74}\}[BF_4]_{0.52} \cdot 1H_2O \cdot 0.52bpac$	632.76

Tableau B.15 - Analyse élémentaire théorique et formule pour le composé **B8** synthétisé par la méthode 3.

Les résultats obtenus par la *méthode 3* montrent un nombre plus important de lacunes dans le réseau par rapport aux composés synthétisés par les méthodes 1 et 2. Cette observation est en accord avec une précipitation beaucoup plus rapide dans le cas de la méthode 3. En ce qui concerne la quantité de molécules de bpac insérée, il semblerait que cette méthode limite également l'entrée de celles-ci dans la structure tridimensionnelle. Ces changements influencent les propriétés de transition de spin comme le montrent les mesures magnétiques.

B.2.6.4. Propriétés magnétiques

La courbe suivante (*figure B.2.6.2*) montre les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé **B8** avant (courbe noire) et après (courbe rouge) un traitement thermique pour déshydrater l'échantillon.

L'échantillon **B8** présente une transition graduelle entre 340 et 250 K (la valeur de $\chi_M \cdot T$ passe de 3.4 à 2.7 $cm^3 mol^{-1} K$). Entre 250 à 150 K, la transition devient plus abrupte et le produit $\chi_M \cdot T$ varie de 2.7 à 0.8 $cm^3 mol^{-1} K$. En dessous de 150 K, $\chi_M \cdot T$ reste presque constante.

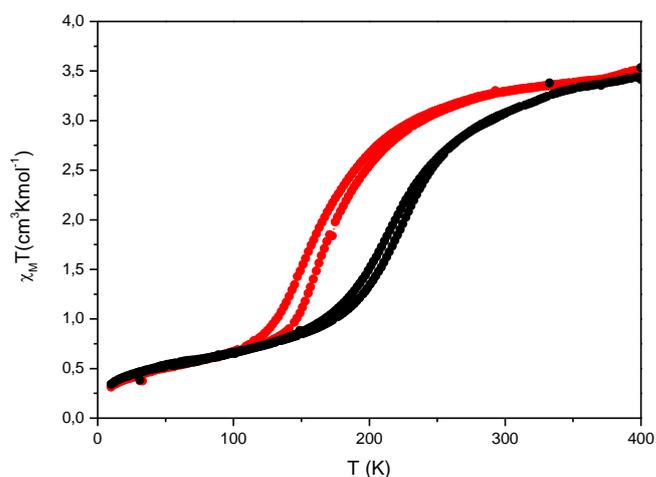
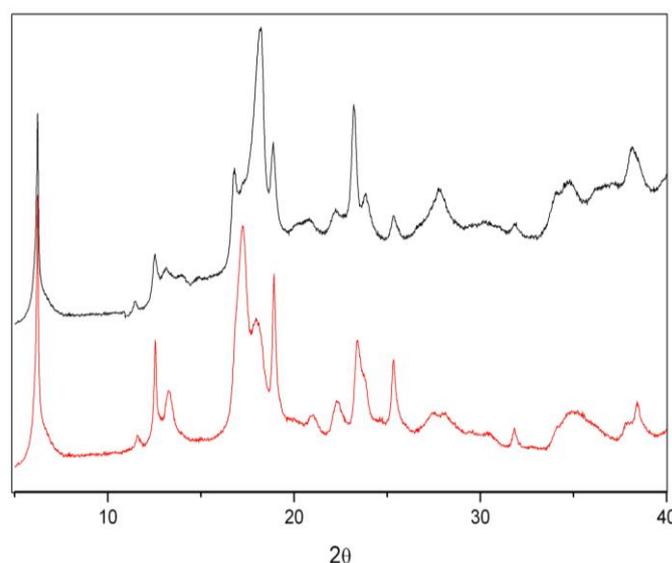


Figure B.2.6.2- Courbe de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé **B8**.

Lors de la remontée en température un petit cycle d'hystérésis de 8 K ($T_{1/2\downarrow} = 211$ et $T_{1/2\uparrow} = 219$ K) est observé. Suite à la déshydratation, la transition est décalée vers les plus basses températures : la valeur de $\chi_M \cdot T$ est égale à $3.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à température ambiante et diminue graduellement jusqu'à 200 K pour atteindre une valeur de $2.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. A cette température, une variation plus abrupte de la susceptibilité magnétique est observée pour atteindre une valeur de $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; il est aussi observé un léger élargissement du cycle d'hystérésis (11 K, $T_{1/2\downarrow} = 163$ K et $T_{1/2\uparrow} = 174$ K).

B.2.6.5. Diffraction de rayons x sur poudre

La comparaison des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus pour les échantillons synthétisés avec les méthodes 1 (**B3**) et 3 (**B8**) (*figure B.2.6.3*) indique que ces composés ont des structures cristallines équivalentes.



*Figure B.2.6.3- Spectre DRX poudre expérimental des composés synthétisés par la méthode 3, **B8** (noir) et par la méthode 1, **B3** (rouge).*

B.2.7. Discussion

En fonction de la méthode utilisée et de façon assez reproductible, différentes compositions en x (quantité de molécules de ligand bpac) et en s (nombre de lacunes d'entités $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ dans le réseau) ont été obtenues :

	x	s	n
<i>Méthode 1</i>	0.65 - 0.87	0 - 0.09	~1
<i>Méthode 2</i>	0.12 - 0.31	0.08 - 0.09	~1
<i>Méthode 3</i>	0.52	0.26	~1

Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ont montré différents comportements magnétiques en fonction de la valeur de x , s et n (*figure B.2.7.1*). De façon générale et quelque soit la méthode utilisée, la déshydratation des composés ($n = 0$) s'accompagne soit de l'apparition d'une boucle d'hystérésis, soit de l'augmentation de sa largeur, donc la coopérativité augmente (*figure B.2.7.1.b*). Egalement, nous observons un déplacement des températures de transition vers les plus basses températures (voir *figure B.2.7.1.b*, *B.2.7.2.b* et *B.2.7.3.b*). La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal ne nous a pas permis de localiser la position des molécules d'eau pour interpréter précisément ces résultats.

Il a également été montré que la valeur de n comprise entre 0.7 et 1.3 pour l'ensemble des composés synthétisés est indépendante des autres paramètres x et s .

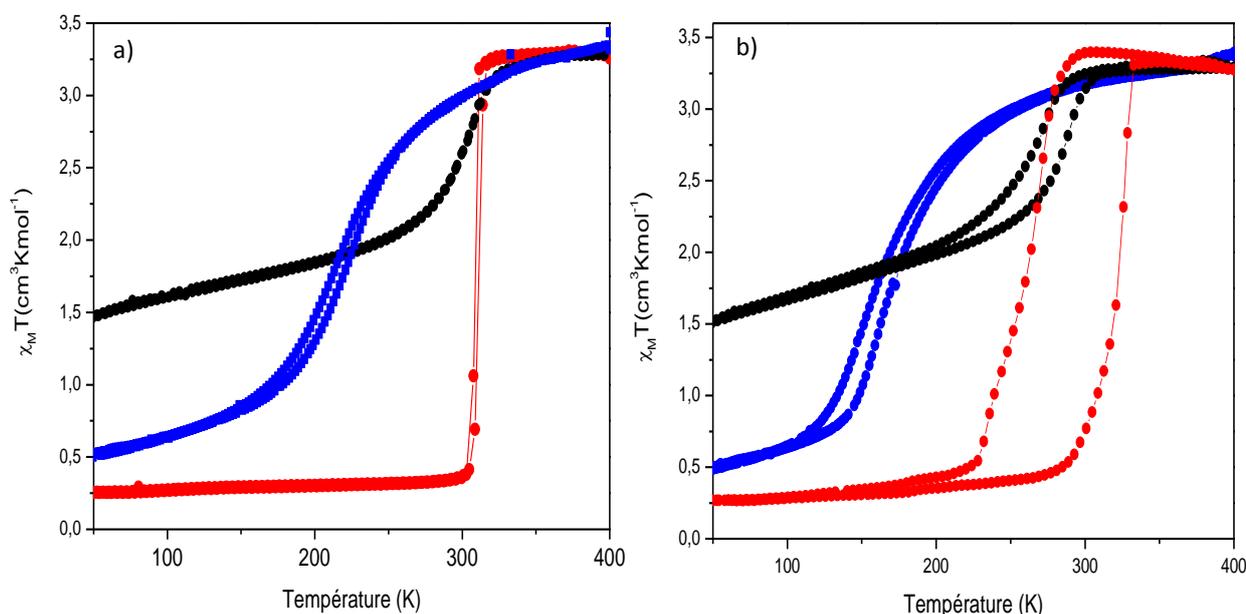


Figure B.2.7.1.- Variation thermique du produit $\chi_M T$ pour les échantillons synthétisés à partir de la méthode 1 (rouge), 2 (noire) et 3 (bleu) pour (a) l'état hydraté et (b) l'état déshydraté.

Sur la *figure B.2.7.2*, nous avons comparé le comportement magnétique de 4 échantillons avant et après déshydratation, avec une valeur de s similaire (0.08, 0.08, 0.09 et 0) et une valeur de x qui varie considérablement (0.12, 0.36, 0.65 et 0.87). Sur la *figure B.2.7.2.a*, nous voyons clairement que l'insertion de plus en plus importante de molécules de ligand bpac (x)

s'accompagne de l'augmentation de la coopérativité dans le complexe (la transition est de plus en plus abrupte) et également de la diminution de la fraction résiduelle haut spin à basse température; la température de transition (environ 302 K) n'étant pas modifiée (excepté pour le composé avec $x = 0.87$ où $T_c = 310$ K, mais où cet écart peut s'expliquer par une valeur de s nulle). Pour l'échantillon qui contient une quantité moins importante de molécules de bpac insérée ($x = 0.12$), seulement 57(2) % (calculé par spectrométrie Mössbauer) des atomes de Fe^{2+} sont le siège d'une transition de spin. Comme le suggèrent les résultats de la spectrométrie Mössbauer pour le composé **B6** (méthode 2), il y a de fortes raisons de penser que la forte rigidité du système génère une structure compressée qui ne peut être accommodée que par la présence de molécules de bpac liées de façon dissymétrique. Ce mode de coordination bis-monodente dissymétrique implique l'apparition de centres fer(II) non-équivalents et seule une fraction de ces centres est impliquée dans la transition de spin. Les études de diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie Raman et les études d'adsorption (voir partie B.3) réfutant l'hypothèse d'un mélange de produits.

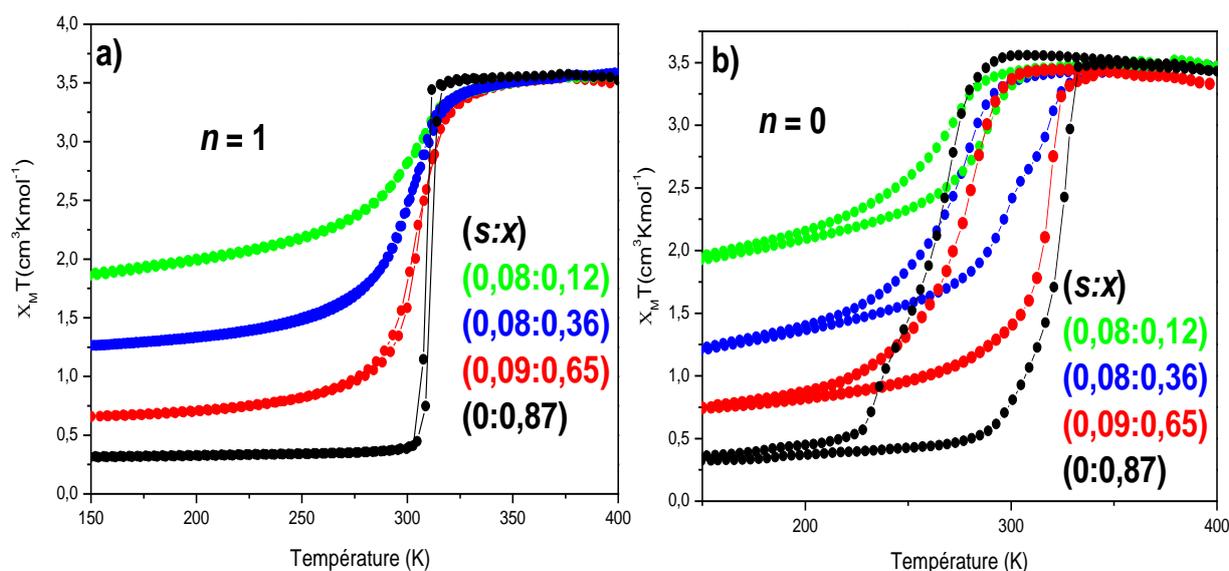


Figure B.2.7.2- Etude du changement du comportement magnétique en fonction de la quantité de molécules de bpac insérée (x) avec une quantité de lacunes (s) quasi constante sous a) forme hydratée ($n = 1$) et b) forme déshydratée ($n = 0$).

D'autre part, la largeur de la boucle d'hystérésis des composés déshydratés augmente avec la quantité de molécules de bpac insérée (20, 24, 40 et 60 K pour $x = 0.12$, 0.36, 0.65 et 0.87, respectivement). La coopérativité au sein de ces matériaux est donc exacerbée par l'absence de molécule d'eau et par la présence de molécules de ligands bpac insérées dont les cycles aromatiques interagissent avec les cycles aromatiques des molécules de ligands bpac du réseau par des empilements de type π - π . Pour les composés déshydratés, T_c varie très peu

pour $x = 0.87, 0.65, 0.36$ (293, 295 et 288 K, respectivement) et est abaissée à 276 K pour $x = 0.12$.

En complément des courbes précédentes, nous avons comparés les échantillons pour lesquels, la quantité de lacunes (s) varie de 0.26 à 0.02 (*figure B.2.7.3*), x variant le moins possible. L'augmentation de la quantité de lacunes d'entité $[Pt(CN)_4]^{2-}$ dans le réseau fait diminuer la température de transition et le caractère abrupt de la transition; la fraction résiduelle haut spin à basse température n'étant quasiment pas affectée.

D'autre part, la largeur de la boucle d'hystérésis des composés déshydratés diminue lorsque la quantité de lacunes augmente (40, 32, 20 et 11 K pour $s = 0.02, 0.08, 0.15, 0.26$, respectivement).

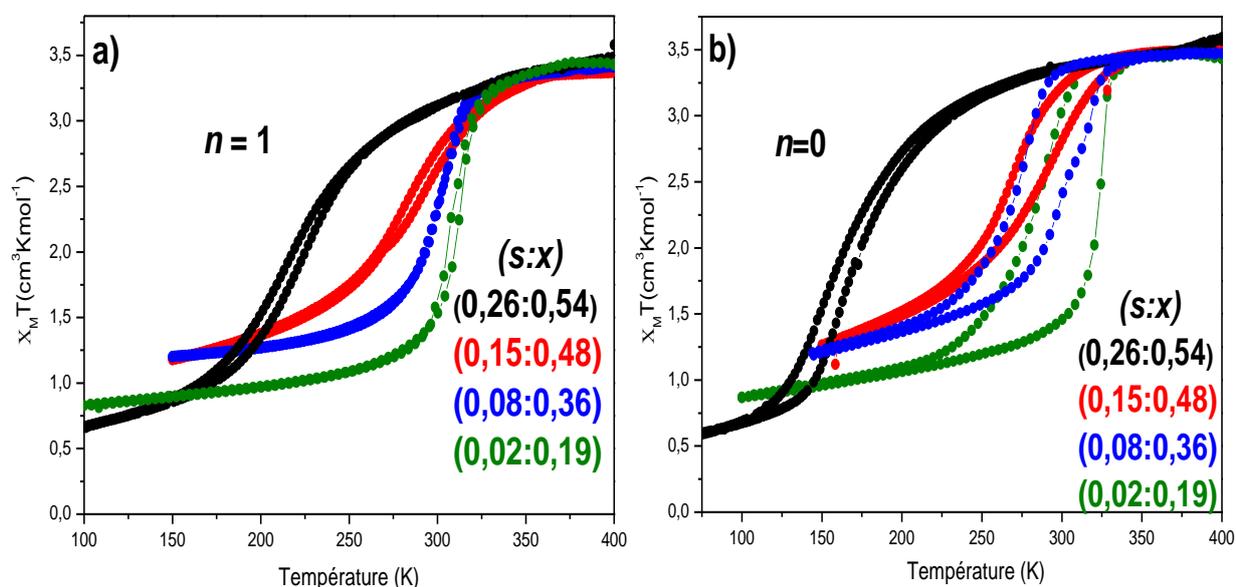


Figure B.2.7.3 - Étude du changement de comportement magnétique en fonction de s pour x variant peu sous a) forme hydratée ($n = 1$) et b) forme déshydratée ($n = 0$).

Le *tableau B.16* récapitule la composition et les températures de transition des différents composés considérés dans cette discussion.

Finalement, une étude par spectroscopie Raman à haute résolution a été réalisée dans le but de comparer les spectres enregistrés pour les échantillons obtenus par les différentes méthodes de synthèse. Sur la *figure B.2.7.4* sont comparés les spectres Raman (fréquences de 950 – 1040 cm^{-1}) des composés **B3** (*méthode 1*) et **B6** (*méthode 2*) sous forme déshydratée à 313 K (le spectre du ligand bpac pur a été ajouté pour comparaison).

<i>s</i>	<i>x</i>	(<i>n</i> = 1)	(<i>n</i> = 0)		
		<i>T_c</i> (K)	<i>T</i> _{1/2} ↓	<i>T</i> _{1/2} ↑	Δ <i>T</i>
0.08	0.12	301	266	286	20
0.08	0.36	303	276	300	24
0.09	0.65	302	275	315	40
0	0.87	310	263	323	60
0.26	0.54	216	156	167	11
0.15	0.48	287	269	289	20
0.08	0.36	300	272	304	32
0.02	0.19	308	282	322	40

Tableau B.16 - Températures de transition en fonction des valeurs de *s* et *x*, pour les formes hydratées et déshydratées

Pour le composé **B3**, le mode de vibration à 992 cm^{-1} correspond au mode de respiration des cycles aromatiques des ligands bpac invités tandis que le même mode à 1014 cm^{-1} est attribué aux ligands bpac coordonnés. D'autre part, pour le composé **B6**, les deux modes à 1008 et 1014 cm^{-1} peuvent être assignés aux modes de respiration des cycles aromatiques du ligand bpac liés en accord avec leur coordination asymétrique précédemment évoquée. De plus, toujours pour le composé **B6**, la faible intensité de la bande à 992 cm^{-1} confirme la petite fraction de molécules de bpac insérées.

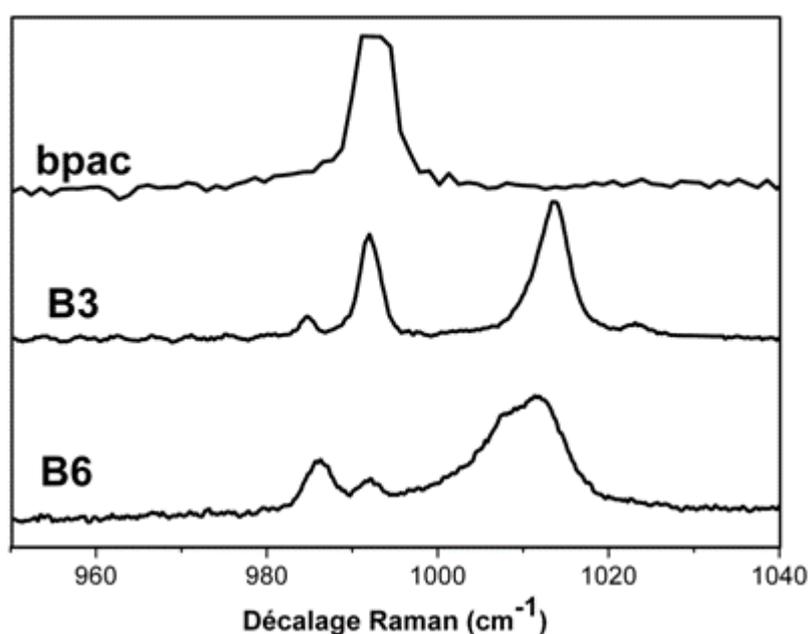


Figure B.2.7.4 - Comparaison des spectres Raman des échantillons **B3** (méthode 1) et **B6** (méthode 2) et du ligand bpac pur dans la région 950 – 1040 cm^{-1}

L'observation de la versatilité des propriétés de transition de spin de ces composés en fonction du taux d'inclusion de molécule de ligand bpac, du nombre de défauts et du degré d'hydratation laisse envisager leur utilisation comme élément de base pour la conception de dispositifs capteur de gaz ou de vapeur. Suivant cet objectif, la partie **B.3** qui suit, se focalise sur le comportement de ces systèmes sous formes de poudre ou de cristaux face à la présence de molécules de gaz ou de vapeurs.

B.3- Etudes de l'adsorption du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

B.3.1. Introduction et objectifs

L'inclusion de molécules invitées dans les réseaux de composés polymériques représente une stratégie prometteuse, en raison des caractéristiques multifonctionnelles potentielles de ces matériaux. L'entrée d'une molécule dans les cavités d'un polymère pourrait activer/désactiver certaines propriétés physiques (conductivité, magnétisme, luminescence, optique non-linéaire).

Les polymères de coordination à transition de spin représentent un bon exemple de composés qui possèdent des caractéristiques multifonctionnelles. De plus, à la différence de la plupart des systèmes conçus jusqu'à présent, les complexes à transition de spin nous offrent la possibilité de travailler dans une gamme de températures autour de la température ambiante. Par exemple, le changement des propriétés de transition de spin réversibles du complexe $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ lors de l'insertion de molécules de benzène ou de CS_2 confère un effet mémoire au système à température ambiante.^[146] Egalement, les travaux présentés par le groupe de Kepert ont montré que la capacité d'adsorption de petites molécules telles que O_2 , N_2 et CO_2 pour le système $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ dépend de l'état de spin dans lequel se trouve le complexe.^[188]

Comme il a été montré dans la partie **B.2** de ce travail de thèse, le nouveau complexe de type clathrate d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Fe}(\text{CN})_4\} \cdot x\text{bpac} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présente des propriétés magnétiques et structurales très intéressantes qui semblent être fortement dépendantes de la nature et de la quantité de molécules qui se logent à l'intérieur du réseau. De plus, nous avons montré que la présence de molécules de ligand bpac à l'intérieur du réseau confère au système une forte coopérativité avec apparition d'un cycle d'hystérèse et diminution de la fraction résiduelle HS à basse température. De plus, il a été montré que l'adsorption d'une seule molécule d'eau par maille élémentaire change drastiquement le comportement magnétique.

Cette partie de la thèse est ainsi consacrée à l'analyse de l'évolution du comportement magnétique du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Fe}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{bpac} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lorsque différentes molécules invitées s'insèrent dans la structure.

Trois types d'expériences ont été réalisés :

- Insertion *in situ* lors de la précipitation de la poudre
- Insertion *in situ* lors de la cristallisation du système
- Insertion par diffusion vapeur sur la poudre

L'analyse de ces résultats préliminaires sera d'un grand intérêt pour tester les capacités applicatives de ce système. En effet, la mesure des changements optiques, physiques et structuraux lors de l'inclusion d'une espèce donnée à l'intérieur du réseau du composé massif peut être le point de départ pour la conception de dispositifs fabriqués à base de ce matériau.

B.3.2. Adsorption d'eau

La forte dépendance du comportement magnétique avec la quantité de molécule d'eau a déjà été observée pour d'autres complexes analogues ($\{Fe(L)[Pt(CN)_4]\}$ où $L = pz, azpy, bpe$). Plusieurs observations attirent notre attention en comparant les comportements magnétiques des systèmes avec les ligands bpac, pz et azpy :

- Sous la forme hydratée ($n = 1$), les composés azpy et bpac présentent une transition abrupte et sans hystérésis (ou très faible) avec une température T_c autour de 300 K. Cependant, la perte d'une molécule d'eau a des conséquences très différentes sur ces deux composés. Pour l'analogue d'azpy la température T_c est décalée vers les basses températures pour atteindre une valeur de 180 K avec une boucle d'hystérésis de 18 K, alors que pour l'analogue de bpac la température T_c est maintenue à 293 K et l'hystérésis est alors de 62 K (**Figure B.3.2.1**).
- De façon antagoniste, la déshydratation du système pz, s'accompagne d'un décalage des températures de transition vers les hautes températures ($T_c = 297$ K) et le cycle d'hystérésis devient plus large (25 K).
- Les systèmes bpac et pz sous forme déshydratée possèdent des caractéristiques de transition plus intéressantes en termes d'applications potentielles par rapport au composé azpy (plus large cycle d'hystérésis et T_c à la température ambiante).

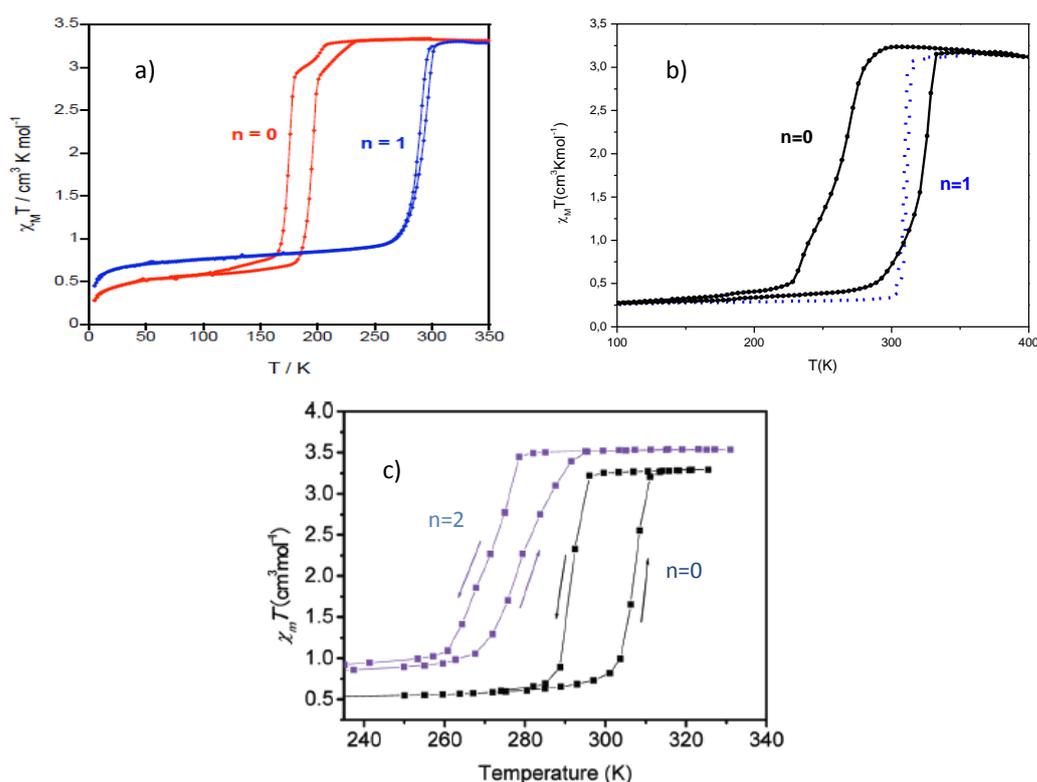


Figure B.3.2.1.- Dépendance thermique de χT pour les complexes $Fe(L)Pt(CN)_4 \cdot nH_2O$ ($L = azpy$ (a), $bpac$ (b) et pz (c))

La réhydratation du complexe de $bpac$ a été mise en évidence par des mesures magnétiques et thermogravimétriques. En fait, le composé déshydraté récupère environ une molécule d'eau lors qu'il est exposé à l'air. Cette observation est montrée par la **figure B.3.2.2**. L'échantillon est chauffé sous un flux continue d'air sec ($[H_2O] \leq 3$ ppm, surface grise) à 10 K/min jusqu'à 404 K; nous observons une perte de masse équivalente à 1.3 molécules d' H_2O . Le système est ensuite refroidit et nous pouvons observer la récupération partielle des molécules d'eau. Quand l'échantillon a récupéré environ 0.5 molécule d' H_2O (~ 50 minutes après le début du refroidissement), le système atteint une limite d'adsorption certainement due à la faible quantité d'eau présente dans le milieu. Le système est alors mis au contact de l'air atmosphérique (surface blanche), ce qui provoque la récupération de 0.8 molécules d' H_2O . Un deuxième cycle a été réalisé entièrement sous air atmosphérique : la vitesse de ré-adsorption est sensiblement plus rapide (pente de la courbe plus important) et aucun plateau n'est observé. L'échantillon adsorbe 0.8 molécules d'eau la première heure, et la récupération totale d'environ 1.3 molécules d'eau s'effectue en 24 h (non montrée sur la figure).

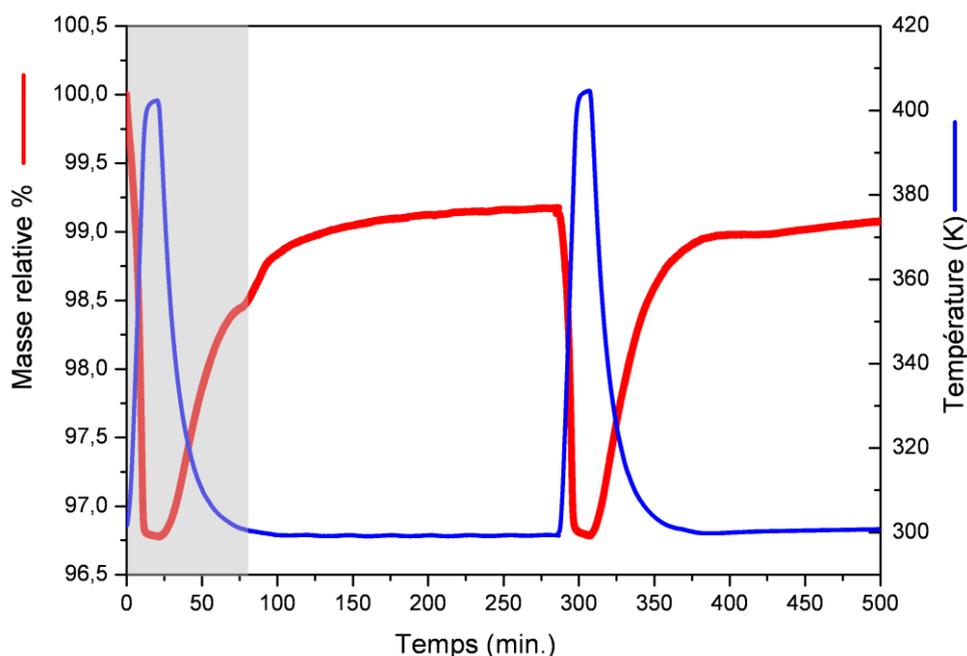


Figure B.3.2.2- Analyse ATG montrant deux cycles chauffage-refroidissement et la perte-récupération d'eau associée pour le polymère $Fe(bpac)[Pt(CN)_4]$ sous un flux d'air sec (surface grise) et d'air atmosphérique (surface blanche).

La récupération des molécules d'eau peut être aussi montrée par des mesures magnétiques. La **figure B.3.2.3** montre la réversibilité des propriétés magnétiques de l'échantillon lors qu'il est réhydraté. Il faut noter que la largeur d'hystérèse passe de 20 K (premier forme hydraté) \rightarrow 50 K (forme déshydraté) \rightarrow 2 K (forme réhydraté). Cette expérience montre la grande sensibilité des propriétés magnétiques du système à l'insertion de molécules d'eau. Ce résultat explique aussi pourquoi, à température ambiante, le composé est de couleur orange correspondant au mélange des deux états HS (jaune) et LS (rouge).

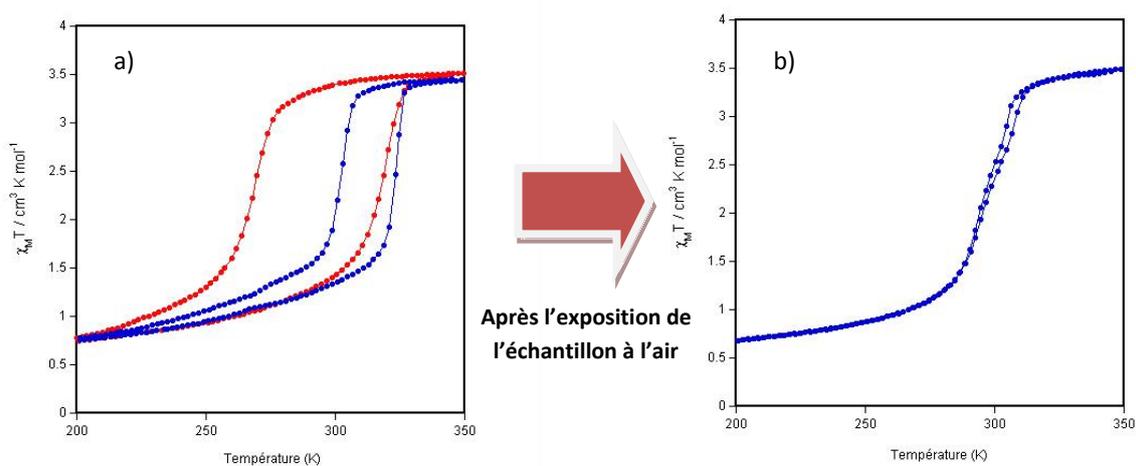


Figure B.3.2.3 - Mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]_{0.93}(H_2O)_{0.28}\}[BF_4]_{0.14}\cdot H_2O\cdot 0.74(bpac)$ (**B1**) a) avant (courbe bleu) et après (courbe rouge) déshydratation dans le SQUID et b) après exposition à l'air pendant plusieurs jours.

Cependant, dans une atmosphère dépourvue d'eau, la largeur du cycle d'hystérèse reste stable et le système présente une bistabilité thermique. Sur la **figure B.3.2.4** l'évolution de la couleur de l'échantillon prise en microscopie optique dans un cryostat sous azote montre cet effet. L'échantillon est orange à température ambiante (1) sous forme hydratée. Après la déshydratation, en chauffant à 400 K pendant 1 h (2) et également après refroidissement à température ambiante (3), la couleur jaune indique que le système se trouve dans l'état HS. L'échantillon est ensuite refroidi à 150 K et nous pouvons observer la coloration rouge intense caractéristique de l'état LS (4). Si maintenant nous le réchauffons jusqu'à la température ambiante, nous observons le maintien de l'état LS (5) confirmant la présence de l'hystérésis.

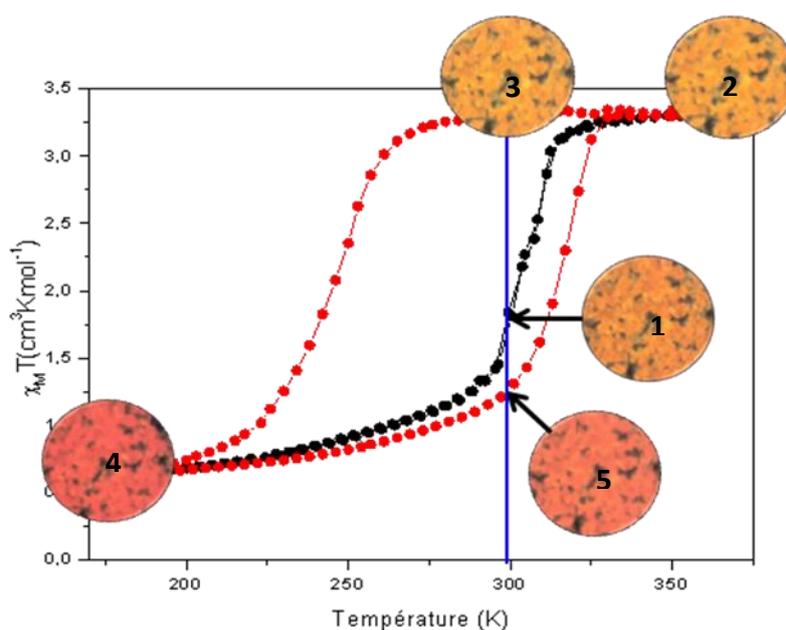


Figure B.3.2.2 - Evolution de la couleur d'un échantillon au cours de la transition dans l'état hydraté (courbe noire) et dans l'état déshydraté (courbe rouge)

B.3.3. Insertion *in situ* lors de la précipitation de la poudre

B.3.3.1- Introduction et objectifs

Les observations décrites dans la partie B.2 démontrent la grande capacité du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ à piéger des molécules à l'intérieur de sa structure. En effet, les molécules de bpac qui jouent le rôle de ligand se retrouvent également insérées dans les cavités du réseau. La question qui ressort de cette observation est la suivante : est-ce que

d'autres molécules aromatiques pourraient remplacer la molécule de bpac comme entités invitées ? Si tel est le cas, l'étude magnétique couplée à l'étude structurale en fonction de la nature de la molécule piégée devrait nous donner plus d'information sur la nature et les effets des interactions « molécule insérée ---- réseau du complexe » influençant sur les propriétés de transition de spin. Pour cette étude les molécules choisies (**I**) ont été le toluène (tol), l'aniline (an) et le chlorobenzène (cb) en raison de leur relativement bonne solubilité dans l'eau ou le méthanol, du fait qu'elles soient aromatiques (pour favoriser les interactions de type π - π) et non coordinantes (pour éviter l'obtention de co-précipités).

B.3.3.2- Démarche expérimentale

Les composés $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\} \cdot xI \cdot nH_2O$ (où **I** représente la molécule insérée) ont été synthétisés en suivant le protocole suivant : la réaction est réalisée par ajout simultané de quantités stœchiométriques de $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ (222 mmol dans 25 ml H_2O) et du mélange de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (222 mmol) et de ligand bpac (222 mmol) dissout dans 25 ml du mélange méthanol: H_2O (1 :1) sur 20 ml d'une solution $H_2O:MeOH:I$ (1:1:2). La poudre obtenue est filtrée, lavée avec du méthanol et de l'eau et enfin séchée sous vide à température ambiante.

B.3.3.3- Analyse ATG, spectre de masse et IR

L'analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse quadripolaire permet l'analyse des effluents gazeux à l'issue de la décomposition des composés. De cette façon, nous sommes capables d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition des échantillons. L'utilisation de cette technique peut ainsi nous confirmer la présence des molécules insérées dans le réseau.

La *figure B.3.3.1* montre les courbes ATG/intensité relative de flux d'ions pour chaque échantillon. Les résultats montrent que seul le toluène n'a pas été détecté dans le polymère, le spectre de masse n'indique pas la présence de cette molécule dans le composé. Dans ce cas là, l'ATG montre la décomposition du complexe qui contient seulement environ trois molécules d'eau. Par contre, les molécules d'aniline et de chlorobenzène ont été détectées dans le réseau, comme le montre les pics de masse à 93 et 112 (m/z^+), dans la gamme de températures de désolvatation comprise entre 333 – 513 et 373 – 543 K, respectivement.

Les stœchiométries calculées à partir des mesures ATG sont $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 3.IH_2O$ (**I1**), $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 3.2H_2O \cdot an$ (**I2**) et $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 1.3H_2O \cdot cb$ (**I3**).

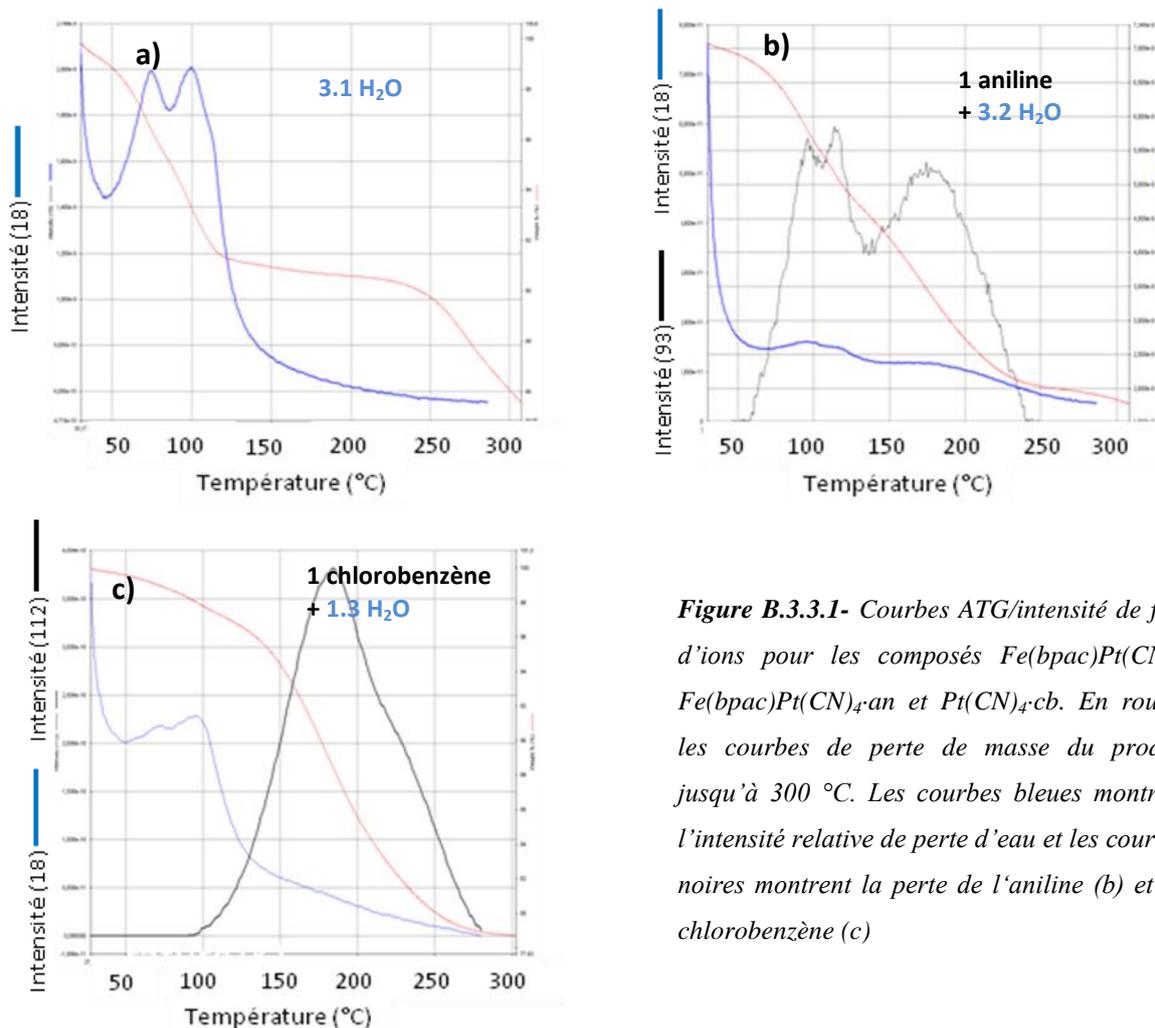


Figure B.3.3.1- Courbes ATG/intensité de flux d'ions pour les composés $\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\text{an}$ et $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{cb}$. En rouge, les courbes de perte de masse du produit jusqu'à 300 °C. Les courbes bleues montrent l'intensité relative de perte d'eau et les courbes noires montrent la perte de l'aniline (b) et du chlorobenzène (c)

Une autre technique qui prouve l'inclusion de l'aniline et du chlorobenzène est la spectroscopie infrarouge. Dans les deux cas les bandes correspondantes aux molécules aromatiques ont été identifiées. La **figure B.3.3.2** montre les principales fréquences des modes de vibrations IR pour les composés **I1**, **I2** et **I3** (en rouge les modes de vibration attribuables à l'aniline et au chlorobenzène)

I1	I2	aniline	I3	chlorobenzène
ν (cm ⁻¹)				
2168 s	2167 s	-----	2163 s	-----
1611 s	1609 s	-----	1609 s	-----
-----	?	1601 s	-----	-----
1598 s	1601 s	-----	1598 s	-----
-----	-----	-----	1581 m	1583 m
1546 m	1546 m	-----	1546 m	-----
1529 w	1526 w	-----	1525 m	-----
1505 m	1503 m	-----	1503 m	-----
-----	1493 m	1498 m	1474 s	1477 s
-----	1464 w	-----	1446 w	-----
1420 m	1416 m	-----	1421 m	-----
1324 w	1322 w	-----	1322 w	-----
-----	1281 w	1276 m	-----	-----
1218 m	1218 m	-----	1218 m	-----
-----	1174 w	1173 m	-----	-----
-----	1153 vw	1153 w	-----	-----
1066 m	1064 m	-----	1065 m	-----
-----	-----	-----	1083 m	1082 s
-----	-----	-----	1021 w	1023 s
1019 m	1016 m	-----	1015 m	-----
-----	?	995 m	1001 w	1003 m
995 m	994 m	-----	995 m	-----
-----	881 w	880 m	-----	-----
869 m	869 m	-----	868 m	-----
860 m	862 m	-----	-----	-----
823 s	818 s	-----	822 s	-----
-----	749 s	753 s	-----	-----
735 w	735 w	-----	735 w	-----
-----	691 s	-----	734 s	737 s
-----	-----	-----	698 m	701 s
-----	-----	-----	680 m	682 s
672 w	670 w	-----	670 w	-----

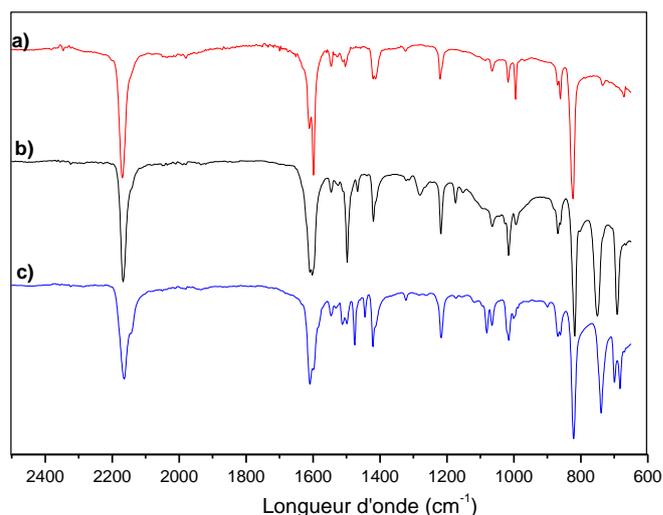


Figure B.3.3.2 - A gauche les principales fréquences (cm⁻¹) de vibrations actives en IR pour les composés **I1**, **I2**, **I3**, et pour les molécules d'aniline et de chlorobenzène. A droite, les spectres infrarouges des composés **I1** (a), **I2** (b) et **I3** (c).

B.3.3.4- Diffraction des rayons X sur poudre

Les trois composés ont été analysés par DRX sur poudre et les spectres ont été comparés avec celui obtenu pour le composé **B3** contenant 0.87 molécules de bpac. Comme nous pouvons le constater sur la **figure B.3.3.3** les spectres des composés **I1**, **I2** et **I3** sont similaires à celui du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}·H₂O·0.87(bpac) et confirme une structure équivalente. Le petit décalage en angle 2θ pour les différentes raies est attribué au fait que les spectres des composés **I1**, **I2** et **I3** ont été obtenus à 340 K (état HS) alors que celui du composé **B3** a été obtenu à 300 K où une partie importante des atomes de Fe²⁺ sont dans l'état LS.

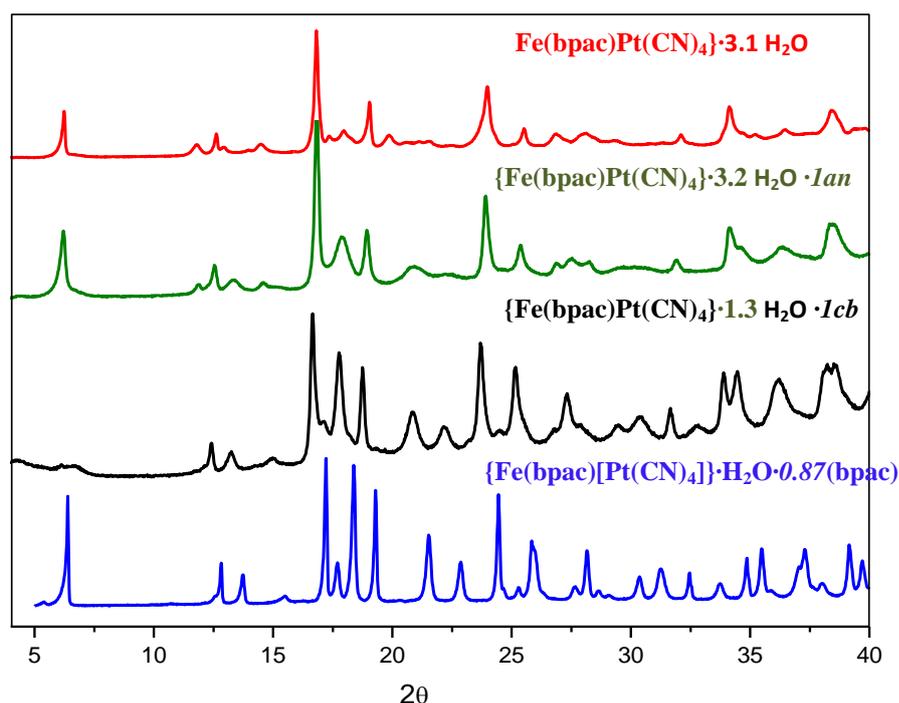


Figure B.3.3.3. – Spectres DRX poudre des échantillons $Fe(bpac)Pt(CN)_4$, $Fe(bpac)Pt(CN)_4 \cdot an$, $Fe(bpac)Pt(CN)_4 \cdot cb$ et $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot H_2O \cdot 0.87(bpac)$.

B.3.3.5- Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique en fonction de la température a été mesurée pour chaque échantillon (**I1**, **I2** et **I3**). Afin d'étudier le comportement magnétique après la désolvatation, un traitement thermique à 400 K pendant 1h à l'intérieur du magnétomètre SQUID a été réalisé pour chaque échantillon. A la suite de ces mesures et dans le cas des échantillons **I2** et **I3**, une analyse ATG a été réalisée pour mesurer la quantité de molécule invitée restante dans les pores du polymère. Enfin, le comportement magnétique des composés sans molécule invitée résiduelle et réhydratés ont été mesurés.

Le composé **I1** (*figure B.3.3.4*) présente une demi-transition dans les états hydraté et déshydraté. Sous la forme hydratée, les températures de transition sont $T_{1/2\downarrow} = 306$ K et $T_{1/2\uparrow} = 323$ K avec une largeur d'hystérèse de 17 K. Après la déshydratation la courbe est décalée vers les basses températures, et la boucle d'hystérèse est élargit, $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ étant 243 et 319 K, respectivement, avec une largeur d'hystérèse de 76 K. La valeur de $\chi_M T$ à basse

températures de $1.65 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ indique que seulement environ 50 % des atomes de Fe(II) transitent vers l'état LS.

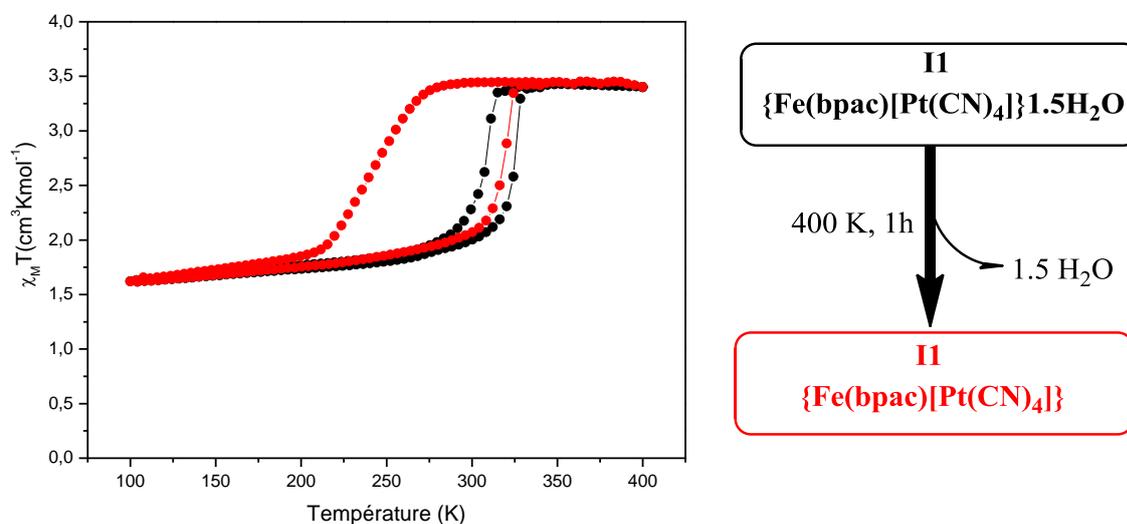


Figure B.3.3.4 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé **II**, avant (courbe noire) et après déshydratation (courbe rouge).

Ces mesures corroborent avec les résultats obtenus dans le cas des composés synthétisés avec la *méthode 2* (partie B.2.5) pour lesquels une très faible quantité de molécules de ligand bpac insérées avait été détectée. A la vue de ces observations et des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse, il semblerait donc que les molécules de toluène qui sont adsorbées dans le système à la place des molécules de bpac, désorbent à température ambiante. Pour vérifier cette hypothèse l'analyse élémentaire du composé **II** a été réalisée : % C = 35.82 , % H = 2.21 % et N = 15.46 avec $x = 0.04$ et $s = 0.02$. Effectivement, la composition du composé **II** montre la présence d'une faible proportion de molécules de ligand bpac insérées. D'autre part, le large cycle d'hystérésis est en accord avec une quantité faible de lacunes. Il est intéressant de remarquer que cette voie de synthèse permet d'obtenir le composé pratiquement « vide » qui pourrait être utile pour des essais d'adsorption complémentaires.

Dans le cas du composé **I2** (*figure B.3.3.5*), le comportement magnétique présente une transition graduelle et incomplète dans le cas de la forme hydratée. A 340 K, la valeur de $\chi_M T$ est de $3.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ indiquant que tous les atomes de Fe^{2+} sont dans l'état HS. Lorsque la température décroît, la valeur de $\chi_M T$ se maintient jusqu'à une température de 300 K. A partir

de cette température, le composé présente une transition graduelle jusqu'à atteindre une valeur de $\chi_M T$ de $2.2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ à 50 K indiquant que seulement environ 35% des centres Fe^{2+} ont transité vers la forme LS. Lorsque la température remonte, la transition suit le même chemin observé lors de la descente en température jusqu'à environ 258 K où il est observé un cycle d'hystérésis de 18 K ($T_{1/2\downarrow} = 288 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 306 \text{ K}$). Suite à la déshydratation de l'échantillon et perte partielle concomitante des molécules d'aniline, la transition est décalée vers les basses températures. La valeur de $\chi_M T$ reste constante ($3.5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) entre 340 et 221 K. A partir de cette température, $\chi_M T$ décroît fortement jusqu'à 133 K ($\chi_M T = 1.56 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). En dessous de 133 K, $\chi_M T$ décroît graduellement jusqu'à une valeur de $0.94 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ à 50 K. Le mode réchauffement montre les mêmes caractéristiques de transition observées en mode refroidissement ($T_c = 179 \text{ K}$). L'étude ATG de l'échantillon après déshydratation montre que non seulement l'eau est éliminée du réseau, mais aussi une partie des molécules d'aniline passant de 1 molécule à 0.44 molécule par atome de fer. Le fait que le polymère soit, en partie, libéré de molécules d'aniline peut favoriser la contraction de la structure lors de la transition; cela expliquerait aussi la diminution de la fraction résiduel HS à basse température après le traitement thermique. Pour essayer d'éliminer les molécules d'aniline résiduelles, l'échantillon a été ensuite chauffé à $147 \text{ }^\circ\text{C}$ en dehors du magnétomètre SQUID pendant 1h. La spectroscopie IR ne montre plus les bandes correspondantes à l'aniline insérée. La mesure magnétique après ce traitement thermique (courbe bleue sur la figure) montre une transition incomplète avec un cycle d'hystérésis de 16 K ($T_{1/2\downarrow} = 277 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 293 \text{ K}$).

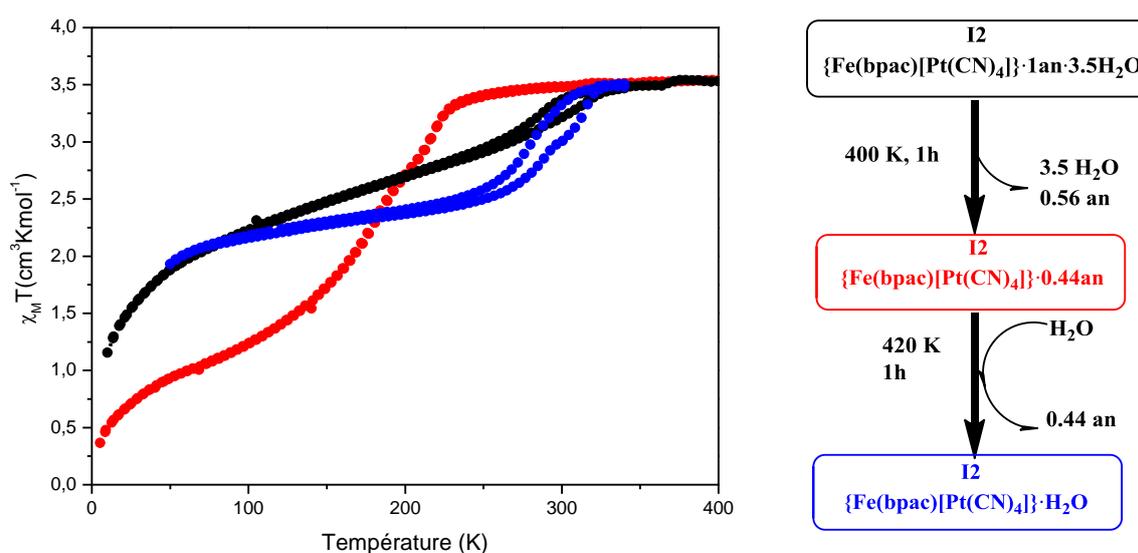


Figure B.3.3.5 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé **I2**, avant déshydratation (courbe noire), après déshydratation et perte partielle d'aniline (courbe rouge) et après perte totale d'aniline et réhydratation (courbe bleue).

Le composé **I3** (figure B.3.3.6) montre une transition de spin avec une boucle d'hystérésis de 25 K centrée autour de 292 K. La transition n'est pas complète; l'observation d'une valeur de $\chi_M T$ de $1.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ indique qu'environ 60% des centres Fe(II) sont actifs. Après un traitement thermique à 400 K dans le magnétomètre SQUID, le comportement magnétique change drastiquement. Le cycle d'hystérèse de 43 K ($T_{1/2\downarrow} = 244 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 283 \text{ K}$) est décalé vers les basses températures ($T_c = 263.5 \text{ K}$). La valeur de $\chi_M T = 1.74 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ à 100 K indique qu'environ 50 % des ions Fe(II) sont dans l'état LS. Néanmoins, à la différence de l'échantillon **I2**, où 0.44 molécule d'aniline sont restés piégées dans le réseau du clathrate, l'analyse thermogravimétrique n'a pas montré la présence de molécule de chlorobenzène résiduelle. La courbe bleue montre le comportement magnétique de l'échantillon réhydraté.

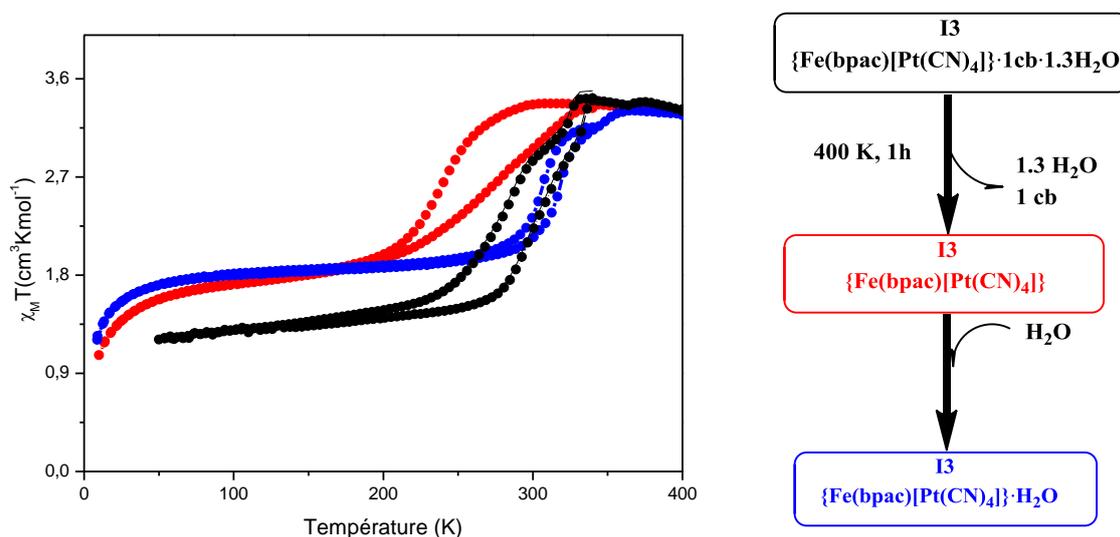


Figure B.3.3.6 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé **I3**, avant (courbe noire) et après déshydratation et perte totale de chlorobenzène (courbe rouge) et après réhydratation (courbe bleue).

En conclusion, il est possible de substituer la molécule de bpac par d'autres molécules aromatiques. En outre, l'étude magnétique détaillée des composés **I2** et **I3** montre la modification des propriétés de transition de spin en fonction de la nature des molécules invitées. D'autre part, le comportement magnétique observé après le traitement thermique des ces échantillons révèle la possible réversibilité des phénomènes d'adsorption et des propriétés de transition. Enfin, la propriété de demi-transition dans le système sans molécule insérée est confirmée.

B.3.4. Insertion *in situ* lors de la cristallisation du polymère

B.3.4.1- Introduction et objectifs

L'obtention des monocristaux du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ par des techniques de diffusion en phase liquide a été présentée dans la partie **B.2.4**. L'analyse DRX de ces monocristaux a révélé l'inclusion d'environ 0.5 molécule de bpac dans les canaux x et y de la structure. Les interactions « ligand pontant ... ligand inséré » semblent diminuer les contraintes et confèrent une meilleure stabilité au réseau. Ainsi, il est difficile d'obtenir des monocristaux du composé sans molécules insérés. Afin d'essayer d'éviter l'insertion du ligand bpac dans la structure nous avons mises en compétition plusieurs molécules organiques lors de la cristallisation : les molécules aromatiques avec 1 (toluène (tol)) et 4 (2,4,6,-trichlorophénol (tcp)) substituant(s) ont été utilisées.

B.3.4.2- Démarche expérimentale

Des techniques de diffusion en phase liquide ont été encore une fois utilisées pour l'obtention des monocristaux du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\mathbf{I} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où **I** représente la molécule invitée. Un tube dont le volume total est de 10 ml a été employé pour la cristallisation en tube en H. Dans une branche du tube est introduite une solution aqueuse (0.5 ml) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26 mg, 0.066 mmol) et 0.066 moles du composé **I** que l'on souhaite insérer. L'autre branche du tube contient une mélange de 0.4 ml d'une solution aqueuse de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (25 mg, 0.066 mmol) et 0.3 ml d'une solution méthanolique de bpac (12 mg, 0.066 mol). Le tube est complété avec une solution $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (1:1) (*figure B.3.4.1*).

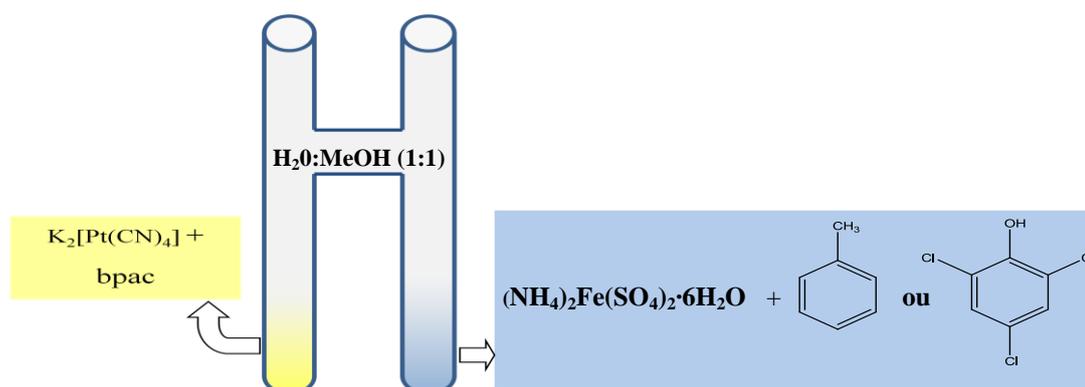


Figure B.3.4.1- Schéma du montage expérimental pour l'inclusion des molécules aromatiques par cristallisation.

Dans les deux cas, des monocristaux de couleur jaune ont été obtenus entre 2 et 3 semaines de diffusion.

B.3.4.3- Diffraction DRX sur monocristal

Structure cristalline du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 0.5tcp \cdot nH_2O$

Le complexe $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 0.5tcp$ étudié à 120 K cristallise dans le système tétragonal, suivant le groupe d'espace $P4/mmm$, les paramètres de maille étant : $a = b = 7.2310(8)$, $c = 13.812(4)$ Å et $V = 722.2(6)$ Å³. Ces paramètres de maille sont 0,0610(8), 0,150(4) Å et 19,85 Å³ plus grands que ceux mesurés pour la structure contenant les molécules de bpac insérées (partie B.1.4.3). Les distances Fe-N axiales et équatoriales, 2,03 (2) et 1,958(17) Å supérieures à celles mesurées pour le complexe équivalent avec le ligand bpac inséré (1,996(6) et 1,935(5) Å) sont en accord avec l'observation d'une fraction résiduelle haut spin à basse température (voir courbe de magnétisme ci-dessous).

Contrairement au composé avec le ligand bpac inséré et certainement en raison de gênes stériques, les molécules de tcp (une demi-molécule de tcp par atome Fer) se situent au centre des cavités définies par les ligands bpac coordonnés (*figure 3.4.2*). Des distances légèrement inférieures à la somme des rayons de van der Waals indiquent la présence de très faibles interactions π - π entre cycles aromatiques des molécules de bpac et de tcp : $C(6)(tcp) \cdots C(3)(bpac) = 3.678$ Å et $C(6)(tcp) \cdots C(4)(bpac) = 3.697$ Å. Effectivement, la distance centroïde...centroïde égale à 5,019 Å et un décalage entre centroïdes de 3,48 Å démontre la présence d'une très faible interaction (*Figure B.2.4.1.b*).

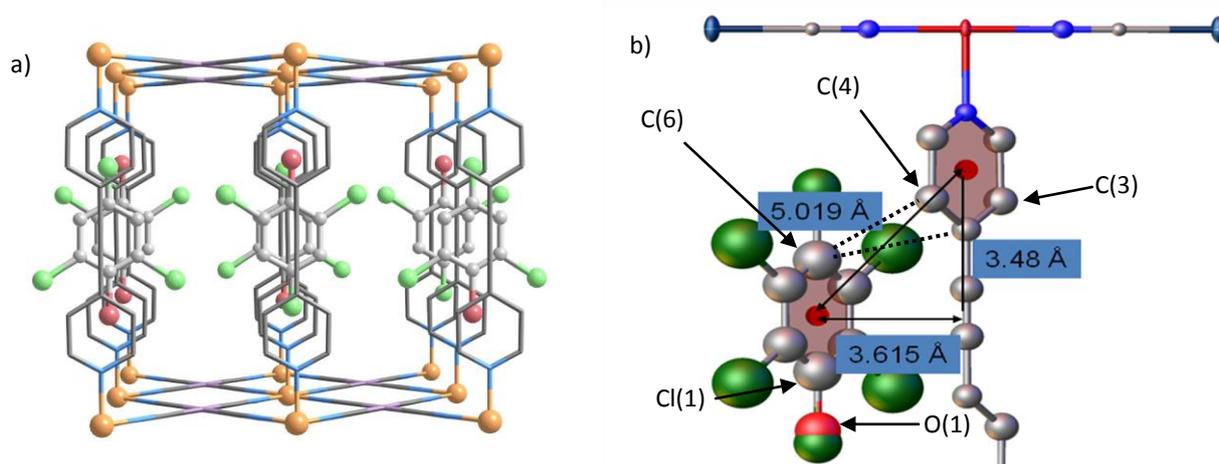


Figure B.3.4.2 - Structure du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 0.5tcp$: a) projection tridimensionnelle montrant la position relative des molécules de tcp dans une direction donnée et b) représentation de l'interaction établie entre la molécule de TCP et la molécule de bpac pontante.

Structure cristalline de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xtol \cdot nH_2O$

Comme pour le composé avec la molécule de 2,4,6,-trichlorophénol insérée, le clathrate $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xtol$ cristallise dans le système tétragonal, suivant le groupe d'espace P4/mmm avec $a = b = 7.1760(2)$, $c = 13.6663(6)$ Å et $V = 703(4)$ Å³; la structure a été déterminée à 110 K. Les distances Fe-N axiales et équatoriales, 1.988(15) et 1.941(14) Å, respectivement, concordent avec un état complètement bas spin. Bien que les mesures de DRX sur monocristal aient confirmé la présence de molécules de toluène à l'intérieur de la structure, la délocalisation de la densité électronique montre que ces molécules sont désordonnées sur plusieurs positions dans les cavités du réseau (*figure B.3.4.3*). Cependant, d'après le traitement des données cristallographiques, les molécules de toluène semblent se situer préférentiellement au centre des cavités définies par les ligands bpac pontant. Egalement, la densité électronique résiduelle localisée face aux cycles aromatiques des ligands bpac pontant indique que des molécules de toluène peuvent également se situer sur cette position. Contrairement au réseau contenant les molécules de tcp, les effets stériques moins importants imposés par un seul groupe méthyle de la molécule de toluène permettent une mobilité plus importante dans le réseau.

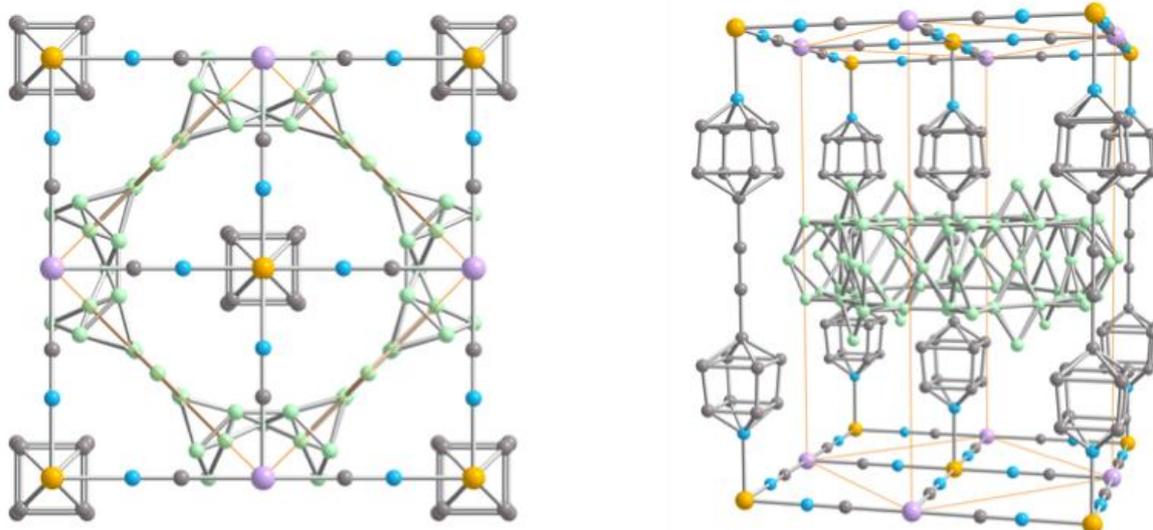


Figure B.3.4.3- Vue de la structure du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xtol$ montrant le désordre qui présente la molécule de toluène (formée par sphères vertes) au sein des cavités du polymère

Le tableau suivant récapitule les principaux paramètres cristallographiques des composés $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ contenant les différentes molécules invitées :

	$\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{bpac}$	$\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 0.5\text{tcp}$	$\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{tol}$
Température (K)	120	120	110
Système cristallin	tétragonal	tétragonal	tétragonal
Groupe d'espace	P 4/mmm	P 4/mmm	P 4/mmm
a (Å)	7.156	7.2310	7.1760(2)
c (Å)	13.635	13.812	13.6663(6)
V (Å ³)	698	722.2(2)	703.75(4)
$d(\text{Fe}-N_{ax})$	2.00(6)	2.03(2)	1.99(5)
$d(\text{Fe}-N_{eq})$	1.93(5)	1.958(17)	1.92(2)

Finalement, il faut remarquer que dans les deux cas, la mesure DRX à haute température (état HS) n'a pu être réalisée à cause de l'instabilité des cristaux.

B.3.4.4 - Analyses thermogravimétriques des composés $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{I} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les analyses thermogravimétriques des monocristaux $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{I} = \text{tol}$ et tcp) ont été réalisées pour estimer la quantité de molécules insérées dans le réseau au moment de la cristallisation. La *figure B.3.4.4* montre la perte de masse en fonction de la température. Comme il a été souligné précédemment, le premier départ compris entre la température ambiante et 410 K représente la perte de molécule d'eau (1, 1.3 et 1.5 molécules pour $\text{I} = \text{tcp}$, bpac et toluène, respectivement). Les monocristaux du système avec $\text{I} = \text{tcp}$ présentent une deuxième perte de masse qui débute à 400 K et qui correspond au départ d'environ 0.5 molécule de tcp . En raison de la superposition du départ des molécules de tcp et de la décomposition du réseau (à ~ 490 K) cette quantité peut être sous estimée.

Le système contenant les molécules de bpac invitées (courbe bleue) reste stable jusqu'à 490 K, température à partir de laquelle le départ du ligand bpac inséré se produit. De façon surprenante, la courbe thermogravimétrique du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{tol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne semble pas montrer de perte de masse attribuable aux molécules de toluène. D'autre part, la perte de masse cumulée moins importante comparée avec les courbes des polymères qui contiennent des molécules de bpac et de tcp confirme la présence d'un réseau « vide » de molécule invitée (mise à part les molécules d'eau). Il apparaît donc que les monocristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{tol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne sont pas stables à l'air et perdent leurs molécules de toluène à la température ambiante (la même observation a été réalisée sur le composé massif correspondant au chapitre précédent).

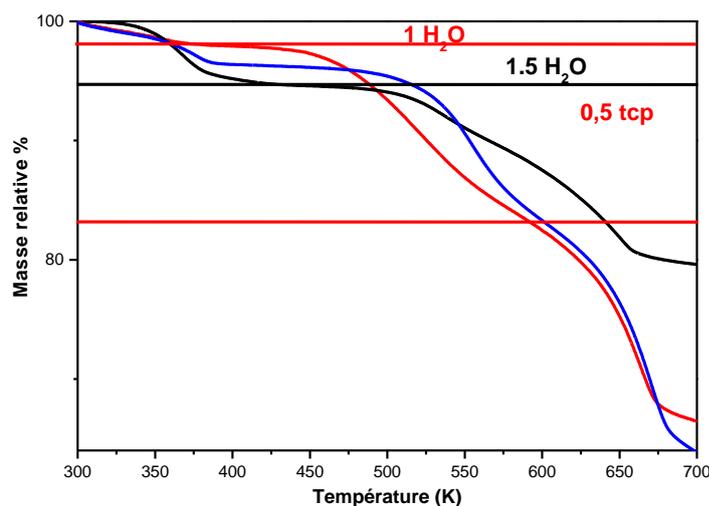


Figure B.3.4.4- Analyse thermogravimétrique de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xI \cdot H_2O$ ($I = tcp$ (courbe rouge), $bpac$ (courbe bleue) et composé vide (courbe noire)).

B.3.4.5 - Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont également été étudiées en fonction de la nature de la molécule insérée dans le réseau. La **figure B.3.4.5** montre les courbes du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les monocristaux $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xI$ ($I = tcp$ et tol) sous forme hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe rouge). Sous forme hydratée et à 360 K, les deux composés ont une valeur de $\chi_M T$ comprise entre 3.4 et 3.6 $cm^3 K mol^{-1}$ qui indique que les ions Fe(II) sont dans l'état HS. Les deux composés présentent une conversion de spin graduelle et incomplète. Dans le cas où $I = tcp$ il est observé un petit cycle d'hystérèse de 5 K ($T_{1/2\downarrow} = 268$ K et $T_{1/2\uparrow} = 273$ K) ; la valeur de $\chi_M T$ à basse température étant 0.98 $cm^3 K mol^{-1}$.

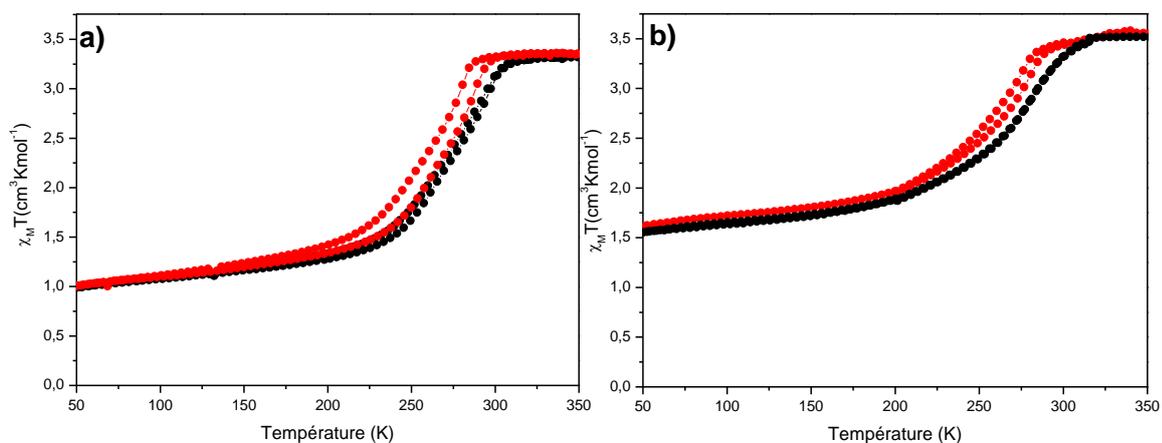


Figure B.3.4.5.- Etude magnétique des échantillons $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xI \cdot H_2O$; $I = tcp$ (a) et tol (b) sous formes hydratée (courbes noires) et déshydratée (courbes rouge)..

Pour, **I** = tol, la conversion à $T_c = 265$ K ne présente pas de boucle d'hystérésis et la valeur de χ_{MT} de $1.55 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ à 50 K est représentative d'une fraction importante d'atomes de Fe^{2+} dans l'état HS.

Sous forme déshydratée, la transition pour les deux échantillons reste graduelle et incomplète. Nous observons un décalage de T_c vers les basses températures et l'augmentation de la largeur du cycle d'hystérésis (apparition d'un cycle pour **I** = tol) : $T_{1/2\downarrow} = 256$ K et $T_{1/2\uparrow} = 266$ K, $\Delta T = 10$ K et $T_{1/2\downarrow} = 258$ K et $T_{1/2\uparrow} = 265$ K, $\Delta T = 7$ K pour **I** = tcp et tol, respectivement.

Les mesures magnétiques du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}·0.5tcp sont en accord avec les distances métal ligand mesurées par DRX monocristal à 120 K; le χ_{MT} observé à cette température correspondant à une transition d'environ 70 % des atomes de Fe (II).

D'autre part, le magnétisme du système {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}·0.5tol, n'est pas de tout en accord avec la mesure DRX sur monocristal. En effet, nous avons déjà souligné que les distances de liaison Fe-N obtenues à 110 K concordent plutôt avec un système qui est le siège d'une transition complète. Malgré cela, les mesures magnétiques corroborent avec les mesures ATG qui ont montré l'absence de molécule de toluène dans le réseau. En fait, les cristaux se désolvatent bien à température ambiante, ce qui affecte drastiquement les propriétés de transition : la perte de toluène s'accompagne de l'augmentation de la fraction résiduelle haut spin à basse température et modifie le caractère coopératif de la transition.

B.3.5. Insertion par diffusion vapeur sur la poudre

B.3.5.1- Introduction et objectifs

La troisième stratégie utilisée pour l'étude de l'adsorption du système {Fe(bpac)Pt(CN)₄} a consisté à exposer le précipité microcristallin aux vapeurs de différentes substances.

En effet, l'idée qu'une substance solide nano-poreuse puisse absorber au sein de ses cavités des molécules invitées et la possible existence d'une synergie entre ce phénomène et les propriétés magnétiques sont d'actualités pour le développement d'applications.

Par exemple, il a été montré que l'inclusion de molécules de benzène dans les cavités du système $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ induit la stabilisation de l'état HS tandis que l'insertion de molécules linéaires CS_2 stabilise plutôt l'état LS.^[146] La différence de comportement magnétique en fonction de la nature de la molécule invitée ne peut être expliquée qu'en termes d'interactions spécifiques avec le réseau tridimensionnel.

B.3.5.2- Démarche expérimentale

Les expériences d'adsorption solide-vapeur ont été réalisées en exposant la poudre cristalline du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]_{(1-s)}(\text{H}_2\text{O})_{4s}\}[\text{BF}_4]_{2s} \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{bpac})$ aux vapeurs de pyridine et de pyrazine à 35°C. Le précipité microcristallin (~ 15 mg) est introduit dans un petit flacon qui est lui-même placé à l'intérieur d'un autre flacon contenant environ 1 ml de pyridine ou 1 mg de pyrazine. Le grand flacon est fermé et maintenu à 35°C pendant toute une nuit. Au bout de quelques minutes nous pouvons déjà observer un changement de couleur de la poudre de l'orange au jaune.

Afin de vérifier l'influence des molécules insérées sur les propriétés de transition de spin, des mesures magnétiques ont été réalisées après l'adsorption pour des complexes de différentes compositions. Plus concrètement, les composés synthétisés par les méthodes 1 et 2, c'est à dire, des réseaux contenant initialement des molécules de bpac insérées (*méthode 1*) et d'autres libres de molécules de bpac (*méthode 2*) ont été utilisés. Dans le cas des échantillons synthétisés par la *méthode 1*, seul l'effet de l'insertion de la pyridine a été étudié (échantillons **D1(py)** et **D2(py)**) tandis que pour les échantillons synthétisés à partir de la *méthode 2*, l'effet de l'insertion de la pyridine et de la pyrazine a été étudié (échantillons **D3(py)**, **D3(pz)** et **D4(pz)**).

B.3.5.3- Analyse ATG, spectre de masse et IR

Les analyses thermogravimétriques ont montré que dans tous les cas l'adsorption de pyridine ou de pyrazine a eu lieu. Les *figures B.3.5.1.a* et *b* montrent la perte de masse des échantillons **D1**, **D1(py)**, **D2** et **D2(py)**. Il est observé, dans tous les cas, la perte d'environ une molécule d'eau jusqu'à 430 K. A partir de 450 K une nouvelle perte de masse est observée pour les composés **D1(py)** et **D2(py)** tandis que les composés **D1** et **D2** restent

stable jusqu'à 510 K. Cette différence de comportement correspond au départ des molécules de pyridine du réseau. Pour confirmer ces résultats et pour les quantifier une étude ATG couplée avec la spectrométrie de masses a été réalisée pour le composé **D3(py)**. Cette analyse permet non seulement de quantifier les molécules de pyridine libérées mais aussi de déterminer la gamme de température pour laquelle elles partent. Sur la *figure B.3.5.1.c* nous observons que la perte des molécules de pyridine, correspondant au pic parent à $(m/z^+) = 79$, commence à environ 450 K et se termine à environ 540 K. Ainsi, nous pouvons déterminer que la perte totale de masse correspond à environ 0.62 molécule de pyridine pour **D1(py)**, 0.42 pour **D2(py)** et 0.72 pour **D3(py)**.

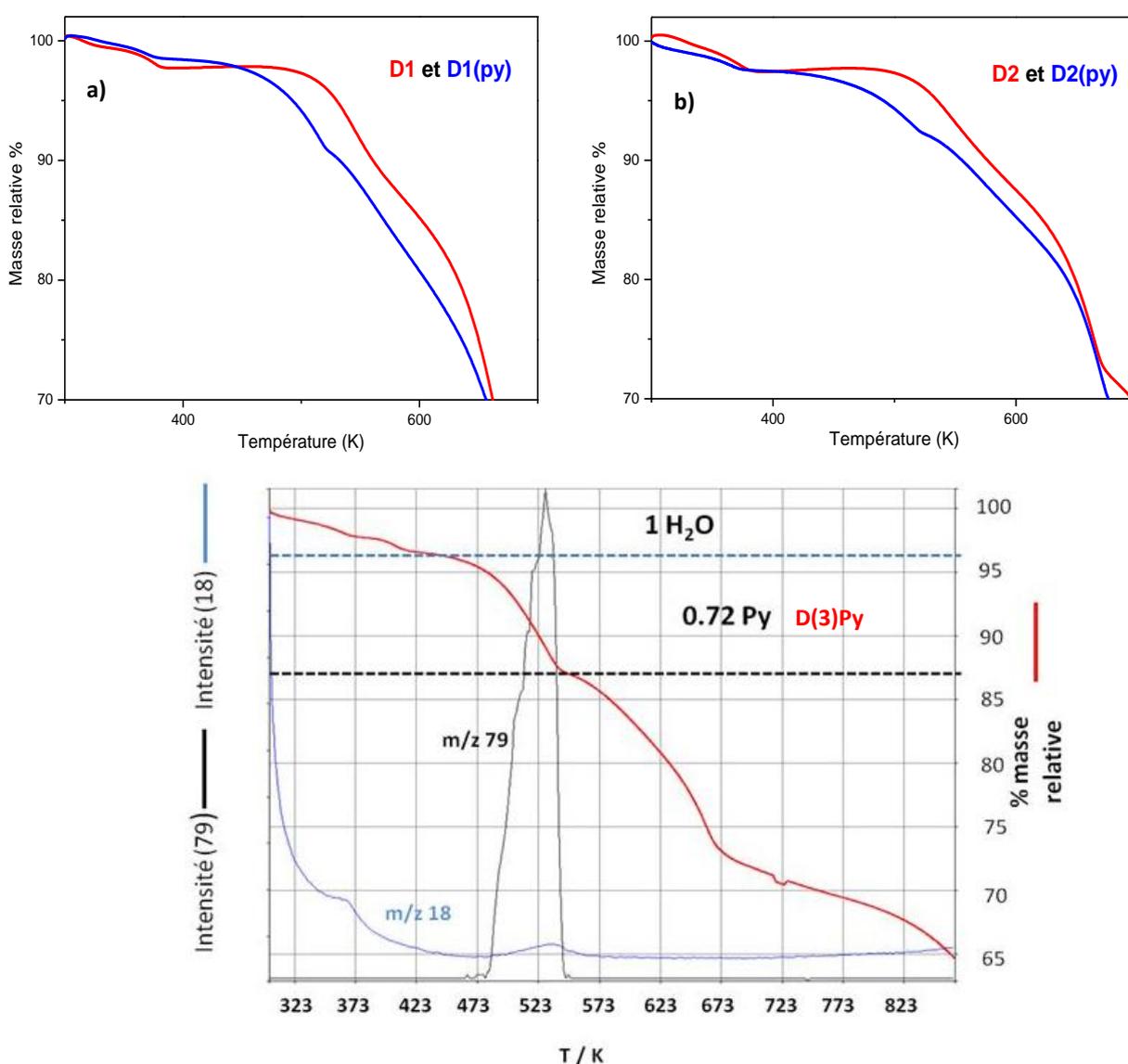


Figure B.3.5.1- ATG pour a) **D1**, **D1(py)**) et b) **D2**, **D2(py)**) et c) ATG couplée à un spectromètre de masse pour le composé **D3(py)**, où la courbe bleue montre l'intensité relative de perte d'eau et la courbe noire montre la perte de pyridine.

Les mêmes mesures ont été réalisées pour les échantillons qui ont adsorbé des molécules de pyrazine. Comme il est montré sur la *figure B.3.5.2*, la perte de pyrazine (0.45 molécule) est confirmée par spectrométrie de masses, est détectée dans une gamme de températures comparable à celle mesurée dans le cas de la pyridine. Ce résultat suggère que le type d'interaction de ces molécules avec le réseau est de nature similaire. La température de départ relativement haute (bien qu'inférieure à la température de départ des molécules de bpac invitées) semble indiquer que les interactions établis entre les molécules de pyrazine ou de pyridine avec le réseau sont fortes.

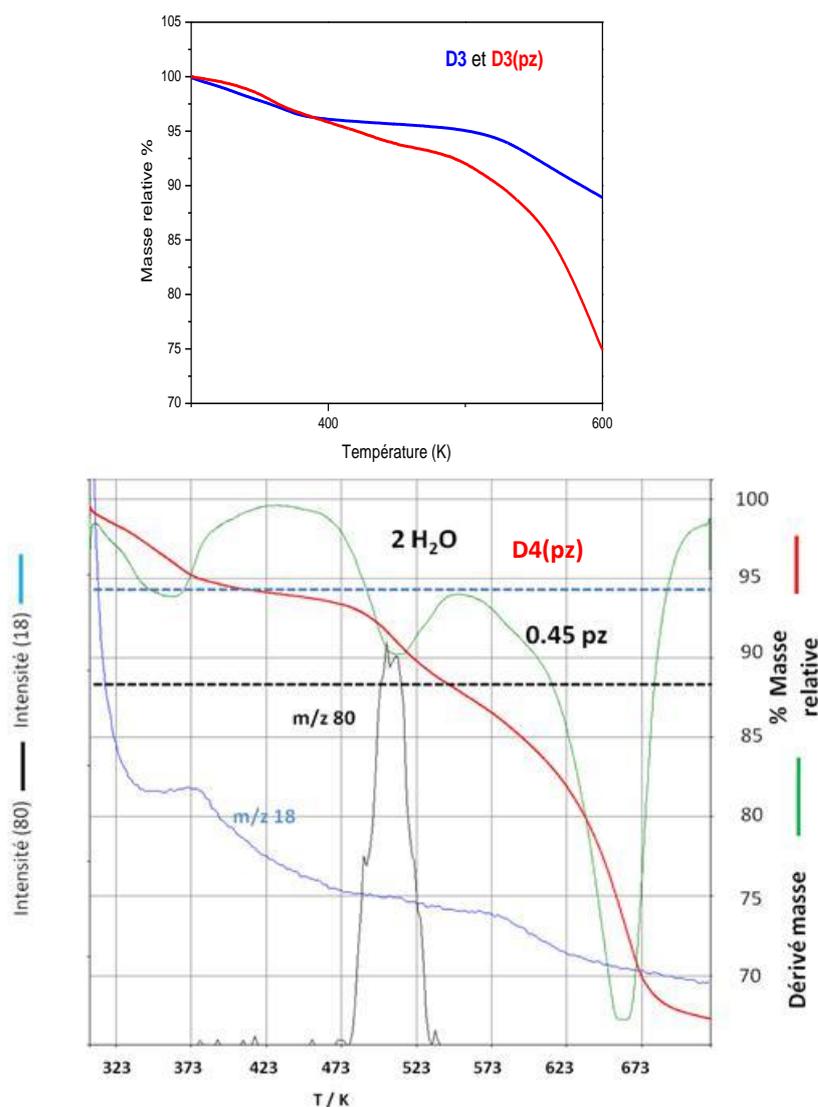


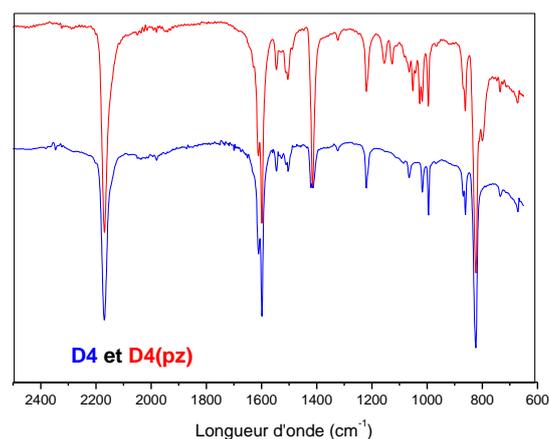
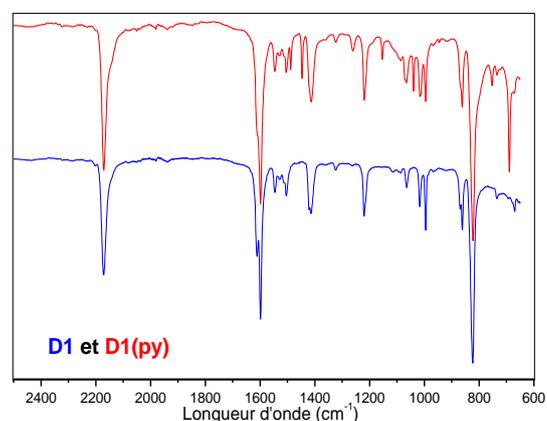
Figure B.3.5.2- ATG pour D3 et D3(pz) (au dessus) et ATG couplée à un spectromètre de masse pour le composé D4(pz) (au dessous), où la courbe bleue montre l'intensité relative de perte d'eau et la courbe noire montre la perte de pyrazine.

Un autre moyen de caractériser les échantillons avant et après l'adsorption de molécule est la spectroscopie infrarouge. Cette technique nous a permis de détecter les bandes d'absorption

attribuables aux molécules de pyrazine et de pyridine insérées dans la structure. La *figure B.3.5.3* montre les spectres infrarouges des composés **D1**, **D1(py)**, **D4** et **D4(pz)** et le tableau rassemble les modes les plus caractéristiques. Le spectre est identique pour **D1** et **D4**, tandis que ceux de **D1(py)** et **D4(pz)** montrent des modes additionnels (soulignés en rouge) correspondants à la présence de molécules de pyridine et de pyrazine, respectivement.

Il apparaît que l'inclusion des molécules de pyrazine et la pyridine ne semble pas modifier significativement les fréquences de vibration attribuées au polymère. D'autre part, un écart est observé entre les modes de vibration des molécules de pyrazine ou de pyridine isolées et celles insérées dans la structure.

D1 ν (cm^{-1})	D1(py) ν (cm^{-1})	py ν (cm^{-1})	D4 ν (cm^{-1})	D4(pz) ν (cm^{-1})	pz ν (cm^{-1})
2172 s	2171 s	-----	2168 s	2169 s	-----
1611 s	1609 s	-----	1611 s	1611 s	-----
1598 s	1598 s	-----	1598 s	1598 s	-----
-----	-----	1580 m	-----	-----	-----
1545 m	1546 m	-----	1546 m	1546 m	-----
1527 w	1529 w	-----	1529 w	1528 w	-----
1504 m	1505 m	-----	1505 m	1505 m	-----
-----	1488 m	1480 m	-----	1486 s	1490 s
-----	1445 m	1433 s	-----	-----	-----
1421 m	1421 m	-----	1420 m	1416 m	-----
1413 m	1413 m	-----	-----	1413 s	1418 s
-----	-----	-----	-----	-----	1349 m
1323 w	1323 w	-----	1324 w	1323 w	-----
-----	1261 w	-----	-----	-----	-----
1220 m	1220 m	-----	1218 m	1220 m	-----
-----	-----	-----	-----	-----	1182 w
-----	1153 m	1214 m	-----	1155 m	1147 s
-----	-----	-----	-----	1126 m	1110 m
1065 m	1065 m	-----	1066 m	1065 m	-----
-----	1039 m	1028 m	-----	1051 m	1062 s
-----	-----	-----	-----	1025 m	1020 s
1017 m	1016 m	-----	1019 m	1017 m	-----
-----	-----	988 m	-----	-----	-----
995 m	995 m	-----	995 m	996 m	-----
861m	862 m	-----	860 m	861 m	-----
824 s	822 s	-----	823 s	823 s	-----
-----	-----	-----	-----	798 m	799 s
-----	752 w	744 m	-----	-----	-----
736 w	735 w	-----	735 w	735 w	-----
-----	684 s	700 s	-----	-----	-----
671 w	670 w	-----	670 w	670 w	-----



*Figure B.3.5.3- Spectres IR et les principales fréquences (cm^{-1}) de vibrations pour les composés **D1**, **D1(py)**, **D4**, **D4(pz)***

B.3.5.4 - Mesures magnétiques

Afin d'étudier l'effet de l'insertion des molécules de pyridine et pyrazine dans les cavités du réseau, les mesures de $\chi_M T$ en fonction de la température ont été réalisées pour l'ensemble des échantillons.

B.3.5.4.1- Effet de l'adsorption de molécules de pyridine sur les composés synthétisés par la méthode 1

La *figure B.3.5.3* montre les comportements magnétiques des échantillons **D1**, **D1(py)**, **D2** et **D2(py)** sous forme hydratée et déshydratée. Les paramètres de la transition de spin des composés **D1** et **D2** sont caractéristiques des composés obtenus par la *méthode 1*. Sous formes hydratée ils présentent une transition du premier ordre sans hystérèse pour **D1** ($T_c = 305$ K) et avec une boucle d'hystérèse de 16 K ($T_{1/2\downarrow} = 298$ K et $T_{1/2\uparrow} = 314$ K) pour **D2**. Les valeurs de $\chi_M T$ à basse température sont de $0.66 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ pour **D1** et de $1.1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ pour **D2**. Après la déshydratation, le cycle d'hystérèse est élargi à 40 K ($T_{1/2\downarrow} = 276$ K et $T_{1/2\uparrow} = 316$ K) pour **D1** et de 41 K ($T_{1/2\downarrow} = 275$ K et $T_{1/2\uparrow} = 316$ K) pour **D2**.

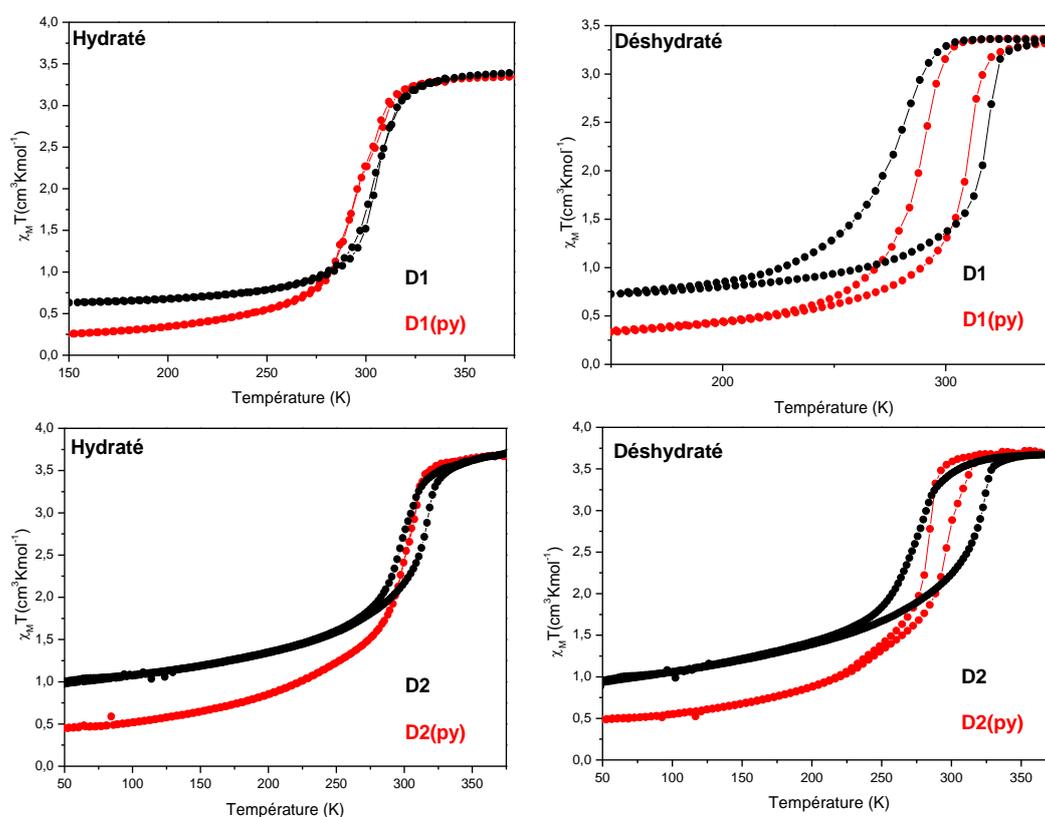


Figure B.3.5.3 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés synthétisés par la méthode 1 (D1 et D2) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) l'adsorption de molécules de pyridine, sous formes hydratée et déshydratée.

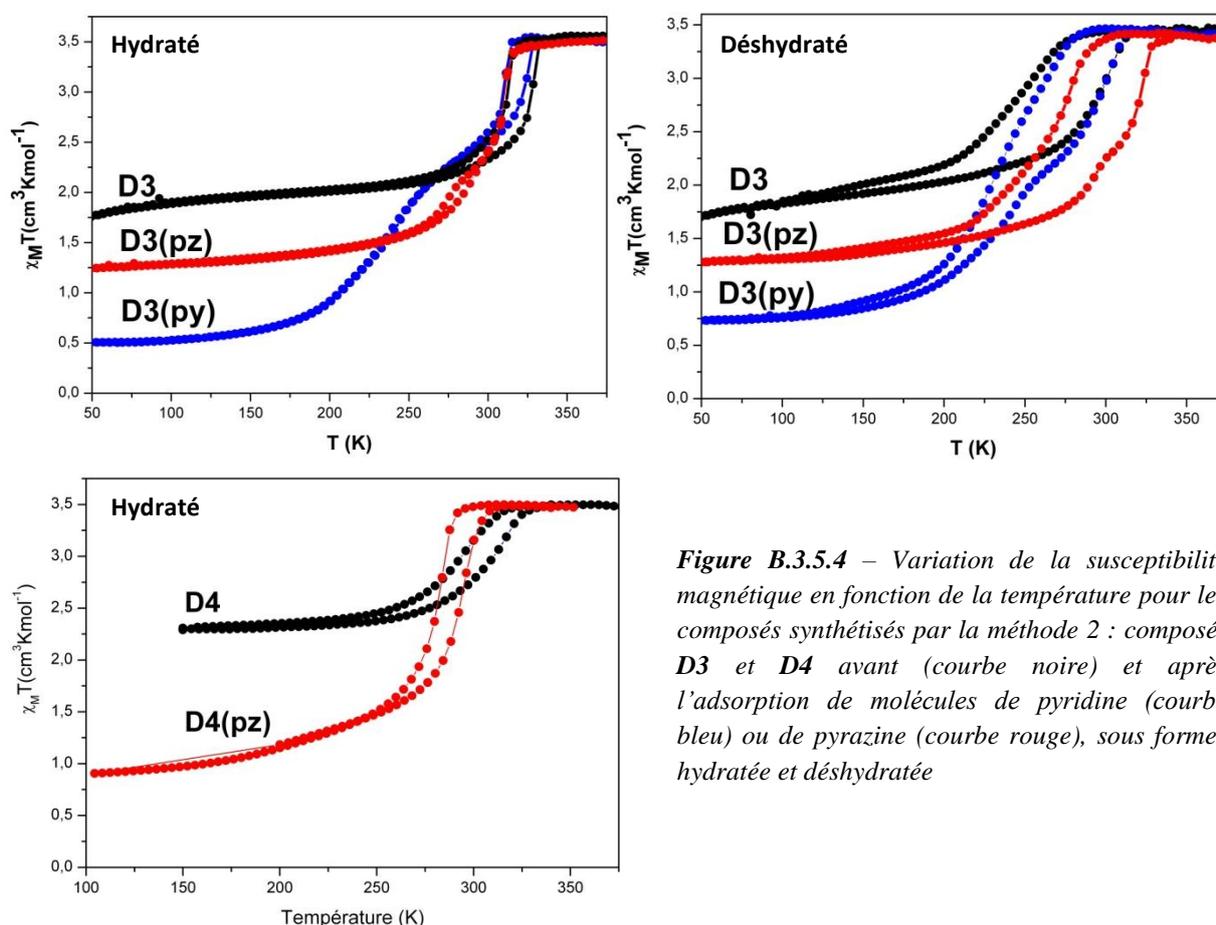
Consécutivement à l'adsorption de la pyridine, les caractéristiques de la transition montrent des modifications faibles mais significatives. Sous forme hydratée, **D1(py)** et **D2(py)** maintiennent le caractère abrupt de la transition, mais la température T_c est légèrement décalée (8 K) vers les basses températures : 297 K pour le composé **D1(py)** et 298 K pour le composé **D2(py)**. Néanmoins, le changement le plus significatif observé sur le comportement magnétique après l'insertion de molécules de pyridine est la valeur de $\chi_M T$ à basse température qui passe de 0.66 à 0.28 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ dans le cas de **D1(py)** et de 1.1 à 0.46 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ pour le composé **D2(py)**. Sous forme déshydratée, les matériaux **D1(py)** et **D2(py)** conservent le même écart de valeur de $\chi_M T$ à basse température en comparaison avec les matériaux **D1** et **D2**. La principale différence par rapport aux composés **D1** et **D2** est la diminution de la largeur du cycle d'hystérésis. En effet, les températures de transition sont $T_{1/2\downarrow} = 286$ et $T_{1/2\uparrow} = 309$ K (boucle d'hystérésis de 25 K) pour le composé **D1(py)** et $T_{1/2\downarrow} = 281$ et $T_{1/2\uparrow} = 297$ K (boucle d'hystérésis de 16 K) pour le composé **D2(py)**.

B.3.5.4.2 - Effet de l'adsorption de molécules de pyrazine et de pyridine sur les composés synthétisés par la *méthode 2*

L'influence de l'insertion de molécules de pyridine et de pyrazine sur le comportement magnétique est montrée sur la *figure B.3.5.4*. Sous forme hydratée, les composés **D3** et **D4** présentent une transition avec une largeur d'hystérèse de 14 K ($T_{1/2\downarrow} = 311$ K et $T_{1/2\uparrow} = 325$ K) et 19 K ($T_{1/2\downarrow} = 292$ K et $T_{1/2\uparrow} = 309$ K), respectivement. Comme nous avons déjà remarqué pour les composés synthétisés par la *méthode 2*, les valeurs de $\chi_M T$ à basse température (1.9 pour **D3** et 2.3 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ pour **D4**) indiquent que la transition HS \rightarrow LS n'a pas eu lieu de façon complète. La déshydratation du composé **D3**, s'accompagne de l'augmentation de la largeur du cycle d'hystérèse (51 K, $T_{1/2\downarrow} = 244$ K et $T_{1/2\uparrow} = 395$ K).

L'effet de l'adsorption de molécules de pyridine et de pyrazine sur le composé **D3** a été étudié sous forme hydratée et déshydratée. Dans le cas du clathrate **D3(py)** il est à noter une diminution de la valeur de $\chi_M T$ à basse température (1.9 \rightarrow 0.51 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). D'autre part, la transition s'effectue en deux étapes. Lors de la première étape, la valeur de $\chi_M T$ diminue de façon abrupte de 314 à 273 K ($T_{c1} = 319$ K) pour atteindre une valeur de 2.28 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Ensuite, consécutivement à un léger plateau, la valeur de la susceptibilité magnétique diminue de façon plus graduelle jusqu'à 0.51 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($T_{c2} = 233$ K). D'autre part, il faut souligner que la première étape présente une petite boucle d'hystérèse de 14 K. Il apparaît clairement

que la transition de spin en deux étapes est liée à la présence de deux types de centres Fe(II) au sein d'un même réseau dont les propriétés de transition de spin dépendent de leur localisation par rapport aux molécules insérées. Autrement dit, la deuxième étape de la transition correspondrait aux centres fer dont les cycles aromatiques seraient en interaction avec les molécules de pyridine insérées. Après la déshydratation, le composé **D3(py)** présente une transition en deux étapes : lors de la première étape, un cycle d'hystérésis de 38 K est observé ($T_{1/2\downarrow} = 250$ K et $T_{1/2\uparrow} = 288$ K) tandis qu'un cycle d'hystérésis de 15 K est observé lors de la deuxième étape ($T_{1/2\downarrow} = 210$ K et $T_{1/2\uparrow} = 225$). La transition de spin du composé **D3(py)** présente un caractère légèrement plus coopérative que celle du composé **D3**, la valeur de $\chi_M T$ à basse température ($0.74 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) étant légèrement supérieure à celle du composé hydraté.



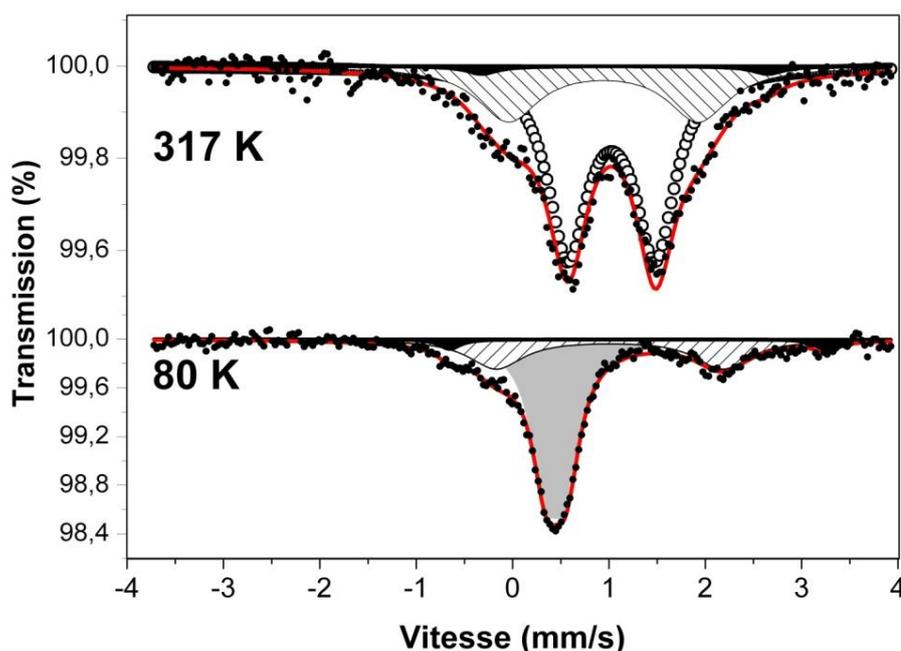
*Figure B.3.5.4 – Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés synthétisés par la méthode 2 : composés **D3** et **D4** avant (courbe noire) et après l'adsorption de molécules de pyridine (courbe bleu) ou de pyrazine (courbe rouge), sous formes hydratée et déshydratée*

L'effet des molécules de pyrazine sur le comportement magnétique du composé **D3** est très similaire à celui des molécules de pyridine. Sous forme hydratée, **D3(pz)** montre une transition en deux étapes. Dans la première étape est observée une transition abrupte sans hystérèse à $T_c = 310$ K. Suite à un très léger plateau, une deuxième transition plus graduelle avec une petite boucle d'hystérèse de 7 K est observée ($T_{1/2\downarrow} = 276$ K et $T_{1/2\uparrow} = 283$ K, la valeur

de $\chi_M T$ à basse température étant de $1.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, valeur inférieure à celle du composé **D3** qui indique une fraction résiduelle HS moins importante. Sous forme déshydratée, le composé **D3(pz)** présente une transition en deux étapes. Lors de la première étape, un cycle d'hystérésis de 55 K est observé ($T_{1/2\downarrow} = 275 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 320 \text{ K}$), tandis qu'un cycle d'hystérésis de 40 K est observé pour la deuxième étape ($T_{1/2\downarrow} = 245 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 285 \text{ K}$). La valeur de $\chi_M T$ à basse température après la déshydratation n'est pas modifiée. Dans le cas du composé **D4(pz)**, sous forme hydratée, l'adsorption de molécule de pyrazine s'accompagne d'un remarquable changement de la valeur de $\chi_M T$ à basse température, passant de 2.3 à $1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. La température de transition diminue d'environ 12 K (289 K) et une petite boucle d'hystérésis de 10 K est maintenue. Dans ce cas, l'absence de transition en deux étapes est en accord avec un composé initialement « vide » de molécules de bpac.

B.3.5.5 – Spectrométrie Mössbauer

Les effets d'adsorption des molécules de pyrazine ont aussi été étudiés par spectrométrie Mössbauer. Ainsi, l'échantillon **B6**, synthétisé par la méthode 2 (voir chapitre B.2.5.3), a été exposé aux vapeurs de pyrazine pendant une nuit (à 35°C) pour obtenir le composé **B6(pz)** qui a été étudié par spectrométrie Mössbauer. La *figure B.3.5.5* montre le spectre Mössbauer du composé **B6(pz)** enregistré à 317 et 80 K et le tableau des paramètres résultants de la simulation.



	T (K)							
	317				80			
	δ (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	$\Gamma/2$ (mms^{-1})	%	δ (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	$\Gamma/2$ (mms^{-1})	%
Site HS 1	1.027(9)	0.90(2)	0.25*	67(3)				
Site HS 2	1.1(2)	2.97(4)	0.2*	2.3(2)	1.29(6)	3.9(1)	0.13(1)	3.9(3)
Site HS 2'	0.94(4)	2.0(1)	0.39(1)	30.7(9)	1.00(4)	2.35(8)	0.35(7)	31.3 (6)
Site LS 3					0.452(7)	0.20(2)	0.18(1)	64.8(3)

*Figure B.3.5.5 – Spectres Mössbauer à 317 et 80 K et variation thermique des paramètres simulés pour l'échantillon **B6(pz)**. * valeurs fixées.*

A 317 K le spectre présente trois doublets avec des valeurs de déplacement isométrique (δ) et d'éclatement quadripolaire (QS) attribuables à des centres Fe(II) dans l'état HS. Si nous comparons ce spectre avec celui du composé **B6** (Voir chapitre B.2.5.6), l'intensité du doublet avec une valeur importante de QS (site 2) diminue drastiquement tandis que le doublet avec une faible valeur de QS (site 1) augmente légèrement (de 59 à 67 %) et un nouveau doublet avec une valeur de QS de 2.0(1) mm s^{-1} (site 2') apparaît. En fait, les molécules de pyrazine entrent dans la structure et modifient la sphère de coordination de la majorité des centres Fe(II). A basse température apparaît un doublet correspondant à un centre Fe(II) dans l'état bas spin avec les paramètres : $\delta = 0.452(7) \text{ mm s}^{-1}$ et $\text{QS} = 0.20(2) \text{ mm s}^{-1}$ (site 3). Comme dans le cas du composé **B6**, seul les centres fer correspondant au site 1 sont le siège d'une transition de spin. En fait, une faible quantité de pyrazine est adsorbé par le réseau (comme il a été observé pour le composé analogue **D3(pz)**) et par conséquent une faible fraction (8%) des centres fer inactifs (site 2) sont transformés en centre fer actifs (sites 1). Ce phénomène est probablement dû, comme dans le cas des molécules de ligand bpac insérées, aux interactions de type π - π entre les cycles aromatiques des molécules de pyrazine et ceux des deux molécules de bpac liés aux centres Fe(II) considérés. De plus, même si seulement une petite fraction (environ 3%) des centres fer n'est pas affectée par l'inclusion des molécules de pyrazine, le reste de la population est transformé en site 2' (environ 30%) qui correspond à des centres Fe(II) qui restent inactifs, avec certainement, un seul des deux cycles aromatiques des deux molécules de bpac coordonnées aux atomes de fer considérés, concerné dans des interactions de type π - π . Il faut souligner, d'ailleurs, que pour le site 2', la valeur intermédiaire de QS par rapport aux valeurs des sites 1 et 2 et sa variation thermique modérée (2.0(1) – 2.35(8) mm s^{-1}) par comparaison avec celle du site 2 correspondent à un état

fondamental singulet (faible compression axiale) avec un gap énergétique important entre l'orbital d_{xy} et les orbitales d_{xz} et d_{yz} (faible distorsion équatoriale).

B.3.6. Discussion

Grâce au développement des trois méthodes précédentes, nous avons réussi à insérer des molécules invitées dans le système $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$. Le **tableau 17** récapitule les différentes caractéristiques de la transition de spin mesurées pour les différents échantillons (la fraction résiduelle HS a été estimée à partir des valeurs de $\chi_M T$ à basse température). Indépendamment de la méthode utilisée il est observé un effet important sur le comportement magnétique du système. De plus, quelque soit la nature de la molécule aromatique insérée, plusieurs phénomènes généraux ont été observés :

- la transition devient plus complète (diminution de la fraction résiduelle HS à basse température)
- sous forme déshydratée, nous observons une modification de la largeur de la boucle l'hystérésis.
- Il est difficile d'effectuer des généralisations concernant les températures de transitions car elles semblent dépendre des effets combinés :
 - de la nature et de la quantité de molécule insérée
 - du site où la molécule s'insère dans le réseau
 - du degré d'hydratation

L'obtention des monocristaux qui contiennent des molécules de toluène insérées nous a permis de confirmer une hypothèse qui avait déjà été évoquée dans la partie B.2 : la quantité d'unités Fe(II) qui transitent vers l'état LS dépend de l'interaction des cycles aromatiques des molécules invitées avec les cycles aromatiques des ligand bpac pontant. Lorsque les molécules de toluène désorbent, seulement environ 50 % des centres Fe(II) transitent.

La position des molécules insérées et par conséquent leurs interactions avec le réseau sont liés à leur nature. Cet effet pourrait expliquer les différences entre les comportements

magnétiques des composés contenant des molécules de bpac insérées et ceux qui contiennent des molécules de trichlorophénol. Les effets stériques forcent ces dernières à se situer loin des cycles aromatiques des ligands bpac pontant et les interactions de courant de cycle (π - π) sont moins fortes, et par conséquent, l'environnement des centres fer(II) et la transition de spin sont moins affectés. Ces gênes stériques ne s'opèrent pas avec les molécules de pyrazine et la pyridine, ce qui explique la grande influence de celles ci sur le comportement magnétique du matériau. En outre, les températures de perte de ces espèces semblent indiquer la présence d'interactions très fortes (py---réseau et pz---réseau). Par contre, le fait que les molécules de toluène, de chlorobenzène et d'aniline partent à la température ambiante ou consécutivement à un léger traitement thermique indique que ces molécules sont en interaction plus ou moins faible avec le réseau, ce qui explique les conversions plus graduelles et incomplètes. D'autre part, la récupération des propriétés magnétiques du composé « vide » après le traitement thermique prouve la réversibilité du processus d'insertion sans modifier le matériau.

B.3 – Etudes d’adsorption du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}

Méthode		Molécule inséré	quantité	Hydraté				Déshydraté					T de perte des solvants	
				T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	T _c	ΔT	% HS	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	T _c	ΔT		% HS
Cristallisation		Toluène	1			265		44	258	265	261.5	7	44	T ambiante
		trichlorophénol	0.5	268	273	270.5	5	28	256	266	261	10	28	400
Précipitation		bpac	0.08	306	323	315	11	47	243	319	281	76	47	490
		chlorobenzène	1	280	305	292.5	25	37						373
		aniline	1	288	306	297	18	64						333
			0.44								179		27	333
Diffusion Sol-Vap	Composés Méthode 1	bpac	0.6			305		19	276	316	296	40	19	490
		bpac + pyridine	0.6 + 0.62			297		8	286	309	298.5	25	8	450
		bpac	0.45	298	314	306	16	31	275	316	295.5	41	31	490
		Bpac + pyridine	0.45 + 0.42			298		13	281	297	289	16	13	450
	Composés Méthode 2	bpac	0.13	311	325	318	14	55	244	295	269.5	51	55	490
		bpac + pyridine	0.13 + 0.72			276		14	245	286	265.5	41	21	450
		bpac + pyrazine	0.13 + 0.5			300		37	267	316	391.5	49	37	420
		bpac	0.05	292	309	301.5	17	66						490
	bpac + pyrazine	0.05 + 0.45	284	294	289	10	28						420	

Tableau B.17 – Bilan des paramètres de la transition de spin en fonction de la nature et de la quantité de molécules insérées dans le réseau pour chaque méthode (cristallisation, précipitation et diffusion solide-vapeur), température en K.

C.1- Dépôt en couches minces du système $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$

C.1.1. Introduction et objectifs

Les premières couches minces d'épaisseur nanométrique du système $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ ont été élaborées dans le groupe par une méthode d'assemblage séquentiel.^[181,182] Ces dépôts montrent une transition de spin avec hystérésis thermique autour de la température ambiante proche du comportement physique de la poudre.

Néanmoins, les études de caractérisation de surface réalisées sur ces couches minces ont révélé une rugosité très importante et une épaisseur moyenne qui est plus grande que l'épaisseur attendue dans le cas d'une croissance couche-par-couche stricte. A titre d'exemple, il a été obtenu une épaisseur d'environ 150 nm pour 15 cycles de dépôt alors que l'épaisseur théorique pour 1 cycle de dépôt mesurée par diffraction des rayons X, est de 0.74 nm (un cycle de dépôt correspond à une couche de l'empilement cristallin), suivant l'hypothèse d'une croissance dans la direction cristallographique [001].

Pour essayer de maîtriser la croissance de la couche mince et s'approcher d'un véritable dépôt couche-par-couche avec une bonne qualité de surface et par conséquent une faible rugosité, une étude sur les différents paramètres expérimentaux est requise.

Les principaux éléments à faire varier et optimiser pour atteindre une croissance mieux contrôlée pour le composé $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ sont :

- la nature de la couche d'accrochage^[180, 191]
- le solvant
- la nature des réactifs^[191]
- la concentration des réactifs^[179,191]
- le temps d'immersion du substrat dans chaque réactif^[179,191,193]
- la température de travail^[191]
- le nombre et le temps de rinçage^[191,192]

Concernant la nature de la couche d'accrochage, il a été reporté dans la littérature que pour les couches minces du composé $\{Ni(4,4'-bipy)[Pt(CN)_4]\}$, pour lesquelles est observée

une croissance quasi épitaxiale, l'éthyl-(4-pyridyl)disulfide a été utilisé comme ligand assembleur. Ce disulfure asymétrique permet à la fois d'accrocher le groupement pyridine sur le substrat d'or grâce aux atomes de soufre, et grâce aux groupements espaceurs éthyle, d'atteindre une densité de surface de groupes pyridine approximativement comparable à la densité d'ion Ni^{2+} du Clathrate de Hofmann. Par conséquent, nous avons utilisé les ligand éthyl-(4-pyridyl)disulfure et le méthyl-(4-pyridyl)disulfure comme couche d'accrochage pour la croissance du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

Concernant le solvant utilisé au cours du processus d'assemblage, l'éthanol semble être un bon candidat. D'une part, tous les réactifs sont solubles dans ce solvant, d'autre part l'utilisation de l'éthanol au lieu de l'eau diminue la probabilité de substitution de la sphère de coordination du centre métallique Fe^{2+} du fait de sa moindre capacité de coordination et enfin son utilisation permet de travailler en dessous de zéro degré Celsius.

A propos de la concentration des solutions de réactifs et du temps d'immersion, les travaux précédents ont favorisé des temps de trempage relativement courts avec des solutions fortement concentrées pour minimiser les phénomènes de désorption et de re-adsorption qui peuvent conduire à la formation de différent points de nucléations qui peuvent croître dans toutes les directions de l'espace et non suivant un axe cristallographique préférentiel. Dans la suite de l'étude, nous avons plutôt privilégié l'utilisation de solutions plus diluées avec des temps d'immersion plus longs pour essayer d'obtenir une croissance couche-par-couche.

Finalement, une température de travail comprise entre -60 et -75°C a été retenue. En effet, à température ambiante, bien que la cinétique d'adsorption augmente, l'échange cinétique de la sphère de coordination du $\text{Fe}(\text{II})$ avec l'eau est très rapide, et il ne serait pas possible de réaliser des étapes de lavage, à cette température, sans modifier l'environnement des centres fer.

Ainsi, dans ce chapitre l'optimisation de l'ensemble de ces paramètres pour obtenir une croissance couche-par-couche du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ est présentée.

C.1.2. Le substrat

Les substrats utilisés pour le dépôt en couches minces ont été fabriqués au “Laboratoire d’Architecture et Analyse des Systèmes” (LAAS, CNRS) de Toulouse. Une surface d’or, fonctionnalisable, a été choisie pour le dépôt des couches minces. Dans un premier temps, un substrat de silicium (Si(100) type p, 10 Ω cm⁻¹) est recouvert de 5 nm de titane puis de 15 nm d’or par évaporation thermique à une pression de 5x10⁻⁷ Torr en utilisant l’évaporateur « Veeco Thermal » (la couche de titane permet l’accrochage de la couche d’or qui ne s’accroche pas directement sur le silicium).

C.1.3. Les couches d’accrochages : éthyl-(4-pyridyl)disulfure et méthyl-(4-pyridyl)disulfure

Pour obtenir le dépôt en couche minces, la fonctionnalisation de la surface d’or est requise. Les ligands contenant des groupes thiol ou disulfure se déposent facilement sur une surface d’or pour former des monocouches stables. Ce processus correspond à une addition oxydative de la fonction S-H sur la surface d’or, suivie de l’élimination d’hydrogène.^[194] La réaction mise en jeu est la suivante :



Cette monocouche constitue les points d’ancrages de la croissance couche-par-couche du composé {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}.

Néanmoins, comme il a été observé dans les travaux précédents, une croissance couche-par-couche régulière n’est pas obtenue en utilisant un thiol comme par exemple la 4-mercaptopyridine. La distance imposée par l’auto-assemblage des molécules de mercaptopyridine ne semble pas être adéquate pour une croissance régulière du réseau. Nous nous sommes alors focalisé sur l’introduction d’un groupement espaceur entre les unités mercaptopyridine (*figure C.1.3.1*) pour que ces dernières se situent à une distance comparable à celle entre deux atomes de Fe(II) voisins dans le réseau du composé pour optimiser la construction du réseau tridimensionnel.

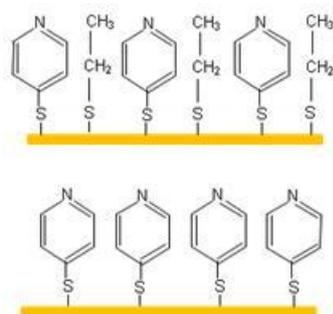


Figure C.1.3.1- Schéma montrant le rôle des unités alkyles.

Une des méthodes pour introduire ces groupes espaceurs consiste à utiliser des ligands disulfures asymétriques qui contiennent d'une part le groupe pyridine et d'autre part une chaîne alkyle courte.

La synthèse des deux dérivés disulfure : éthyl-(4-pyridyl)disulfure et méthyl-(4-pyridyl)disulfure est reportée ci-dessous. Contrairement au précurseur methylmethanethiosulfonate qui est commercial, le dérivé ethylmethanethiosulfonate a du être synthétisé.

Synthèse du précurseur ethylmethanethiosulfonate (voir schéma réactionnel sur la *figure C.1.3.2*) : A une solution de diéthylsulfure (2.44 g, 0.02 mol) dans 75 mL du mélange H₂O:acétone (50:50) est ajouté le nitrate d'argent (4.25 g, 0.025 mol) et le methanesulfinate de sodium (2.53 g, 0.025 mol) également dissout dans une solution H₂O:acétone (50:50). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 4 heures. Après filtration à chaud, le produit est extrait du filtrat avec de l'éther diéthylique, la solution est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide pour donner une huile incolore d'éthylmethanethiosulfonate pure. Rendement = 93 %.

¹H-NMR (MHz, CDCl₃, δ en ppm): 3.33 (3H, s, H1), 3.21 (2H, q, H2), 1.46 (3H, t, H3).

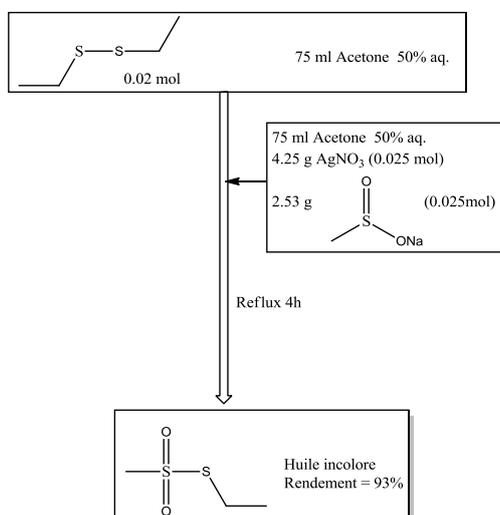


Figure C.1.3.2- Schéma réactionnel de la formation du précurseur éthylmethanethiosulfonate.

La **figure C.1.3.3** montre la procédure générale pour la synthèse des dérivés disulfure asymétriques : une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de sodium (5 mmol) et de la 4-mercaptopyridine (5 mmol) est solubilisée dans 10 ml d'eau. A cette solution est ajoutée une quantité stœchiométrique du précurseur éthyl- ou méthyl-methanethiosulfonate. Immédiatement après addition, apparaît une turbidité blanchâtre qui se transforme lentement en une huile jaune pâle. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, le produit est extrait avec du dichlorométhane, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous vide pour donner une huile qui est finalement purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant = toluène:acétate d'éthyle (8:2)). 1H -NMR: ethyl-(4-pyridyl)disulfure (300 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm): 8.47 (2H, d, H1), 7.45 (2H, d, H2), 2.77 (2H, q, H3), 1.32 (3H, t, H4). Methyl-(4-pyridyl)disulfure 300 (MHz, $CDCl_3$, δ en ppm) : 8.49 (2H, d, H1), 7.44 (2H, d, H2), 2.46 (3H, s, H3).

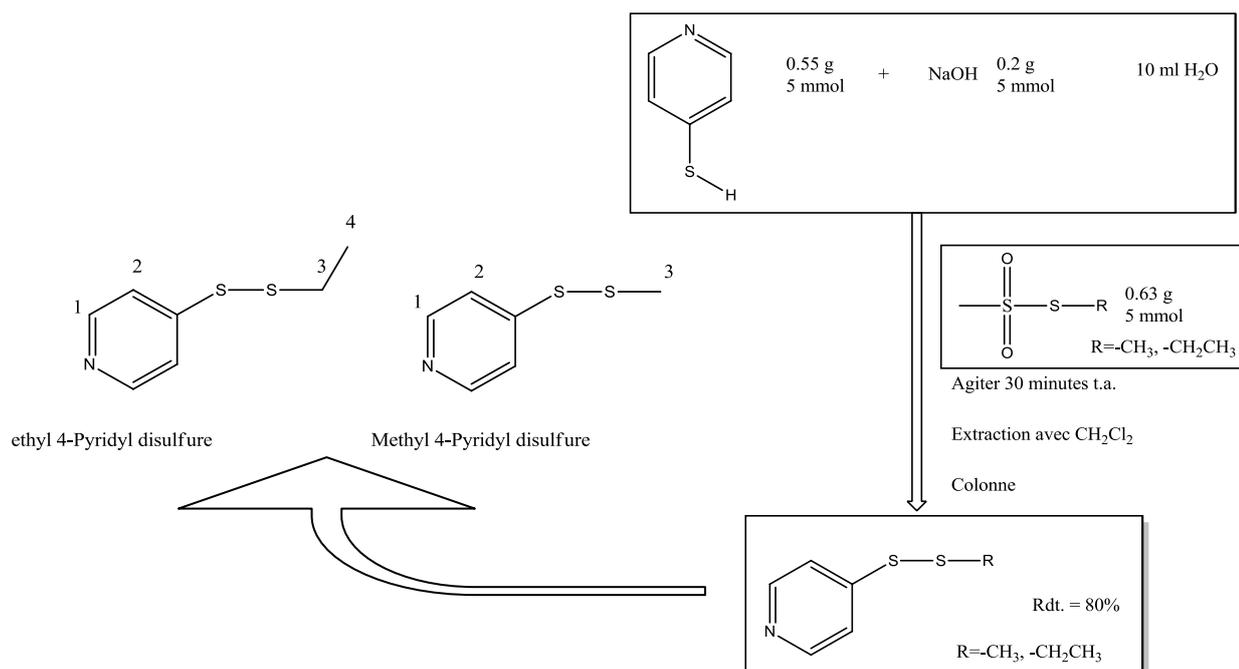


Figure C.1.3.3.- Schéma général de la synthèse des dérivés de type disulfure.

Une fois les dérivés disulfures synthétisés, la première étape pour bien étudier et comprendre la croissance des couches minces a consisté en l'étude des monocouches de disulfure sur les substrats d'or.

Les substrats de 7 mm de cotés découpés dans le disque de 4 pouces et préalablement nettoyés par trempages successifs dans des solutions d'acétone pure, d'acide nitrique 69% et d'eau déionisée, sont immergés pendant toute une nuit dans une solution éthanolique de l'un ou de l'autre des dérivés disulfures (concentration = 1 mM). Enfin, le substrat est rincé par trois trempages consécutifs dans une solution d'éthanol absolu.

La topographie de la surface de la couche d'accrochage auto-assemblée a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM) avec un microscope Nanoscope III (Veeco, Digital Instruments). Le balayage a été réalisé à température ambiante en mode « tapping ». Plusieurs images à différents endroits de la plaquette ont été prises et nous avons pu observer une surface très homogène pour les monocouches des deux dérivés disulfure. Quelques artefacts peuvent être aussi observés et correspondent soit à des particules d'impuretés en raison d'un rinçage insuffisant, soit à des particules déposées à posteriori de l'assemblage de la monocouche (**Figure C.1.3.4**). La rugosité (R_a), qui correspond à la valeur moyenne des déviations en hauteur de la valeur moyenne du profil, est définie par l'équation :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|$$

(Z = somme des valeurs des hauteurs Z divisé par le nombre de points N)

R_a , calculée sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$, est de 0.6 nm pour la monocouche du dérivé éthyle et 1 nm pour la monocouche du dérivé méthyle.

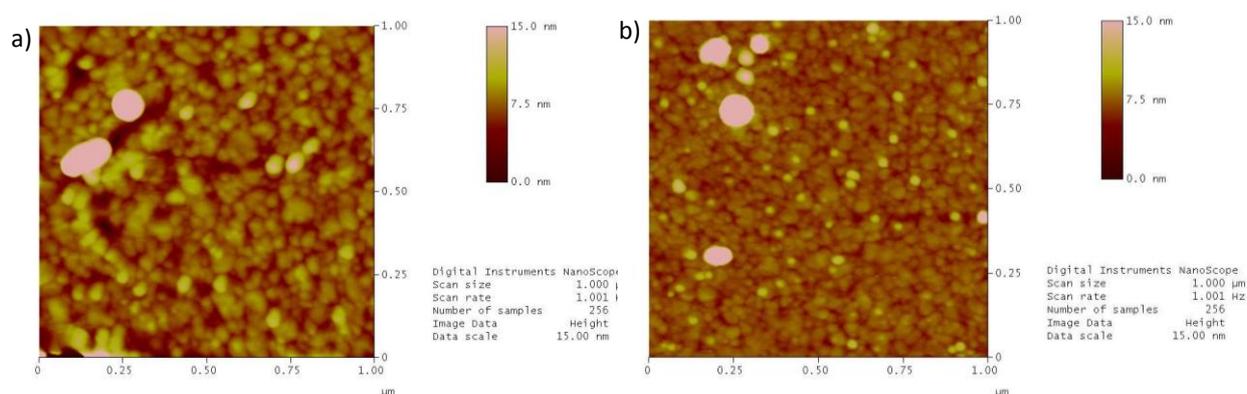


Figure C.1.3.4.- Images AFM des surfaces correspondantes aux couches d'accrochages du dérivé (a) méthyle et (b) éthyle.

C.1.4. Modification des paramètres expérimentaux pour la croissance du composé $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$

La **figure C.1.4.1** montre le schéma général du procédé de croissance des couches minces par assemblage couche-par-couche. Suite à la fonctionnalisation de la surface avec une monocouche d'accrochage, le substrat est plongé séquentiellement dans les différentes solutions des composants du matériau dans un ordre spécifique : d'abord dans la solution de

fer, puis dans la solution de platine et enfin dans la solution du ligand pyrazine. Entre chaque immersion, la plaquette est rincée dans une solution d'éthanol absolu (destillé) à plusieurs reprises. Ces trois étapes correspondent à un cycle de dépôt, dont le nombre de répétition est fonction de l'épaisseur de dépôt que l'on souhaite atteindre.

Suivant ce mode opératoire général, des modifications concernant le temps et le nombre de rinçages, la température de travail, les concentrations des solutions et les temps d'immersion ont été étudiés une par une dans le but d'améliorer l'état de surface.

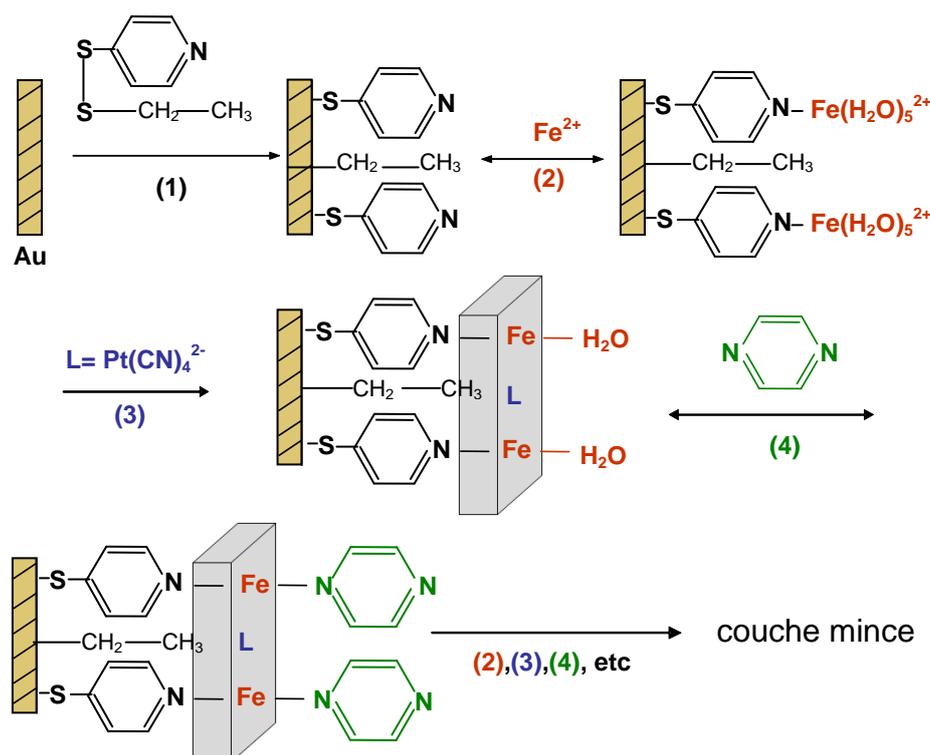


Figure C.1.4.1- Schéma général de la croissance de couches minces par la méthode couche par couche.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'**effet de la température**. Nous avons utilisé les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées jusqu'à présent dans le groupe pour ce matériau :

- Solvant : Ethanol (absolu destillé)
- Concentration : 50 mM
- Couche d'accrochage : ethyl-(4-pyridyl)disulfure
- Réactifs : K₂[Pt(CN)₄], Fe(BF₄)₂.6H₂O, pyrazine

- Temps d'immersion : 1 minute
- Nombre de rinçage : 1
- Temps de rinçage : 30 secondes
- Température de travail : **température ambiante ou -78°C** (bain carboglace-acétone)
- Nombre de cycles : 4

Les surfaces résultantes de ces deux expériences ont été caractérisées par microscopie à force atomique (AFM). D'une part, des images issues de différents endroits de chaque plaquette ont été prises et d'autre part, dans le but d'estimer l'épaisseur du film déposé, une rayure a été réalisée pour éliminer sélectivement le composé (seule une estimation de l'épaisseur de dépôt peut être réalisée car nous ne pouvons pas exclure qu'une très faible épaisseur de la couche d'or soit également éliminée).

La topographie d'une partie de la surface du dépôt réalisée à température ambiante est montrée sur la **figure C.1.4.2** (surface de $13 \times 20 \mu\text{m}^2$). L'étude révèle que l'épaisseur moyenne du complexe crû sur la surface d'or et mesurée au contact de la rayure est plus importante que celle attendue dans le cas d'une croissance couche-par-couche ($\sim 4 \text{ nm}$). L'analyse de l'image montrée sur la **figure C.1.4.3** indique, en effet, une épaisseur moyenne de 10 nm (calculée sur une surface carrée de $20 \mu\text{m}$ de coté contenant plusieurs rayures).

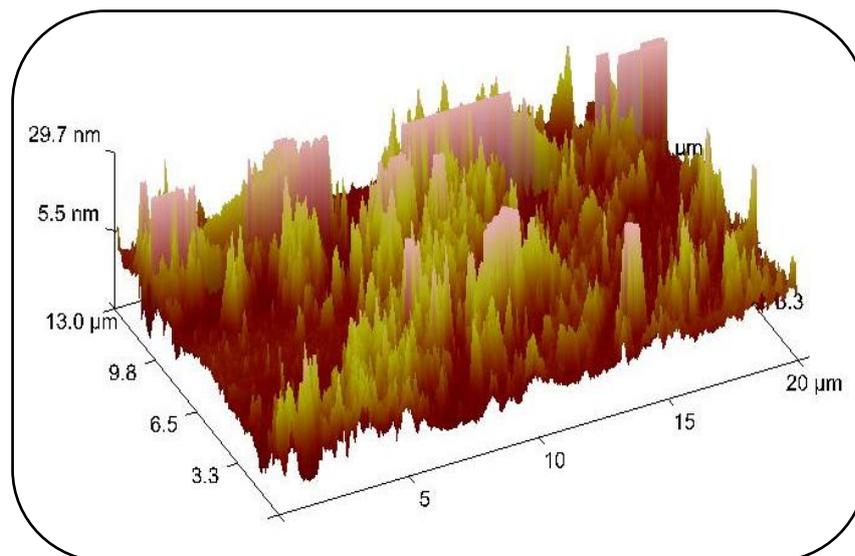


Figure C.1.4.2. - Vue tridimensionnelle par AFM d'une couche mince après 4 cycles de dépôt à température ambiante.

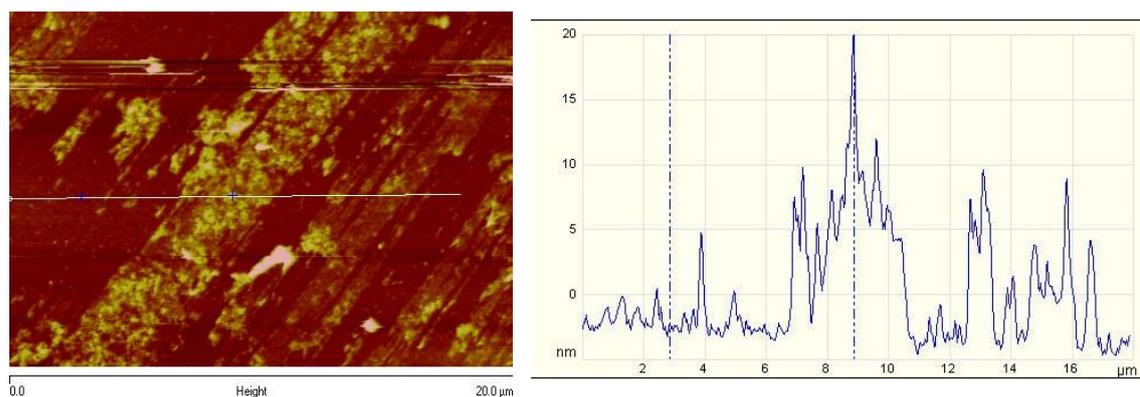


Figure C.1.4.3. - Analyse du profil d'une couche mince après 4 cycles de déposition à température ambiante.

De plus, comme le montre la surface de $1\mu\text{m}^2$ sur la **figure C.1.4.4**, une forte inhomogénéité est observée. La surface semble être formée par des domaines sans connectivité entre eux qui suggère une croissance à partir de différents points de nucléation qui croissent dans toutes les directions de l'espace et conduisent à des films épais et désordonnés.

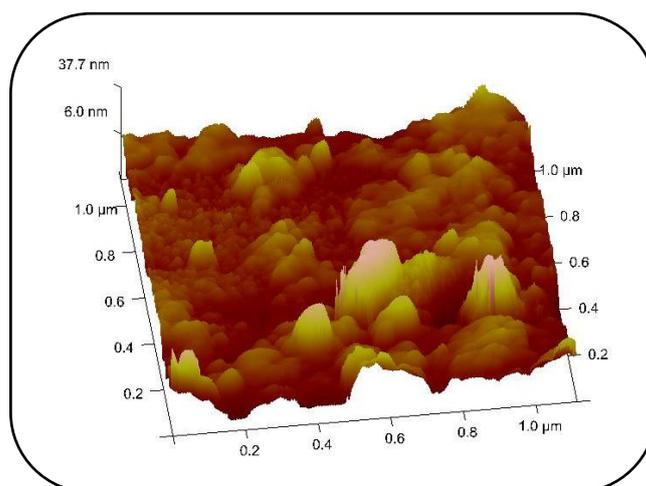


Figure C.1.4.4. - Topographie de la surface d'une couche mince après 4 cycles de dépôt à température ambiante.

Les résultats suivants montrent la caractérisation par AFM d'une surface obtenue selon le même protocole mais à basse température (-78°C). La **figure C.1.4.5** montre la vue tridimensionnelle d'une zone de $2\mu\text{m}$ de coté contenant également une rayure. Si nous considérons cette rayure comme la base du dépôt, l'analyse le long de la ligne de $2\mu\text{m}$ représentée sur l'image de la **figure C.1.4.6** révèle une épaisseur plus importante (de 56 nm) que celle attendue (d'environ 4 nm). Néanmoins, la topographie de la surface semble avoir des caractéristiques différentes de celle obtenue à température ambiante.

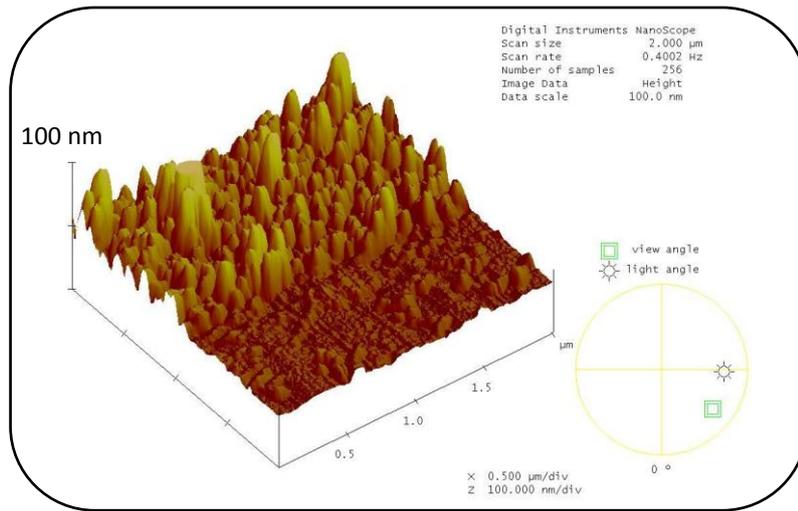


Figure C.1.4.5- Vue tridimensionnelle de la section d'une couche mince après 4 cycles de dépôt à -78°C .

Effectivement, nous n'observons pas d'amas isolés et distribués de façon irrégulière, mais des amas de tailles et d'épaisseurs assez similaires donnant une apparence granulaire sur toute la surface (**figure C.1.4.6**).

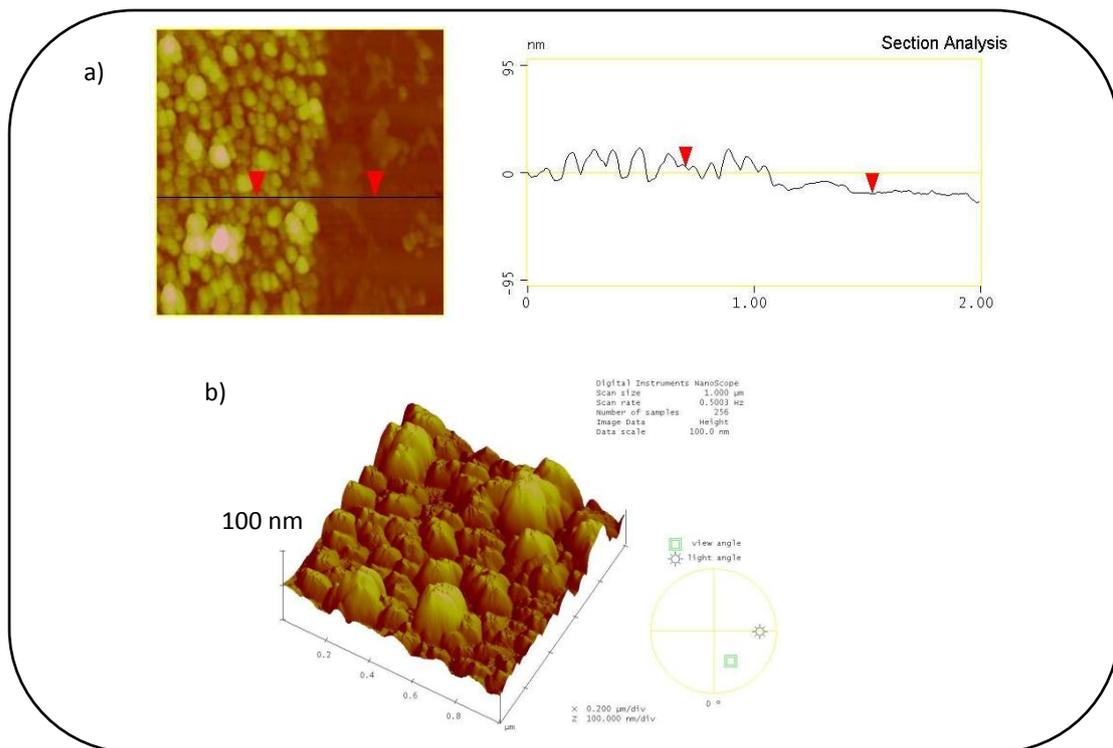


Figure C.1.4.6 - a) Analyse du profil et **b)** image de la topographie de la surface d'une couche mince après 4 cycles de dépôt à -78°C .

Bien que loin d'une croissance idéale, l'obtention de surfaces plus régulières et homogènes à basse température nous emmène à écarter la croissance de ces films à

température ambiante. Une fois la température de travail déterminée, les autres paramètres expérimentaux du dépôt ont été étudiés.

Une étude bibliographique sur la croissance des couches minces à base de polymères de coordination nous a amené à considérer les travaux de Mallouk et collaborateurs.^[191] Ainsi, **les concentrations des solutions de chaque composant ont été diminuées de 50 mM à 5 mM et les temps d'immersion ont été drastiquement augmentés de 1 minutes à 9 h pour la solution de Fe(II), 6 h pour la solution de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ et 9 h pour la solution de pyrazine.** De plus, la solution de $[Pt\{CN\}_4]^{2+}$ issue du sel de potassium a été préparée dans un mélange éthanol:H₂O (90:10) en raison de l'insolubilité dans l'éthanol pur. L'ordre de la séquence d'immersion a été conservé mais entre chaque étape d'adsorption, **l'échantillon a été rincé en le plongeant et l'agitant successivement dans trois solutions d'éthanol pur à -78°C pendant un temps total d'environ 10 s.** Après la réalisation du nombre de cycles souhaités, le substrat a été séché sous courant d'argon. Les inconvénients majeurs que présente cette méthode sont le temps d'immersion très long requis qui représente environ une journée pour compléter un cycle de dépôt et le maintien du bain de travail à -78°C tout au long de la procédure. En suivant les conditions expérimentales reportées ci-dessus, nous avons fait varier dans un premier temps, **la nature du sel de platine** et dans un deuxième temps, **la nature de la couche d'accrochage.**

Les figures ci-dessous comparent l'effet de l'utilisation du dérivé du potassium $K_2[Pt(CN)_4]$ à la place du dérivé du tetrabutylammonium $(Bu_4N)_2[Pt(CN)_4]$ sur la croissance des couches minces (la couche d'accrochage utilisée est l'ethyl-(4-pyridyl)disulfure). L'étude de la surface pour les deux échantillons a été réalisée après 5 cycles de dépôt. Les images AFM montrent une surface plus irrégulière pour le film obtenu à partir du sel de tetrabutylammonium (*figure C.1.4.7.b*) par rapport à celui obtenu avec le sel de potassium (*figure C.1.4.7.a*). Dans ce dernier cas, la rugosité moyenne mesurée sur l'ensemble de l'image (1 μ m de côté) est de 1.1 nm. Dans le cas du film fabriqué à partir du sel de tetrabutylammonium, la rugosité est d'environ 5 nm. Il est important de noter que plusieurs images AFM ont été prises à différents endroits du substrat et mettent en évidence des résultats similaires.

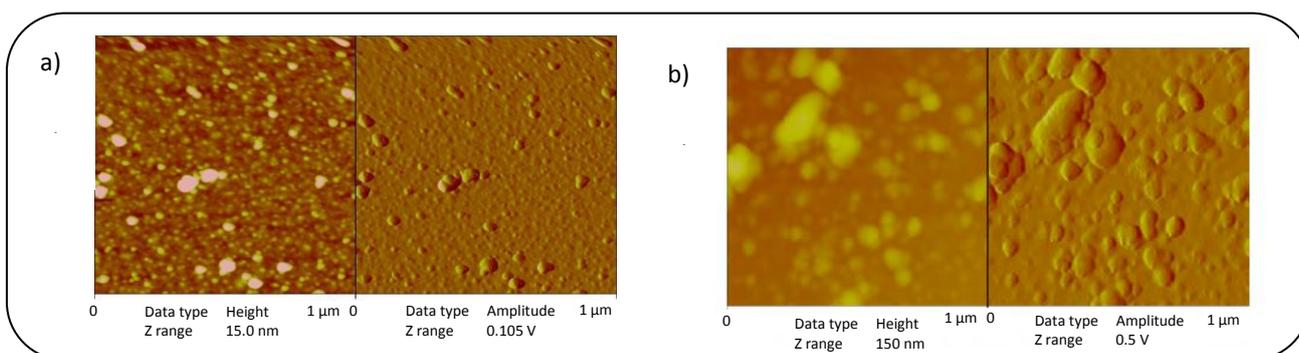


Figure C.1.4.7- Image topographique (hauteur (à gauche) et amplitude (à droite)) d'une couche mince fabriquée avec a) $K_2[Pt(CN)_4]$ et b) $(Bu_4N)_2[Pt(CN)_4]$.

Les images suivantes comparent l'état de surface des couches minces obtenues à partir des couches d'accrochages éthyle-(4-pyridyl)disulfure et méthyle-(4-pyridyl)disulfure après 5 et 10 cycles de dépôt (en utilisant le dérivé potassium du sel de platine). Les images topographiques des surfaces des échantillons après 5 cycles (**figure C.1.4.8-10**) montrent une apparence granulaire mais régulière (malgré quelques impuretés). Par ailleurs, en raison de la faible épaisseur du dépôt, il n'a été pas possible de détecter la rayure réalisée volontairement sur la surface. Plusieurs mesures ont été effectuées à différentes positions sur le dépôt et montrent des résultats comparables.

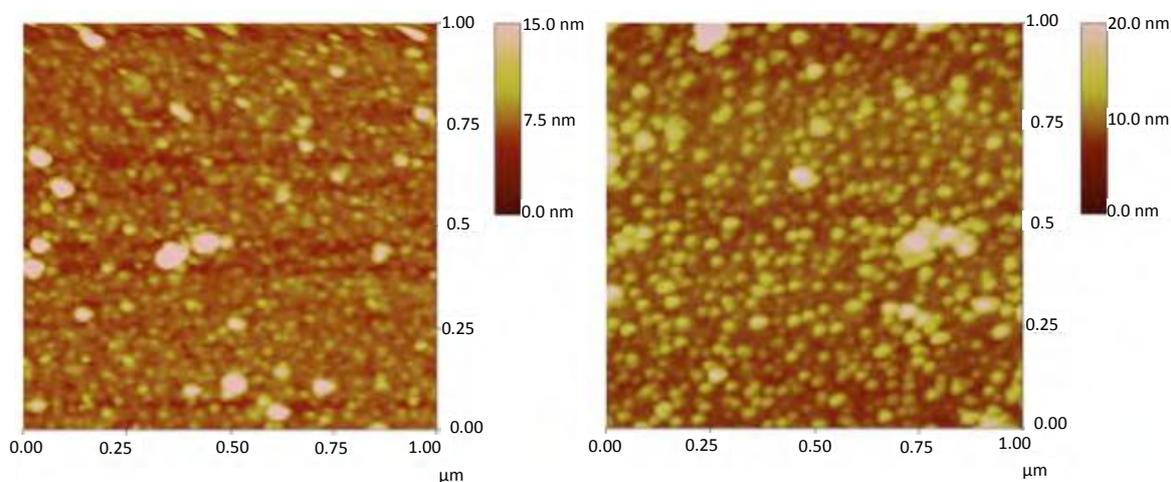


Figure C.1.4.8 - Images AFM de la surface des couches minces élaborées après 5 cycles de croissance sur la couche d'accrochage du dérivé éthyle (à gauche) et méthyle (à droite).

Dans le cas du dérivé méthyle les « granulés » ont une taille moyenne de 35 nm de largeur et une hauteur moyenne de 5 nm. La rugosité de la surface de 1 μm de côté est de 1.5 nm (**Figure C.1.4.9**). Pour sa part, le film obtenu à partir du dérivé éthyle présente des « granulés » plus petits avec une taille moyenne de 22 nm de largeur et une hauteur moyenne de 2 nm. La rugosité de la surface de 1 μm de côté est de 1.1 nm. (**Figure C.1.4.10**)

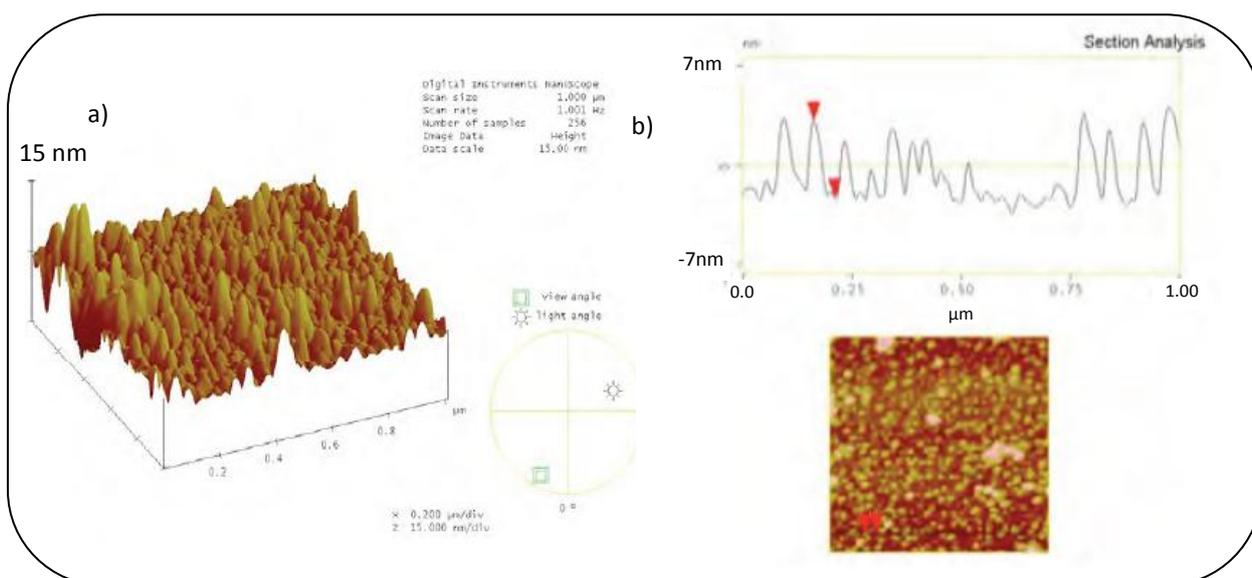


Figure C.1.4.9 - a) Image tridimensionnelle de 1 μm de côté de la topographie et b) étude du profil de la surface de la couche mince élaborée après 5 cycles de dépôt à partir du dérivé méthyle comme couche d'accrochage.

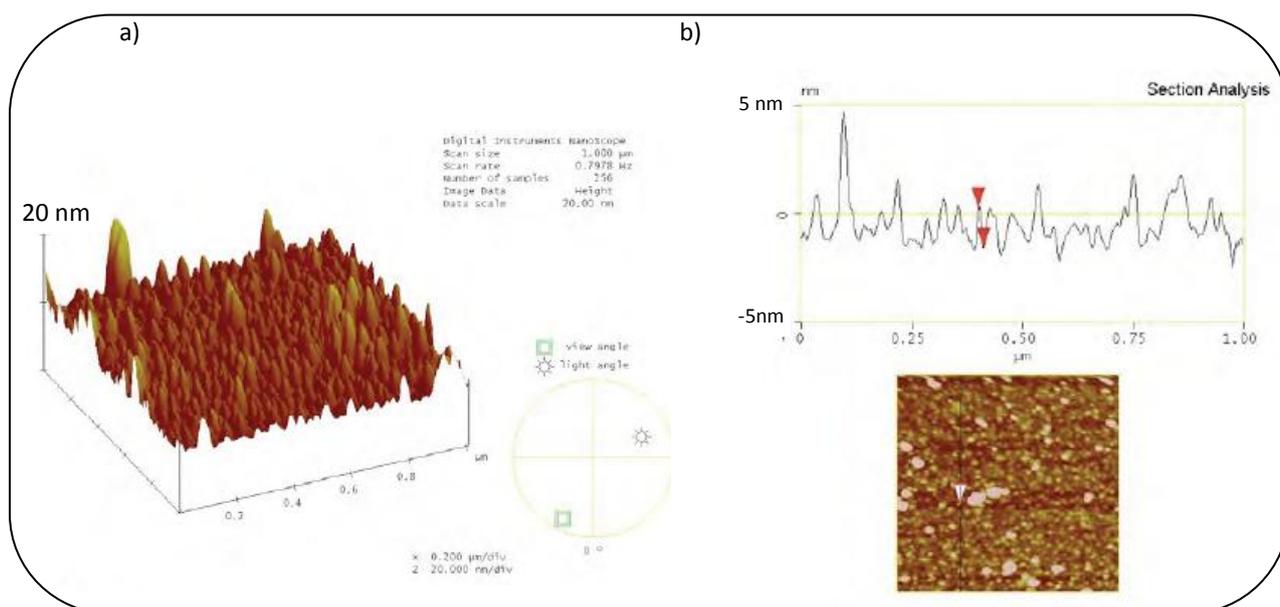


Figure C.1.4.10 - a) Image tridimensionnelle de la topographie et b) étude du profil de la surface de la couche mince élaborée après 5 cycles de dépôt à partir du dérivé éthyle comme couche d'accrochage.

La même étude a été réalisée pour les couches minces obtenues après 10 cycles de dépôt. Comme pour 5 cycles de dépôt, le film élaboré à partir du dérivé méthyle est formé par des « granulés » de taille beaucoup plus importante que celui élaboré à partir du dérivé éthyle (figure C.1.4.11-12).

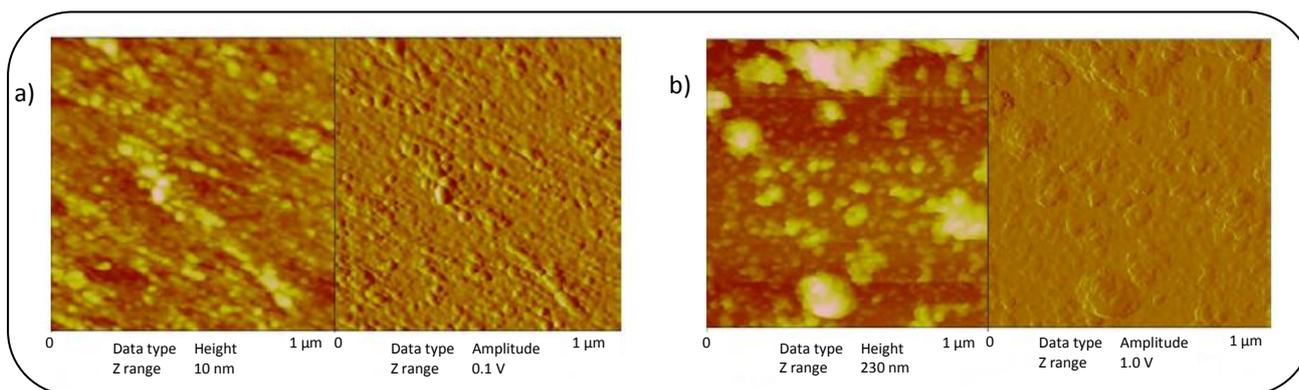


Figure C.1.4.11 - Images (hauteur (à gauche) et amplitude (à droite)) AFM ($1 \mu\text{m}^2$) de la surface des couches minces élaborées après 10 cycles de croissance à partir de la couche d'accrochage du a) dérivé éthyle et b) méthyle.

La couche mince élaborée à partir du dérivé éthyle a une surface fortement régulière avec des « granulés » d'environ 2 nm de hauteur; la rugosité moyenne étant de 0.9 nm (mesurée sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$). La rayure réalisée sur le dépôt nous a permis de mesurer une épaisseur moyenne du film d'environ 10 nm (épaisseur moyenne mesurée le long d'une ligne de $20 \mu\text{m}$) (**figure C.1.4.12**, gauche). Cette épaisseur est proche de la valeur attendue pour une couche mince du système $\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ après 10 cycles de dépôt (8.4 nm).

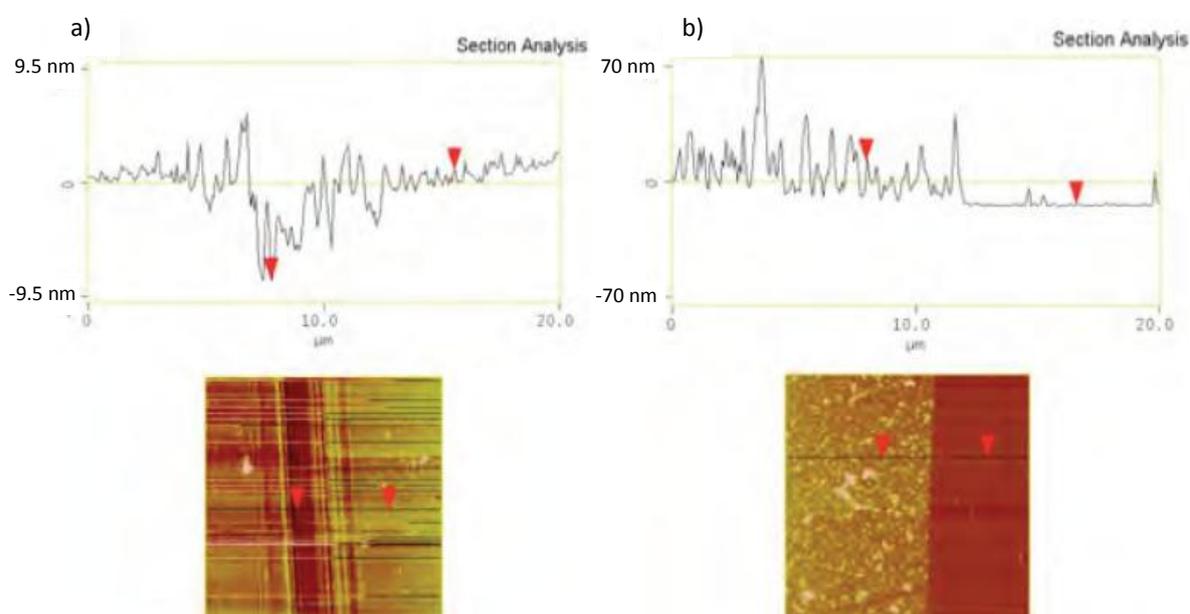


Figure C.1.4.12.- Analyse du profil de la surface pour les couches minces élaborées après 10 cycles de dépôt à partir du dérivé a) éthyle et b) méthyle comme couche d'accrochage.

L'échantillon fabriqué à partir du dérivé méthyle montre un ensemble de domaines disposé de manière aléatoire; la rugosité moyenne étant de 10-12 nm. De plus, l'épaisseur observée au bord de la rayure (mesurée sur une surface de $10 \mu m^2$) est visiblement plus importante et d'environ 30-40 nm (*figure C.1.4.12, droite*).

En conclusion, un effet important a été observé en fonction de la nature du sel de platine et du ligand disulfure utilisé comme couche d'accrochage. Pour cette dernière, il semblerait que la densité des cycles pyridine en surface dans le cas de l'utilisation du dérivé ethyle soit plus compatible avec la densité des atomes de fer du composé clathrate considéré, d'où l'obtention d'une surface plus régulière. En ce qui concerne le sel de platine, il semblerait que la plus petite taille du contre-ion potassium favorise la diffusion et l'adsorption de l'ion Fe^{2+} .

Le travail réalisé sur l'amélioration de l'état de surface des couches minces a été suivi par des mesures AFM et a montré une optimisation de l'épaisseur des dépôts avec des rugosités inférieures au nanomètre. Cependant, la mesure de l'épaisseur de ces dépôts continus à l'aide de la rayure est approximative. Pour aller plus loin dans cette étude, les épaisseurs de dépôt ont été également mesurées par résonance des plasmons de Surface (RPS) et par ellipsométrie optique mais aussi par AFM sur des couches minces nano- et micro-structurées. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'une résine soluble permet de conserver des zones de référence sans dépôt pour la mesure des épaisseurs.

C.1.5. Micro- et nano-structuration des couches minces du complexe $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$

C.1.5.1- Introduction

Suite à l'amélioration de l'état de surface des couches minces du système $Fe(Pz)[Pt(CN)_4]$, nous avons donc réalisé les micro- et nano-structures de celles-ci. En effet, nous souhaitons d'une part, confirmer les épaisseurs mesurées précédemment et d'autre part, vérifier si, à ces échelles, les propriétés physiques sont modifiées par rapport à celles des matériaux massifs. Outre la recherche fondamentale sur l'effet de réduction de taille, ces nouveaux matériaux sont extrêmement importants pour le développement des applications technologiques potentielles citées précédemment. Il est donc important d'en maîtriser leur réalisation.

Le procédé d'assemblage multicouche séquentiel connaît un vif succès, non seulement pour la fabrication de couches minces, mais aussi pour la génération de motifs sur des surfaces.^[182,183] Pour cela, différentes méthodes lithographiques (photolithographie et lithographie électronique) et non-lithographiques comme le tamponnage moléculaire ont été explorées.^[171] La lithographie électronique (EBL- de l'anglais electron-beam lithography) permet d'obtenir une large variété de tailles de motifs allant jusqu'à une taille minimale de 10 nm.^[196]

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la fabrication de microstructures et de nanostructures du complexe $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ par combinaison des méthodes de lithographie et de l'assemblage couche-par-couche.

C.1.5.2- Principe

Le principe général de la lithographie (*figure C.1.5.1*) est sensiblement le même quelque soit la technique utilisée (EBL ou photolithographie). La lithographie consiste à réaliser des motifs de façon contrôlée sur un substrat recouvert d'une résine sensible. Le processus peut être divisé en trois étapes : l'enduction, l'insolation et la révélation.

- l'enduction correspond au dépôt de la résine : le substrat est d'abord revêtu par « spin-coating » d'une couche mince de résine adaptée à la méthode de lithographie choisie.
- l'insolation consiste à reproduire un ou plusieurs motifs à l'aide d'un masque et de l'application d'un rayonnement.
- le développement révèle le ou les motifs dans l'épaisseur de la couche de résine par solubilisation des zones de résines irradiées.

Les étapes de transfert des motifs suivent le processus lithographique:

- le dépôt du composé : le composé est déposé sur la totalité de la surface
- le développement final (lift off) : la résine restante est éliminée pour donner les structures souhaitées.

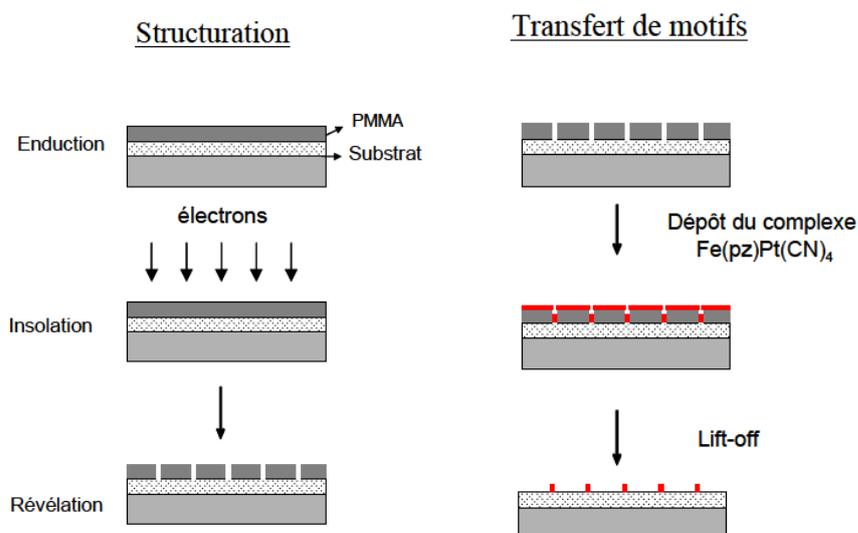


Figure C.1.5.1 - Schéma général des principales étapes de la lithographie électronique (EBL) et de la formation des nanostructures.

C.1.5.2.1- Dépôt de la résine et enduction

Dans un premier temps, le substrat de silicium poli (type-p, $10 \Omega \text{ cm}^{-1}$) est recouvert d'une couche de 2 nm de titane et de 15 nm d'or déposés par évaporation thermique à une pression de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr (évaporateur « Veeco Thermal »). Le substrat est nettoyé dans une solution saturée de trioxyde de chrome dans l'acide sulfurique à 95%, puis une épaisseur de 150 nm d'une résine, le PMMA (*figure C.1.5.2*, 950.000 Mw, 30 g/l dans le solvant méthyl-isobutyl-cétone (MIBK)) est déposée sur la surface d'or par «spin-coating» à une vitesse de 3000 tours/min pendant 30 s. Enfin la résine est recuite à 175 °C pendant 2 min.

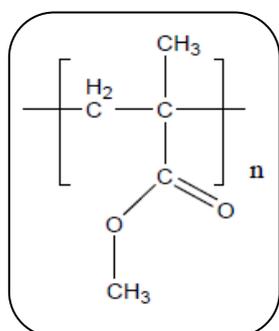


Figure C.1.5.2 - Formule développée du poly(méthylméthacrylate) (PMMA)

C.1.5.2.2-Insolation du motif dans la résine

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la résine déposée sur la surface de l'échantillon. Suite au bombardement d'électrons, la résine est irradiée localement, ce qui entraîne la modification chimique, des zones insolées. Le mode opératoire utilisé est le suivant : la résine de PMMA a été structurée en utilisant un masqueur Raith150 travaillant à 20 kV (courant de 116 pA, taille de pas de spot de 10 nm). Des séries de motifs de différentes tailles (réalisées par application de différentes doses d'irradiation de 150 à 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ont été générées périodiquement sur la surface du substrat (voir annexe 2 pour l'ensemble des motifs d'une série).

C.1.5.2.3-Le développement

Les zones de résine sur lesquelles les motifs ont été insolés ont subi des transformations chimiques ou physiques. Le but du développement est de révéler sélectivement ces zones modifiées dans l'épaisseur de la couche afin de former une structure de résine en 3D. Ceci peut s'effectuer par voie humide (immersion dans un solvant adéquat) ou par voie sèche (plasma adapté). Deux types de résine peuvent se distinguer :

- Les résines négatives pour lesquelles le rayonnement entraîne une polymérisation des zones exposées et leur confèrent ainsi une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans ce solvant.
- Les résines positives pour lesquelles le rayonnement entraîne une rupture des liaisons chimiques, d'où une solubilité accrue des zones exposées dans le révélateur.

Dans notre cas, le PMMA (résine positive) a été plongé dans une solution 1:3 MIBK:IPA (isopropylic alcool) à une température de 20°C pendant 45 s, afin de dissoudre les zones de résine devenues plus solubles (révélation). L'échantillon est ensuite immergé dans une solution d'IPA pendant 30 s pour stopper le processus de révélation puis séché sous un flux d'azote. Après révélation, le dépôt en couches minces du complexe polymère $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ est réalisé sur la totalité du substrat (sur le PMMA restant et sur l'or).

C.1.5.3- Dépôt couche-par-couche du complexe $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Les couches minces micro- et nano-structurées ont été élaborées en utilisant les conditions expérimentales optimisées pour la croissance des films continus dans le chapitre précédent.

Seuls des temps d'immersion plus courts (1 minute au lieu de plusieurs heures) ont été utilisés pour pouvoir déposer un nombre de cycles plus important. La couche d'accrochage utilisée est celle du dérivé éthylénique, étant donné les meilleurs résultats obtenus avec cette monocouche par rapport au dérivé méthylénique. Les motifs de différentes tailles et formes ont été caractérisés par microscopie à force atomique après 15 cycles de dépôt (*figures C.1.5.3 à C.1.5.7*). Sur l'ensemble des figures ci-dessous, la vue de gauche représente un zoom de la vue de droite et le graphe du bas correspond au profil entre les deux flèches rouges représentées sur l'une des images du haut.

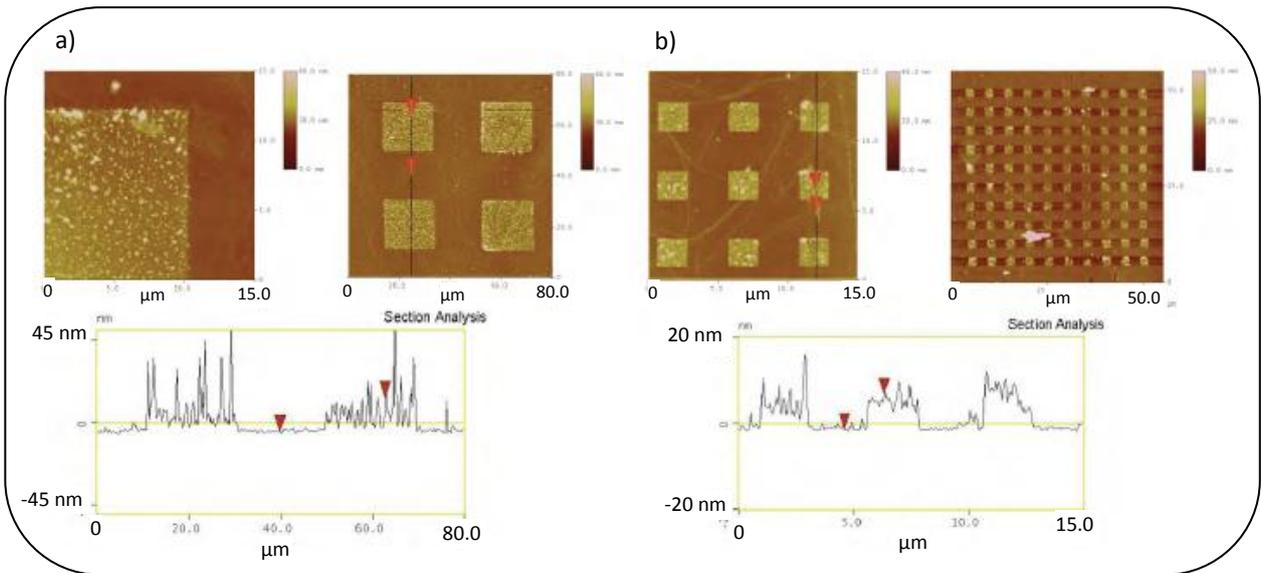


Figure C.1.5.3- Images d'un groupe de a) 4 motifs de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et b) 100 motifs de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

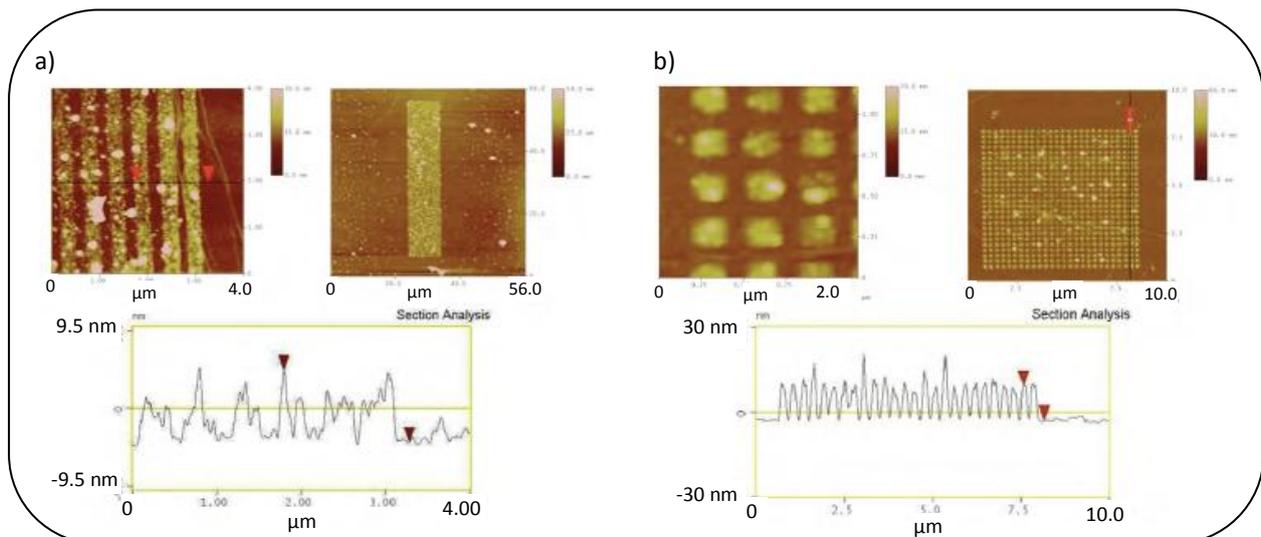


Figure C.1.5.4 - Images d'un groupe de a) 20 lignes de $50 \mu\text{m} \times 200 \text{nm}$ et b) 400 motifs (20×20) carrés de 150nm de côté.

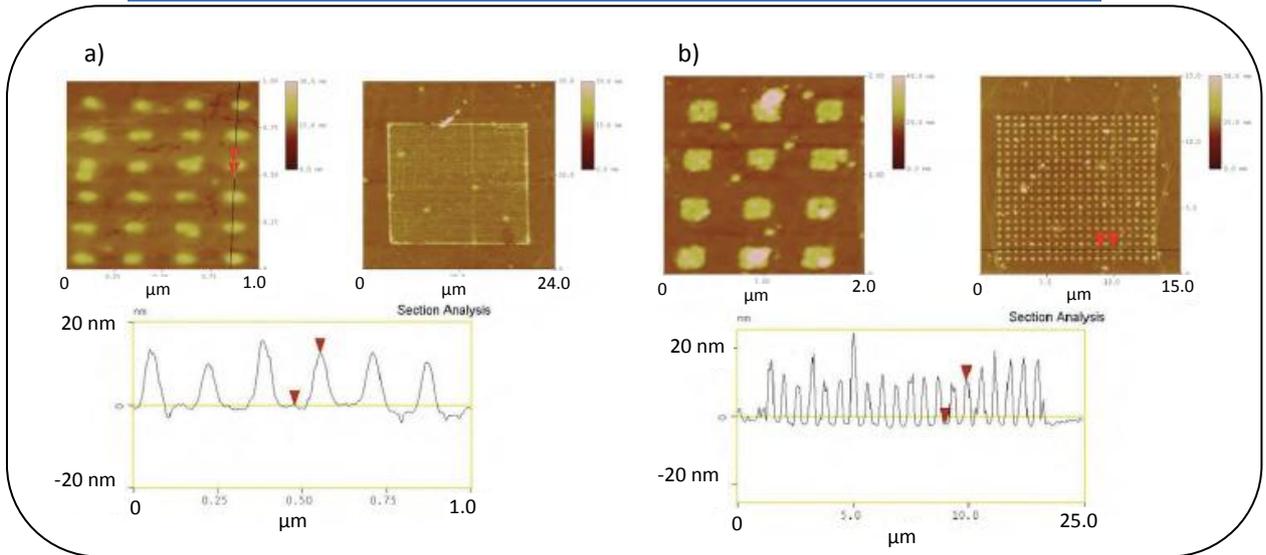


Figure C.1.5.5 – Images d'un groupe de a) 1600 motifs (40x40) rectangulaires de 80 nm x 30 nm et b) 400 motifs (20x20) carrés de 200 nm

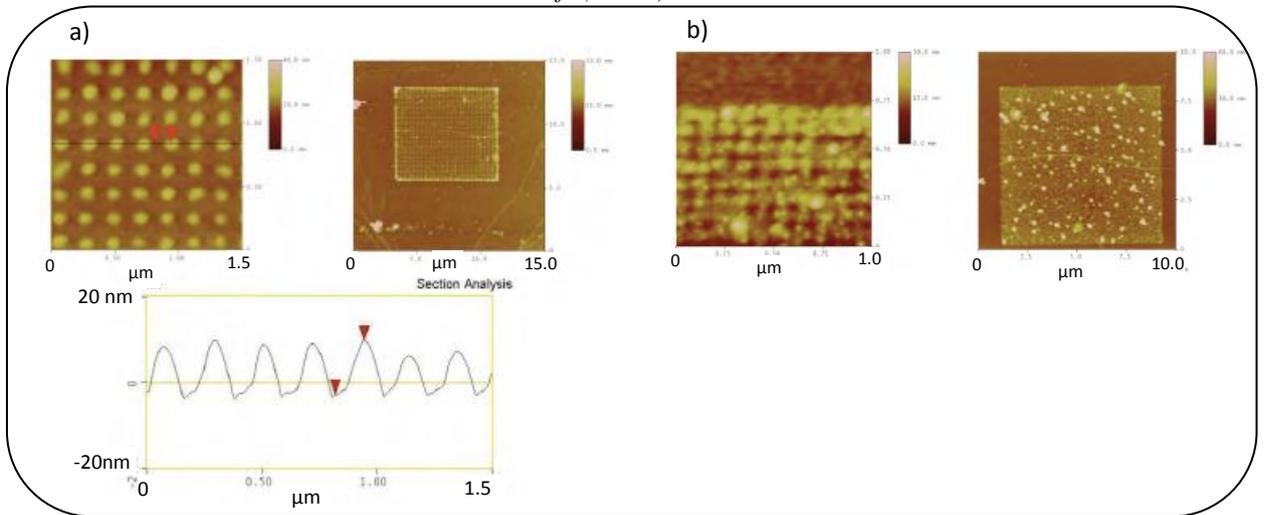


Figure C.1.5.6 - Images d'un groupe de a) 1600 motifs (40x40) carrés de 80 nm et b) 6400 motifs (80x80) carrés de 50 nm (ces motifs ne sont pas bien définis et l'analyse du profil n'est donc pas fiable).

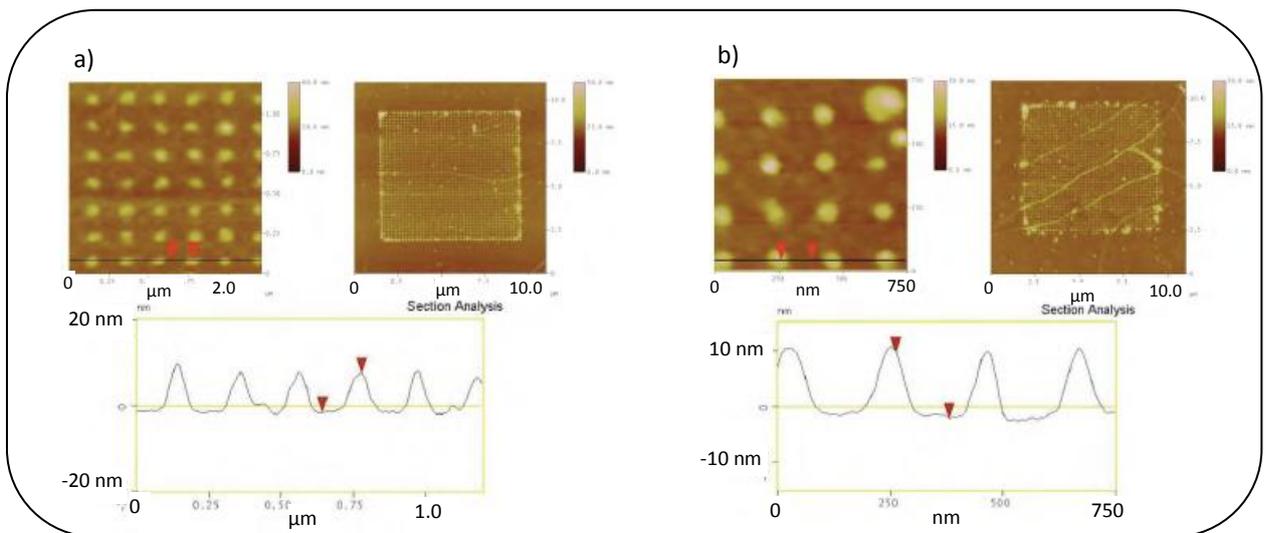


Figure C.1.5.7 - Images d'un groupe de a) 1600 motifs (40x40) carrés de 50 nm et b) 1600 motifs (40x40) carrés de 30 nm.

L'analyse comparative des images AFM pour chaque groupe de motifs et en particulier l'étude de leur profil, permet de mettre en évidence une relation entre la taille et l'épaisseur du motif. Le **tableau C.1** montre les épaisseurs moyennes observées pour chaque groupe de motifs (moyenne des mesures réalisées sur la surface totale de tous les motifs). Pour les motifs de tailles nanométriques (30 nm à 200 nm de cotés), l'épaisseur moyenne mesurée se situe entre 10 et 12 nanomètres tandis que pour les motifs de tailles microscopiques les épaisseurs sont plus faibles : entre 6 et 7 nm pour les motifs de 2 µm x 2 µm et 50 µm x 200 nm, et 5(1) nm pour les motifs de 20 µm x 20 µm. Nous pouvons également remarquer la présence de résidus de plus grande taille (~ 20 - 40 nm) qui sont certainement dus, à des impuretés redéposées après la phase de « lift off » terminale.

<i>Taille des motifs</i>	<i>période</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>
20 x 20 µm	40 µm	5(1)
2 x 2 µm :	4 µm	6(2)
50 µm x 200 nm	500 nm	7(1)
200 x 200 nm	600 nm	10(1)
200 x 200 nm	400 nm	10(1)
150 x 150 nm	300 nm	12(1)
80 x 80 nm	200 nm	12(1)
50 x 50 nm	200 nm	10(1)
30 x 30 nm	200 nm	12(1)

Tableau C.1 - Epaisseurs moyennes des motifs mesurées par AFM.

La structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal du complexe {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}. conduit à une distance Fe-Fe de 7.3 Å entre deux couches consécutives dans la direction [001]. Par conséquent, en considérant une épaisseur de 1 nm pour la couche d'accrochage, l'épaisseur théorique attendue pour une couche mince après 15 cycles de dépôt dans le cas d'une croissance idéale couche-par-couche est d'environ 12 nm. La valeur des épaisseurs mesurées pour les différentes tailles de motifs nanométriques, est donc très proche de cette valeur théorique. L'épaisseur mesurée pour les motifs microscopiques est inférieure à la valeur attendue. Dans le cas des motifs de 2 µm, par exemple, l'épaisseur est de 6(2) nm et la rugosité de la surface est de 3 nm (**figure C.1.5.8**).

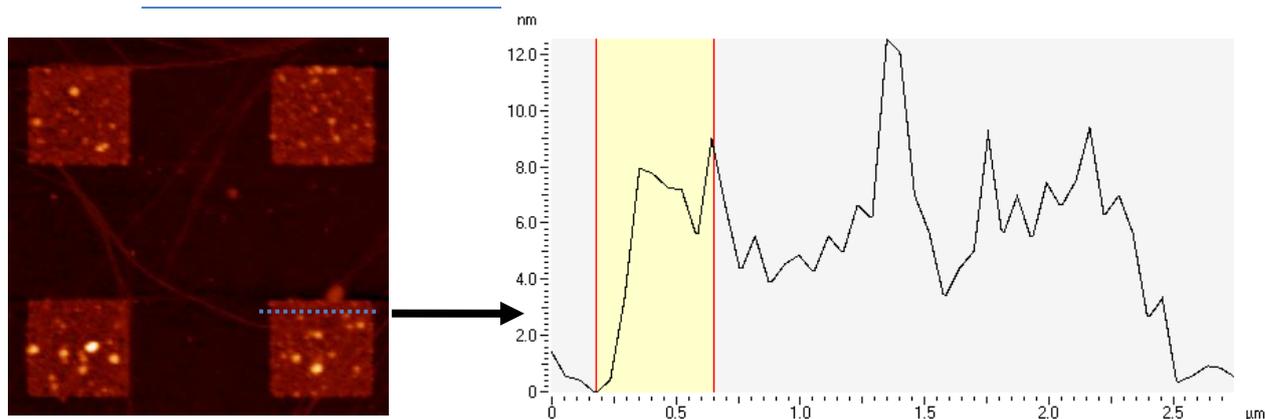


Figure C.1.5.8 – Image AFM et analyse du profil d'un motif de 2 μm déposé après 15 cycles

En conclusion, la croissance couche-par-couche du complexe semble être gouvernée par une cinétique qui dépend non seulement du temps d'immersion, mais aussi de la taille de la surface sur laquelle la couche mince est déposée : les motifs de plus petites tailles atteignent l'épaisseur attendue pour un dépôt après 15 cycles avec un temps de trempage d'une minute tandis que ce temps ne semble pas être suffisant pour obtenir une croissance couche-par-couche lorsque la taille des motifs est plus importante. Il est à noter que cet effet est antagoniste avec un effet de capillarité (effet de bord) qui aurait pu se produire préférentiellement sur les plus petits motifs.

C.1.5.4- Etude des paramètres cinétiques : temps d'immersion et concentration des réactifs

C.1.5.4.1- Introduction

Du point de vue de la cinétique chimique, la vitesse de réaction est liée principalement à deux facteurs : la température et la concentration des réactifs. Concernant la température, lorsque celle-ci est basse (-78°C dans notre cas), le processus d'adsorption est favorisé. Ceci peut s'expliquer notamment en terme d'énergie d'activation de la réaction d'échange du Fe^{2+} , qui augmente lorsque la température diminue, et par conséquent, lorsque la constante d'échange $k_{\text{H}_2\text{O}}$ diminue. Au facteur cinétique, s'ajoute la thermodynamique : la substitution des molécules d'eau de la sphère de coordination du Fe^{2+} par des ligands qui contiennent des atomes d'azote coordonnant (pyridine, pyrazine, bipyridine...) est exothermique et est donc favorisée à basse température.

La concentration des composants est un autre facteur à prendre en compte. La vitesse de réaction sur la surface va suivre les mêmes équations que celles utilisées en solution.^[195] La vitesse de réaction sera donc proportionnelle aux concentrations initiales des réactifs, et leur

augmentation devrait correspondre à une croissance du dépôt plus effective même pour des motifs macroscopiques et des durées d’immersion courtes. Afin d’optimiser la croissance et l’état de surface des couches minces indépendamment de la taille des motifs, plusieurs expériences ont été réalisées en modifiant le temps d’immersion et la concentration des composants.

C.1.5.4.2 - Modification du temps d’immersion

Afin d’optimiser le temps d’immersion, les premières expériences ont été réalisées sur des substrats d’or non nano-structurés. Pour les premiers tests, deux couches minces avec des temps d’immersion de 5 et 20 minutes ont été comparées après 10 cycles de dépôt (concentration des réactifs inchangée à 5 mM). Les résultats sont montrés sur la *figure C.1.5.9*. Les valeurs de rugosité sont mesurées entre 0.7 et 0.9 nm pour 5 minutes et entre 1 et 1.2 pour 20 minutes d’immersion. Le logiciel nous permet de mesurer une hauteur ponctuelle sur le dépôt mais aussi la distribution des hauteurs sur une zone sélectionnée (qui contient une rayure); ce qui nous permet d’obtenir une valeur moyenne de l’épaisseur (valeur du « peak to peak distance », *figure C.1.5.9*).

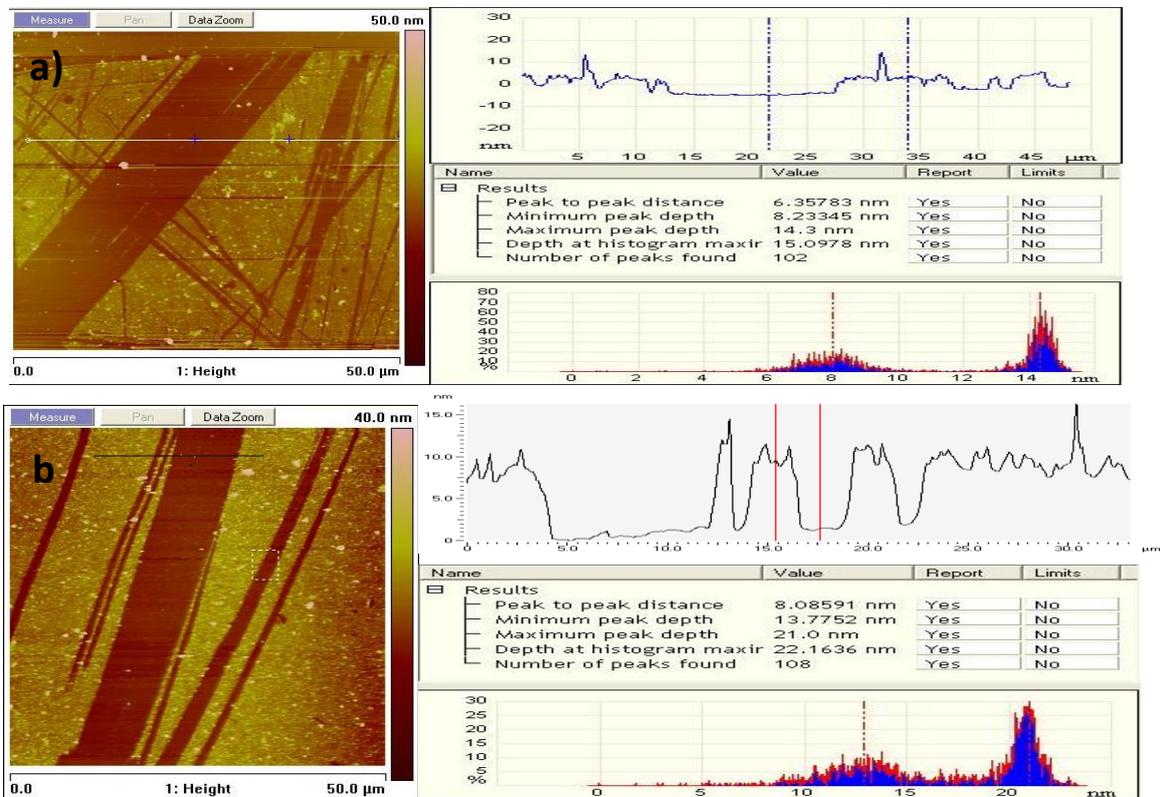


Figure C.1.5.9 – a) Images AFM (à gauche), analyse du profil (à droite, au dessus) et analyse de la distribution d’épaisseur (à droite, au dessous) pour une couche mince élaborée avec a) 5 minutes et b) 20 minutes d’immersion dans chaque composant.

Les résultats révèlent que l'épaisseur moyenne de la couche mince préparée avec un temps d'immersion de 20 minutes est de 8(1) nm, tandis qu'elle est de 6(1) nm pour 5 minutes d'immersion (l'épaisseur théorique pour 10 cycles de dépôt est de 8.4 nm). Les diagrammes de distribution montrent dans les deux cas, une dispersion d'épaisseur faible, d'où une bonne homogénéité. Nous pouvons donc conclure que la croissance sur les motifs de grande taille (film continu ici) peut être maîtrisée par l'augmentation du temps d'immersion.

Pour aller plus loin dans cette étude, des expériences avec 5 minutes de temps d'immersion pour 5 et 10 cycles de dépôt ont été effectuées sur des micro-structures. Les images correspondantes pour des motifs carrés de 20 et 2 μm de côté sont montrées sur la *figure C.1.5.10*.

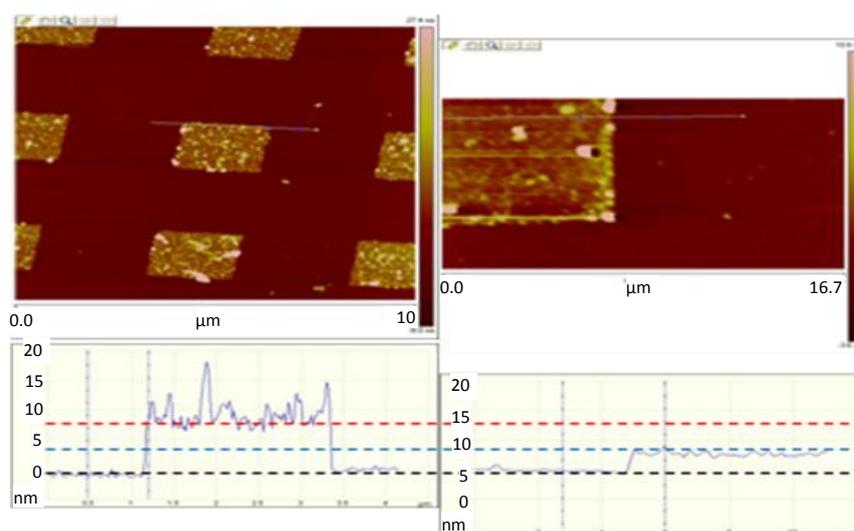


Figure C.1.5.10 - Images AFM et étude du profil du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ après 5 cycles de dépôt sur des motifs de 20 μm (à droite) et après 10 cycles de dépôt sur des motifs de 2 μm (à gauche). Les lignes pointillées représentent les épaisseurs théoriques.

Les analyses des images révèlent une épaisseur moyenne de 8 nm pour 10 cycles de dépôt (mesurée sur la totalité de la surface d'un seul motif de 2 μm) et 3 nm pour 5 cycles de dépôt (mesurée sur une surface carrée de 10 μm de côté). La comparaison avec les épaisseurs théoriques de 8.4 et 4.4, respectivement, confirme que l'épaisseur finale des dépôts est proche d'une couche mince idéale.

C.1.5.4.3- Modification de la concentration des composants

Les résultats de microscopie à force atomique suivants ont été obtenus en augmentant la concentration des réactifs à 50 mM; le temps d'immersion étant maintenu à 1 minute et le

nombre de cycles étant égal à 15. Les images et les analyses du profil des motifs de 2 et 20 μm sont montrées sur la **figure C.1.5.11**. La ligne en pointillés rouge indique l'épaisseur théorique du dépôt (12 nm). Les résultats montrent que l'épaisseur moyenne du dépôt est de 10 et 8 nm pour les motifs de 2 et 20 μm , respectivement. Les rugosités mesurées sont de 1 nm pour les motifs de 2 μm et de 2 nm pour les motifs de 20 μm . Pour les couches minces analogues synthétisées avec une concentration en réactifs de 5 mM, les épaisseurs mesurées sont de 6 et 4 nm pour les motifs de 2 et 20 μm , tandis que les rugosités sont de 2 et 3 nm, respectivement.

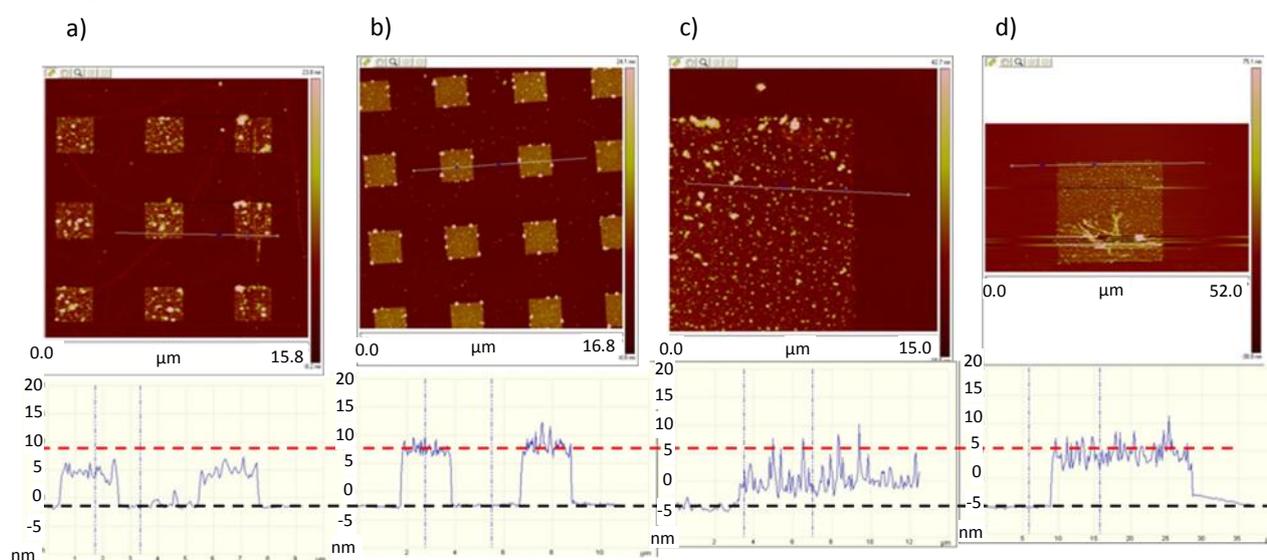


Figure C.1.5.11- Images AFM et étude du profil pour des motifs du système $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ élaborés après 15 cycles de dépôt a) taille = 2 μm , $[]_{réactifs} = 5mM$, b) taille = 2 μm , $[]_{réactifs} = 50 mM$, c) taille = 20 μm , $[]_{réactifs} = 5 mM$ et d) taille = 20 μm , $[]_{réactifs} = 50 mM$.

En conclusion il a été vérifié que la concentration des réactifs influence également sur l'optimisation de la croissance du dépôt. L'épaisseur des dépôts légèrement moins importante dans le cas des motifs de 20 μm par rapport à ceux de 2 μm met en évidence un effet de la taille du motif sur l'épaisseur finale déposée qui pourrait être résolu par une augmentation de la concentration ou du temps d'immersion.

Pour confirmer et comparer les épaisseurs obtenues pour les motifs nano- et micro-structurés, des mesures d'ellipsométrie optique et de SPR ont été réalisées sur des couches minces continus.

Enfin, suite à l'étude des différents paramètres expérimentaux qui nous ont permis d'optimiser la croissance des couches minces micro- et nano-structurés, nous nous sommes intéressé à la caractérisation physico-chimique de celles-ci. Une étude des couches minces du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ par des techniques plus sensibles à des épaisseurs de matière de l'ordre de quelques nanomètres a été envisagé.

C.1.6 - Mesures de l'épaisseur des couches minces par ellipsométrie

Les détails concernant cette technique et les concepts théoriques ainsi que le modèle choisi pour calculer les épaisseurs à partir des mesures sont montrés dans l'annexe 3. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Christophe Thibault au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS, Toulouse). Toutes les mesures ellipsométriques ont été effectuées à température ambiante, avec un angle d'incidence de 75° entre 0.05 et 0.65 eV à l'aide d'un ellipsomètre Horiba Jobin Yvon. Les échantillons étudiés sont des couches minces du complexe $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ élaborées après 5, 10 et 20 cycles de dépôt en utilisant les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des motifs micro-structurés dans la [partie C.1.5.4.2](#) (concentration = 5 mM, temps d'immersion = 5 minutes). L'épaisseur obtenue pour chaque échantillon (1 mm^2 de surface sondée) est reportée dans le *tableau C.2*. Plusieurs mesures sur le même substrat ont démontré la reproductibilité de celles-ci.

<i>Nombre cycles</i>	<i>Epaisseur expérimental (nm)</i>	<i>Epaisseur théorique (nm)</i>
5	3.4 ± 0.2	4.7
10	7.8 ± 0.2	8.4
20	11 ± 1	15.8

Tableau C.2 - Epaisseurs théoriques et expérimentales obtenues par des mesures d'ellipsométrie.

Les mesures d'ellipsométrie montrent une linéarité entre le nombre de cycles de dépôt et l'épaisseur calculée. Les résultats obtenus par cette technique sont proches de ceux attendus dans le cas d'une croissance idéale couche-par-couche.

C.1.7 - Calcul de l'épaisseur par résonance des plasmons de surface (SPR)

Les détails concernant cette technique et les concepts théoriques ainsi que les modèles pour calculer les indices de réfraction et les épaisseurs à partir des mesures sont montrés dans

l'annexe 4. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Tarik Mafoud à INANOTECH (Rabat, Maroc). Dans le cas des échantillons caractérisés par SPR, les couches minces ont été élaborées sur des substrats de verre sur laquelle a été déposée une fine couche de titane (5 nm), puis une couche d'or de 50 nm.

La première étape a consisté à calculer les paramètres optiques des couches qui composent le substrat "nu" avant d'étudier le complexe métallo-organique déposé. Dans la **figure C.1.6.1** est représentée la lecture spectroscopique de la résonance plasmon pour la bicouche titane/or (entre le prisme et l'air). Il est aussi montré dans le **tableau C.3** les paramètres optiques obtenus pour chaque couche.

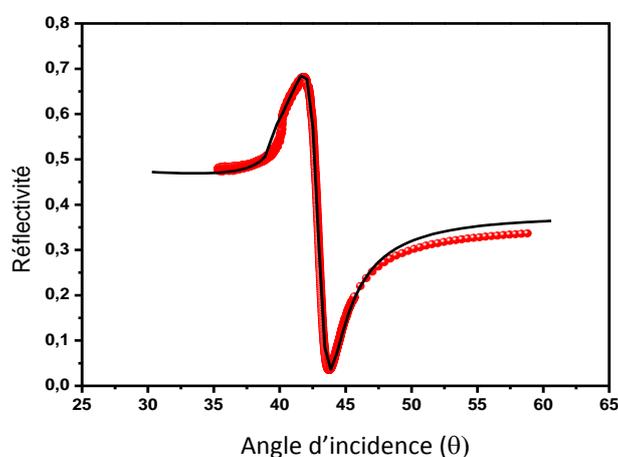


Figure C.1.6.1 - Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour la bicouche titane/or. La courbe noire représente l'ajustement théorique de la mesure

Couche	Epaisseur (Å)	n	k
Prisme (BK7)	0	1.5189	0
Ti	50 ± 0.01	2.22 ± 0.02	2.92 ± 0.01
Or	500 ± 0.01	0.17 ± 0.02	3.15 ± 0.01
Air	0	1	0

Tableau C.3 – Paramètres d'ajustement des courbes SPR ($n^* = n + ik$)

Une fois ces paramètres optiques obtenus pour le substrat "nu", nous avons étudié, à température ambiante, une série d'échantillons contenant le dépôt du système $[Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ élaboré après 5, 10 et 16 cycles de dépôt en suivant les conditions expérimentales utilisées dans la partie C.1.5.4.2 pour l'élaboration des motifs micrométriques (concentration = 5 mM, temps d'immersion = 5 min) . La **figure C.1.6.2** montre la variation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence (avec $\lambda = 633$ nm) pour l'échantillon référence et les échantillons avec les dépôts.

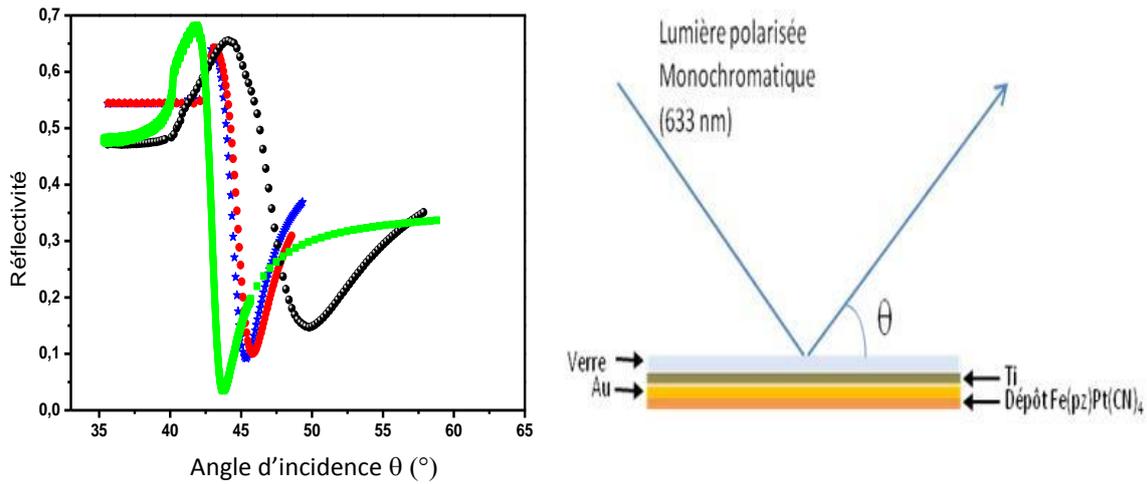


Figure C.1.6.2- Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence. La courbe verte est la réponse de la couche métallique seule. Les courbes bleu, rouge et noire sont les réponses des couches minces après 5, 10 et 16 cycles, respectivement. A droite, le schéma de la mesure.

L'ajustement de courbes expérimentales avec les courbes théoriques nous ont permis d'estimer l'épaisseur des couches minces, ainsi que l'indice de réfraction pour le complexe déposé. Ces données sont rapportées dans le tableau suivant :

N° Cycles	$\Delta\theta$ (°)	Épaisseur (nm)	n	k
5	1.63	5 ± 2	1.55 ± 0.02	0.06 ± 0.01
10	2.04	7 ± 2	1.6 ± 0.02	0.06 ± 0.01
16	5.94	15 ± 2	1.6 ± 0.02	0.07 ± 0.01

Tableau C.4- Déplacement angulaire du pic de résonance SPR, épaisseur et indice de réfraction pour les différentes couches minces.

En conclusion, la technique de résonance des plasmons de surface, nous donne des mesures d'épaisseur qui sont en accord avec les résultats obtenus par ellipsométrie et par AFM. La linéarité entre le nombre de cycles et l'épaisseur ainsi que l'homogénéité des couches minces sont confirmées. De plus, à la vue des simulations théoriques, cette technique se présente comme une alternative prometteuse pour pouvoir suivre la transition de spin à l'échelle nanométrique.

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs obtenues par les différentes méthodes utilisées et pour différents nombres de cycles réalisés. Bien que les mesures d'épaisseur réalisées par SPR et par ellipsométrie soient basées sur la comparaison avec des modèles, les résultats obtenus pour toutes les techniques (pour un nombre de cycle donné et suivant les mêmes conditions expérimentales) sont en accord et sont proches d'une croissance optimisée.

	<i>Ellipsométrie</i>	<i>RPS</i>	<i>AFM</i>	
<i>N° Cycles</i>	<i>Épaisseur calculé (nm)</i>			<i>Épaisseur théorique (nm)</i>
5	3.4 ± 0.2	5 ± 2	3	4.7
10	7.8 ± 0.2	7 ± 2	8	8.4
16	----	15 ± 2	----	12.8
20	11 ± 1	----	----	15.8

Tableau C.5- Récapitulatif des épaisseurs mesurées par SPR, ellipsométrie optique et AFM.

Pour poursuivre cette étude, nous avons voulu, dans un premier temps, confirmer la nature du dépôt en surface et dans un deuxième temps détecter les propriétés de transition de spin. Pour cela, nous avons utilisé la spectrométrie Raman exaltée de surface (aussi appelé effet SERS de l'anglais : « *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* »).

C.1.8 – Analyses des couches minces et détection de la transition de spin par effet SERS

La diffusion Raman exaltée en surface (Surface-enhanced Raman scattering (SERS) en anglais) est induite par la présence de nanostructures métalliques rugueuses au contact du matériau à étudier. Le signal Raman des molécules est très fortement exalté lorsque celles-ci sont liées à des structures nanométriques d'or ou d'argent. L'origine de cette exaltation est due à un couplage de la lumière laser avec les ondes de densité électronique qui se manifestent près de la surface dans certains métaux ayant de préférence des dimensions submicroniques voire nanométriques. L'effet SERS est dû à l'exaltation des champs électromagnétiques sur ou proche du matériau en surface et/ou à la chimisorption qui modifie la polarisabilité de la molécule pour produire la diffusion Raman résonante dans la zone d'excitation. Le facteur d'exaltation induit par l'effet SERS peut être d'environ 10^{14} - 10^{15} , et ainsi, devrait permettre de détecter une seule molécule.

Dans notre cas, deux stratégies ont été suivies pour induire cet effet (*figure C.1.8.1*). Selon une première voie, nous avons déposé une fine couche d'or sur le dépôt du composé $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ et selon une deuxième stratégie, nous avons utilisé des substrats préalablement fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or élaborés par tamponnage moléculaire (microcontact printing).

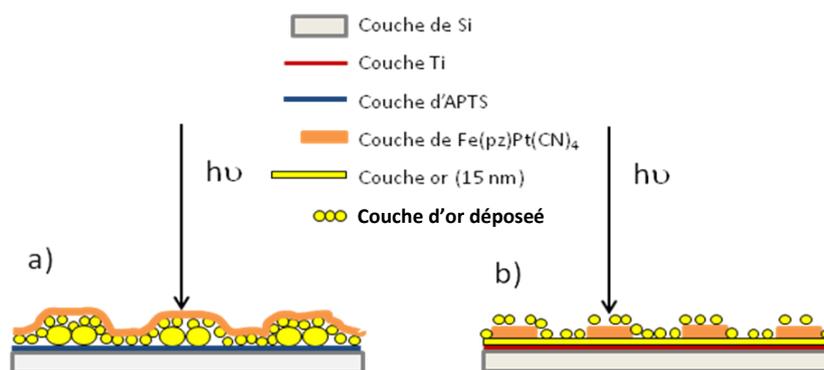


Figure C.1.8.1- Schéma des deux stratégies utilisées pour obtenir l'effet SERS : a) dépôt de $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ sur un substrat fonctionnalisé avec des nanoparticules d'or. b) dépôt d'une couche d'or sur les micro- et nanostructures du composé $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$.

C.1.8.1. Utilisation de substrats contenant des nanoparticules d'or

Les substrats utilisés ont été élaborés au LAAS par Aline Cerf. La **figure C.1.8.2** montre le schéma de fabrication des substrats par assemblage capillaire et microcontact printing.^[197,198]

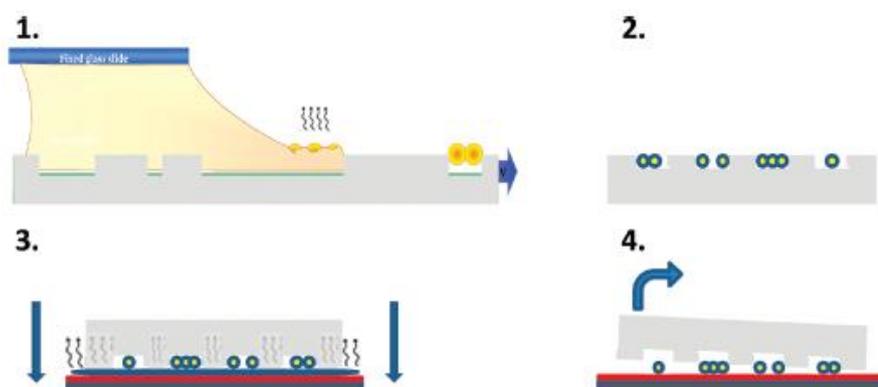


Figure C.1.8.2- Représentation schématique de l'élaboration des substrats contenant des nanoparticules d'or organisées. 1) Assemblage capillaire des particules d'or de 100 nm sur un tampon de PDMS nano-structuré. 2) Tampon nano-structuré de PDMS avec des nanoparticules d'or. 3) Transfert des nanoparticules sur un substrat de silicium fonctionnalisé avec une couche d'APTS (aminopropyltriméthoxysilane). 4) Retrait du tampon de PDMS.

L'image de microscopie en champ sombre de la **figure C.1.8.3** montre l'exemple de motifs contenant des nanoparticules d'or de 100 nm formant un carré de $100 \mu m^2$ avec une période de 1.5 μm .

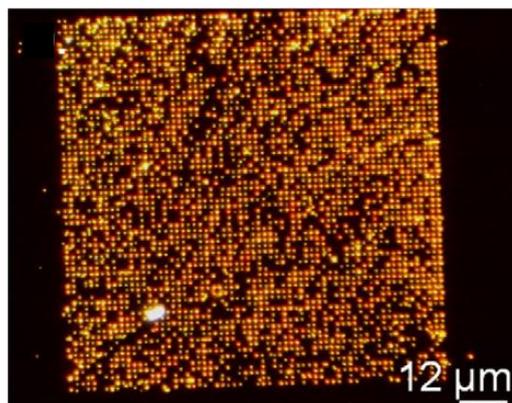


Figure C.1.8.3 - Image de microscopie en champ sombre d'une matrice de $100 \mu\text{m}^2$ formée par des nanoparticules d'or.

De plus, une fine couche d'or de 11 nm a été déposée sur les nanoparticules d'or pour favoriser l'accrochage du groupe thiol du composé 4-éthynyl(pyridil)disulfure et la formation des couches minces sur toute la surface. La couche mince du composé $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ a été déposée en utilisant les conditions expérimentales optimales décrites dans la partie C.1.5.4.2. Trois cycles de dépôt ont été réalisés. Les spectres enregistrés correspondent à 2 accumulations d'une durée de 1 seconde ; un laser He-Ne à 633 nm a été utilisé. Dans la zone 1100 à 1600 cm^{-1} correspondant aux modes intramoléculaires du ligand, d'importantes fluctuations ont été trouvées en fonction de la position sondée, seul le mode de vibration à 1600 cm^{-1} est reproductible et seulement sur les nanoparticules. Egalement, dans la zone $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, le mode de vibration à 2188 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation de la liaison CN du composé^[182b] est stable avec le temps et quelque soit la position sur la surface (**Figure C.1.8.4**).

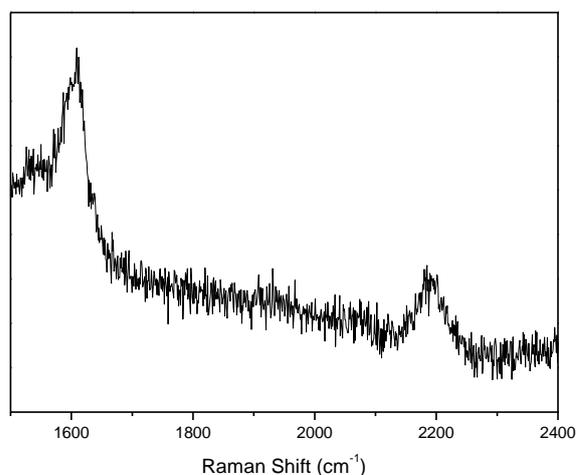


Figure C.1.8.4 - Spectre SERS de la couche mince du complexe $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ dans la région $1600 - 2400 \text{ cm}^{-1}$.

Nous observons clairement la signature du composé aux endroits où sont positionnées les nanoparticules d'or. Néanmoins, un faible signal Raman du matériau est observable

également entre les nanoparticules. Apparemment, la rugosité de la couche déposée est suffisante pour provoquer l'effet SERS.

C.1.8.2. Dépôt d'une couche d'or sur les motifs nano-structurés

La deuxième stratégie pour la détection des couches minces au moyen de l'effet SERS a consisté à déposer une fine couche d'or (5 nm) sur des motifs nano-structurés du composé. Dans ce cas, nous avons effectué 10 cycles de dépôt et l'épaisseur des motifs mesurée est de 8 nm. L'étude des couches minces par micro-spectroscopie Raman a été réalisée avant et après le dépôt du film d'or. Comme il est attendu pour des couches si minces, aucun signal n'est observé sur les motifs seuls. Par contre, après le dépôt supplémentaire de la couche d'or, des signaux attribuables au matériau déposé ont été observés.

Dans la région $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, un mode de vibration attribuable au mode de vibration de la liaison CN pontant est observé à 2135 cm^{-1} (la fréquence de vibration assignée au mode CN terminal est de 2080 cm^{-1}). Par contre, la fréquence de vibration mesurée pour le composé $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ massif est plus proche de 2200 cm^{-1} . La valeur plus faible mesurée, dans le cas présent pourrait correspondre à la fréquence de vibration des groupements CN proches de la surface où l'entourage des centres Fe^{2+} peut être légèrement modifié. Ainsi, l'effet SERS ne nous permettrait de sonder que les molécules qui sont proche de la surface. Cependant, dans la méthode précédente la bande correspondant aux modes de vibration CN a été trouvée à 2188 cm^{-1} . Cet effet pourrait être expliqué par des interfaces différentes entre le matériau et la couche d'or en fonction de la méthode utilisée (voir *figure C.1.8.1*). En effet, dans le cas de la première méthode la couche d'or est directement au contact du composé tandis que pour la deuxième méthode la couche d'accrochage est intercalée entre la couche d'or et le composé.

De plus, le signal est observé indépendamment de la taille des motifs sondés. Ainsi, même pour les motifs ayant une taille de 200 nm nous observons les modes de vibration de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$.

Dans la région $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ où les marqueurs de la transition les plus significatifs se trouvent, le spectre complet est reproductible dans le temps sur les motifs. A température ambiante, ce spectre montre un mode de vibration à 1030 cm^{-1} qui a été également observé pour la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ et qui caractérise un mode de vibration intramoléculaire de la molécule de pyrazine. D'autre part, un mode de vibration très large et

très intense est observé à 1600 cm^{-1} . Ce mode de vibration apparait dans la zone des fréquences caractéristiques des liaisons C-C et C-N des cycles hétéro-aromatiques. L'importante intensité de ce mode ainsi que le mode très large à 1127 cm^{-1} qui n'a pas été observé pour la poudre pourrait s'expliquer par l'effet SERS pour lequel, les règles de sélection peuvent être différentes par rapport à la spectroscopie Raman classique. Par conséquent, des modes de vibration normalement inactifs peuvent être observés et éventuellement exaltés.^[199,200] De plus, cette méthode ultrasensible pourrait être perturbée par des infimes contaminations, par le mouvement des molécules et par de la décomposition locale. Enfin, le mode à 1231 cm^{-1} semble correspondre au mode de vibrations des liaisons C-H des cycles aromatiques qui apparait pour la poudre dans l'état haut spin et qui devient plus intense dans l'état bas spin.

La présence de notre complexe étant mise en évidence, nous avons essayé de détecter la transition de spin avec cet effet par des mesures en température. Les intensités relatives des bandes à 1030 et 1231 cm^{-1} ont été utilisées comme sonde pour suivre la transition de spin.^[182b] Le spectre SERS observé a température ambiante est indicatif que le complexe se trouve dans l'état HS. L'enregistrement des spectres à 423 et 123 K n'a pas montré de modification significative (*figure C.1.8.6*).

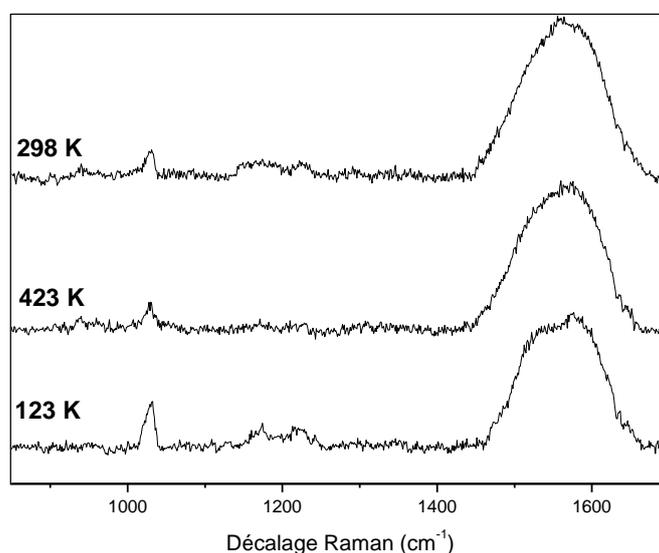


Figure C.1.8.6 - Spectre SERS de la couche mince à 298, 423 et 123 K.

En conclusion, l'effet SERS nous a permis de détecter la présence du complexe même pour des motifs de tailles inférieures à 200 nm avec une épaisseur de dépôt de moins de dix nanomètres. L'étude en température réalisée sur ces couches minces dans la région de 1000 à

1600 cm^{-1} n'a pas montré de modification significative du spectre. Cette observation pourrait s'expliquer soit par une perte de la transition de spin pour de telles épaisseurs, soit par le fait que l'effet SERS ne permettrait de sonder que les modes de vibration des premières couches proches de la surface où les atomes de Fe(II) auraient un environnement tel qu'il ne serait plus à transition de spin. Dans ce dernier cas, ces mesures démontreraient toute de même que ces premières couches ne sont pas à transition de spin.

C.1.9. Conclusion

Les modifications des paramètres chimiques pour le dépôt en couches minces du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ nous ont conduit à l'amélioration de l'état de surface, quelque soit la taille des motifs.

Les résultats préliminaires sur la caractérisation des couches minces, par ellipsométrie optique et résonance des plasmons de surface ont révélé, en accord avec les mesures AFM sur les motifs de taille micro- et nano-métrique, des épaisseurs très proches de celles attendues dans le cas d'une croissance idéale couche par couche.

En outre et malgré les difficultés de mise en œuvre expérimentale (basse température, temps importants de dépôt et automatisation difficile), la résonance des plasmons de surface pourrait permettre de suivre in situ le processus d'assemblage. Egalement, d'autres techniques telles que la diffraction des rayons X sur les surfaces et l'utilisation de balance à quartz pourraient être utilisées pour suivre l'évolution de l'assemblage.

Afin d'aller plus loin vers l'observation des propriétés de transition de spin de ces couches minces d'épaisseurs nanométriques, la spectroscopie Raman exaltée de surface a été utilisée. Bien que l'exaltation du signal Raman ait pu être détectée à température ambiante, aucune variation thermique n'a été mesurée, certainement en raison de la très faible épaisseur de dépôt exaltée.

C.2- Dépôt en couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

C.2.1. Introduction et objectifs

Deux matériaux du type clathrate de Hofmann ont été organisés en couches minces à l'échelle micro et nanométrique. Ces films minces qui conservent la propriété de transition de spin ont été élaborés dans notre équipe en collaboration avec le groupe de C. Vieu au LAAS (Toulouse). Il s'agit de réseaux 3D $\{\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ avec $\text{L} = \text{pyrazine} (\text{pz})^{[181,182]}$ ou 4,4'-azopyridine (azpy).^[183] Dans les deux cas, la transition de spin a été suivie par micro-spectroscopie Raman sur des couches minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

Dans le cas des couches minces du système $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (où $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ou Ni), la transition s'effectue à température ambiante avec maintien de la boucle d'hystérésis, mais elle est beaucoup moins abrupte dans le cas des couches minces par rapport à la poudre (*figure C.2.1.1*). Les épaisseurs de ces échantillons mesurées par AFM étaient d'environ 150 nm pour 15 cycles de dépôt, valeur très supérieure à celle attendue pour une croissance couche-par-couche régulière qui est d'environ 12-13 nm.

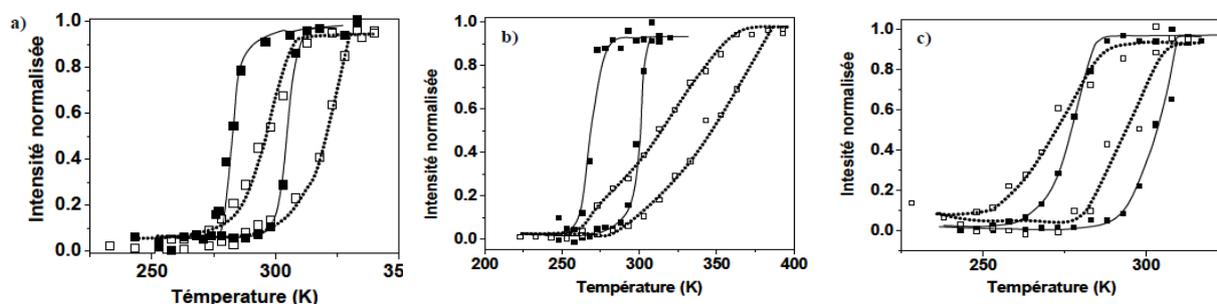


Figure C.2.1.1- Dépendance thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{norm} = I_{1025} / I_{1230}$) pour la poudre (ligne continue) et le dépôt (en pointillé) du complexe a) $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$, b) $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ et c) $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pd}(\text{CN})_4]$.

En 2008, a été rapporté l'élaboration de couche minces micro- et nano-structurées du système $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ou Ni). La méthodologie et les conditions de dépôt utilisées pour l'obtention des ces couches minces ont été les mêmes que celles initialement utilisées pour les composés à base de ligand pyrazine. Les mesures AFM ont permis de suivre l'épaisseur des films en fonction du nombre de cycles réalisés. Il a été observé que l'épaisseur augmente de façon linéaire avec le nombre de cycles révélant une épaisseur de 10 nm après 4 cycles de dépôt et de 22 nm après 10 cycles de dépôt. Malgré tout, en considérant l'épaisseur

théorique d'une couche dans ce polymère (1.35 nm), les épaisseurs totales mesurées sont également en désaccord avec une croissance couche-par-couche.

Les propriétés de transition de ces couches minces de 100 nm ont été aussi étudiées par spectroscopie Raman. La représentation des intensités relatives des modes de vibration vers 1500 et 1415 cm^{-1} , marqueurs caractéristiques pour suivre la transition de spin de ce composé, en fonction de la température a permis de comparer les différents systèmes sous différentes formes (*figure C.2.1.2*). Pour chaque dérivé, les spectres Raman des couches minces et des poudres sous forme déshydratée sont similaires entre 300 K (état HS) et 150 K (état LS). A 5 K, il est observé dans tous les cas (sauf pour le précipité du complexe de nickel) un spectre caractéristique de l'état HS. Ce comportement à basse température s'explique par l'effet LIESST, suivant lequel, le laser (633 nm) utilisé pour la mesure Raman induit le passage de l'état LS vers l'état HS.

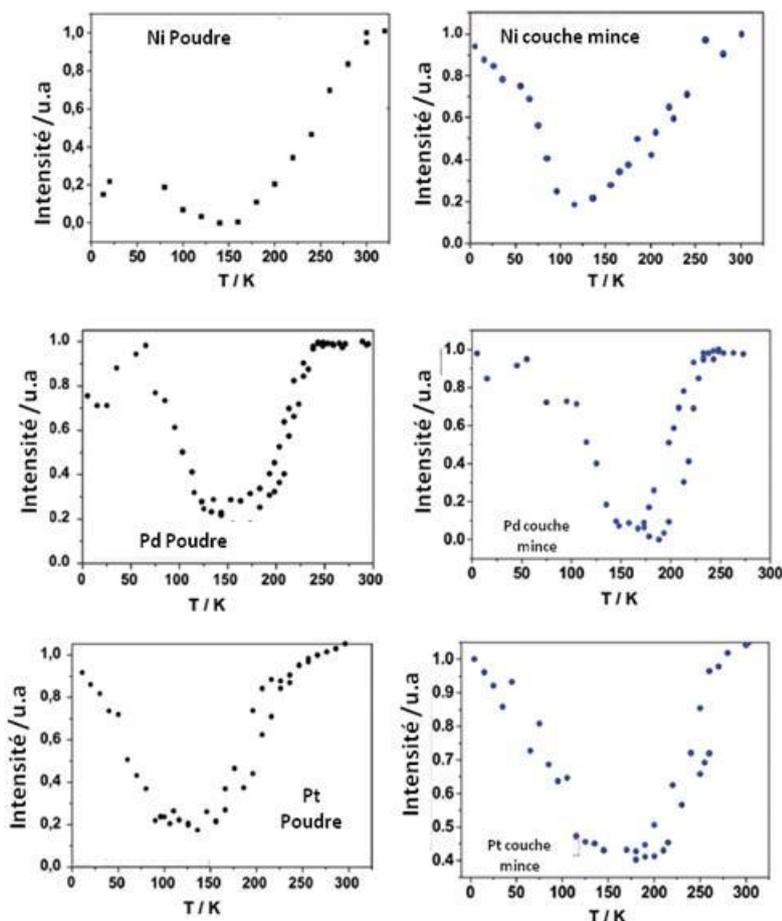


Figure C.2.1.2 - Représentation du rapport des intensités Raman des modes de vibration à 1497 et 1414 cm^{-1} en fonction de la température pour les composés $\{Fe(azpy)[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd$ ou Pt) sous forme de couches minces et de précipités microcristallins lors du refroidissement et du chauffage.

Par contre, il faut souligner, dans le cas des couches minces du polymère de platine que même si l'allure de la transition reste similaire, la température de transition est décalée vers les hautes températures par rapport aux composés massifs. D'autre part, pour le précipité du composé de nickel, la transition photo-induite à basse température est beaucoup plus faible

par rapport à celle de la couche mince correspondante. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ en prenant en compte le travail d'optimisation des conditions de dépôt présenté précédemment pour améliorer l'état de surface et le contrôle de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles réalisés pour le dérivé pyrazine.

C.2.2. Micro- et nano-structuration des couches minces du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

La méthodologie optimisée, décrite dans le chapitre C.1 pour la croissance «couche-par-couche» du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ a été utilisée pour la croissance du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$:

- Solvant : éthanol (éthanol:H₂O (9:1) dans le cas du réactif K₂Pt(CN)₄)
- Couche d'accrochage : éthyl-(4-pyridyl)disulfure
- Concentration : 5 mM
- Temps d'immersion : 5 minutes
- Nombre de rinçages : 3 (dans l'éthanol absolu distillé)
- Temps de rinçage : 10 secondes en agitation
- Température de travail : -78°C (bain carboglace-acétone)

Le schéma de la **figure C.2.2.1** représente les différentes étapes d'adsorption pour le dépôt du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

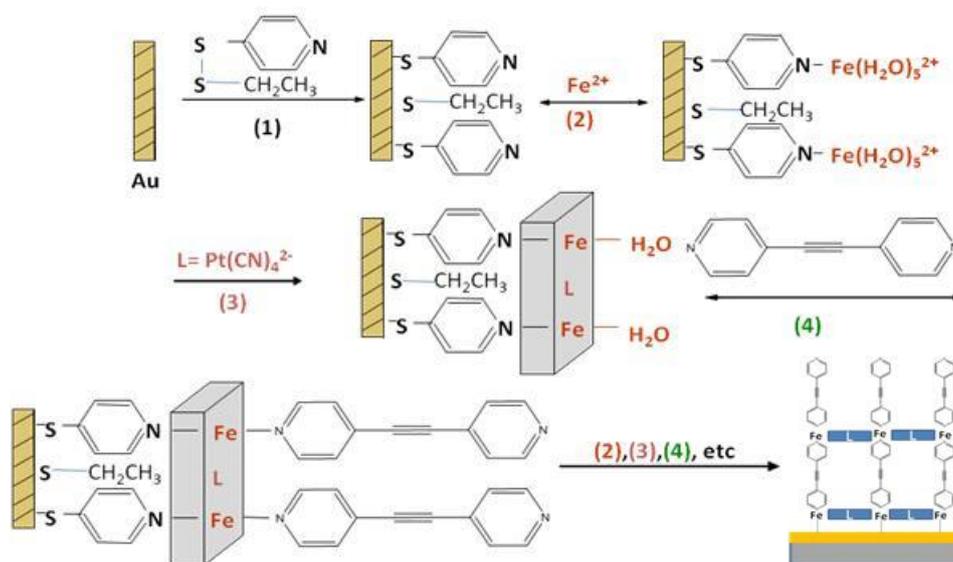


Figure C.2.2.1 - Schéma général de croissance de films minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ par la méthode couche-par-couche.

Les substrats micro- et nano-structurés utilisés pour le dépôt du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ ont été élaborés par lithographie électronique selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Comme pour les motifs à base du ligand pyrazine, l'étude de l'épaisseur du film déposée en fonction du nombre de cycles a été réalisée par AFM. Le nombre de cycles de dépôt réalisés a été de 3, 5 et 8. Les images AFM des motifs de 200 nm de ces échantillons sont montrées sur la **figure C.2.2.2**. Cette figure montre également l'analyse du profil pour les différents nombres de cycles de dépôt. L'épaisseur moyenne mesurée sur la totalité de la surface de tous les motifs est d'environ 5, 9 et 13 nm pour des couches minces réalisées après de 3, 5 et 8 cycles de dépôt, respectivement (les épaisseurs théoriques de 5.2, 8 et 10.6 nm calculées à partir de la mesure de diffraction X sur monocristal et pour une croissance selon la direction [001] sont également représentées sur la figure).

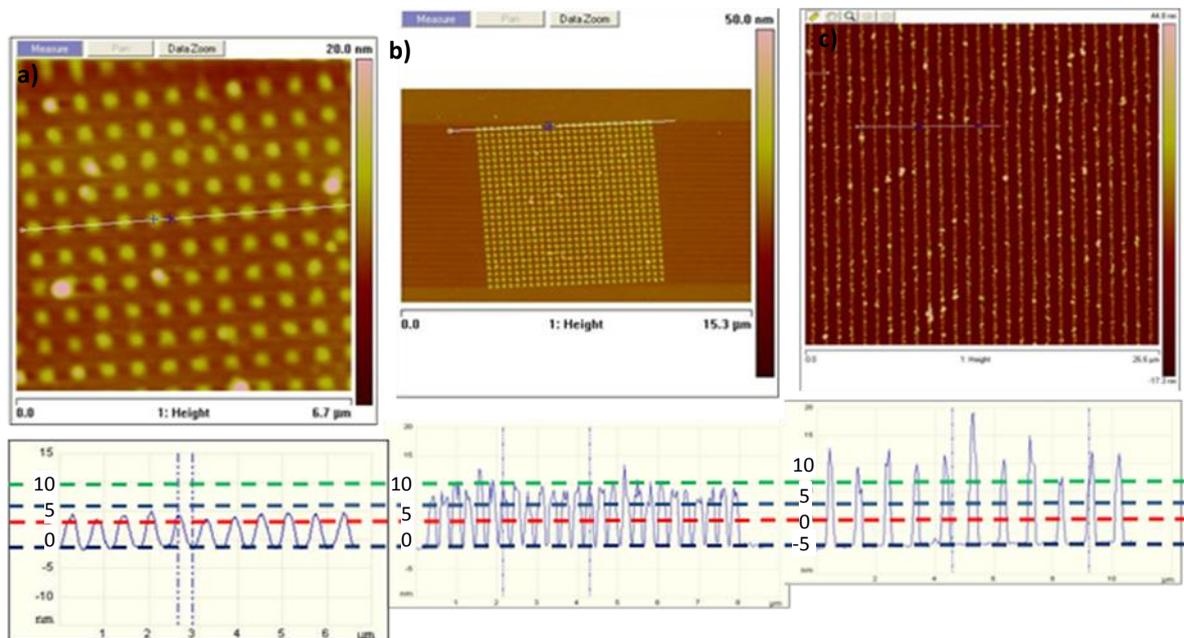


Figure C.2.2.2 - Images AFM et étude du profil pour des motifs carrés de 200 nm de côté après 3 cycles (a) et 5 cycles (b) et des lignes de 200 nm x 500 μm après 8 cycles (c). Epaisseur théorique pour 3 cycles (- - - -), 5 cycles (- - - -) et 8 cycles (- - - -).

Les observations montrent qu'il existe une évolution quasi-linéaire entre le nombre de cycles de dépôt et l'épaisseur mesurée. D'autre part, il n'a pas été remarqué une dépendance de l'épaisseur avec la taille des motifs (nano- et micro-structures). Sur la **figure C.2.2.3**, nous comparons l'épaisseur des motifs de taille micrométrique (2 et 20 μm) après 5, 10 et 20 cycles de dépôt. Contrairement aux motifs avec le composé pyrazine, l'état de surface est moins bon : la rugosité moyenne est d'environ 3 nm après 5 cycles de dépôt et augmente avec le nombre de cycles pour atteindre une valeur de 6 nm après 20 cycles de dépôt.

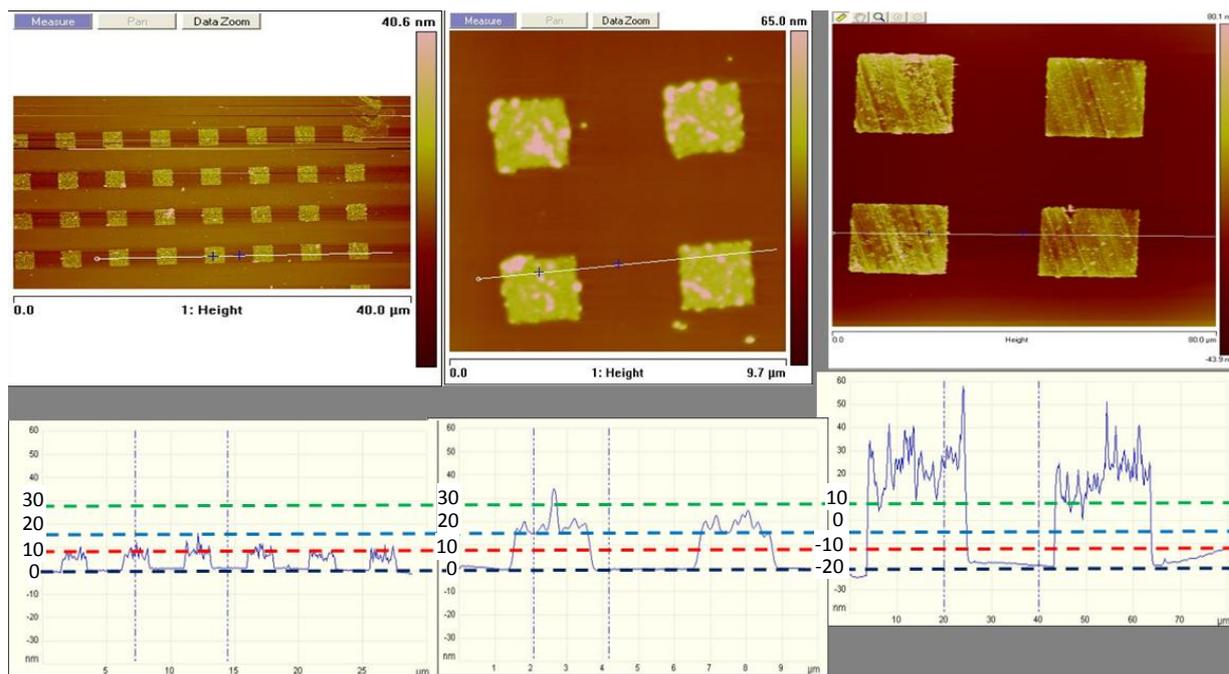


Figure C.2.2.3 - Images AFM et profil pour des motifs de 2, 2 et 20 μm après 5, 10 et 20 cycles de dépôt, respectivement. Épaisseurs théoriques pour 5 cycles (---), 10 cycles (- - -) et 20 cycles (- - - -).

Les épaisseurs moyennes mesurées sur la totalité de la surface de tous les motifs sont de 8 (5 cycles), 17 (10 cycles), et 37 (20 cycles) nm; les épaisseurs théoriques étant de 8, 15 et 29 nm, respectivement.

C.2.3. Comparaison de la croissance des couches minces des systèmes $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Dans le cas des dépôts du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, il semblerait que l'état de surface soit plus rugueux et que l'épaisseur s'éloigne de la valeur théorique attendue lorsque le nombre de cycles augmente par rapport au composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Pour confirmer ces observations et bien les quantifier, les deux matériaux ont été déposés selon le même mode opératoire et les motifs de mêmes tailles ont été comparés. Compte tenu des paramètres de maille des deux composés et afin d'obtenir une épaisseur théorique finale comparable, le nombre de cycles de dépôt du système pyrazine a été quasi doublé par rapport au système bpac. La **figure C.2.3.1** montre la comparaison des deux réseaux de lignes de 200 nm x 500 μm élaborés pour 15 cycles de dépôt du système avec le ligand pyrazine (**figure C.2.3.1.a**) et 8 cycles de dépôt du système avec le ligand bpac (**figure C.2.3.1.b**). Les épaisseurs théoriques

sont de 12.2 et 12.1 nm pour les dérivés bpac et pyrazine, respectivement. La comparaison des profils selon les lignes blanches montre que l'épaisseur totale des lignes est très similaire pour les deux systèmes. Malgré tout, comme nous avons déjà remarqué, l'épaisseur moyenne du composé avec le ligand bpac dépasse légèrement l'épaisseur théorique tandis que pour le composé avec le ligand pyrazine, une grande homogénéité d'épaisseur est observée sur les différentes lignes du réseau.

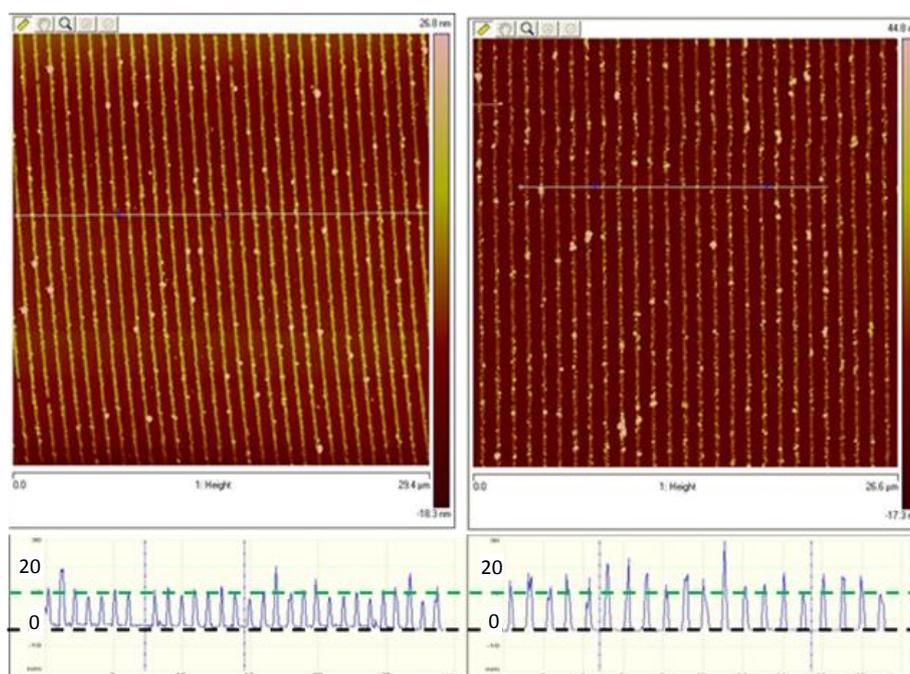


Figure C.2.3.1 - Images AFM et profil de lignes de 200 nm x 500 μ m après le dépôt de (a) 15 cycles du système $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ et (b) 8 cycles du système $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.

Une expérience complémentaire consiste à réaliser 5 cycles de dépôt des deux systèmes tridimensionnels sur des motifs micrométriques. L'épaisseur théorique (mesurée) est de 4.7 (5) et 8 (9) nm pour les dérivés pyrazine et bpac, respectivement. Nous constatons, ici encore que l'épaisseur et la rugosité dans le cas du système avec le ligand bpac sont plus importantes.

Il semble donc bien que la méthode «couche-par-couche» optimisée pour la déposition en couches minces du complexe $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ (partie C.1) ne garantisse pas tout à fait les mêmes résultats pour les différents composés du type clathrate d'Hofmann. Cependant, pour la suite de l'étude des couches minces de ce composé et même s'il serait souhaitable de les optimiser, nous avons maintenu des conditions de dépôt similaires.

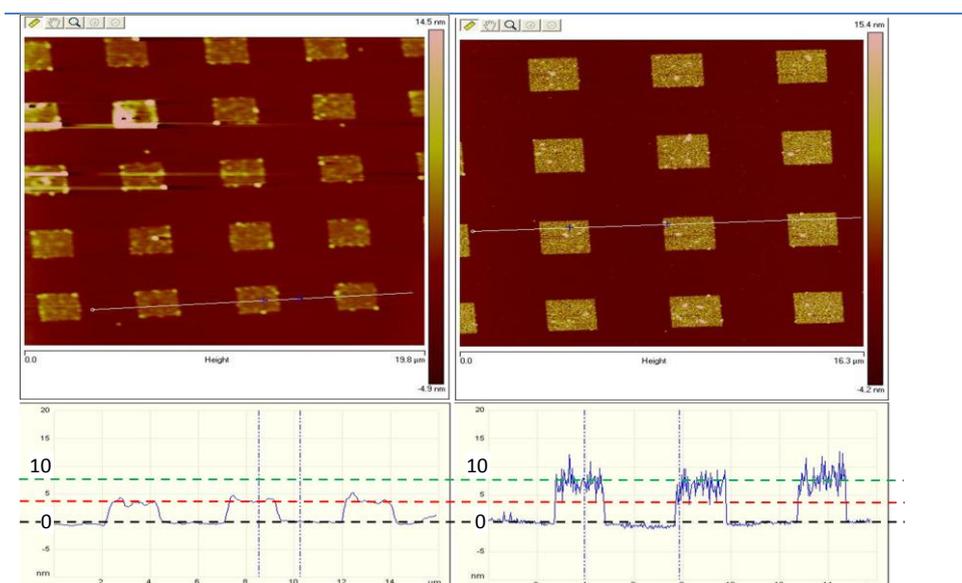


Figure C.2.3.2 - Images AFM et profils de motifs de 2 μm après le dépôt de 5 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (à gauche) et (b) 5 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (à droite). Les lignes pointillées rouge et verte indiquent les épaisseurs théoriques.

C.2.4. Etude des propriétés physiques des couches minces

C.2.4.1. Préparation des couches minces structurées de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Pour ce matériau, 25 cycles de dépôt, soit environ 40 nm d'épaisseur, sont suffisants pour obtenir un spectre adéquat pour pouvoir suivre la transition de spin par spectroscopie Raman conventionnelle (dans le cas du dérivé pyrazine une couche mince de 80 nm d'épaisseur n'avait pas pu être détectée). Compte tenu de cette épaisseur, nous avons dû réduire les temps de trempage dans toutes les solutions pour pouvoir réaliser la totalité de l'expérience sur une journée. En contre partie, nous avons augmenté proportionnellement la concentration de tous les réactifs pour avoir des conditions de dépôt les plus similaires possibles. Pour cette étude, 25 (1) et 70 (2) cycles de dépôt du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ont été réalisés sur des substrats micro-structurés. Les conditions de dépôt sont reportées sur le tableau suivant :

Ech.	N° cycles	Contre-ion sel Pt	[] (mM)	t (min)
(1)	25	K^+	50/25*	1/2*
(2)	70	K^+	50/25*	1/2*

* A cause de l'insolubilité du sel $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ dans l'éthanol à -78°C , sa concentration a été réduite à 25 mM et le temps d'immersion dans sa solution a été augmenté à deux minutes.

Tableau C.6 - Conditions de dépôt du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

C.2.4.2. Caractérisation topographique des couches minces micro-structurées de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

Sur la *figure C.2.4.1* sont montrées les images AFM des couches minces **1** et **2** sur des motifs de 20 μm . Les images AFM montrent des épaisseurs moyennes d'environ 45 et 84 nm, les épaisseurs théoriques étant de 36 et 106 nm pour **1** et **2**, respectivement. Les rugosités mesurées sont de 25 nm pour **1** et de 19 nm pour **2**. Ces mesures montrent que les déviations entre épaisseurs expérimentales et théoriques ainsi que la rugosité n'évoluent quasiment pas avec le nombre de cycles.

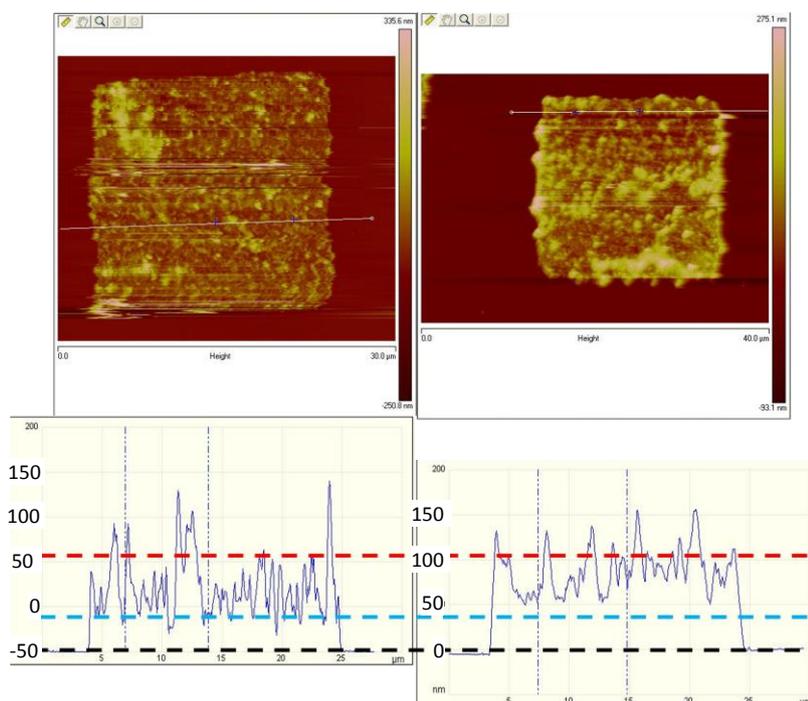


Figure C.2.4.1 – Images AFM et profil pour des motifs de 20 μm après le dépôt de 25 cycles (à gauche) et 70 cycles (à droite) du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$. Les traits bleu et vert indiquent les épaisseurs théoriques des films après 25 et 70 cycles, respectivement.

C.2.4.3. Caractérisation par spectrométrie Raman des couches minces structurées de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

La spectroscopie Raman a été la technique de choix pour caractériser le polymère déposé et suivre la transition de spin à partir de certains marqueurs spécifiques du composé. En comparaison avec les couches minces du composé avec le ligand pyrazine dont les épaisseurs de 80 nm n'ont pu être détectées par spectroscopie Raman, une meilleure sensibilité a été observée pour le composé avec le ligand bpac. En effet, il a été possible de

suivre la variation des proportions HS et LS pour des couches minces nano-structurées de seulement 40 nm d'épaisseur avec la variation d'intensité des marqueurs autour de 1100 cm^{-1} attribuables au ligand bpac.

Sur la *figure C.2.4.2* sont montrés les spectres Raman des couches minces **1** et **2**, sous forme déshydratée, mesurés à haute (353 K) et basse température (173 K) dans la gamme de fréquence $950 - 1250\text{ cm}^{-1}$. Comme il a déjà été observé pour le composé massif, les modes entre 1000 et 1035 cm^{-1} apparaissent être de bons marqueurs pour suivre la transition de spin. En parcourant la branche descendante du cycle d'hystérésis thermique, l'intensité du mode à 1014 cm^{-1} diminue avec la transition de spin alors que le mode situé autour de 1028 cm^{-1} apparaît. Inversement, sur la branche ascendante, le mode centré à 1014 cm^{-1} s'intensifie progressivement tandis que le mode à 1028 cm^{-1} s'atténue. La présence du mode à 1014 cm^{-1} à très basse température indique que la transition n'est pas complète.

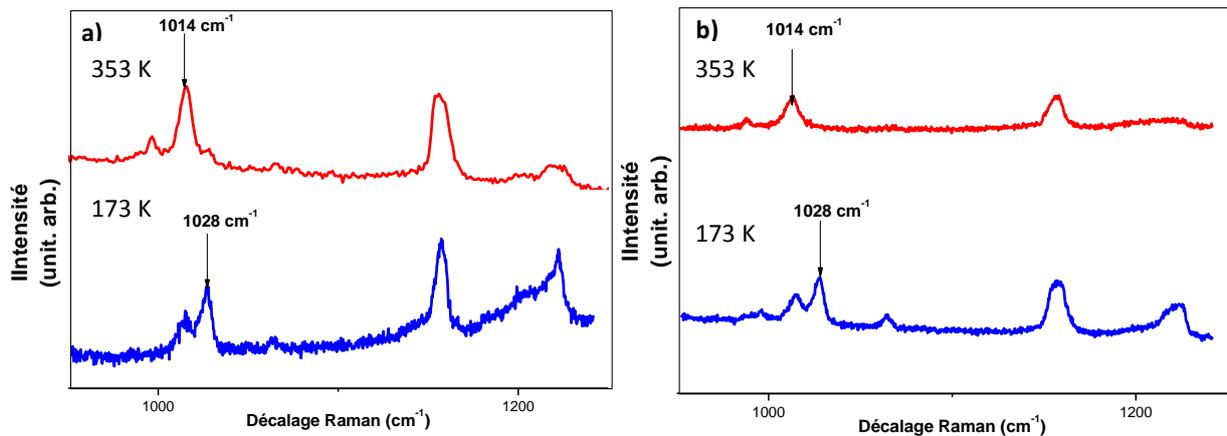


Figure C.2.4.2 – Spectre Raman des couche minces (1) (a) et (2) (b) à 173 et 353 K.

Afin de visualiser la propriété de transition de spin des couches minces **1** et **2** l'évolution thermique de la fraction haut spin correspondant au rapport d'intensité normalisée des deux modes à 1014 et 1028 cm^{-1} (intensité normalisée = $I_{1014\text{ cm}^{-1}} / [I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$) a été tracée sur la *figure C.2.4.3*.

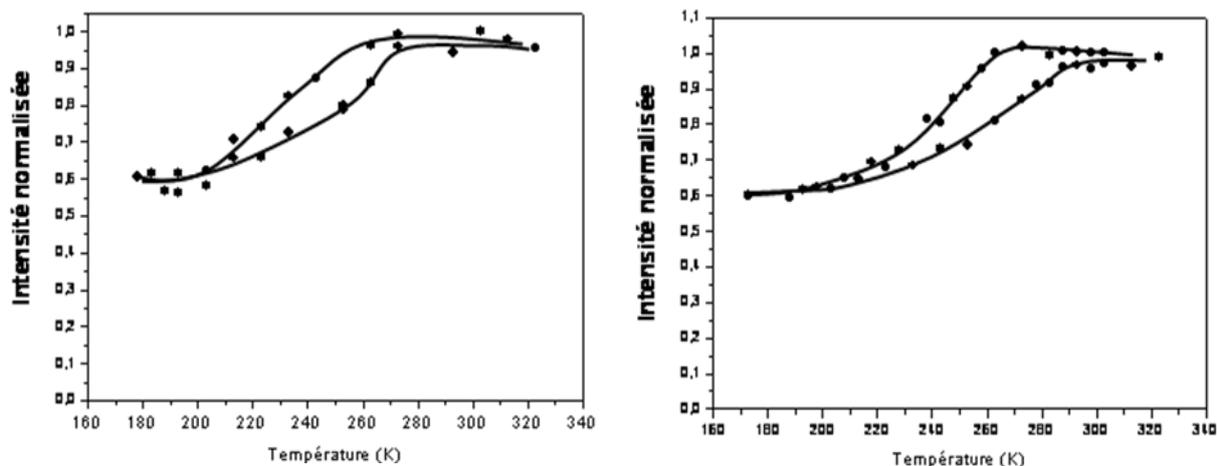


Figure C.2.4.3 – Variation du rapport d'intensité Raman normalisée $I_{1014\text{ cm}^{-1}} / [I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$ pour les couches minces **1** (à gauche) et **2** (à droite).

L'étude en montée et descente de température montre dans les deux cas une transition graduelle et incomplète avec un petit cycle d'hystérésis de 18 K ($T_{1/2\downarrow} = 240$ K et $T_{1/2\uparrow} = 258$ K) et 22 K ($T_{1/2\downarrow} = 241$ K et $T_{1/2\uparrow} = 263$ K) pour les couches minces nano-structurées **1** et **2**, respectivement. A la vue des résultats très similaires pour les deux couches minces, il ne semble pas y avoir d'effet significatif de l'épaisseur des dépôts sur les propriétés de transition de spin.

Pour pouvoir comparer les propriétés de transition du produit massif et des couches minces, nous avons également tracé les courbes d'intensité normalisée $I_{1014\text{cm}^{-1}} / [I_{1014\text{cm}^{-1}} + I_{1028\text{cm}^{-1}}]$ en fonction de la température pour les matériaux massifs. Cette étude Raman, a été réalisée sur les composés massifs obtenus à partir de différentes méthodes: soit par la *méthode 1* qui conduit à un composé avec le ligand bpac inséré dans les cavités du réseau tridimensionnel, soit par la *méthode 2* qui limite l'insertion de ces dernières. Il faut souligner que le même procédé de déshydratation a été réalisé pour les poudres et pour les couches minces (30 minutes à 150°C sous flux d'azote). Pour rappel, l'échantillon **B1**, ayant pour formule $\{Fe(bpac)(H_2O)_{0.28}[Pt(CN)_4]_{0.93}\}[BF_4]_{0.14}\cdot H_2O\cdot 0.74(bpac)\}$, est synthétisé par la *méthode 1* tandis que l'échantillon **B6**, ayant pour formule $\{Fe(bpac)(H_2O)_{0.32}[Pt(CN)_4]_{0.92}\}[BF_4]_{0.16}\cdot H_2O\cdot 0.12(bpac)\}$, est synthétisé par la *méthode 2*. La *figure C.2.4.4* montre que le composé **B1** est le siège d'une transition de spin presque complète avec un cycle d'hystérésis de 66 K ($T_{1/2\downarrow} = 242$ et $T_{1/2\uparrow} = 308$ K).

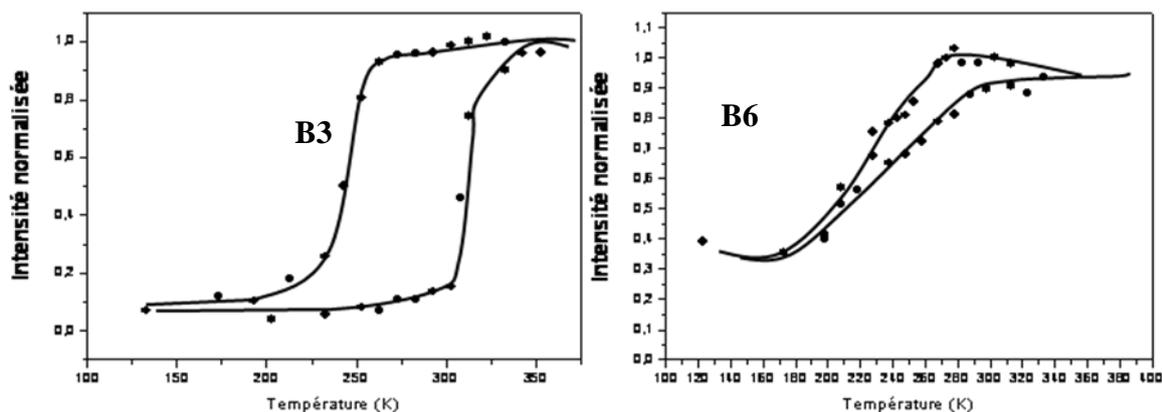


Figure C.2.4.4 – Variation du rapport d'intensité Raman normalisé $I_{1015\text{ cm}^{-1}} / [I_{1015\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$ pour les échantillons **B1** (à gauche) et **B6** (à droite).

Le comportement observé pour le composé **B6** est très différent : la transition de spin est graduelle avec des températures de transition $T_{1/2\downarrow} = 246$ et $T_{1/2\uparrow} = 270$ K, et par conséquent présente une boucle d'hystérésis moins large de 24 K. A la différence du composé **B1**, à 200 K, seulement environ 50 % des atomes de Fe ont transité vers l'état LS pour l'échantillon **B6**. Pour les deux composés massifs, l'évolution thermique de la fraction HS obtenue par spectroscopie Raman est en accord avec les mesures magnétiques présentées précédemment (voir partie B.2.3.3 et B.2.5.4).

En comparant les comportements pour les échantillons sous forme de poudre (**B1** et **B6**) et en couches minces (**1** et **2**), nous pouvons conclure que l'allure de la transition de spin pour les couches minces (température de transition, largeur du cycle d'hystérésis et fraction résiduelle) est similaire à celle du composé massif **B6** et semble donc être liée à une faible quantité de molécule de bpac insérée dans le réseau tridimensionnel constituant les couches minces. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques de la transition de spin pour chaque échantillon.

Echantillon	N° Cycles	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	ΔT
B1 (méthode 1)		242	308	66
B6 (méthode 2)		246	270	24
1	25	240	258	18
2	70	241	263	22

Tableau C.7 - Paramètres de transition de spin pour les échantillons **B1**, **B6**, **1** et **2**

Les propriétés physiques observées pour les couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ mettent en évidence une transition assez graduelle et incomplète avec un

cycle d'hystérésis d'environ 20 K. Ces propriétés sont très similaires à celles observées pour le même composé sous forme de poudre synthétisé par la *méthode 2*. Il semblerait donc que pour les couches minces, les caractéristiques de la transition observées soient liées à la composition de l'échantillon et plus précisément à la faible quantité de molécules de bpac invitées dans le réseau. Effectivement, lors de l'élaboration des dépôts séquentiels, comme dans le cas de la synthèse de la poudre par la *méthode 2*, les conditions expérimentales impliquent qu'il n'y ait pas ou très peu de molécule de ligand bpac présentes dans le milieu au moment où les cavités du polymère tridimensionnel se forment. D'autre part, l'allure graduelle de la courbe et la température T_c plutôt basse que nous observons, pourraient s'expliquer par la présence de défauts (lacunes de $[Pt(CN)_4]^{2-}$) dont l'effet sur les propriétés de transition de spin a déjà été souligné pour la poudre.

Afin d'essayer de confirmer ces hypothèses et de diminuer la quantité de défauts, nous avons encore une fois modifiés les conditions expérimentales du dépôt et en particulier, celle qui affecte d'adsorption de l'anion $[Pt(CN)_4]^{2-}$. Afin d'augmenter la concentration de l'anion $[Pt(CN)_4]^{2-}$ lors du dépôt, le sel de potassium $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ a été substitué par le sel de tetrabutylammonium $(TBA)_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ en raison de sa plus grande solubilité dans l'éthanol à $-78^\circ C$.

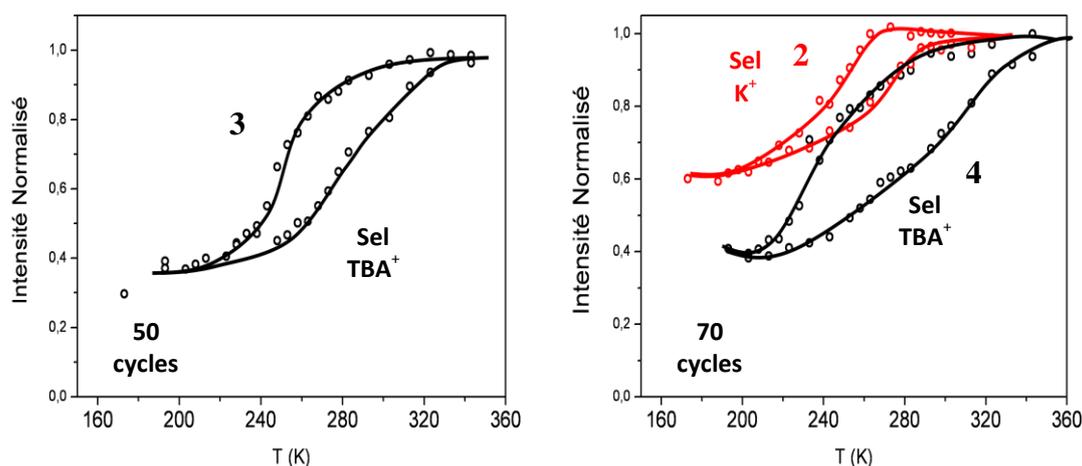


Figure C.2.4.5 – Variation du rapport d'intensité Raman normalisée $I_{1015\text{ cm}^{-1}} / [I_{1015\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$ pour les échantillons **3** (à gauche) et **2** (sel de potassium, en rouge) et **4** (sel de tetrabutylammonium, en noir) (à droite).

Les résultats préliminaires obtenus après ces modifications ont été assez concluants. Sur la *figure C.2.4.5* sont montrées les courbes de variation du rapport des intensités Raman normalisée ($I_{1015\text{ cm}^{-1}} / [I_{1015\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$) en fonction de la température pour les dépôts après 50 (**3**) et 70 (**4**) cycles, élaborés suivant les conditions expérimentales similaires aux dépôts **1**

et **2** mais avec substitution du sel de platine. De plus, sur la figure de droite sont comparées les courbes d'intensité Raman normalisée pour les échantillons **2** (sel de potassium, en rouge) et **4** (sel de tetrabutylammonium, en noire) après 70 cycles de dépôt.

Dans le *tableau C.8* sont récapitulées les caractéristiques de la transition de spin pour chaque dépôt.

Echantillon	N° Cycles	Contre-ion	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	ΔT
B1 (méthode 1)		K^+	242	308	275	66
B6 (méthode 2)		K^+	246	270	258	24
1	25	K^+	240	258	249	18
2	70	K^+	241	263	252	22
3	50	TBA^+	250	288	269	38
4	70	TBA^+	249	297	273	48

Tableau C.8 - Paramètres de la transition de spin pour les échantillons B1, B6, 1-4.

Les courbes des échantillons **3** et **4** montrent une évolution des températures de transition de spin vers les hautes températures (environ + 20 K) et un élargissement de la boucle d'hystérésis (environ + 20 K), en comparaison avec les courbes des échantillons **1** et **2**. Nous voyons que la nature du sel de platine utilisé influence sur la composition finale des couches minces. Ces observations ouvrent la voie vers la possibilité de déterminer des conditions optimales pour obtenir des dépôts avec des caractéristiques de transition intéressantes du point de vue applicatif pour ce composé.

C.2.4.4. Caractérisation des couches minces par effet SERS

L'étude des couches minces par spectroscopie Raman conventionnelle est limitée pour ce composé à l'observation d'échantillons ayant une épaisseur minimale d'environ 40 nm. De ce fait, et prenant en compte que les couches minces de plus faibles épaisseurs présentent un meilleur état de surface, nous nous sommes intéressés à une méthode de détection plus sensible. Comme nous l'avons déjà présenté pour les couches minces à base du ligand pyrazine (partie C.1.6.2), nous avons voulu tirer parti de l'effet SERS en utilisant des substrats sur lesquels ont été déposées des particules d'or de 100 nm sur des zones spécifiques; l'ensemble du substrat étant ensuite recouvert d'une fine couche d'or continue de 11 nm d'épaisseur.

Les conditions de dépôt sur ce substrat fonctionnalisé sont les mêmes que pour les couches minces **1** et **2**. Cependant, le nombre de cycles de dépôt réalisés à été limité à 5, soit une épaisseur d'environ 9 nm. Deux accumulations d'une durée d'une seconde ont été utilisées pour obtenir le spectre Raman (excitation 633 nm). Nous avons remarqué que seuls les spectres obtenus à l'aplomb des particules d'or montrent des intensités exploitables. Ce résultat prouve en soit la présence de l'effet SERS.

La **figure C.2.4.6** montre le spectre enregistré dans une gamme de fréquences de 1500 à 2300 cm^{-1} pour la couche mince de 9 nm et la poudre à température ambiante. La présence des modes vers 2200 cm^{-1} , signature de l'élongation de la liaison $C\equiv N$ et à 1590 et 1606 cm^{-1} attribués aux modes de vibration des cycles aromatiques du ligand bpac confirment le spectre du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.

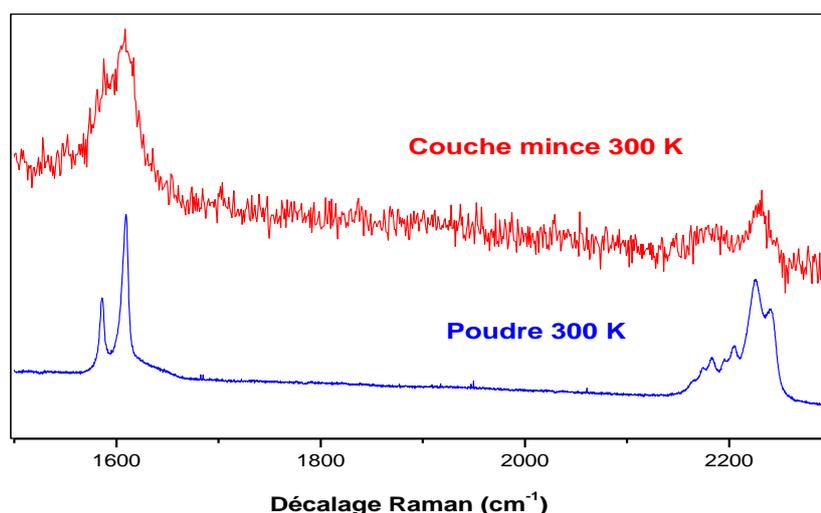


Figure C.2.4.6. Spectre Raman d'une couche mince de 9 nm et de la poudre du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.

La **figure C.2.4.7** ci-dessous montre les spectres enregistrés pour la couche mince de 9 nm ainsi que ceux de la poudre à 350 et 150 K dans une gamme de fréquences de 950 à 1250 cm^{-1} correspondants aux modes intramoléculaires du ligand. Comme il a été démontré pour la poudre, ces modes de vibrations constituent des marqueurs caractéristiques des états HS et LS.

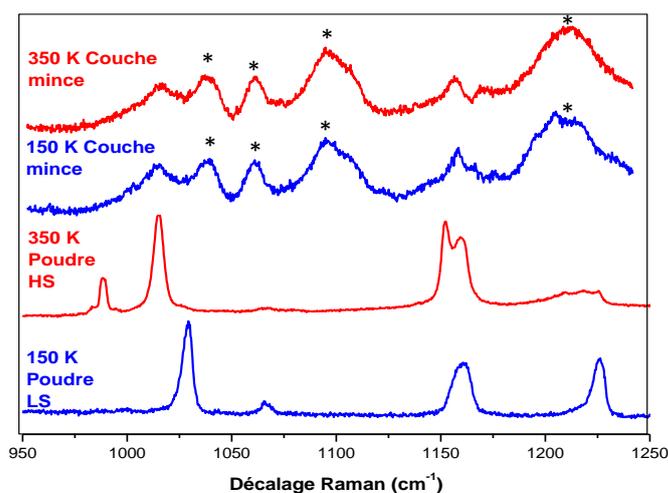


Figure C.2.4.7 - Spectre Raman de la couche mince de 9 nm et de la poudre du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ à 350 et 150 K. * = modes non identifiés.

Le tableau suivant résume les modes de vibration les plus caractéristiques pour la poudre et la couche mince de 9 nm à 350 et 150 K :

Poudre		Couche mince
150 K	350 K	150 / 350 K
2240 s	2236 s	2231 m
2195 m	2190 m	2191 w
2174m	----	2168 w
1609 s	1614 s	1606 m
1586 s	1596 m	1590 m
1217 m	1227 s	1207 s
1159 s	1161 s	1168 m
1152 s	1156 s	1157 m
----	1065 m	1061 m
1014 s	----	1013 m
----	1028 s	1038 m
988 m	997 w	----

Tableau C.9 - Comparaison des modes Raman de la poudre et de la couche mince à 150 et 350 K.

Le spectre mesuré pour la couche mince à 350 K indique clairement la présence de l'état haut spin. D'autres modes qui ne sont pas attribuables au composé dans l'état HS (1036, 1060 et 1220 cm^{-1}) sont également observés sur le spectre. Ces bandes pourraient être attribuées soit à des impuretés déposées en surface, soit à la présence de molécules dans l'état bas spin ou encore à des modes qui deviennent actifs avec l'effet SERS. D'autre part, lorsque la température est abaissée à 150 K, le spectre correspondant pour la couche mince qui est reproductible sur l'ensemble du dépôt à l'aplomb des particules d'or ne varie pas (en accord avec l'étude des couches minces du dérivé pyrazine).

C.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'élaboration de couches minces du système $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ par une méthode d'assemblage séquentiel.

Les conditions d'optimisation de la surface décrites dans le chapitre C.1 pour l'élaboration des dépôts du complexe $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ont été utilisés pour la mise en forme des couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Cependant, il a été mis en évidence un meilleur contrôle de la croissance et de l'état surface des couches minces dans le cas du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

A la différence des couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, un bon signal Raman des couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ est obtenu pour de faibles épaisseurs (~ 40 nm) et les propriétés de transition de spin ont pu être mesurées en suivant l'évolution de l'intensité de marqueurs spécifiques à chaque état de spin. Ces propriétés qui ne varient pas pour des épaisseurs de dépôt comprise entre 40 et 90 nm sont en accord avec les mesures réalisées sur les composés massifs.

Concernant les mesures Raman exaltées de surface sur des couches minces de ce système, aucun changement du spectre en fonction de la température n'a été détecté. Cette observation soutient l'hypothèse que le spectre enregistré correspond à l'exaltation des modes de vibration des atomes situés au contact de la surface d'or dont les centres fer associés peuvent ne pas présenter de phénomène de la transition de spin.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés physiques de nouveaux polymères de coordination hétéro-binucléaires de type clathrate d'Hofmann qui présentent la propriété de transition de spin à température ambiante. Une attention particulière a été portée sur l'organisation de ces matériaux sous forme de films minces et de motifs micro- et nano-structurés.

Les objectifs principaux ont été :

- d'obtenir une nouvelle famille de composés polymériques tridimensionnels du type $\{\text{Fe}(\mathbf{L})\text{M}(\text{CN})_4\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ et Ni) en modifiant la nature du ligand \mathbf{L} . Le choix du ligand a été réfléchi dans le but de maintenir une transition de spin à température ambiante et avec la volonté d'augmenter le caractère poreux de ces matériaux.
- d'étudier les propriétés d'adsorption de ces matériaux et l'influence de la nature des molécules insérées sur les caractéristiques des transitions de spin.
- d'optimiser les paramètres expérimentaux d'élaboration de films minces pour s'approcher d'une croissance épitaxiale : épaisseur contrôlée et faible rugosité.
- de sonder l'efficacité de techniques optiques non usuelles pour suivre la variation thermique du phénomène de transition de spin à l'échelle nanométrique (inférieur à 10 nm).
- de mettre en évidence, du point de vue fondamental, l'effet de réduction de taille sur les propriétés physiques de ces matériaux tout en sachant que les phénomènes coopératifs jouent un rôle primordial dans le cas des transitions de spin du premier ordre.
- de contribuer au développement d'éléments actifs bistables miniaturisés en vue de leurs intégrations dans des dispositifs pour le stockage de l'information ou capteurs.

L'utilisation du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) combinée avec les briques de type métallo-dicyanates ($\text{M}(\text{CN})_2$) et métallo-tetracyanates ($\text{M}(\text{CN})_4$) a donné lieu à la

synthèse de composés tridimensionnels avec des propriétés de transition de spin intéressantes. Les études réalisées sur les composés du type $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_2]\}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) ont montré une structure originale avec deux réseaux tridimensionnels interpénétrés. Les études magnétiques sur le dérivé d'argent ont mis en évidence une transition en deux étapes et incomplète en raison d'une cinétique lente à basse température. Par application d'une pression de 8 kbar à température ambiante, il est possible d'induire une transition de spin complète. Dans le cas des composés isostructuraux de type $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ et Ni) les différentes mesures physiques ont révélé des transitions de spin centrées autour de la température ambiante avec de large cycles d'hystérésis thermique. Il est à noter que parmi les quelques centaines de composés à transition de spin rapportés dans la littérature, moins d'une dizaine présentent de telles caractéristiques. Nous nous sommes focalisé sur le dérivé du platine $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ pour examiner en détail comment varie le comportement physique de ce matériau en fonction de sa composition chimique exacte : effet de la présence de défauts, de molécule de solvant ou de ligand organique invités. La modification des conditions de réaction nous a permis d'obtenir des échantillons massifs de différentes compositions à partir desquels, l'étude des propriétés physiques a abouti à un certains nombres de conclusions :

- L'insertion de plus en plus importante de molécules de ligand bpac invité s'accompagne de l'augmentation de la coopérativité dans le complexe et de la diminution de la fraction résiduelle haut spin à basse température; la température de transition n'étant pas modifiée.
- L'augmentation de la quantité de lacunes d'entité $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ dans le réseau fait diminuer la température de transition qui devient plus graduelle.
- De façon générale et quelque soit la méthode utilisé, la déshydratation des composés s'accompagne soit de l'apparition d'une boucle d'hystérésis, soit de l'augmentation de sa largeur.

Nous avons également montré qu'il est possible d'insérer d'autres molécules aromatiques dans les cavités du réseau en utilisant différentes stratégies : par précipitation, par cristallisation et par diffusion vapeur sur solide. La détermination des structures cristallines résultantes et des quantités de molécules insérées par analyse

thermogravimétrie et spectrométrie de masse nous ont permis de cerner le type et la force des interactions molécule invités – réseau hôte à l’origine des modifications des propriétés de transition. Il apparait que la force des interactions entre cycles aromatiques des molécules invitées et ceux des ligands bpac pontants qui agit indirectement sur l’environnement des centres fer(II), explique les variations des températures de transition et de la coopérativité dans ces matériaux. Dans le cas du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ vide, l’observation d’une demi transition de spin corrélée à l’étude des différents paramètres des spectres Mössbauer suggère que la forte rigidité du système génère une structure compressée qui ne peut être accommodée que par la présence de molécules de bpac liées de façon dissymétrique.

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l’élaboration de couches minces et de motifs d’épaisseurs nanométriques des deux polymères de coordination de la famille des clathrates d’Hofmann : $\{\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (L = pyrazine, bpac). Dans le cas du système $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, nous avons optimisé les conditions expérimentales dans le but d’obtenir une croissance quasi-épitaxiale, en modifiant un à un les différents paramètres du dépôt (nature de la couche d’accrochage sur le substrat d’or, température de travail, nature des réactifs, concentration des réactifs, temps d’immersion et de rinçage....). L’aboutissement de cette étude fine nous a permis d’obtenir des dépôts homogènes, d’épaisseurs attendues avec des rugosités inférieures au nanomètre. Dans le cas des dépôts d’épaisseurs importantes (supérieur à 20 cycles de dépôt), nous avons du trouver un compromis entre temps d’immersion et qualité du dépôt. Enfin, les couches minces de faibles épaisseurs ont été caractérisées par différentes techniques optiques de grande sensibilité comme l’ellipsométrie optique, la résonance des plasmons de surface et la spectroscopie Raman exaltée de surface. Les premières mesures d’ellipsométrie et de résonance des plasmons de surface ont confirmé les résultats observés par microscopie à force atomique et montrent une corrélation quasi-linéaire entre le nombre de cycles réalisés et l’épaisseur obtenue. D’autre part, l’effet SERS, qui a tout de même permis de mesurer l’état de spin d’un film d’épaisseur inférieure à 5 nm semble seulement impliquer la ou les première(s) couche(s) du polymère au contact du film d’or qui ne présente(nt) pas le phénomène de transition de spin.

Les conditions de dépôt optimisées dans le cas du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ont été utilisées pour l'élaboration de films minces et de nano-objets du composé analogue $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Contrairement au dérivé pyrazine, les propriétés physiques de couches minces d'environ 40 nm du dérivé bpac ont pu être détectées par spectroscopie Raman conventionnelle. La variation thermique met en évidence une demi-transition avec un cycle d'hystérésis d'environ 10 K avec $T_c \sim 270$ K. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette transition incomplète : l'effet de réduction de taille, la présence de lacunes ou encore une composition particulière en solvant et en molécule invitée au sein du réseau tridimensionnel. L'étude comparative des propriétés de transition des couches minces et des matériaux massifs synthétisés à partir de différents modes opératoires fait tendre vers une composition de dépôt sans molécule de ligand bpac insérés avec certainement des lacunes dans le réseau tridimensionnel comme hypothèse la plus probable.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse, nous permettent d'identifier des perspectives prometteuses en ce qui concerne l'étude des propriétés d'adsorption de cette nouvelle famille de composés à transition de spin et la conception de dispositifs capteurs de gaz ou de vapeurs à l'échelle nanométrique.

Concernant l'étude d'adsorption de molécules invitées, l'obtention des structures du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ contenant différentes molécules insérées suggère la possibilité de réaliser une étude plus détaillée sur la corrélation entre l'interaction de nouvelles molécules invitées avec le réseau et les propriétés physiques résultantes des composés.

Comme pour le composé $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$, une attention particulière pourrait être portée sur l'optimisation de la rugosité des couches minces et des motifs nanométriques du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ et notamment pour des épaisseurs comprises entre 30 et 100 nm.

L'étude des propriétés de transition de spin des motifs du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ qui montre une transition partielle, certainement en raison d'une composition pauvre en molécules invitées pourrait être complétée par des expériences d'absorption complémentaire. En effet, selon nos hypothèses, l'adsorption de molécules invitées additionnelles directement sur ces couches minces nano-structurées devrait modifier leurs propriétés de transition.

Les résultats préliminaires obtenus par les techniques optiques de RPS ont démontré la possibilité de calculer de façon très précise l'indice de diffraction pour des couches minces d'épaisseur nanométrique. Comme ce paramètre optique varie en fonction de l'état de spin du complexe, il est envisageable de suivre la transition de spin par des mesures en température (thèse de tarik Mafhoud en cours). En outre, il serait envisageable de suivre directement l'adsorption de molécules invitées sur les couches minces de ce système.

Enfin, d'autres mesures optiques pourraient être utilisées pour détecter la transition de spin de ces composés à l'échelle nanométrique :

- soit par diffraction de réseaux de motifs nanométriques constitués de composé à transition de spin. En effet, il est envisageable de suivre la variation de l'intensité de diffraction de ces réseaux liée aux changements d'indice de refraction et de volume lors de la transition de spin (Thèse de Amal Akou en cours).
- soit par mesure de la variation de l'intensité de fluorescence de matériaux composites nanométriques contenant un composé à transition de spin et un agent fluorescent. En effet, la superposition des longueurs d'ondes d'absorption du matériau avec les longueurs d'ondes d'excitation et/ou d'émission d'un agent dopant judicieusement sélectionné, devrait nous permettre de moduler l'intensité de fluorescence du fluorophore lors de la transition de spin (Thèse de Carlos Quintero en cours).

Références

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH, New York, **1993**
- [2] M. Delpine, *Bull. Soc. Chim. France*, **1908**, 3, 643.
- [3] L. Cambi, L. Szego, *Ber.*, **1931**, 64, 167.
- [4] L. Cambi, L. Szego, *Ber.*, **1933**, 66, 656.
- [5] L. Cambi, L. Malatesta, *Ber.*, **1937**, 70, 2067.
- [6] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc.*, **1964**, A 280, 235; A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman, R. L. Martin, *Austral. J. Chem.*, **1964**, 17, 294; R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 2688.
- [7] K. Reeder, E. Dose, and L. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1071.
- [8] M. Haddad, W. Federer, M. Lynch, and D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 131.
- [9] S. Schenker, A. Hauser, and R. Dyson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4676.
- [10] R. Stoufer, B. Busch, and W. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732.
- [11] J. Zarembowitch and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589.
- [12] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, and P. Schober, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457.
- [13] P. Gütllich and W. K. B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704.
- [14] W. Eberspach, N. E. Murr, and W. Klaui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 915.
- [15] W. Klaui, W. Eberspach, and P. Gütllich, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977.
- [16] D. Halepoto, D. Holt, L. Larkworthy, G. Leigh, D. Povey, and W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 1322.
- [17] M. Sorai, Y. Yumoto, D. Halepoto, and L. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, 421.
- [18] J. Ammeter, R. Bucher, and N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7883.
- [19] M. Switzer, R. Wang, M. Rettig, and A. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669.
- [20] P. Sim and E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241.
- [21] L. Kaustov, M. Tal, A. Shames, and Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503.
- [22] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Advanced Materials* **1992**, 4, 718.

- [23] O. Kahn and C. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- [24] Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Topics in Current Chemistry* **2004**, Vol.III, Ed. P. Gülich, H. A. Goodwin: ^aJ.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, Towards spin crossover applications, III, 221. ^bA. Hauser, *Ligand Field Theoretical Considerations*, I, 59; ^cW. Linert, M. Grunert, A. B. Koudriavtsev, *Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin Crossover Systems*, III, 104; ^dJ. -P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey, F. Varret, *The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon*, III, 85.
- [25] E. König, Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes, in *Structure and Bonding*, volume 76, page 51, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1991**.
- [26] a) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn* **1972**, 33, 575, b) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [27] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 471.
- [28] a) C. P. Slichter, H G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142; b) J. M. Honig, *J. Chem. Ed.*, **1999**, 76, 848.
- [29] J.J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 906.
- [30] S. Descurtins, P. Gülich, C.P. Kohler., H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [31] C. Brady, J-J. McGarvey, J-K. McCusker, H. Toftlund, D-N. Hendrickson, *Top Curr Chem*, **2004**, 235, 1.
- [32] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, Vol 17, 1, 17.
- [33] S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126.
- [34] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- [35] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275.
- [36] a) Jean-François Létard, Philippe Guionneau, Louis Rabardel, Judith A. K. Howard, Andres E. Goeta, Daniel Chasseau, and Olivier Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432-4441; b) A. Desaix, O. Roubéau, J. Jeftic, J. G. Haasnoot, K. Boukhedaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogues, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.* **1998**, 6, 183.
- [37] J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928, **1992**.

- [38] a) J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 247; b) M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 47.
- [39] a) C. Roux, *Thèse de doctorat*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, **1992**; b) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273.
- [40] S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J.McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069.
- [41] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [42] M. N. Greenwood, T. G. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, **1971**
- [43] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152
- [45] W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* **1998**, 9, 1311.
- [46] A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mat. Chem.* **2003**, 13, 2069
- [47] Top. Curr. Chem., Eds. Gütllich, Goodwin, **2004**, vol. 233-235.
- [48] a) J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, 32, 1421.
- [49] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1833.
- [50] A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV*, **1997**, 1, 633.
- [51] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 236.
- [52] a) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Ereburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1996**, 22, 357; b) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, 12, 207; c) J. Kröber, R. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Crolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.
- [53] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, 12, 207.
- [54] a) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, P. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris IIc*, **1998**, 1, 523. b)

- Y. García, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426.
- [55] Y. García, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 229.
- [56] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 123.
- [57] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournès, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 891.
- [58] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 297.
- [59] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, L. Salmon, J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6997.
- [60] G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 550.
- [61] S. Hayami, K. Hashiguchi, G. Juhász, M. Ohba, H. Ohkawa, Y. Maeda, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, K. Inoue, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4124.
- [62] R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1664.
- [63] W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5272.
- [64] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167.
- [65] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, **2004**, *38*, 541.
- [66] a) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2617; b) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6325.
- [67] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5045.
- [68] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, J. P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J. G. Haasnoot, *New. J. Chem.*, **2002**, *26*, 313.
- [69] E. Codjovi, J. Jeftic, N. Menéndez, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. IIC*, **2001**, *4*, 181.
- [70] a) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265; b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762.

- [71] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5390.
- [72] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prop. Inorg. Chem.*, **1997**, *47*, 283.
- [73] a) K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, *36*, 1149; b) K. A. Hofmann and H. Arnoldi, *Chem. Ber.*, **1906**, *39*, 339;
- [74] a) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, 1949, 163, 566; b) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319; c) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
- [75] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores), Academic, London, **1984**, vol. 1, cap. 2, p. 29; b) T. Iwamoto, *490 Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores). Oxford University Press, London, UK, 1991, vol. 5, cap. 6, p. 177.
- [76] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [77] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [78] V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2003**, 1248.
- [79] A. Galet, M. C. Muñoz, V. Martínez, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2004**, 2268.
- [80] Y. García, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663.
- [81] a) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 466; b) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 155.
- [82] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149.
- [83] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2246.
- [84] A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14224.
- [85] V. Niel, A. L. Thompson, A. Galet, M. C. Muñoz, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3759.
- [86] J. C. Bailar, *Coordination Polymers, Vol.1*, Prep. Inorg. React., Jr., **1964**.
- [87] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, **1974**.

- [88] W. M. Meier, D. H. Olsen, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [89] P. B. Venuto, *Microporous Mater.*, **1994**, 2, 297.
- [90] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1862**, 54, 324.
- [91] J. V. Smith, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 149.
- [92] R. M. Barrer, *Molecular Sieves*, American Chemical Society, Washington, **1974**.
- [93] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prop. Inorg. Chem.*, **1997**, 47, 283.
- [94] R. E. Wilde, S. N. Ghosh, B. J. Marshall, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2512.
- [95] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704
- [96] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, 32, 1221.
- [97] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546.
- [98] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
- [99] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- [100] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11600.
- [101] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1725.
- [102] C. Janiak, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1431.
- [103] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.
- [104] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117.
- [105] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319.
- [106] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 511.
- [107] I. Goldberg, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3863.
- [108] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638.

- [109] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155.
- [110] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 96.
- [111] S. Kitagawa, M. Munakata, *Trends Inorg. Chem.*, **1993**, 3, 437.
- [112] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1739.
- [113] S. Kitagawa, R. Kitaura, *Comments Inorg. Chem.*, **2002**, 23, 101.
- [114] S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 224, 11.
- [115] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
- [116] M. Munakata, *Adv. Inorg. Chem.*, **1998**, 46, 173.
- [117] H. Okawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 1191.
- [118] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 474.
- [119] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 283.
- [120] M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 1.
- [121] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 2781.
- [122] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.
- [123] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
- [124] G. Férey, *Chem. Mat.*, **2001**, 13, 3084.
- [125] M. E. Davis, *Nature*, **2002**, 417, 813.
- [126] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
- [127] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 770.
- [128] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191
- [129] P. J. Langle y J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 279.
- [130] a) F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, Y. Journaux, K. Nakatani, O. Kahn, J. Sletten, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 27; b) K. Nakatani, J. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5739; c) S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6428.

- [131] O. Kahn, J. Larionova, J. V. Yakhmi, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3443.
- [132] J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, *36*, 6374.
- [133] B. Kesanli and W. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 305.
- [134] W. Lin, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2486.
- [135] V. L. Pecoraro, J. J. Bodwin, A. D. Cutland, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 68.
- [136] a) R. L. Benard, S. T. Wilson, L. D. Vail, E. M. Bennet, E. M. Flanigen, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, ed. P. A. Jacobs y R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) J. B. Parise, *Science*, **1991**, *251*, 293; c) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12226.
- [137] a) C. L. Bowes and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 13; b) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 293; c) R. W. J. Scott, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 113; d) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3356.
- [138] a) H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **1999**, *283*, 1145; b) H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4867; c) X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12646; d) X. Bu, N. Zheng, Y. Li and P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6024; e) N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1138; C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11506; f) C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1475; g) H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1263; h) C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 19.
- [139] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science*, **2002**, *298*, 2366.
- [140] a) J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. Stephen Brown, S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4042; b) Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-j. Meng, *Chem. Commun.*, **2006**, 1530; c) B. Zhao, X.-Y. Chen, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15394; d) Y. Li, C. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3527.
- [141] a) B. Ding, L. Yi, Y. Wang, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, H.-B. Song, H.-G. Wang, *Dalton Trans.*, **2006**, 665; b) L.-L. Wen, D.-B. Dang, C.-Y. Duan, Y.-Z. Li, Z.-F. Tian, Q.-J. Meng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7161; c) X. Li, R. Cao, W. Bi, D. Yuan, D. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3156; d) J.-C. Dai, X.-T. Wu, S.-M. Hu, Z.-Y. Fu, J.-J. Zhang,

W.-X. Du, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2096; e) L. Xua, B. Liua, F.-K. Zhenga, G.-C. Guoa and J.-S. Huang, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3306; f) M.-S. Wang, G.-C. Guo, L.-Z. Cai, W.-T. Chen, B. Liu, A.-Q. Wu, J.-S. Huang, *Dalton Trans.*, **2004**, 2230; g) C. Jiang, Z. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. Li, Z. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3662; h) W. Chen, J.-Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H.-M. Yuan, J.-S. Chen, S.-N. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 944.

[142] a) T. A. Sullensa, P. M. Almonda, J. A. Byrda, J. V. Beitzb, T. H. Braya, T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 1192; b) T. Y. Shvareva, J. V. Beitz, E. C. Duin, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6219; c) R. Fu, H. Zhang, L. Wang, S. Hu, Y. Li, X. Huang, X. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3211; d) H.-X. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng, G.-M. Wang, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6148; e) X. Wang, L. Liu, J. Huang, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 177, 2499; f) C. S. Liang, W. T. A. Harrison, M. M. Eddy, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 917; g) H. Hou, Y. Song, H. Xu, Y. Wei, Y. Fan, Y. Zhu, L. Li, C. Du, *Macromolecules*, **2003**, 36, 999.

[143] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, 268, 265;

[144] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.

[145] V. Niel, A. L. Thompson, A. Galet, M. C. Muñoz, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3759.

[146] Masaaki Ohba, Ko Yoneda, Gloria Agusti, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, José A. Real, Mikio Yamasaki, Hideo Ando, Yoshihide Nakao, Shigeyoshi Sakaki, and Susumu Kitagawa *Angew. Chem.* 2009, 121, 4861–4865

[147] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109.

[148] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 190.

[149] a) M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2005**, 3012; b) M. Kurmoo, H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, S. Takagi, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1627.

[150] Z. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, **2004**, 416.

[151] S.-I. Ohkoshi, K.-I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 857.

[152] Y. Sato, S.-i. Ohkoshi, K.-i. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14590.

- [153] Z. Lu, X. Wang, Z. Liu, F. Liao, S. Gao, R. Xiong, H. Ma, D. Zhang, D. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 999.
- [154] H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov and D. Young, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 375.
- [155] J. Pang, E. J.-P. Marcotte, C. Seward, R. Stephen Brown, S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4042.
- [156] Y. Bai, G.-j. He, Y.-g. Zhao, C.-y. Duan, D.-b. Dang, Q.-j. Meng, *Chem. Commun.*, **2006**, 1530.
- [157] A. W. C. Van den Berg, C. O. Arean, *Chem. Comm.*, **2008**, *6*, 668.
- [158] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 718.
- [159] a) G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, *38*, 114; a) G. E. Moore, *Digest of the 1975 International Electron Devices meeting*, IEEE, New York, **1975**, 1113; c) R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, *23*, 22; d) R. P. Feynman, *Saturday Rev.*, **1960**, *43*, 45.
- [160] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [161] a) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *29*, 277; b) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science*, **1999**, *283*, 1683; c) J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8486; d) F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 401; e) B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 10098.
- [162] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1421.
- [163] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [164] a) H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaès, *Langmuir.*, **1998**, *14*, 5890; b) A. Jaiswal, S. Floquet, M. L. Boillot, P. Delhaès, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *12*, 1045.
- [165] J. F. Letard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3020.
- [166] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 700.
- [167] M. Seredyuk, Ana B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütllich., *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, 2513.
- [168] A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama. *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 336-337.
- [169] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J. F. Létard, *Chem. Comm.*, **2008**, 4327.
- [170] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1359.

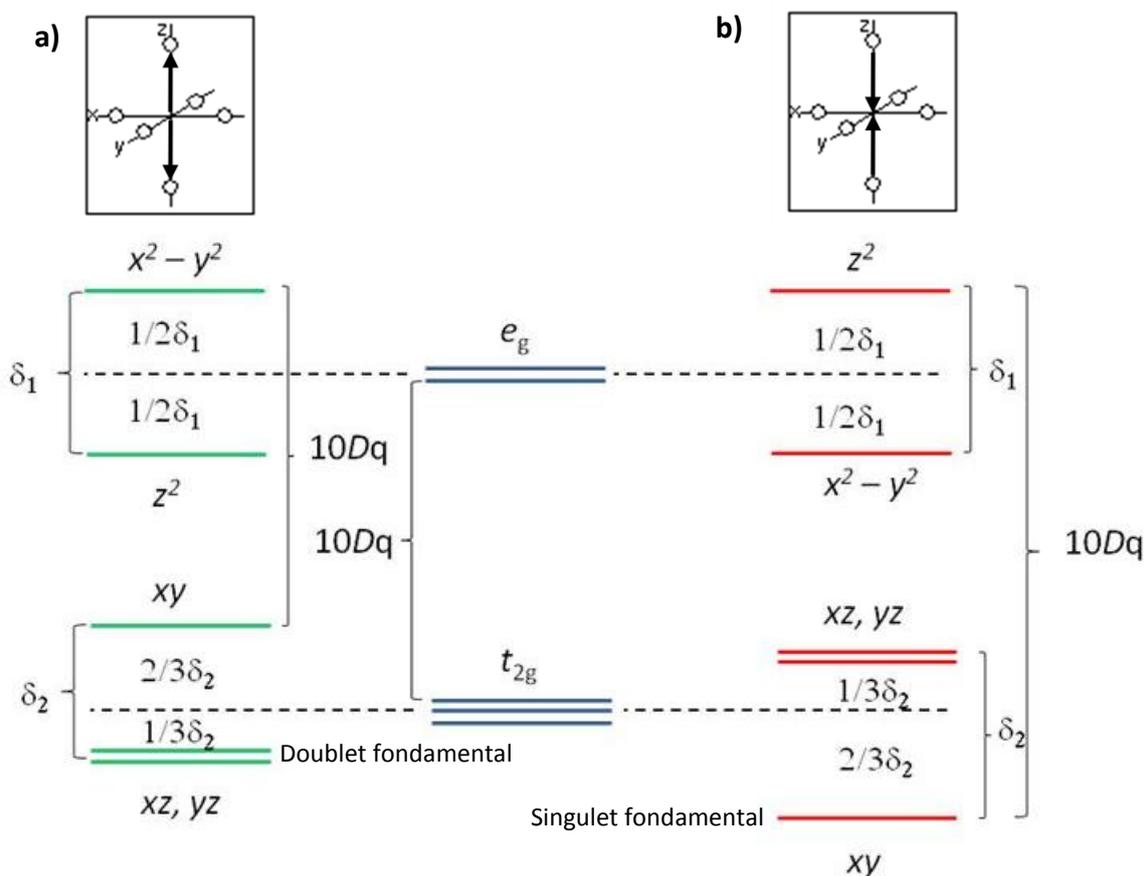
- [171] C. Thibault, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir*, **2010**, 26, 1557
- [172] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.- F. Letard, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6122 – 6130.
- [173] C. Arnaud, T. Forestier, N. Daro, E. Freysz, J.- F. Letard, G. Pauliat, G. Roosen, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 131 – 135
- [174] S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana, J.- F. Letard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 282 – 288.
- [175] L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.- C. Micheau A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5499.
- [176] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6584.
- [177] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 6433.
- [178] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 8236.
- [179] Wanqin Jin, Ali Toutianoush, Mario Pyrasch, Judit Schnepf, Helmut Gottschalk, Werner Rammensee, Bernd Tieke. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 12062 – 12070.
- [180] Osama Shekhah, Hui Wang, Denise Zacher, Roland A. Fischer, Christof Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, 48, 5038-5041
- [181] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5786.
- [182] a) G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2163. b) Gábor Molnár, Virginie Niel, Ana B. Gaspar, Jose-A.Real, Antoine Zwick, Azzedine Bousseksou and John J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, No. 38, **2002**.
- [183] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. A. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6721.
- [184] a) T. Soma, H. Yugue, T. Iwamoto, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1665. T. b) b) T. Soma, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1849. c) Soma, T. Iwamoto, *Acta Cryst.*, **1997**, C 53, 1819;
- [185] a) Saioa Cobo, Denis Ostrovskii, Sébastien Bonhommeau, Laure Vendier, Gábor Molnár, Lionel Salmon, Koichiro Tanaka and Azzedine Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* 9 vol. 130, n. 28, **2008**. b) Thorsten Pretsch, Karen W. Chapman, Gregory J. Halder and Cameron J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2006**, 1857–1859.

- [186] Greenwood, N.N. ; Gibb, T.C. *Mossbauer spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1971**.
- [187] Gloria Agusti, Ryo Ohtani, Ko Yoneda, Ana B. Gaspar, Masaaki Ohba, Juan F. Sanchez-Royo, M. Carmen Muñoz, Susumu Kitagawa, José A. Real, *Angew. Chem.* **2009**, 48, 8944–8947.
- [188] Peter D. Southon, Lang Liu, Elizabeth A. Fellows, David J. Price, Gregory J. Halder, Karena W. Chapman, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray, Jean-François Létard, Cameron J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10998–11009
- [189] a) Leopoldo Delia Ciana, Albert Haim, *Heterocyclic Chem.*, 21, 607 (**1984**), b) Christoph A. Fleckenstein and Herbert Plenio *Green Chem.*, **2008**, 10, 563–570, c) Neil R. Champness, Andrei N. Khlobystov, Alexander G. Majuga , Martin Schröder Nikolai V. Zyk *Tetrahedron Letters* 40 (**1999**) 5413-5416
- [190] N. Inoue, Osama Sugimoto, K. Tanji, *Heterocycles*, **2007**, 72, pp. 665-671
- [191] a) C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Mater. Chem. Phys.*, **1993**, 35, 225. b) C. M. Bell, M. F. Arendt, L. Gomez, R. H. Schmech, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8314.
- [192] M. Pyrasch, B. Tieke, *Langmuir* **2001**, 17, 7706-7709.
- [193] M. Pyrasch, A. Toutianoush, W. Jin, J. Schnepf, B. Tieke, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 245-254.
- [194] Colin D. Bain, E. Barry Troughton, Yu Tai Tao, Joseph Ewall, George M. Whitesides, Ralph G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111 (1), 321–335.
- [195] Bell, G. *Models for the Specific Adhesion of Cells to Cells*. — *Science*, **1978**, 200, 618-627.
- [196] a) Craighead, H. G.; Howard, R. E.; Jackel, L. D.; Mankiewich, P. M. *Applied Physics Letters*, 1983, 42, 38-40. b) C. Vieu , F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud and H. Launois, *Applied Surface Science* 164, **2000**, 111–117.
- [197] Aline Cerf, Christophe Vieu, *Physicochem. Eng. Aspects* 342 (**2009**) 136–140
- [198] Aline Cerf, Gabor Molnar and Christophe Vieu, *Applied Materials & Interfaces*, 1, 11, 2544–2550, **2009**.
- [199] Katrin F. Domke, Dai Zhang, Bruno Pettinger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8611-8616
- [200] Martin Moskovits, *Reviews of Moderns Physics*, 57, 3, part I, **1985**

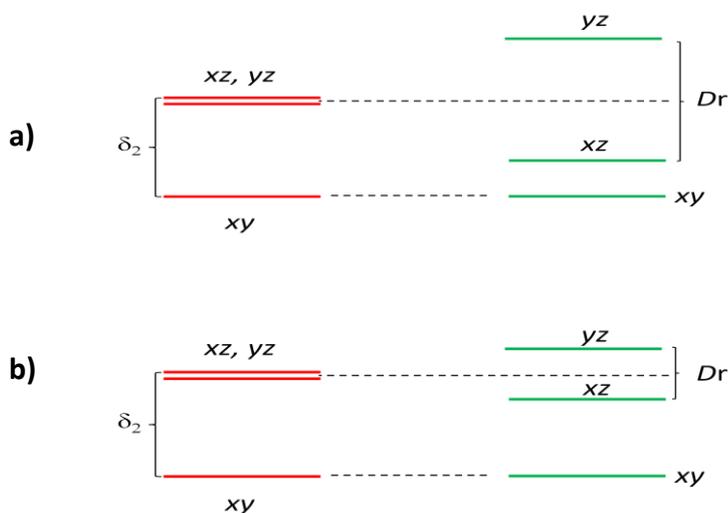
ANNEXE 1

Schéma des orbitales moléculaires pour un composé en symétrie octaédrique :
distorsions axiale et rhombique

Elongation (a) et compression (b) axiale sur un système de symétrie cubique :



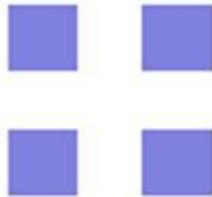
Compression axiale et forte (a) ou faible (b) déformation équatoriale.



ANNEXE 2

Schéma du masque lithographique pour la micro- et nano-structuration

20 μm (2x2)
Période : 40



2 μm (10x10)
Période : 4



50 μm x 200 nm (2x2)
Période : 500 nm



150 nm (20x20)
Période : 300 nm



80x30 nm (40x40)
Période : 240 nm



670x60 nm (40x10)
Période : 820 nm



200 nm (20x20)
Période : 600 nm



80 nm (40x40)
Période : 200 nm



50 nm (80x80)
Période : 100 nm



200 nm (20x20)
Période : 400 nm



50 nm (40x40)
Période : 200 nm



30 nm (40x40)
Période : 200 nm



ANNEXE 3

Ellipsométrie optique

Introduction

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive, non perturbatrice et suffisamment sensible pour la mesure de couches ultraminces. Elle est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion en incidence oblique sur une surface plane.^[1,2] Cette modification est directement corrélée aux propriétés optiques et structurales du matériau et conduit à la détermination de grandeurs physiques telles que les indices optiques et l'épaisseur. Outre les réglages et la calibration absolument indispensables, la difficulté pour extraire les données utiles est liée d'une part au choix d'une modélisation de la géométrie du film et d'autre part, au choix d'une relation de dispersion ($n(l)$, $k(l)$) pertinente. La résolution est alors un problème inverse qui consiste en une inversion de matrices conduisant à plusieurs solutions qui peuvent de surcroît être dépendantes de l'algorithme d'ajustement utilisé (Simplex, Levenberg-Marquardt et autres...).

La mesure se fait au travers de hublots conçus de manière à n'induire aucune contrainte (pour éviter des biréfringences) et transparent dans la gamme spectral 350-850 nm. Le bras source et le détecteur sont fixés sur le bâti par des brides ultrarapides suivant un angle d'incidence proche de l'angle de Brewster (62 ou 72°). Les paramètres ellipsométriques sont enregistrés et les ajustements réalisés à partir des modèles disponibles dans le logiciel DeltaPsi2[®] fournit avec l'appareil par la société Horiba Jobin Yvon.

Si on considère une onde plane arrivant sur l'échantillon, une partie de l'onde est transmise ou absorbée, une autre partie est réfléchi (*figure 1*). Le champ électrique de cette onde possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence E_p , l'autre perpendiculaire E_s .

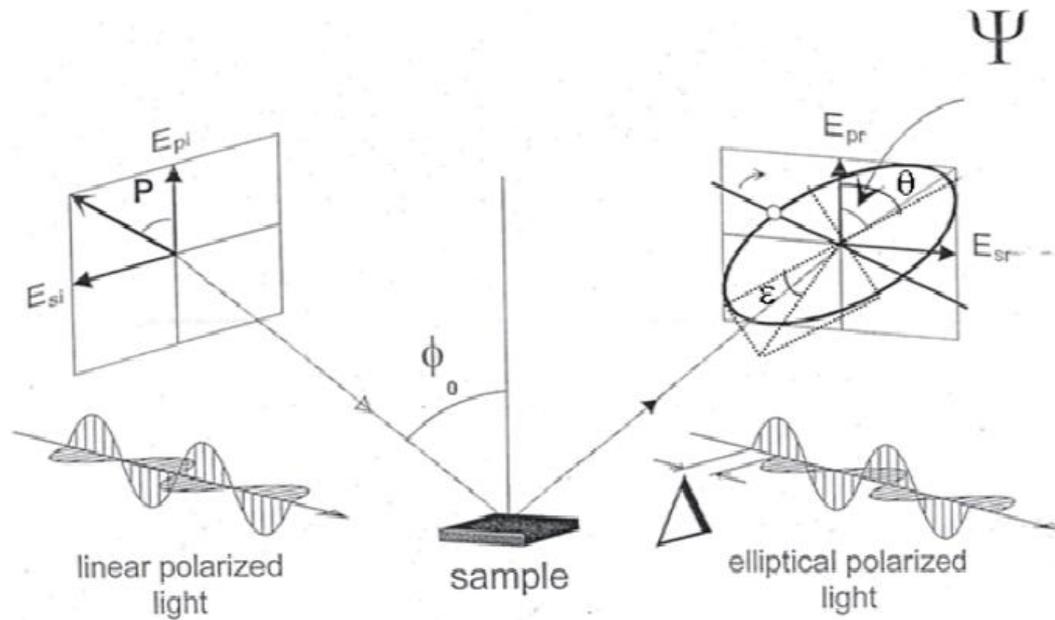


Figure 1: Représentation de la réflexion des composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique.

Après réflexion, on définit des coefficients de réflexion pour une polarisation parallèle r_p et pour une polarisation perpendiculaire r_s . Les deux coefficients sont complexes. Leur module, exprimé dans les équations suivantes, représente une modification de l'amplitude; leur phase, représente un retard introduit par la réflexion :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$$

En pratique, on mesure le rapport de ces coefficients qui s'exprime sous la forme conventionnelle suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan \Psi e^{j\Delta}$$

$\tan\Psi$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et est lié au rapport (ε) du grand axe sur le petit axe de l'ellipse. Δ est la différence de phase introduite par la réflexion et est lié à l'angle de rotation (θ) entre le grand axe et l'axe de polarisation p.

Modèle choisi

Le signal ellipsométrique obtenu ne donne pas directement accès aux paramètres physiques de l'échantillon. Dans notre cas, il a été comparé avec un modèle théorique d'empilement de couches qui décrit la réponse ellipsométrique aussi bien que la transmission, la réflexion ou l'absorption de la couche. Les différentes couches sont décrites par leur épaisseur et par leurs indices optiques qui seront fixes ou variables selon une relation de dispersion. Le problème revient à minimiser l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales. Dans notre cas, la procédure d'ajustement consiste à minimiser l'écart entre les valeurs mesurées (m) et celles calculées (th) selon le modèle d'empilement utilisant l'algorithme Simplex. Cet écart est donné par la fonction erreur notée MSE (Mean Square Error) et est calculé par le logiciel de traitement des données SpectraRay selon:

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N ((\tan \Psi_i^m - \tan \Psi_i^{\text{th}})^2 + (\cos \Delta_i^m - \cos \Delta_i^{\text{th}})^2)}$$

Il est important de souligner que l'utilisation de ce type d'ajustement est délicate car elle repose sur un calcul inverse nécessitant la détermination de paramètres initiaux. De plus, l'ajustement se fait sur des valeurs discrètes et est donc sensible à la résolution. Enfin, l'algorithme Simplex fournit une solution qui n'est pas unique. Cette solution est la meilleure au regard des critères définis initialement et correspond à un minimum local de MSE (équation au dessus). En conclusion, elle n'est pas forcément exacte. La pertinence du modèle est l'élément clé qui permettra de remonter aux paramètres physiques de l'échantillon.

[1] R.M.A Azzam et N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, *Elsevier North- Holland* (1977)

[2] Hutter E, Fendler J. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 19, 1685-1706.

ANNEXE 4

Résonance des Plasmons de Surface (RPS)

Introduction théorique

Lorsqu'un faisceau de lumière polarisée monochromatique illumine une interface entre deux milieux d'indice de réfraction différent, une partie de la lumière incidente est réfléchi sur l'interface et l'autre partie de la lumière est réfractée à travers la surface.

Selon l'angle d'incidence du faisceau toute la lumière peut être réfléchi. Lorsqu'il n'y a pas de réfraction, une des composantes électromagnétiques de la lumière, l'onde évanescente, se propage perpendiculairement à l'interface sur une distance équivalente à sa longueur d'onde (*figure 1*).

Si une couche fine de métal, riche en électrons libres est déposée à l'interface, ceux-ci entrent en résonance avec les photons du faisceau incident, ce phénomène est appelé **résonance plasmonique de surface**.^[1] Une conséquence énergétique de cette résonance est visible dans le faisceau réfléchi qui, analysé avec une barrette de diodes présente une chute d'intensité à un angle défini. Cet angle d'intensité minimum est l'angle de résonance. Il varie en fonction de l'indice de réfraction du milieu présent dans le champ évanescent. Un système de détection SPR mesure la variation de l'indice de réfraction au voisinage de l'interface quand un ligand se fixe sur la surface.

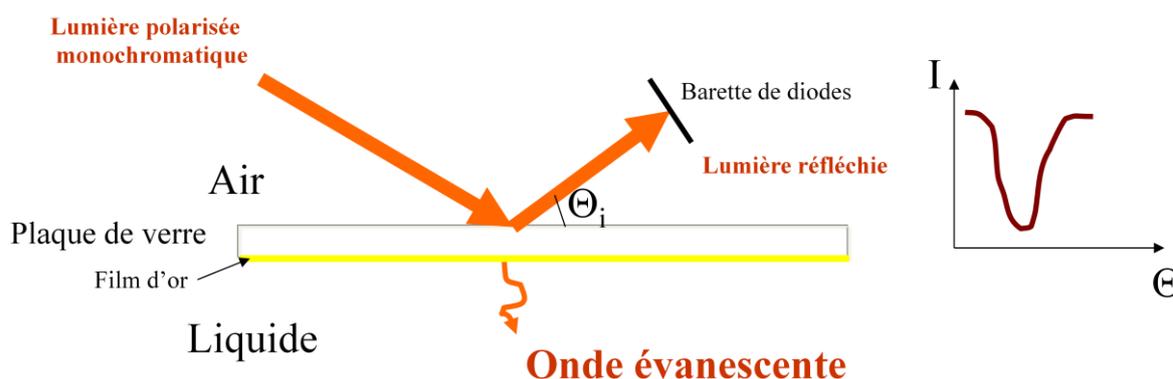


Figure 1 – Schéma représentant le phénomène de la résonance de plasmons de surface.

Dans notre cas, les couches minces du polymère $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ déposés sur le substrat d'or seront les « ligands » responsables de la modification des courbes de dispersion et à

partir de la modélisation théorique du système multicouches on sera capables de mesurer l'épaisseur.

Simulations de courbes de résonance des plasmons de surface

La description de l'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu stratifié décrit dans la partie précédente permet de calculer une courbe d'absorption, due à la résonance des plasmons de surface. Il est possible de calculer les intensités réfléchies pour les polarisations p et s d'une onde incidente en fonction de l'angle d'incidence. Les paramètres d'entrée sont la longueur d'onde et les constantes diélectriques complexes à cette longueur d'onde des matériaux constituant le système : verre, métal, couche métallo-organique, aire.

Comme on a déjà mis en évidence expérimentalement, si une couche de matière organique est déposée sur le métal, la fréquence de résonance des plasmons de surface est décalée, ce qui se traduit par un déplacement du minimum d'absorption. A partir des valeurs expérimentales on a été capables de simuler l'évolution des courbes d'absorption à mesure que l'épaisseur de la couche mince métallo-organique augmente (*Figure 1, gauche*). Il est aussi intéressant représenter comme varie l'incrément de l'angle d'incidence ($\Delta\theta$) en fonction de l'épaisseur de la couche du complexe. Cette simulation va nous permettre estimer de façon directe l'épaisseur des couches minces en obtenant la courbe d'absorption (*Figure 1, droite*).

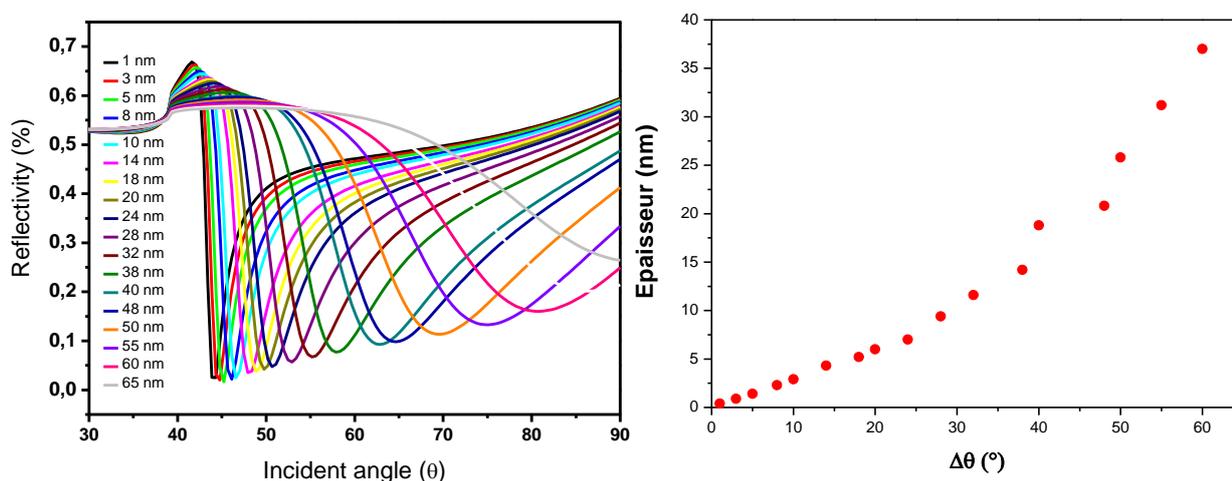


Figure 1- Simulation de l'effet de l'épaisseur du dépôt de $[Fe(Pz)Pt(CN)_4]$ sur la RPS.

D'autre part, pour suivre la transition de spin par cette technique, il est nécessaire comprendre de quelle façon la courbe d'absorption va évoluer lors du changement d'état. Dans ce cas le phénomène de la transition de spin nous emmène au changement des propriétés

optiques dû à que les indices de réfraction sont différents dans chaque état HS et LS. De ce fait, il aura une variation de l'angle d'incidence que va nous permettre détecter la transition de spin. La **figure 2** montre une simulation de la variation de l'angle θ en fonction de l'état électronique.

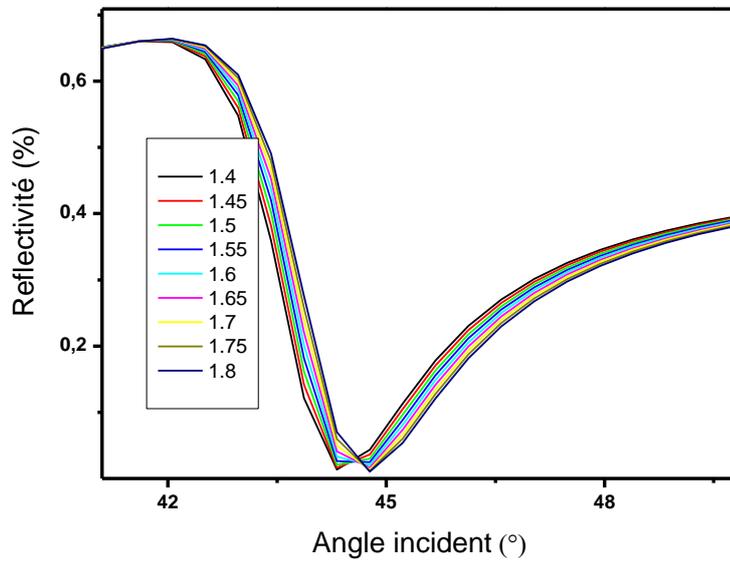


Figure 2 - Effet de la variation de l'indice de réfraction (partie réel) d'un épaisseur de 3 nm du Composé $Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]$

[1] Jirí Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* Vol. 4, 2006

ANNEXE 5

Techniques expérimentales

Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide de Lionel Rechainat et Alain Mari à l'aide du magnétomètre MPMS utilisant un détecteur SQUID (Super Quantum Interference Device) permettant la mesure de quanta de flux magnétique. Les corrections diamagnétiques appliquées utilisent les constantes de Pascal. La susceptibilité magnétique par gramme est déterminée par référence au mercuritétrathiocyanate de cobalt, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, utilisé comme étalon. Les mesures sont réalisées à différents champs magnétiques : 0.42 T, 0.7 T, 0.98 T et 1.26 T. Les courbes χ_{mT} sont obtenues par extrapolation à champ infini.

Spectroscopie infra rouge

Les spectres infrarouges d'absorption (400 - 4000 cm^{-1}) des complexes ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000.

Analyses élémentaires

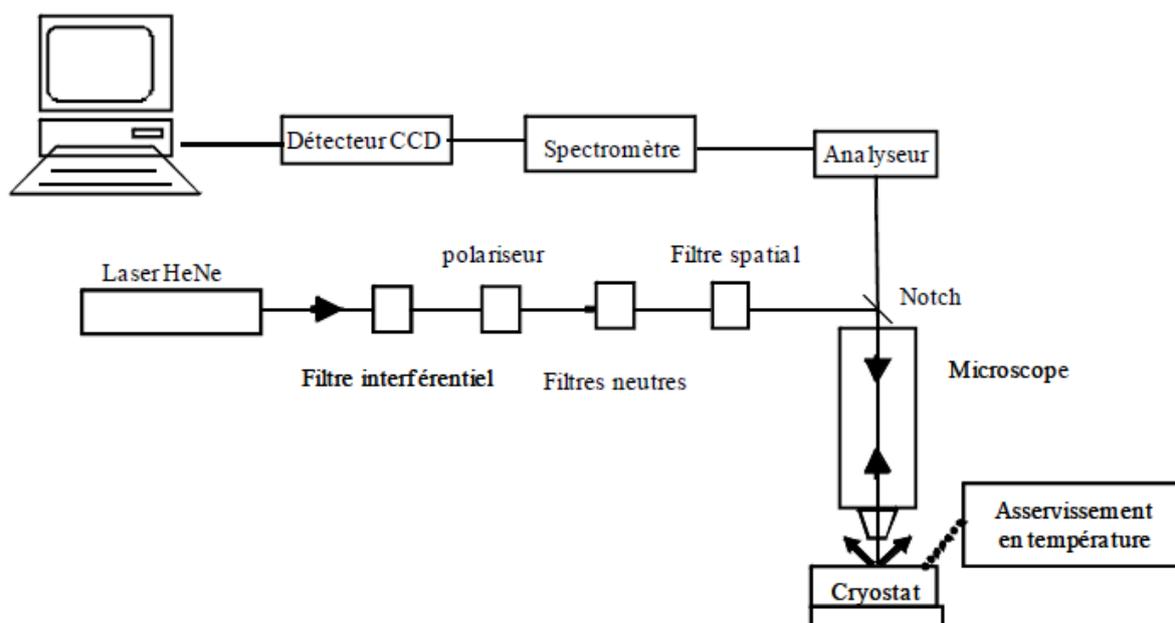
Les complexes ont été caractérisés par analyses élémentaires. Les analyses (C, H, N) ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer 2400 série II au service de microanalyses du LCC par Stéphanie Seyrac et les analyses des autres éléments sur un appareil ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) au service central de microanalyses du CNRS à Vernaison.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été faites à l'aide de Jean-François Meunier sur un appareil de type 204 NETZSCH fonctionnant entre 150 et 400 K, sous atmosphère d'hélium à des vitesses de montée et descente en température de 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Spectroscopie Raman

Les spectres Raman sont enregistrés au LCC-CNRS avec un spectromètre Raman LabRAM-HR (Jobin-Yvon, modèle HR800) équipé de réseaux de 600 et 1800 traits/mm et d'un capteur CCD (Andor Technology). Un laser He-Ne continu de puissance 17 mW permet de sonder l'échantillon en excitant la diffusion Raman à 632.8 nm, il faut noter la puissance variable du laser He-Ne en utilisant les filtres neutres de différentes densités optiques. La diffusion Rayleigh est, quant à elle, toujours supprimée à l'aide d'un filtre notch. Ce dispositif expérimental est également équipé d'un microscope confocal muni notamment d'objectifs x10, x50 et x100 de manière à réduire la taille du spot laser à la surface de l'échantillon et permettant de visualiser l'échantillon analysé (figure ci-dessous). Dans le cadre de l'étude de complexes à TS, des mesures en fonction de la température sont nécessaires. L'échantillon est alors placé dans un cryostat à azote liquide (Linkam THMS600, 80K-600K) ou à hélium (Optistat/CF 4K-300K). Ces deux cryostats sont placés sous le microscope optique ce qui, pour des raisons d'encombrement expérimental, implique l'utilisation exclusive d'un objectif x50 à longue distance de travail.



Dispositif expérimental du spectromètre Labram