



HAL
open science

Synthèse et étude de matériaux moléculaires à transition de spin

Tatiana Palamarciuc Nepotu Palamarciuc

► **To cite this version:**

Tatiana Palamarciuc Nepotu Palamarciuc. Synthèse et étude de matériaux moléculaires à transition de spin. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14520 . tel-00925840

HAL Id: tel-00925840

<https://theses.hal.science/tel-00925840>

Submitted on 8 Jan 2014

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

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

N° d'ordre : 4520

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Par Tatiana NEPOTU PALAMARCIUC

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la Matière Condensée

Synthèse et étude de matériaux moléculaires à transition de spin

Directeurs de thèse : Jean-François LETARD

Patrick ROSA

Soutenue le : 21 mai 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. Pierre BRAUNSTEIN	Directeur de Recherche	Institut de Chimie de Strasbourg	Rapporteurs
M. Smail TRIKI	Professeur	Université de Bretagne Occidentale	
M. Claude DELMAS	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examineurs
M. Mihail REVENCO	Professeur	Université d'Etat de Moldavie	
M. Patrick ROSA	Chargé de Recherche	ICMCB-CNRS	
M. Jean-François LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Avant propos

*Je dédie cette thèse à toutes les personnes qui m'ont aidée,
soutenue, encouragée pendant ces trois années ...*

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de certaines personnes, et je voudrais ici exprimer toute ma gratitude et mes remerciements qui viennent du fond du mon cœur.

Tout d'abord, je remercie Monsieur *Claude Delmas*, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour sa participation à mon jury de thèse en tant que président.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie vivement Monsieur *Pierre Braunstein* (Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de Strasbourg) et Monsieur *Smail Triki* (Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale) d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur *Mihail Revenco* (Professeur à l'Université d'Etat de Moldavie) pour m'avoir suivie pendant mes études de licence et de master et d'être présent à l'aboutissement de mon parcours en tant que membre du jury.

Mes profonds remerciements vont à *mes directeurs de thèse* : *Jean-François Létard* (Directeur de recherche CNRS) et *Patrick Rosa* (Chargé de Recherche CNRS) pour avoir partagé leur expérience professionnelle avec moi, pour leurs conseils, leur patience et leur aide pendant ces trois années – Merci du fond du cœur.

Je remercie tous les *collaborateurs* impliqués dans les études : de sublimation – *Jenny C. Oberg, Fadi El Hallak, Cyrus F. Hirjibehedin, Michelle Serri, Sandrine Heurtz* (London Centre For Nanotechnology, Department of Physics & Astronomy, Department of Chemistry – London, Department of Materials and London Centre for Nanotechnology, Imperial College London) et pression – *Helena J. Shepherd, Philippe Guionneau, Gabor Molnar* (l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Laboratoire de Chimie de Coordination – Toulouse).

Je tiens à remercier tous *les membres du groupe VI* : permanents – *Nathalie Daro, Cindy Mauriac, Cédric Desplanches, Guillaume Chastanet, Philippe Guionneau, Olivier Nguyen, Samir Matar, Corine Mathonière, Daniel Chasseau* et non-permanents (tous les « post-doc », étudiants et stagiaires des bureaux **C09** (le meilleur bureau ☺) & **D33** & **D23**) – *Sergiu Calancea mon compatriote* :), *Hongfeng Wang, Nicolas Paradis, Arnaud Grosjean, Céline Etrillard, Sabine Lakhroufi, Jérôme Coutant, Julien Barbot...* pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse, leurs encouragements dans les moments difficiles et pour tous les moments passés ensemble.

Un énorme merci à *Nathalie Daro* pour son amitié, sa confiance, ses qualités humaines et pour avoir toujours su trouver les bons mots pour me soutenir, m'encourager et me faire sourire et également pour sa disponibilité à n'importe quelle heure du jour ou de la nuit.

Un vif merci à *mes amis* moldaves, français, italiens, roumains : *Rodica & Igor, Diana & Igor, Dmitrii & Liuba, Octavian, Sergiu, Mihail, Nathalie, Chiara, Simona...* pour leur amitié, leur aide et tous les beaux moments passés en leur compagnie.

Merci à l'ensemble des personnels du ICMCB qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de thèse : Service RX – *Eric, Stanislav, Philippe*, Mesures optiques en température/magnétiques (Four) – *Olivier*, ATG – *Philippe*, Analyse chimique – *Laetitia, Patrick...*

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire ICMCB qui rendent la vie plus facile au quotidien : Bibliothèque – *Stéphane*, Mission – *Carole*, Secrétariat – *Sylvie, Frédérique, Virginie*, Cryogénie – *Christophe*, Infrastructure – *Sandrine, Alain, Bernard, Laurent, Jaques...*

*Je vous souhaite à tous une bonne continuation, de beaux résultats et beaucoup de bonheur.
Je vous embrasse tous et vous allez me manquer.*

Enfin, tout ce chemin n'aurait pas été possible sans le soutien et l'amour de ma famille :

Mon Mari Oleg qui m'accompagne, qui me comprend et qui me soutient tout le temps avec sa force et son énergie, *Mon Fils Marius* qui a pu supporter mon éloignement et mon absence, *Ma Grand-mère Eugenia* qui prie pour moi chaque jour, *Mes Parents Vasilisa et Anton* qui m'ont donné la vie et qui ont fait tout le possible pour que je puisse accomplir mes études supérieures, *Mes Beaux-Parents Galina et Victor* qui ont y un énorme courage d'accepter d'élever mon fils pendant ces trois années et me donner la chance d'accomplir cette thèse, *Mon Frère Sergiu et sa famille* pour ses conseils.

... les mots me manquent pour décrire combien je vous suis reconnaissante de m'avoir toujours aimée, aidée, soutenue dans toutes les situations...

Je vous aime énormément et grâce à vous tous, je suis la personne que je suis aujourd'hui.

Merci du fond du cœur



Table des matières	
INTRODUCTION GENERALE	6
PARTIE I : Transition de spin : Etat de l'art	8
Chapitre I.1. Généralités sur le phénomène de la transition de spin	9
I.1.1. Champ de ligand : l'ion Fe(II)	9
I.1.2. Modifications structurales	11
I.1.3. Interactions intermoléculaires et caractéristiques de la transition de spin	11
I.1.4. Thermodynamique de la transition de spin	12
I.1.4.1 Système sans interactions	12
I.1.4.2 L'influence des interactions intermoléculaires	13
I.1.5. Origines de la coopérativité	15
I.1.6. Transition de spin induite par différentes perturbations	15
I.1.6.1 Transition de spin induite par la pression	15
I.1.6.2 Transition de spin induite par le champ magnétique	17
I.1.6.3 Transition de spin induite par la lumière	17
a) L'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light Induced Spin Change)	17
b) LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping)	18
Chapitre I.2. Transition de spin et ingénierie moléculaire	22
I.2.1. L'approche polymérique : création de liaisons covalentes	22
I.2.1.1 Les chaînes linéaires à base de 1,2,4-triazole	23
I.2.2. Réseau de Hoffman	24
I.2.3. Approche supramoléculaire : composés mononucléaires	25
I.2.3.1 Composés mononucléaires [Fe(PM-L) ₂ (NCS) ₂]	25
I.2.4. Nouvelles démarches	31
Chapitre I.3. Les effets de la réduction de la taille sur la transition de spin	33
I.3.1. Prévisions et calculs théoriques	33
I.3.2. Approche top-down	33
I.3.3. Approche bottom-up	34
I.3.3.1 Composés polynucléaires à transition de spin	35
a) Complexes dinucléaires	35
b) Complexes trinucléaires	35
c) Complexes tétranucléaires	36
d) Complexes hexanucléaires	36
I.3.4. Synthèse de nanoparticules en micro-émulsion : micro- et nano-réacteurs	37
I.3.5. Nouvelles démarches	40
Bibliographie	41
PARTIE II Complexes à base de {Fe(NCS)₂}	48
Chapitre II.1. Objectif et état de l'art	49
II.1.1. Objectif	49
II.1.2. Etat de l'art	50
II.1.3. Remarques et démarche suivie	54
Chapitre II.2. Composés [Fe(L)₂(NCS)₂]	55
II.2.1. Synthèse des ligands et complexes	55
II.2.1.1 Synthèse des ligands	55

Table des matières

a)	Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione	55
b)	Synthèse du ligand dpq	56
c)	Synthèse du ligand dpp	56
d)	Synthèse du ligand bdppz	57
e)	Synthèse des ligands par voie hydrothermale	57
II.2.1.2	Synthèse des complexes de formule générale $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$	58
a)	Stratégie de synthèse	58
b)	Synthèse des précurseurs $[\text{Fe}(\text{Me}(\text{OH})_4(\text{NCS})_2)]$ et $[\text{Fe}(\text{Me}(\text{py})_4(\text{NCS})_2)]$	58
c)	Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{dpq})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.1\text{py}$ (3)	58
d)	Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)	59
e)	Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{bdppz})_2(\text{NCS})_2]$ (5)	60
II.2.2.	Propriétés structurales	60
II.2.2.1	Diffractogrammes de rayons X sur poudre	60
II.2.2.2	Spectroscopie infrarouge	61
II.2.3.	Propriétés magnétiques des composés 3 , 4 et 5	62
II.2.3.1	$[\text{Fe}(\text{dpq})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.1\text{py}$ (3)	62
II.2.3.2	$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)	63
II.2.3.3	$[\text{Fe}(\text{bdppz})_2(\text{NCS})_2]$ (5)	64
II.2.4.	Propriétés de photoconversion des composés 3 , 4 et 5	64
II.2.4.1	Propriétés photomagnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{dpq})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.1\text{py}$ (3) et $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)	66
II.2.5.	Bilan des propriétés magnétiques	67
Chapitre II.3. Le rôle du solvant sur l'empilement cristallin : composés $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (6) et $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7)		69
II.3.1.	Composé $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (6)	69
II.3.1.1	Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (6)	69
II.3.1.2	Structure cristalline du solvatomorphe I (cristaux sortis après une semaine)	69
II.3.1.3	Propriétés magnétiques du solvatomorphe II (cristaux sortis après 10 jours)	73
II.3.1.4	Propriétés magnétiques du solvatomorphe III (composé 6) (cristaux sortis après 21 jours)	73
II.3.1.5	Etude des propriétés de photocommutation du composé 6	74
a)	Propriétés optiques	74
b)	Mesures des propriétés photomagnétiques	76
c)	Cinétiques de relaxation	76
d)	LITH	78
II.3.1.6	Trempe thermique à 10 K	79
II.3.1.7	Etude cristallographiques du $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (6)	80
II.3.1.8	Evolution de paramètres de maille en fonction de la température	84
II.3.1.9	$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (6), état bas spin	88
II.3.1.10	Comparaison des structures HS et BS	90
II.3.1.11	$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$, haut spin photo-induit à 10 K : HS-1	92
II.3.1.12	$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$, haut spin trempé à 80 K : HS-2	93
II.3.1.13	Comparaison des 4 structures HS, BS, HS-1 et HS-2	95
II.3.1.14	Etudes sous pression et Raman	96
II.3.2.	Composé $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7)	99
II.3.2.1	Synthèse	99
II.3.2.2	Etudes cristallographiques de $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7)	99

a)	[Fe(dpq) ₂ (NCS) ₂] \cdot C ₆ H ₆ \cdot CH ₃ OH, état haut spin	99
b)	Evolution des paramètres de la maille en fonction de la température	104
c)	[Fe(dpq) ₂ (NCS) ₂] \cdot C ₆ H ₆ \cdot CH ₃ OH, état bas spin	105
II.3.2.3	Propriétés magnétiques de [Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂] \cdot C ₆ H ₆ \cdot CH ₃ OH (7)	107
II.3.3.	Discussion	108
II.3.3.1	Comparaison des structures de [Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂] \cdot C ₆ H ₆ \cdot CH ₃ OH (7)	108
II.3.3.2	Comparaison des composés [Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂] \cdot py (6) et [Fe(dpp) ₂ (NCS) ₂] \cdot C ₆ H ₆ \cdot CH ₃ OH (7)	109
Chapitre II.4.	Discussion générale	111
II.4.1.	Réseau cristallin et empilement moléculaire, distance Fe-Fe	111
II.4.2.	Interactions intermoléculaires	113
II.4.3.	Corrélations / Paramètres structuraux / caractéristiques de la TS	113
II.4.3.1	Contraction thermique du réseau cristallin	113
II.4.3.2	Sphère de coordination : distance Fe-Fe et distorsion de l'octaèdre FeN ₆	114
II.4.3.3	Transition de spin induite par la pression	116
Chapitre II.5.	Conclusions	118
	Bibliographie	120
PARTIE III	Complexes à base de {Fe(H₂B(pz)₂)₂}	122
Chapitre III.1.	Objectif	123
Chapitre III.2.	Etat de l'art	125
Chapitre III.3.	Composés à base de ligands bidentes [Fe(L)(H₂B(pz)₂)₂]	127
III.3.1.	Synthèse du ligand bis(1-pyrazolyl)diborohydrure [K(H ₂ B(pz) ₂) ₂]	127
III.3.2.	Synthèse des précurseurs [Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂] et [Fe(MeOH) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	127
III.3.2.1	Structure cristalline de [Fe(MeOH) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	128
III.3.3.	Synthèse et propriétés du composé [Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (10)	130
III.3.3.1	Synthèse	130
III.3.3.2	Propriétés magnétiques	131
III.3.3.3	Propriétés optiques du composé [Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (10)	131
III.3.4.	Synthèse et propriétés du composé [Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂ \cdot CH ₃ OH (11)	132
III.3.4.1	Synthèse du composé [Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂ \cdot CH ₃ OH (11)	132
III.3.4.2	Etude cristallographique du [Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂ \cdot CH ₃ OH (11)	132
a)	[Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂ \cdot CH ₃ OH (11), état haut spin	132
b)	Suivi des paramètres de maille	136
c)	[Fe(dpq)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂ \cdot CH ₃ OH (11), état bas spin	138
d)	Propriétés magnétiques	139
e)	Discussions	140
III.3.5.	Composé [Fe(dpp)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (12)	141
III.3.5.1	Synthèse	141
III.3.5.2	Propriétés magnétiques	142
III.3.5.3	Propriétés optiques	142
III.3.6.	Composé [Fe(bdppz)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (13)	143
III.3.6.1	Synthèse	143
III.3.6.2	Structure cristalline du composé [Fe(bdppz)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (13)	144
III.3.6.3	Propriétés magnétiques du composé [Fe(bdppz)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] (13)	147
III.3.7.	Bilan	149
Chapitre III.4.	Synthèse de composés [Fe(L)₂(H₂B(pz)₂)₂] et polynucléaires	151

III.4.1. Composés à base de ligands monodentes [Fe(L) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	151
III.4.1.1 Synthèse du composé [Fe(py) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	152
III.4.1.2 Synthèse du composé [Fe(Me-py) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	152
III.4.1.3 Synthèse du composé [Fe(Me-isonic) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	152
III.4.1.4 Synthèse du composé [Fe(Phpy) ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂]	153
III.4.1.5 Remarques et conclusions	153
III.4.2. Synthèse de composés polynucléaires	154
III.4.2.1 Synthèse des ligands pontants tp-phz, tatpp et bdpz	154
a) tp-phz	154
b) tatpp	154
c) bdpz	155
III.4.2.2 Composés dinucléaires à base de ligands pontants [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₂ (μ-L)]	155
a) Synthèse	156
b) [{Fe ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₂ (μ-bpym)]	156
c) [{Fe ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₂ (μ-tp-phz)]	157
d) [{Fe ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₂ (μ-tatpp)]	157
e) [{Fe ₂ (H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₂ (μ-bdpz)]	157
III.4.2.3 Caractérisation	157
III.4.2.4 Composés tétranucléaires [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₃ Fe(μ-L)] ²⁺	159
a) [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₃ Fe(μ-bpym)](BF ₄) ₂	160
b) [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₃ Fe(μ-tp-phz)](BF ₄) ₂	160
c) [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₃ Fe(μ-tatpp)](BF ₄) ₂	160
d) [{Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ } ₃ Fe(μ-bdpz)](BF ₄) ₂	161
e) Caractérisation	161
Chapitre III.5. Discussions et Conclusions	163
Bibliographie	167
PARTIE IV Mise en forme à l'échelle nanométrique	168
Chapitre IV.1. L'élaboration des films mince par sublimation	169
IV.1.1. Etat de l'art	169
IV.1.2. Synthèse des composés [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] et [Fe(phen)(H ₂ B(pz) ₂) ₂]	170
IV.1.3. Evaporation des composés [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 1 et [Fe(phen)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 2 sous vide primaire (≈0.1 mbar)	172
IV.1.3.1 Diffractogrammes des composés [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 1 et [Fe(phen)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 2 massifs et sublimé sous vide primaire	172
IV.1.3.2 Propriétés optiques des composés [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 1 et [Fe(phen)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 2 massifs et sublimé sous vide primaire	173
IV.1.4. Elaboration des films minces des composés [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 1 et [Fe(phen)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 2 par évaporation en UHV	174
IV.1.4.1 Spectroscopie Raman	175
IV.1.4.2 Diffraction des rayons X	176
IV.1.4.3 Propriétés magnétiques et photomagnétiques des films	179
IV.1.5. Imagerie par microscopie à effet tunnel de molécules isolées de [Fe(bpy)(H ₂ B(pz) ₂) ₂] 1	180
IV.1.6. Conclusions	181
Chapitre IV.2. Synthèse des clusters tri-, penta et heptanucléaire en microémulsion	182
IV.2.1. Travaux antérieurs	182
IV.2.2. Oligomères insaturés	184

Table des matières

IV.2.2.1	Synthèse des oligomères insaturés	185
IV.2.2.2	Propriétés optiques des oligomères insaturés en fonction de la température	187
IV.2.2.3	Propriétés magnétiques	189
IV.2.3.	Oligomères saturés	191
IV.2.3.1	Synthèse	191
IV.2.3.2	Propriétés optiques des oligomères saturés en fonction de la température	192
IV.2.3.3	Propriétés magnétiques	195
IV.2.4.	Discussions et perspectives	196
IV.2.4.1	Comportement en température	196
IV.2.4.2	Réactivité chimique	198
IV.2.5.	Nouvelles tentatives d'isoler les oligomères du milieu confiné	200
IV.2.6.	Conclusions	203
	Bibliographie	205
V	Conclusion générale	206
VI	Annexes	208
VI.1.	Partie expérimentale	209
VI.2.	Publications	215
VI.2.1.	Antagonism between Extreme Negative Linear Compression and Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{ddp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ / <i>Angewandte Chemie</i>	
VI.2.1.a	article	
VI.2.1.b	Matériel supplémentaire	
VI.2.2.	Spin crossover materials evaporated under clean high vacuum and ultra-high vacuum conditions : from thin films to single molecules / <i>Journal of Materials Chemistry</i> /	
VI.2.2.a	article	
VI.2.2.b	Matériel supplémentaire	

Introduction générale

Aujourd'hui, dans le domaine de l'informatique, les demandes technologiques en termes de capacité de stockage de l'information augmentent de façon exponentielle. Par exemple, un disque dur standard d'ordinateur en 2008 mesure quelques centimètres et a une capacité de stockage pouvant aller jusqu'à 750 Gbits, ce qui correspond à un dispositif 100 fois plus petit et une capacité de stockage 3 000 000 fois plus importante que pendant les années 70 (250 Kbits pour un disque dur d'environ 1 mètre de haut). La principale raison de cette amélioration est la diminution de la taille des bits d'information, permettant d'augmenter considérablement leur densité par unité de surface. L'objectif est de stocker de plus en plus d'informations dans un volume de plus en plus réduit et le plus rapidement possible.

De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules puisse servir comme élément actif dans un dispositif électronique est fascinante. De nombreuses équipes scientifiques, chimistes, physiciens et biologistes, contribuent à ce défi. La stratégie la plus prometteuse dans ce contexte implique la bistabilité moléculaire, définie comme la propriété d'un système moléculaire de basculer entre deux états électroniques, à l'identique d'un interrupteur binaire. Il est ainsi possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (off / 0) à un autre état (on / 1) lors de l'application d'une perturbation appropriée et contrôlée. La bistabilité des molécules organiques comme diaryléthènes, stilbène... est provoquée par une réorganisation structurale (isomérisation,...). Il existe également une bistabilité pour les composés de coordination, qui présentent des avantages sur leurs homologues organiques en raison de la polyvalence dans les structures électroniques et la possibilité d'accéder à divers états selon des perturbations extérieures comme la température, le champ magnétique ou une irradiation.

Parmi les composés de coordination, les composés à transition de spin (TS) sont les exemples les plus représentatifs de la bistabilité moléculaire. Dans le cas des complexes à base de Fe(II), vers lesquels ce travail est dirigé, il est possible de commuter le système entre un état paramagnétique (haut spin $S = 2$) et un état diamagnétique (bas spin $S = 0$). Ce phénomène implique des modifications significatives des propriétés magnétiques, structurales (volume) et optiques (couleur) entre chaque état de spin. Si les changements structuraux liés à la transition de spin sont transmis de façon coopérative à travers le réseau des molécules, les transitions présentent un caractère abrupt et éventuellement sont accompagnées d'un phénomène d'hystérèse. La présence d'hystérèse permet d'entrevoir de nombreuses applications telles que des dispositifs de stockage d'information, ou des dispositifs d'affichage.

L'élaboration de tels objets et l'optimisation des propriétés restent à ce jour délicates. En effet, les caractéristiques de la transition de spin dépendent non seulement du comportement de la molécule, mais aussi de son environnement à l'état cristallin. Au fil des années, il a été montré que les interactions intermoléculaires, via le réseau cristallin, jouaient un rôle prépondérant dans l'apparition du phénomène de bistabilité. Aussi, de nombreuses équipes de recherche au cours de ces dernières années ont réalisé des études systématiques des propriétés magnétiques et structurales de divers complexes avec comme objectif d'identifier les facteurs optimaux permettant la synthèse optimisée « à façon », à savoir dont les caractéristiques de TS seraient prévues à l'avance.

Ce manuscrit est organisé en quatre parties. Il est consacré à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires à transition de spin.

La première partie fera quelques rappels sur le phénomène de transition de spin. Nous présenterons ensuite les principaux paramètres structuraux connus pour être influencés par l'état de spin. Nous décrirons brièvement les diverses stratégies développées, notamment autour de la série de complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ afin d'obtenir des matériaux à large hystérèse. Enfin, l'état de l'art de certaines voies adoptées par les chimistes afin de contrôler la taille des matériaux à transition de spin sera présenté.

La deuxième partie sera consacrée à la synthèse et l'étude systématique des propriétés de transition de spin d'une nouvelle série de complexes $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$. Les études cristallographiques réalisées sur certains composés de cette série, en température variable, sous irradiation ou sous pression, ont permis de réaliser une étude comparative des paramètres structuraux pour l'ensemble des complexes $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. L'objectif est d'étudier l'évolution des réseaux cristallins avec l'élongation des ligands L et PM-L et de contribuer à identifier des corrélations structure / propriétés de transition (température de transition, coopérativité).

La troisième partie est dédiée à la synthèse et l'étude systématique des propriétés de transition de spin de la deuxième série de complexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$. Nous essaierons par ailleurs en utilisant la brique $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ d'accéder à de nouvelles architectures polynucléaires. A l'issue de ce travail, nous tenterons de dégager sur la base des études réalisées sur l'ensemble des trois séries de complexes mononucléaires $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ l'existence de similitudes en ce qui concerne le développement du réseau cristallin, des interactions intermoléculaires et leurs impacts sur certaines propriétés de la transition de spin avec l'élongation des ligands aromatiques L et PM-L.

La partie IV sera consacrée d'une part à l'élaboration de films minces des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ *par sublimation* afin de vérifier la conservation de l'intégrité chimique et les caractéristiques de transition des systèmes lors de la sublimation. De premiers résultats obtenus en collaboration sur la caractérisation de molécules isolées sur une surface seront présentés, qui ouvrent la voie à l'étude directe de la TS thermique et photoinduite sur une seule molécule. D'autre part nous présenterons la synthèse de façon raisonnée de clusters à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand NH_2trz (NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole) par ingénierie moléculaire dans un milieu confiné.

Partie I Transition de spin : Etat de l'art

Chapitre I.1. Généralités sur le phénomène de la transition de spin

Il est bien connu que le phénomène de la transition de spin (TS) coïncide historiquement avec le développement de la chimie de coordination et surtout de la théorie du champ cristallin. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Cambi en 1931 lors de l'étude de l'évolution en température des propriétés magnétiques d'une série de composés du Fe(III) ($3d^5$) à base de ligand dithiocarbamate [1]. En 1964, le premier composé à transition de spin à base de Fe(II) ($3d^6$) est décrit, il s'agit du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [2]. Depuis ce temps, le domaine de la transition de spin a évolué considérablement, et représente un domaine de recherche fascinant qui implique de nombreuses études réalisées par les chimistes et les physiciens. C'est un domaine également pertinent pour les chimistes bioinorganiciens, les chimistes des matériaux et les géologues. Parmi les complexes de coordination, les composés à TS sont les exemples les plus spectaculaires et représentatifs de la bistabilité moléculaire. Le phénomène de la TS a été rencontré dans des composés à base de métaux de transition de configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$ comme : Fe(II), Fe(III) [1,3], Co(II) [4], Co(III) [5], Mn(II) [6], Mn(III) [7] et Cr(II) [8,9], généralement en symétrie octaédrique (cf les diagrammes de Tanabe-Sugano correspondants [10]), bien que quelques exemples soient connus pour des symétries plus basses [11]. Il faut noter que parmi la large gamme de composés à TS, les matériaux à base de Fe(II) sont les plus étudiés et présentent une grande variété de comportements magnétiques. De nombreuses revues [12] et ouvrages [9, 13, 14] ont été consacrés à ce phénomène.

Dans ce manuscrit nous nous intéressons aux composés à TS de l'ion Fe(II). Ce type de composé possède généralement un environnement de type FeN_6 apporté par des ligands possédant des atomes d'azote donneurs. Dans certains cas, pour neutraliser la charge $2+$ de l'ion Fe(II) des anions coordonnés comme NCS^- , NCSe^- , etc... complètent la sphère de coordination. D'après les études réalisées dans la littérature, il existe d'autres environnements pour lesquels une transition de spin peut être observée : FeN_4O_2 [15], $\text{FeC}_2\text{N}_3\text{O}_2$ [16], $\text{FeP}_2\text{N}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [17].

L'un des intérêts des matériaux à TS est la possibilité d'accéder par le biais de différentes perturbations physiques, comme la température, la pression, le champ magnétique ou une irradiation lumineuse, à différents états électroniques. Le cas du Fe(II) est particulièrement intéressant avec une transition entre un état haut spin (HS) magnétique et un état bas spin (BS) non magnétique. Dans la suite nous allons décrire brièvement les aspects théoriques et les facteurs influençant le phénomène de la TS.

I.1.1. Champ de ligand : l'ion Fe(II)

Un ion Fe(II) de configuration électronique $3d^6$ en symétrie octaédrique peut présenter une transition de spin entre un état bas-spin et un état haut-spin, en fonction de la force du champ de ligand (Δ) par rapport à l'énergie d'appariement des électrons (Π). En effet en symétrie octaédrique (O_h) la dégénérescence des cinq orbitales d est levée, avec un éclatement en deux niveaux : t_{2g} non-liant/faiblement liant (niveau de plus basse énergie) et e_g antiliant (niveau de plus haute énergie) (Figure I.1.a.). L'écart énergétique Δ qui sépare ces deux niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin (ou champ de ligand) $\Delta = 10D_q$. En fait, Δ est déterminé tant par la nature de l'ion métallique que par la nature et la symétrie des ligands. Pour l'ion Fe(II) en symétrie O_h , selon la force du champ de ligand et de l'énergie d'appariement des électrons, plusieurs situations sont possibles :

1. Quand $\Delta \gg \Pi$, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} conduisant à un spin électronique total nul $S = 0$ (état diamagnétique, BS, de symétrie $^1A_{1g}$). La règle de Hund n'est pas respectée et c'est le cas d'un champ fort.

- Quand $\Delta \ll \Pi$, les électrons occupent les orbitales suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires, le spin électronique total est donc $S = 2$ (état paramagnétique, HS, de symétrie ${}^5T_{2g}$).
- Quand $\Delta \approx \Pi$, le système peut exister dans les deux états (HS ou BS). Dans ce cas, un système à base de Fe^{2+} peut passer d'un état de spin vers un autre sous l'effet de perturbations extérieures [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

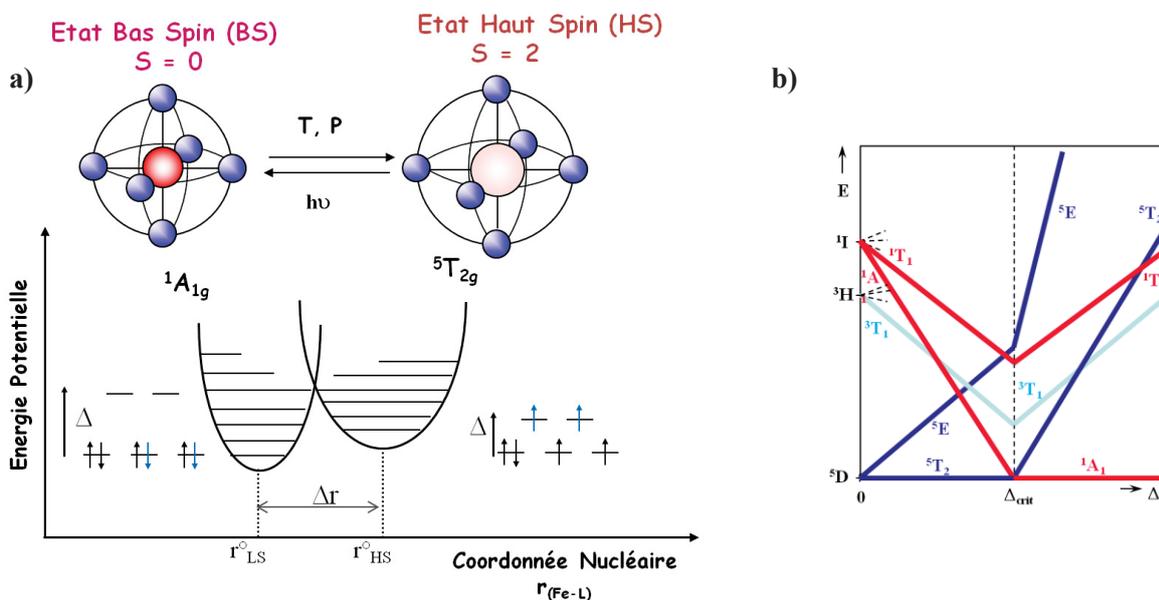


Figure I.1 : a) Diagramme des niveaux d'énergie et des états de spin de l'ion Fe(II). b) Diagramme de Tanabe-Sugano simplifié pour un ion Fe(II).

Pour les complexes de Fe(II), d'un composé à l'autre Π varie peu et a une valeur d'environ 15000 cm^{-1} [25]. Il est en conséquence possible de déterminer si un composé va présenter une transition de spin à partir de Δ . En effet le diagramme de Tanabe-Sugano [10,26] d'un ion d^6 (Figure I.1.b.) donne accès aux différentes valeurs du champ de ligand ($\Delta = 10D_q$) pour lesquelles un complexe peut présenter une transition de spin ou rester haut spin ou bas spin. Par exemple, le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reste dans l'état HS ($10D_q^{\text{HS}} = 10400 \text{ cm}^{-1}$). Dans ce composé, les molécules d'eau sont placées aux sommets de l'octaèdre FeO_6 et induisent un champ de ligand faible. Un autre exemple est le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ qui contient dans la sphère de coordination un ligand fort d'après la série spectrochimique, le CN^- ($10D_q^{\text{BS}} = 33000 \text{ cm}^{-1}$). Ce composé tout comme le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ [27] est BS. Le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ possède un champ de ligand intermédiaire ($10D_q^{\text{HS}} = 11900 \text{ cm}^{-1}$ à 298 K) et une transition de spin induite thermiquement peut être observée [28]. A l'aide de la théorie du champ de ligand Hauser a montré que les composés qui ont $10D_q^{\text{HS}} \approx 11500 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ et $10D_q^{\text{BS}} \approx 19000 - 21000 \text{ cm}^{-1}$ pouvaient présenter une transition de spin [25]. Nous observons que l'intervalle d'énergie pour observer une transition de spin est très étroit. Il faut mentionner que de faibles modifications de la nature du composé peuvent modifier fortement les caractéristiques de la TS. De plus, les entités non-coordinées comme les anions ou les molécules de solvant peuvent intervenir sur la sphère de coordination et modifier les caractéristiques de la TS. Il est en conséquence aisé au cours de la modification chimique d'un ligand de s'écarter des conditions pour observer le phénomène de TS.

I.1.2. Modifications structurales

La transition de spin de l'état HS à l'état BS, ou vice-versa, est accompagnée de variations structurales importantes de la sphère de coordination de l'ion Fe (II) : la transition HS vers BS entraîne une contraction des longueurs de liaisons Fe-ligand et vice-versa lors de la transition BS vers HS. Cet effet a pour origine l'occupation des orbitales e_g , combinaisons antiliantes des orbitales d du métal avec les orbitales donneuses des ligands. Cet effet peut être amplifié par un meilleur recouvrement dans l'état BS des orbitales t_{2g} occupées du métal avec les orbitales π^* vides du ligand favorisant ainsi des interactions de type rétro-donation π . Pour les composés du Fe(II) en environnement FeN_6 , les longueurs de liaisons Fe-N trouvées généralement par détermination cristallographique sont de l'ordre 1.95-2.00 Å pour un état BS et de 2.12-2.2 Å pour un état HS [29]. La variation de la distance moyenne Fe-N représente environ 0.2 Å et est un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système par diffraction de rayons X, spectroscopie vibrationnelle IR et Raman. La contraction des longueurs de liaison Fe-N lors de la transition de spin entraîne ainsi une contraction de la sphère de coordination de près 25%. La transition HS \rightarrow BS entraîne de plus une diminution de la déformation de l'octaèdre FeN_6 et plusieurs paramètres ont été introduits pour caractériser les changements structuraux lors de la transition de spin [30]. Nous décrivons ces paramètres plus amplement par la suite.

I.1.3. Interactions intermoléculaires et caractéristiques de la transition de spin

Le phénomène de la TS est étudié et décrit aussi bien en phase liquide qu'en phase solide. En phase liquide le phénomène de changement de l'état de spin suit une statistique de Boltzmann. On parle de conversion de spin, qui a lieu de façon graduelle. En phase solide, en fonction de la nature notamment des interactions intermoléculaires, le changement d'état de spin peut s'écarter du comportement de type Boltzmann : on parle alors de transition de spin. En fonction de la force des interactions intermoléculaires divers comportements ont été décrits. La Figure I.2. représente les cinq classes :

La Figure I.2.1 illustre une transition de spin graduelle qui correspond aux composés possédant de faibles interactions ou dans des composés fortement dilués. Dans ce cas les sites de Fe(II) sont très éloignés et en conséquence chaque site de Fe(II) subit le phénomène de TS indépendamment de son voisin.

Le deuxième type de comportement (Figure I.2.2) correspond à une transition de spin abrupte. Autrement dit, une transition de spin de ce type est la signature d'un système coopératif possédant des interactions intermoléculaires prononcées. La modification de l'état de spin entre chaque site métallique dans le matériau est transmise grâce à la présence de ce type d'interaction (intermoléculaire forte).

La Figure I.2.3 représente une transition de spin avec une hystérèse thermique. La réponse du système lors de l'augmentation de température ne suit pas le même chemin qu'au refroidissement. L'obtention d'une hystérèse thermique est associée à une très forte coopérativité et/ou une transition de phase cristallographique. Ce type d'hystérèse thermique est une facette importante du phénomène de TS, qui confère des potentialités d'applications, par exemple dans le domaine du stockage de l'information. Dans la littérature, deux approches sont utilisées pour accroître les interactions intermoléculaires entre les sites de Fe(II) afin d'obtenir une hystérèse la plus large possible. La première approche utilise des interactions faibles comme des liaisons de type hydrogène ou de type π - π et la deuxième approche utilise des liaisons covalentes. Nous reviendrons largement sur ces deux approches ultérieurement.

Une transition de spin peut également se produire en deux étapes de façon graduelle et/ou abrupte, en présentant un plateau entre les deux transitions (Figure I.2.4). La première transition en deux étapes pour un composé à base de Fe(II) a été découverte en 1982 pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ [31]. De façon générale, l'apparition d'un plateau au cours d'une TS thermique peut avoir différentes origines. Par exemple, dans le cas de certains composés mononucléaires le plateau est dû à la présence de différents sites cristallins [32]. Dans le cas de composés dinucléaires le plateau est dû à la transition d'une partie seulement des entités [33] en raison notamment d'une certaine modification énergétique du deuxième voisin (phénomène d'anti-coopérativité).

La Figure I.2.5 représente un cas typique correspondant à une TS incomplète. Une TS de ce type peut avoir différentes origines. Une transition de spin incomplète peut avoir lieu si un système possède des sites métalliques non équivalents. Dans ce cas, certains sites métalliques subissent une TS alors que les autres sites restent dans l'état HS sur toute la gamme de températures. Une TS incomplète peut être également associée à la dynamique de conversion. A basse température les cinétiques de relaxation HS vers BS peuvent devenir si lentes que le phénomène de TS est en quelque sorte bloqué : on a un « spin freezing » [34]. Autrement dit, il y a un blocage de l'état HS par un effet de trempe. Par exemple, ceci a été observé pour certains composés $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (L = 2,6-bis{3-méthylpyrazol-1-yl}pyridine) pour lesquels la TS thermique à basse température dépend fortement de la vitesse de refroidissement du matériau [35]. Dans certains cas, la transition de spin complète peut être induite en appliquant une pression externe [36].

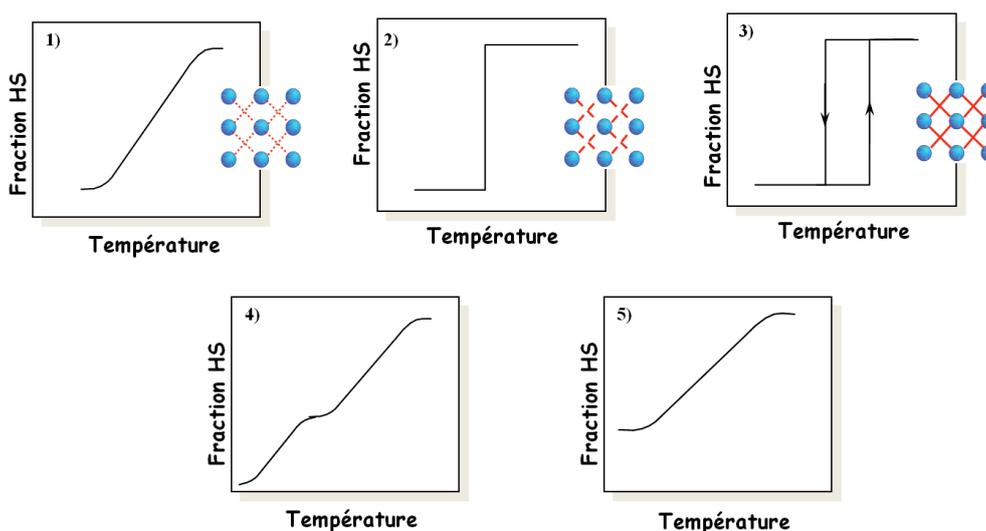


Figure I.2 : Variation de la fraction haut spin en fonction de la température pour une transition 1) graduelle 2) abrupte 3) avec hystérèse 4) en deux étapes 5) incomplète.

En résumé, différentes TS sont rencontrées à l'état solide et selon l'allure des courbes $\gamma_{\text{HS}} = f(T)$ elles peuvent être classifiées en deux groupes. Les transitions de spin graduelles ou abruptes qui ne présentent pas d'hystérèse sont dites *continues* alors que celles qui présentent un effet d'hystérèse sont dites *discontinues*. Les transitions de spin abruptes ou avec hystérèse sont dites *coopératives*, ce qui traduit « un dialogue » entre les sites de Fe(II) dans le réseau cristallin.

I.1.4. Thermodynamique de la transition de spin

I.1.4.1 Système sans interactions

Une transition de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces BS et HS décrite par : $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$. Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ΔG :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (I.1)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie et ΔS est la variation d'entropie. Ces variations se décomposent en deux contributions principales : l'une électronique ($\Delta H_{\text{él}}$ et $\Delta S_{\text{él}}$) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib} et ΔS_{vib}) [37, 38, 39]. La variation d'enthalpie est variable en fonction du composé et peut être directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$ estimée à environ 1000 cm^{-1} [40,41]. $\Delta S_{\text{él}}$ est la somme de deux contributions qui tiennent compte, respectivement des changements de spin ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$) et de moment orbital ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$) : $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} + \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$. Si l'on a une symétrie octaédrique parfaite, on doit tenir compte des deux contributions mais dans la plupart des cas, la symétrie est plus basse que O_h . Dans ce cas, la contribution orbitale peut être généralement négligée [40,41]. Pour le Fe(II), avec $S=0$ ou 2 , $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R[\ln\{(2S+1)_{\text{HS}}/(2S+1)_{\text{BS}}\}] = R\ln 5 = 13.38 \text{ J.K.mol}^{-1}$. La contribution d'origine électronique est donc constante et seule la contribution d'origine vibrationnelle influe sur la variation totale de l'entropie.

A l'équilibre ΔG s'annule, autrement dit les enthalpies libres des formes HS et BS sont égales. La température d'équilibre ou la température de transition $T_{1/2}$ est égale à :

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \quad (I.2)$$

A la température de transition $T_{1/2}$, il y a autant de molécules BS que de molécules HS (Figure I.3). En dessous de la température de transition $T_{1/2}$ ($\Delta H > T\Delta S$ d'où $\Delta G > 0$) ΔG est positif, le facteur enthalpie domine et l'état BS est le plus stable. Au dessus de $T_{1/2}$ ($\Delta H < T\Delta S$ d'où $\Delta G < 0$) ΔG est négatif, le facteur entropie domine et l'état HS est le plus stable. Ceci montre que la TS est un processus moléculaire gouverné par l'entropie.

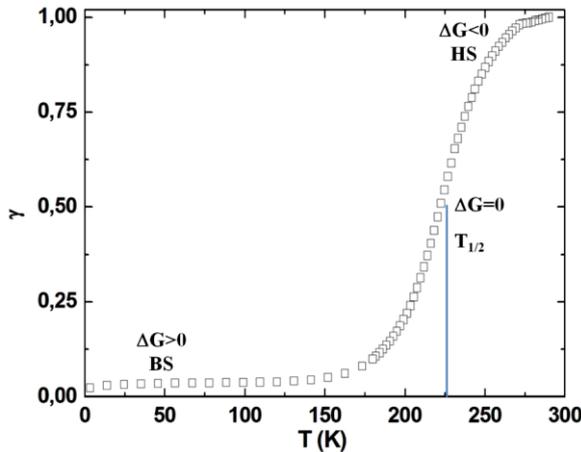


Figure I.3 : Schéma représentant une conversion de spin thermique graduelle de type Gibbs-Boltzmann en fonction de la température T.

I.1.4.2 L'influence des interactions intermoléculaires

A l'état solide, la plupart des transitions de spin ne correspondent pas à une statistique de type Gibbs-Boltzmann et les interactions intermoléculaires jouent un rôle prépondérant. Ce type d'interactions plus ou moins fortes est à l'origine d'un effet de coopérativité, entraînant ainsi un écart au simple peuplement thermique. La plupart des modèles rencontrés dans la littérature sont basés sur le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer [42,43]. Ce modèle suppose une répartition aléatoire des molécules dans un solide. Si l'on définit γ et $(1-\gamma)$ les fractions molaires associées, respectivement, aux états HS et BS, l'enthalpie libre du système constitué d'ions Fe(II) en interaction s'exprime alors suivant l'équation I.3 :

$$G = (1 - \gamma)G_{BS} + \gamma G_{HS} - TS_{\text{mix}} + T\gamma(1 - \gamma) \quad (I.3)$$

avec Γ le terme d'interaction intermoléculaires, S_{mix} l'entropie de mélange $S_{\text{mix}} = -R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$ et R la constante des gaz parfaits. Si l'on prend G_{BS} comme origine des énergies ($G_{\text{BS}} = 0$) et $\Delta G = G_{\text{HS}} = \Delta H - T\Delta S$, l'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \gamma\Delta H + \Gamma\gamma(1 - \gamma) - RT[(1 - \gamma)\ln(1 - \gamma) + \gamma\ln\gamma + \gamma\Delta S/R] \quad (\text{I.4})$$

A l'équilibre $(\partial G / \partial \gamma)_{T,P} = 0$, la température peut alors être exprimée en fonction de γ (équation I.5.). Cette équation permet par construction graphique d'obtenir l'évolution de γ en fonction de T .

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S} \quad (\text{I.5})$$

Selon la valeur de Γ plusieurs cas peuvent être envisagés (Figure I.4.) :

1. Quand $\Gamma < 2RT_{1/2}$, la transition est graduelle ce qui est la caractéristique d'interactions intermoléculaires faibles.
2. Quand $\Gamma = 2RT_{1/2}$, la transition est abrupte ce qui est la caractéristique d'interactions intermoléculaires fortes.
3. Quand $\Gamma > 2RT_{1/2}$, la transition est abrupte avec hystérèse ce qui est la caractéristique d'interactions intermoléculaires très fortes. Plus les interactions sont importantes et plus l'hystérèse thermique sera prononcée.

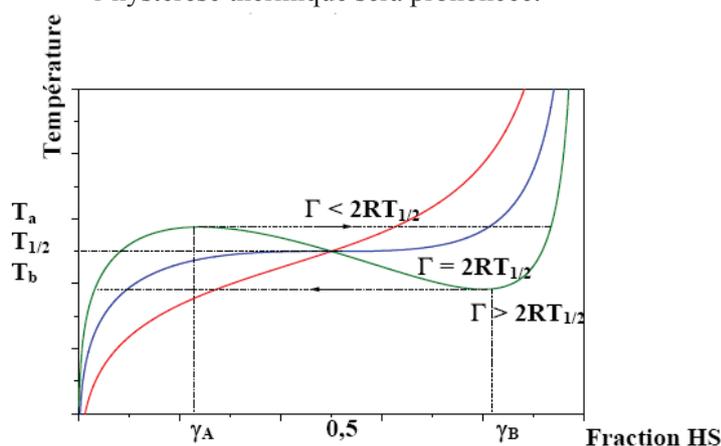


Figure I.4. : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de Γ . $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2RT_{1/2}$) et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$) [13].

Aujourd'hui sur la base de l'ensemble des travaux décrits dans la littérature, il est bien connu qu'une transition de spin abrupte ou la présence d'hystérèse reflète une certaine coopérativité au sein du solide, entre les centres métalliques, qui est véhiculé à travers les différentes interactions intermoléculaires comme : van der Waals, liaisons hydrogène, interactions de type π - π , liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires)... A l'état solide, ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des molécules de solvants, des contre-anions utilisés... Autrement dit, chaque type d'interaction présent dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement de la transition de spin. Le contrôle complet de ces variables est encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la TS sont encore imprévisibles. Ceci fait qu'aujourd'hui de plus en plus de chimistes et de physiciens apportent leur contribution.

I.1.5. Origines de la coopérativité

Depuis la découverte de la TS, la nature de la coopérativité a toujours été un sujet de débat et de nombreuses explications sur le sujet ont été avancées [37,42,43,44]. En particulier, des effets électroniques ou des effets stériques ont été proposés pour expliquer l'origine des interactions coopératives dans un solide.

En ce qui concerne les effets électroniques, il est proposé que la coopérativité soit transmise d'une molécule à une autre par l'intermédiaire du couplage entre les électrons et le bain de phonons. Ce couplage implique des modes de vibration intra- et intermoléculaires [37] et conduit à la formation de domaines moléculaires de même spin. Ces domaines grossissent grâce à un mécanisme de nucléation/croissance et la taille des domaines dépendent de ce mécanisme. Selon ce modèle, plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition de spin est abrupte.

Les effets stériques ont été quant à eux abordés au travers du modèle élastique introduit par Spiering en 1982 [45,46,47]. Ce modèle fait appel à diverses approximations provenant de la mécanique des solides et décrit les interactions à longue distance entre les molécules. Les sites actifs (les centres métalliques) sont considérés comme des sphères [48] ou des ellipsoïdes [49] durs, dont le volume et la forme dépendent de leur état de spin, placés dans le cristal qui constitue un milieu homogène, isotrope et élastique, et qui sont reliés les uns aux autres par des interactions élastiques (ressorts) (Figure I.5.). Pendant la transition de spin, les contraintes engendrées par le changement du volume de la sphère de coordination, et de la forme des molécules, créent une pression interne au système qui est transmise à travers l'ensemble du réseau cristallin. Ceci conduit à la coopérativité dans le réseau moléculaire. Ce modèle est souvent utilisé, puisqu'il permet avec succès la description de nombreux types de comportement, en particulier lorsque les atomes de fer sont dilués dans un cristal.

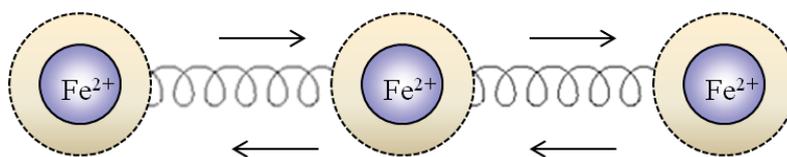


Figure I.5 : Représentation schématique des effets stériques.

En 1979 [50], la théorie proposée par Kambara implique un couplage de Jahn-Teller entre les électrons d et une distorsion locale. Cette étude microscopique est basée sur la théorie du champ de ligand. Le modèle de Zimmermann et König proposé en 1977 [51] suggère quant à lui une différence de densité de phonon dans le réseau pour chaque état de spin et que l'interaction coopérative soit gouvernée par l'entropie du système.

Dans la plupart des systèmes, les interactions à longue distance dominent. Dans certains cas cependant il faut considérer une contribution supplémentaire liée aux interactions à courte distance, qui peut se traduire par une transition en deux étapes [52]. En estimant que l'interaction électrostatique entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre les molécules de même spin [53], il a également été suggéré que les interactions d'origine électrostatiques entre les molécules pouvaient également contribuer à la coopérativité.

I.1.6. Transition de spin induite par différentes perturbations

I.1.6.1 Transition de spin induite par la pression

Les premières études concernant l'effet de la pression sur la transition de spin remontent à 1969 [54]. L'application d'une pression hydrostatique ($0 < P < 3-4$ GPa) sur un système moléculaire

induit une diminution du volume car la compressibilité volumique est toujours positive. Cet effet dans un premier temps favorise la stabilisation de l'état BS de plus petit volume [42,55,56]. Ceci entraîne donc un déplacement de la température de transition vers les températures les plus élevées.

Dans l'approximation du champ moyen le modèle de Spiering considère que l'influence de la pression sur la transition de spin est déterminée par l'ampleur ΔV de la variation de volume de la maille cristalline par molécule présentant une transition de spin, par les interactions des molécules entre elles et avec le réseau [57, 58]. En tenant compte de ces termes, la variation de l'enthalpie libre, sous une pression externe P , est définie par :

$$\Delta G = \gamma \Delta F_{HL} + F_{int}(\gamma, T) - TS_{mix}(\gamma) + \gamma P \Delta V \quad (I.6)$$

avec γ fraction molaire HS, ΔF_{HL} variation des énergies libres due à la transition de spin, $S_{mix}(\gamma) = -k_B[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$. Le terme d'interaction $F_{int}(\gamma, T) = \Delta_s \gamma - \Gamma \gamma^2$, avec Δ_s la différence d'énergie libre causée par l'interaction des complexes avec la matrice hôte, et Γ le terme d'interactions intermoléculaires [48,59,60,61]. En introduisant l'énergie élastique des complexes, on peut alors regrouper de la façon suivante :

$$\Delta F_{HL} + \Delta_s = \Delta F_{él} + \Delta_{élast} \quad (I.7)$$

$\Delta F_{él}$ et $\Delta_{élast}$ représentent les variations d'énergie libre électronique et d'énergie élastique du système. $\Delta_{élast}$ et Γ peuvent être exprimés, par le biais de diverses approximations, par rapport au module élastique, au ratio de Poisson, à la variation de volume moléculaire ΔV_{HL} et au volume cristallin disponible par molécule.

Ce formalisme a permis de rendre compte de la variation de $T_{1/2}$ sous l'influence de la pression mesurée en utilisant différentes techniques comme : susceptibilité magnétiques [62,63,72,73], spectroscopie Mössbauer [64], ou d'absorption et de réflectivité optique [65,78].

Dans la littérature différentes situations ont été décrites [42,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77]. La plupart des études réalisées confirment l'augmentation de $T_{1/2}$ et la diminution de la largeur d'hystérèse $\Delta T_{1/2}$ par application de la pression. Dans le cas de composés HS sur tout l'intervalle de température, il a été rapporté une stabilisation de l'état BS [42, 74, 75]. Dans la plupart des cas, après application de la pression, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de TS initiales. Toutefois, certains composés présentent des comportements atypiques : $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ (phy = 1,10-phénanthroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone) montre une augmentation de $\Delta T_{1/2}$ [57], $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-PEA = (E)-4-(phényléthynyl)-N-(pyridin-2-ylméthylène)aniline) montre une diminution de $T_{1/2}$ et une augmentation de $\Delta T_{1/2}$ [73], $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, A = chlorobenzènesulfonate) montre un évolution non-monotone de $\Delta T_{1/2}$ [78], $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) montre la stabilisation complète de l'état HS [68]. Pour les 3 premiers composés, l'introduction d'une variation du module élastique avec la pression dans le modèle développé par Spiering a permis d'expliquer le comportement observé [57,58]. Pour le $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ une transition structurale induite sous pression est soupçonnée [68]. Enfin il convient de signaler que des composés BS présentant une forte rétrodonation métal-ligand, typiquement $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, subissent une TS partielle vers l'état HS à pression élevée ($P > 4$ GPa) [55,56]. Ce comportement est expliqué par la forte stabilisation par la pression des orbitales π^* des ligands, entraînant une diminution du champ de ligands.

I.1.6.2 Transition de spin induite par le champ magnétique

Les premiers travaux concernant l'étude d'un champ magnétique sur les propriétés de transition de spin de certains complexes datent de 1980 [79,80]. Il a ainsi été déterminé que l'application d'un champ magnétique favorise l'état le plus magnétique. Dans le cas du Fe(II), l'application d'un champ magnétique favorise donc l'état HS. En 1983 [80], une expérience menée sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ en champ statique (5.5 Tesla) a révélé un déplacement de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures de 0.11 K (Figure I.6). Quelques années plus tard, l'influence d'un champ magnétique de 22 T a été étudiée sur un composé du Co(III) [81]. Les auteurs ont observé un déplacement de la température de transition de 0.6 K.

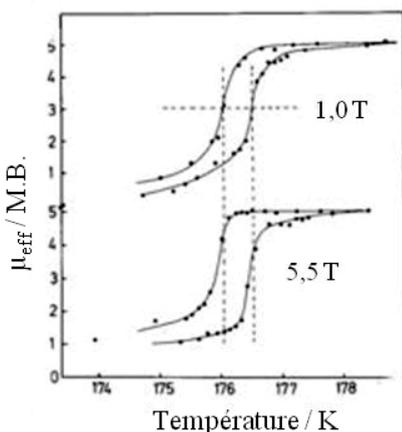


Figure I.6 : Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [80].

Plus récemment, l'étude du comportement du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ soumis à un champ magnétique pulsé de 32 T a montré la possibilité de modifier l'état de spin de ce système [82]. En se plaçant au pied de la TS du composé, l'application d'un pulse permet d'accroître la proportion d'état HS et un modèle basé sur le champ moyen a été proposé [82].

I.1.6.3 Transition de spin induite par la lumière

La commutation la plus spectaculaire d'un état BS vers un état HS ou l'inverse est celle induite par une irradiation lumineuse. En termes d'applications, l'utilisation d'une irradiation lumineuse pour induire une transition de spin est un outil intéressant car facile et rapide. A ce jour, deux voies sont possibles pour induire une photocommutation : 1) l'irradiation du ligand par effet LD-LISC (Ligand Driven-Light Induced Spin Change) ; et 2) l'irradiation d'un système à très basse température, qui consiste à agir directement sur le métal par l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping).

a) L'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)

L'effet LD-LISC permet d'obtenir une transition de spin photo-induite à partir d'une modification photochimique du ligand [83]. Le principe consiste à utiliser un ligand sensible à la lumière. Dans ce cas, la transition de spin est due à la variation du champ de ligand induite par les modifications structurales du ligand. Par exemple, dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ (stpy = 4-styrylpyridine) le ligand stpy subit une isomérisation partielle *trans*→*cis* sous irradiation lumineuse à 140 K [85b]. Le composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ présente une transition de spin autour de 190 K, alors que le composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ reste dans l'état haut spin sur toute la gamme de température 10 – 300 K (Figure I.7) [84]. Dans la littérature, ce phénomène a été rapporté dans le cas de composés à base de Fe (II) et Fe (III) avec des ligands de type pyridine-CH=CH-R [85]. Un facteur limitant est la fatigabilité des ligands utilisés à cause de leur forte réorganisation lors

de la transition de spin. Néanmoins, divers travaux de mise en forme ont été réalisés [86], notamment en utilisant la technique de films Langmuir-Blodgett [86,87].

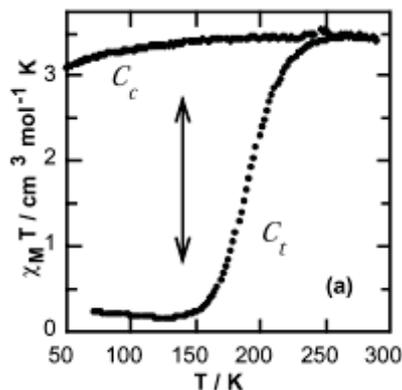


Figure I.7 : Propriétés magnétiques des isomères *cis* et *trans* du complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$. (C_c = isomères *cis* et C_t = isomères *trans*) [84].

b) LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping)

Le phénomène de commutation photo-induite a été observé en phase liquide pour la première fois en 1982 [88]. En 1984, Decurtis et coll. [89] ont montré la possibilité de convertir le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltétraazole) d'un état BS vers un état HS métastable en phase solide par irradiation lumineuse à 514 nm à très basse température. Ce phénomène a été nommé LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping). La durée de vie de l'état HS métastable du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à 20 K est de l'ordre de 10^6 s, soit supérieure à 11 jours. Une explication a été proposée, qui fait intervenir deux passages intersystèmes successifs. Le mécanisme est illustré par la Figure I.8 [90].

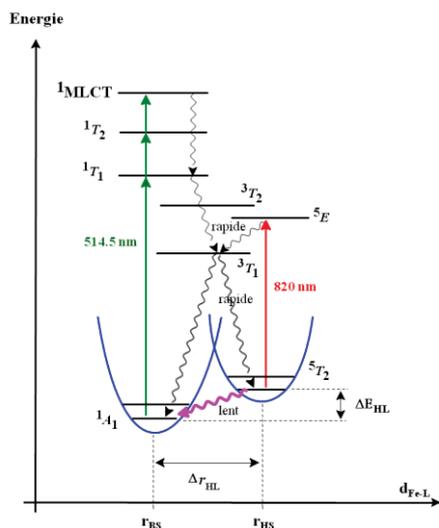


Figure I.8 : Illustration schématique du mécanisme photophysique du LIESST et reverse-LIESST du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [90].

L'irradiation à 515 nm induit une transition électronique de l'état BS 1A_1 vers l'état excité 1T_1 . L'état 1T_1 relaxe de manière non radiative vers un état triplet intermédiaire 3T_1 (d'énergie plus basse) et ensuite vers l'état HS métastable 5T_2 . A basse température, le système peut rester piégé dans l'état HS car la barrière d'énergie est supérieure à l'énergie thermique du système. Le processus de relaxation $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ est gouverné par effet tunnel. Le retour à l'état initial BS peut également s'effectuer par irradiation dans la bande d'absorption d-d de l'état HS ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) à 820 nm, suivie d'une relaxation $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$. Ce dernier phénomène a été nommé reverse-LIESST et mis en évidence pour la première fois par Hauser en 1986 [91]. Il n'est observable qu'en l'absence de bandes d'absorption intenses pouvant recouvrir la bande d'absorption d-d $^5T_2 \rightarrow ^5E$ (typiquement une bande

d'absorption MLCT - Metal to Ligand Charge Transfer- dans le visible observée avec des ligands π -accepteurs, pyridines, pyrazoles, etc...).

De nombreux travaux ont également été consacrés à l'étude des processus de photo-commutation dans les composés à base de Fe(II) tant en solution qu'à l'état solide. Mc Garvey et coll. ont été les premiers à décrire la photoconversion de l'état BS vers HS en solution par un laser pulsé [92]. Depuis de nombreuses expériences pompe-sonde ont été réalisées au cours des dernières décennies [93,94,95]. Par exemple, les processus de relaxation des trois composés : $[\text{Fe}(\text{tren})(\text{py})_3]^{2+}$ ($\text{tren}(\text{py}) = \text{Tris}(2\text{-pyridylmethyliminoethyl})\text{-amine}$) dans CH_3CN [93], $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) dans H_2O [94] et $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ ($\text{phen} = 1,10\text{-phénanthroline}$) dans CH_3CN [95] ont été méticuleusement étudiés. Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ Tribollet et coll. [95] ont prouvé que le processus de relaxation mettait en jeu une cascade d'états : $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2^* \rightarrow ^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ (Figure I.9). Les constantes de relaxations pour les voies successives de relaxations sont $\tau_1 < 100$ fs pour l'étape de relaxation $^1\text{MLCT}_a \rightarrow ^3\text{MLCT}$, $\tau_2 = 220 \pm 40$ fs pour l'étape de relaxation $^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2^*$, $\tau_3 = 8.6 \pm 0.2$ fs pour l'étape de relaxation $^5\text{T}_2^* \rightarrow ^5\text{T}_2$ et $\tau_4 = 1.1 \pm 0.1$ ns pour l'étape de relaxation $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ (Figure I.9). Dans cette étude, les auteurs ont mis en évidence les transitions optiques $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}^*$ et $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{MLCT}$.

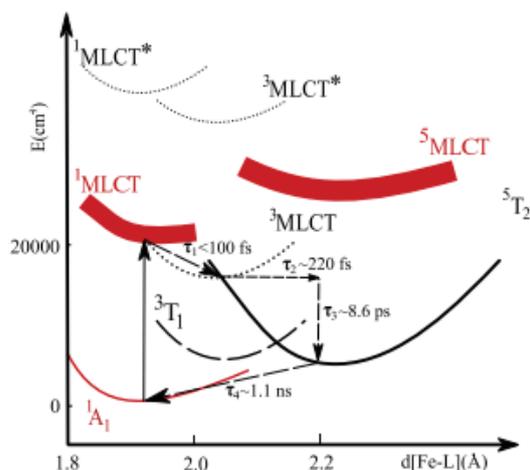


Figure I.9 : Diagramme énergétique des processus de relaxation non radiative identifiés pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ dans CH_3CN . Les flèches pleines et en pointillés représentent respectivement les transitions permises et interdites optiquement [95].

A l'état solide, les processus de relaxation de l'état HS vers l'état BS sont fortement influencés par la coopérativité [96,97]. Pour un composé qui présente une transition de spin graduelle, peu coopérative, la relaxation HS (métastable) \rightarrow BS peut être décrite par une cinétique du premier ordre, c'est-à-dire par un déclin de type exponentiel. Pour un composé qui présente une transition de spin abrupte, coopérative, la constante de vitesse k du processus de relaxation n'est plus indépendante de la fraction HS x_{HS} et la relaxation HS (métastable) \rightarrow BS est de type sigmoïdal.

Parallèlement à l'étude des processus de relaxation, Létard et coll. [98] ont proposé de déterminer systématiquement (avec la même procédure) pour les composés présentant un effet LIESST, la température à laquelle l'information photo-induite "disparaissait". Cette valeur notée $T(\text{LIESST})$, permet ainsi une comparaison directe de l'ensemble des composés. La Figure I.10 représente schématiquement une telle expérience. Le composé dans son état HS est introduit dans un magnétomètre SQUID. Ensuite, la température est abaissée jusqu'à 10 K suffisamment lentement pour permettre à la transition de spin thermique de se produire. A basse température, dans l'état BS, le matériau est irradié à une longueur d'onde appropriée (généralement déterminée à partir des spectres d'absorption optique), le peuplement de l'état HS photo-induit étant monitoré par l'accroissement du moment magnétique. Lorsque l'état photosaturé est atteint, l'irradiation est stoppée et la température du système augmentée à une vitesse constante de 0.3 K/min. A basse température la fraction molaire

HS reste quasi-constante, les processus de relaxation sont principalement gouvernés par l'effet tunnel, à savoir indépendamment de la température. A plus haute température, les processus de relaxation s'accroissent (région activée thermiquement) et la fraction HS diminue fortement en quelques kelvins. La valeur du T(LIESST) est déterminée par la position du point d'inflexion de la fraction HS par rapport à la température.

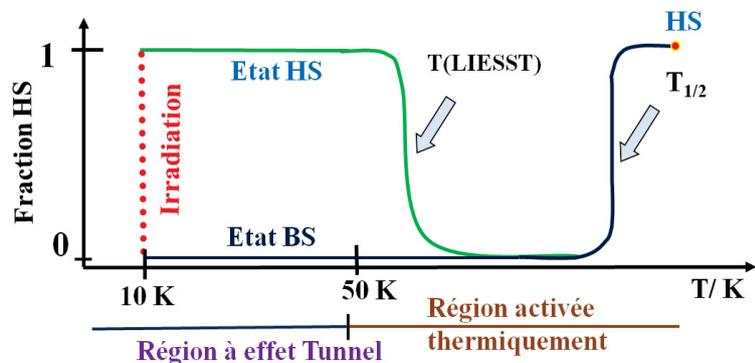


Figure I.10 : Représentation schématique du protocole expérimental de mesure du T(LIESST) [98].

A l'issue de la détermination systématique du T(LIESST), une base de données a été créée en fonction de la température de transition de spin thermique $T_{1/2}$. La Figure I.11 représente cette base de données. Il a été observé qu'en fonction des configurations des complexes (denticité des ligands...) les propriétés physiques des matériaux T(LIESST) et $T_{1/2}$ suivent des droites parallèles fonction d'une valeur de température T_0 selon la relation $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ [99,100]. Autrement dit, la température T(LIESST) et la température $T_{1/2}$ sont liées [101,102], et le rôle joué par la sphère de coordination, à travers la denticité du ligand et/ou la déformation de l'octaèdre FeN_6 , est primordial.

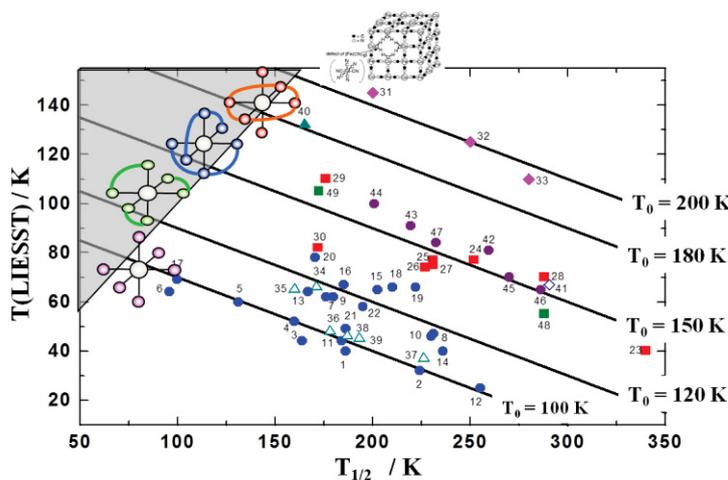


Figure I.11 : Base de données T(LIESST) / $T_{1/2}$. Influence de la sphère de coordination sur la température T(LIESST) [101].

En '98 Létard et coll. ont mis en évidence la possibilité d'obtenir une hystérèse thermique sous irradiation permanente à 647 nm pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I [103]. Cette hystérèse thermique a été nommée par les auteurs LITH « Light Induced Thermal Hysteresis ». Varret et coll. [104] ont introduit par la suite une équation maîtresse permettant de décrire parfaitement cet effet. L'observation d'un effet LITH est caractéristique pour les systèmes fortement coopératifs. Ce phénomène résulte de la compétition entre l'irradiation et la relaxation de l'état HS. Pour vérifier si le système présente un caractère bistable ou si l'hystérèse observée est purement cinétique, Létard et coll. [103] ont enregistré différents points photostationnaires : en partant d'une fraction HS nulle ou complète. Sur la base de cette expérience, ces auteurs ont déduit l'hystérèse quasi-statique d'une largeur (10 K) beaucoup plus petite que l'hystérèse apparente (35 K).

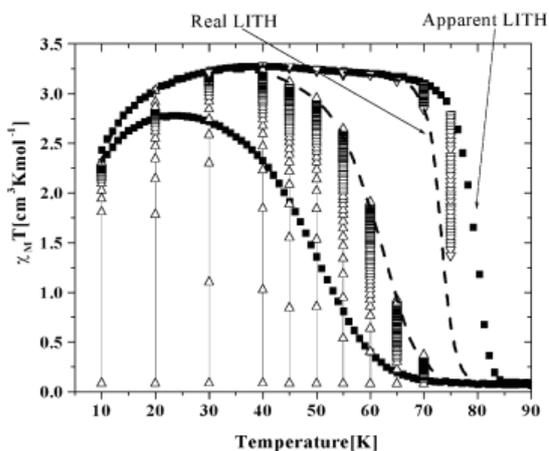
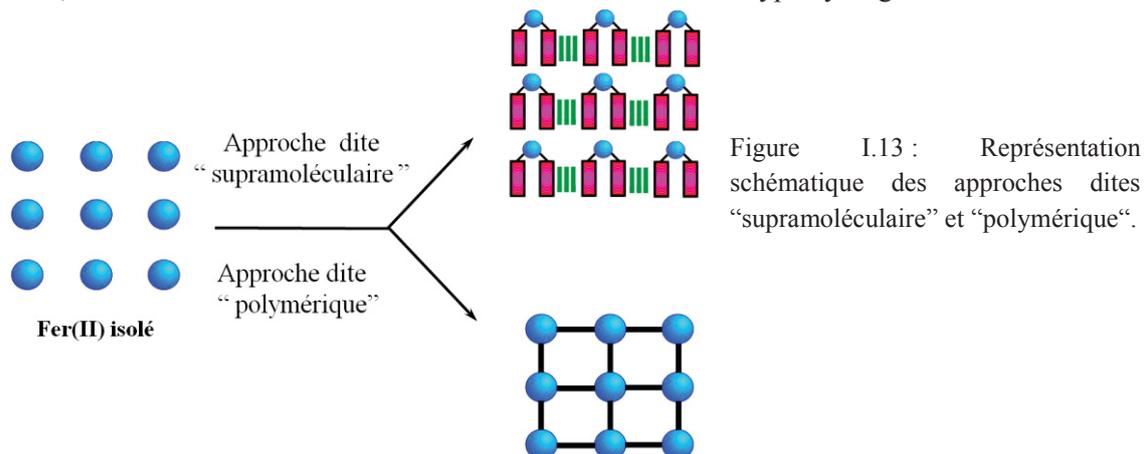


Figure I.12 : LITH dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ phase I. – représentent l'hystérèse quasi-statique, ■ l'hystérèse cinétique, Δ irradiation du composé à partir de l'état BS et ∇ à partir de l'état HS [104].

En 2004, Freysz et coll. [105] ont décrit la possibilité de photoconvertir un état BS vers un état HS par irradiation avec un laser pulsé de 8 ns au centre d'une hystérèse thermique. Cette expérience a été réalisée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ [105]. Quelques années plus tard, Bousseksou et coll. [106] ont rapporté un résultat similaire à température ambiante sur des cristaux de $[\text{FePz}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ (Pz = Pyrazine) par application d'un laser pulsé et étude par spectroscopie Raman. Par la suite, Freysz et coll. [107] ont démontré que la conversion de l'état BS vers HS au centre de l'hystérèse est causée par l'augmentation de température due au laser.

Chapitre I.2. Transition de spin et ingénierie moléculaire

Au fil des années de nombreux travaux ont été consacrés à étudier la notion de coopérativité associée au phénomène de TS. Dans la littérature, il existe deux approches à ce jour pour synthétiser des systèmes coopératifs : l'approche dite « polymérique » et l'approche dite « supramoléculaire » (Figure I.13). La première consiste à créer des systèmes coopératifs à travers des liaisons covalentes entre les sites Fe(II). Il s'agit ainsi de composés polynucléaires et de polymères de coordination. L'approche supramoléculaire consiste, quant à elle, à créer une forte coopérativité dans un réseau cristallin, sur la base d'une multitude de liaisons dite « faibles » de type hydrogène et/ou π - π .



Nous allons ci-après décrire chacune de ces deux approches. Une attention toute particulière sera portée aux travaux impliquant une série de complexes mononucléaires $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2\text{NCS}]_2$. Sur cette base, nous présenterons les premiers objectifs de notre étude.

I.2.1. L'approche polymérique : création de liaisons covalentes

Des efforts importants ont été entrepris par les chimistes pour synthétiser et étudier divers types de polymères de coordination. Il existe ainsi aujourd'hui une large gamme de polymères de coordination à transition de spin $1D$, $2D$ et $3D$. Parmi ces polymères de coordination, une classe importante regroupe les polymères impliquant les groupements 1,2,4-triazole, tétrazole..., ainsi que les réseaux bi- et tridimensionnels à ponts cyanure. A titre d'exemple on peut citer le polymère de coordination $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) qui présente une transition de spin extrêmement abrupte avec une hystérèse de 21 K ($T_{1/2\downarrow} = 123.5$ K et $T_{1/2\uparrow} = 144.5$ K) [108], les composés $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{entz})_3\}_2](\text{A})_2$ ($\text{A} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- et $\text{N}(\text{entz})_3$ = tris[(tétrazol-1-yl)-éthane]amine) à base de 1-R-tétrazole [109] avec l'anion BF_4^- ($T_{1/2\downarrow} = 167$ K et $T_{1/2\uparrow} = 176$ K) et l'anion ClO_4^- ($T_{1/2\downarrow} = 157$ K et $T_{1/2\uparrow} = 168$ K) [110]. Un autre exemple de composé bidimensionnel est le composé $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (tvp = 1,2-bis-(4-pyridyl)-éthylène) [111] qui présente une transition de spin assez abrupte sans réelle hystérèse. Dans d'autres cas, les résultats sont plus décevants, à l'exemple des chaînes $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [112, 113] qui présentent une transition de spin graduelle entre 60 K et 120 K et/ou les composés bidimensionnels dérivés du groupement bipyridine également coopératifs.

En fait, à ce jour il n'existe que deux familles de polymères de coordination permettant d'obtenir des TS avec des hystérèses autour de l'ambiante. La première est issue des systèmes triazole, l'autre est connue sous le nom de réseaux de Hoffman.

I.2.1.1 Les chaînes linéaires à base de 1,2,4-triazole

Les polymères à base de triazoles 4-R-1,2,4-triazole sont constitués de chaînes unidimensionnelles de formule générale $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{A}$ et $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{anion}$). Ces composés sont peu cristallins, ce qui a longtemps empêché toute étude par rayons X sur monocristal. Des études EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [114, 115, 116], WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) [117] et XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) [118] sur des échantillons microcristallins ont toutefois permis de collecter un certain nombre d'information structurale. Les ligands 1,2,4-triazoles forment avec les Fe(II) des chaînes linéaires, et les atomes de fer(II) voisins sont triplement pontés par l'intermédiaire des atomes d'azote du triazole en position 1 et 2. L'arrangement linéaire a été confirmé par la structure résolue à partir des cristaux d'un composé similaire à base de cuivre, $[\text{Cu}^{2+}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dans lequel les contre-ions et les molécules d'eau non coordonnées ont été localisés entre les chaînes polymériques [115, 116, 119]. En fait, ce n'est qu'en 2011 que la structure du polymère $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ($\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$) a été résolue sur monocristal [120]. Elle confirme l'arrangement linéaire des chaînes polymériques dans le cristal.

Parmi les polymères à base de 1,2,4-triazole, les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2$ sont les plus intéressants en terme de propriétés magnétiques. Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ ($\text{Htrz} = 4\text{-H-1,2,4-triazole}$) a été rapporté pour la première fois par Haasnoot et coll. en 1977 [121]. La dépendance en température du produit $\chi_M T$ représentée sur la Figure I.14 révèle une transition très abrupte au-delà de la température ambiante ($T_{1/2\downarrow} = 345 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 385 \text{ K}$) avec une hystérèse $\Delta T_{1/2} = 40 \text{ K}$ [12,122]. Dans un premier temps, l'hystérèse assez large a été associée à une transition de phase cristallographique [123,117]. Cependant, une étude réalisée à partir des diffractogrammes de poudre sur synchrotron pour les états HS et BS a infirmé cette hypothèse de transition de phase cristallographique [124]. L'idée avancée aujourd'hui est que l'hystérèse thermique est associée aux fortes interactions élastiques présentes dans ce matériau [125].

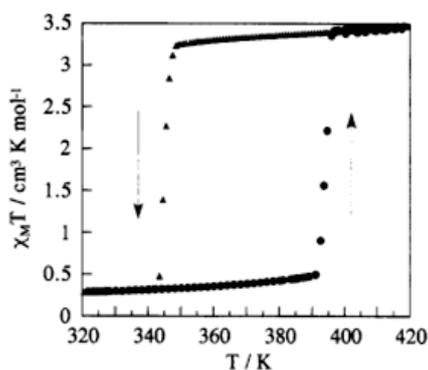


Figure I.14 : Propriétés magnétiques du composé polymérique $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ [122].

En ce qui concerne le matériau $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ [126] une large hystérèse proche de la température ambiante a été décrite avec $T_{1/2\downarrow} = 313 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 348 \text{ K}$, $\Delta T_{1/2} = 35 \text{ K}$ [127]. Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été, quant à lui, décrit pour la première fois par Kahn et coll. [122a]. Ce composé présente la particularité d'avoir un cycle d'hystérèse (28 K) centré autour de la température ambiante ($T_{1/2\downarrow} = 279 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 307 \text{ K}$; $T_{1/2} = 293 \text{ K}$).

Au fil des études, il a été observé que la TS de ces polymères dépendait fortement de la nature des substituants en position 4 du triazole, du contre-ion et du solvant de synthèse. En général, la largeur de l'hystérèse observée est de 10 à 40 K [128]. Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$ ($\text{hyetrz} = 4\text{-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole}$), il a été démontré une corrélation directe entre la taille du contre-ion non coordonné présent dans le matériau et la température de transition : plus la taille de ce contre-ion est grande, plus la température de transition diminue et à chaque fois une hystérèse de 10 K

est préservée [129]. Il a également été observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot \text{X}$ (X = solvant) que la TS dépendait de la nature du solvant non coordonné [130] : à savoir $\text{X} = \text{MeOH}$ $T_{1/2} = 75 \text{ K}$ < non solvaté $T_{1/2} = 105 \text{ K}$ < DMA $T_{1/2} = 145 \text{ K}$ < DMF $T_{1/2} = 235 \text{ K}$ < $3\text{H}_2\text{O}$ BS à 300 K .

Enfin, il convient de signaler que la TS des polymères à base de 1,2,4-triazoles dépend de l'état d'hydratation du matériau [130,131, 132]. Par exemple, pendant le chauffage le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ perd irréversiblement trois molécules d'eau non coordonnés [131], tandis que le même phénomène est réversible dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

I.2.2. Réseau de Hoffman

Une autre famille de polymère de coordination connue pour présenter une hystérèse autour de l'ambiante est un type de clathrate appelé réseau de Hoffman. La formule originelle du réseau de Hoffmann [133] est $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$ avec G molécules de solvants (comme le benzène, le pyrrole, le thiophène ou le furane) insérées dans les cavités de la structure. Les deux ions de Ni(II) pontés par les ligands cyanure définissent un réseau en deux dimensions (Figure I.15.a).

Aujourd'hui, de nombreux analogues au réseau de Hoffman sont connus. Par exemple, Iwamoto et coll. ont développé une série de composés de formule $\{\text{M}(\text{NH}_3)_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$ avec $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ et $\text{M}' = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$. Les mêmes auteurs ont obtenu des composés tridimensionnels en remplaçant les molécules d'ammoniaque par des ligands coordinants comme l'éthylènediamine ou le 1,4-diaminobutane (Figure I.15.b).

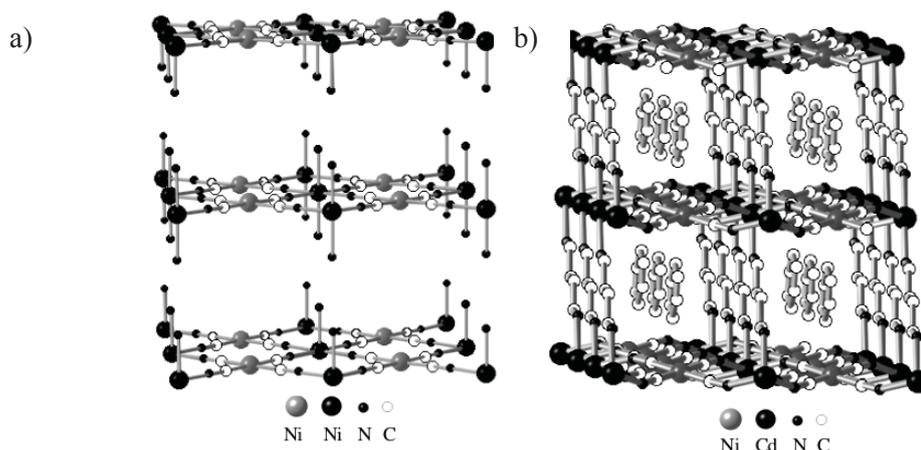


Figure I.15 : Structure des Clathrates d'Hoffmann a) $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$, réseau 2D et b) $\{\text{Cd}(\text{1,4-diaminobutane})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{benzène}$, réseau 3D [133].

Le premier composé dérivé du réseau de Hoffmann à transition de spin [134] est le complexe $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$. Ce matériau est un réseau bidimensionnel où les molécules de pyridine substituent les entités ammoniacales. Les auteurs ont observé une transition de spin coopérative avec hystérèse entre 186 à 196 K.

En 2001, Real et coll. ont rapporté des propriétés similaires pour les analogues au Pt(II) et Pd(II) [135]. Ces mêmes auteurs ont démontré que le remplacement de la pyridine par la pyrazine conduisait à des réseaux tridimensionnels de formule générale $\{\text{FePzM}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec Pz = pyrazine et $\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$). Les complexes tridimensionnels se sont révélés beaucoup plus coopératifs que les systèmes bidimensionnels avec des largeurs d'hystérèse entre 20 et 40 K [133]. De plus, l'augmentation observée de la température de transition des systèmes tridimensionnels en comparaison des systèmes bidimensionnels ne peut s'expliquer par la simple variation du champ de

ligand puisque la pyridine possède un champ de ligand plus fort que la pyrazine. Une des explications avancée par les auteurs est associée à la plus grande rigidité du réseau à base de pyrazine susceptible d'induire une pression interne qui stabiliserait l'état bas spin et augmenterait la température de transition [136].

Pour le $[\text{FePzPt}(\text{CN})_4]$ une fois déshydraté, le complexe devient plus coopératif, les températures de transition $T_{1/2}$ sont déplacées vers les hautes températures, avec l'hystérèse centrée autour de la température ambiante [137]. Il a également été mis en évidence qu'en fonction de la taille et du nombre de molécules de solvants insérées dans le réseau cristallin du $[\text{FePzM}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Pt}, \text{Ni}$) l'état HS ou BS était stabilisé [138].

Un autre exemple de polymère de coordination dérivé du réseau de Hoffmann est le réseau tridimensionnel $[\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}(\text{CN})_4]$ basé sur le ligand 4,4'-azopyridine (azpy) [139]. Il a été rapporté pour ce réseau une porosité plus importante que pour l'analogue avec la pyrazine. Le complexe monohydraté $[\text{Fe}(\text{azpy})\text{M}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ transite autour de la température ambiante avec une hystérèse de 10 K et l'analogue déshydraté présente une TS à 175 et 190 K avec une hystérèse de 15 K. Le caractère moins coopératif de ce dérivé en comparaison à l'analogue avec la pyrazine a été expliqué par la flexibilité du ligand azpy, qui en quelque sorte atténue les modifications du noyau FeN_6 au sein du réseau cristallin au cours de la transition.

I.2.3. Approche supramoléculaire : composés mononucléaires

En comparaison avec les polymères de coordination, il convient de signaler que la majorité des composés mononucléaires décrits dans la littérature ne présentent pas d'hystérèse. En fait dans un solide moléculaire, même si les ions $\text{Fe}(\text{II})$ ne sont pas totalement isolés les interactions intermoléculaires restent faibles. Il existe cependant un certain nombre d'exemple où l'ingénierie moléculaire a permis de créer au sein du réseau la présence d'interactions fortes, de type π - π et/ou liaisons hydrogène, permettant d'accroître les interactions intermoléculaires et engendrer la présence d'une hystérèse. Ce type de situation a été décrit avec des ligands à base de cycles aromatiques, des ligands présentant des groupements donneurs/accepteurs favorables à la création de liaisons hydrogène, et/ou lorsque le réseau cristallin contient des entités non-coordinées (anions, molécules de solvant).

I.2.3.1 Composés mononucléaires $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$

Au début des années '90 il existait une certaine polémique sur l'obtention d'un composé mononucléaire coopératif à large hystérèse. A cette époque, aucun composé mononucléaire à TS ne présentait des interactions intermoléculaires (et/ou liaison hydrogène) suffisantes pour obtenir un matériau à large hystérèse. Un premier exemple basé probablement sur un réseau de liaisons hydrogène, le complexe $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3-bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine), a été rapporté en 1996 par Buchen et coll. avec une hystérèse apparente de 140 K [140].

En 1997, Létard et coll. [145] ont décrit le premier composé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ présentant un large réseau de liaisons π - π avec une hystérèse de 37 K. L'idée a été d'utiliser un long plateau aromatique pour favoriser ces interactions π - π et donc la coopérativité. Un an plus tard, cette approche a été confortée par l'étude réalisée sur le $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ [141], décrit avec une hystérèse de 40 K.

Depuis 1997, des efforts importants ont été effectués dans le groupe de Sciences Moléculaires (ICMCB) autour de la famille des composés $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{PM} = \text{N}-(2'\text{-pyridylméthylène})$ et $\text{L} =$ unité aromatique Schéma I.1) afin d'établir des corrélations entre la température de transition, le degré de coopérativité et les interactions intra- et/ou intermoléculaires. En particulier ce sujet a été étudié durant la thèse de Mathieu Marchivie [142]. Les études cristallographiques réalisées sur cette

famille de composés ont notamment fait l'objet d'un chapitre d'un ouvrage dédié au phénomène de la transition de spin [143]. Les différents ligands de type PM-L (Figure I.16) possèdent des systèmes conjugués avec une longueur modulable. L'objectif a été d'utiliser ce type de ligands à long plateau aromatique pour tenter d'accroître les interactions intermoléculaires de type π - π .

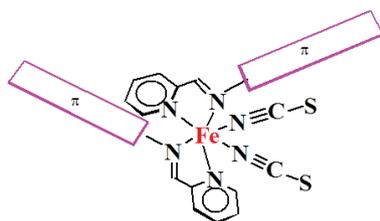


Schéma I.1 : Représentation schématique des complexes mononucléaires de la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$



La Figure I.16 présente quelques exemples de composés appartenant à cette famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-AZA})_2(\text{NCS})_2]$ (AZA = 4-(phénylazo)aniline) présente une conversion de spin graduelle et complète à $T_{1/2} \approx 184$ K [148]. Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ présente deux phases selon le mode de synthèse. La phase I montre une transition de spin abrupte avec hystérèse, $\Delta T = 5$ K ($T_{1/2\uparrow} = 173$ K et $T_{1/2\downarrow} = 168$ K) [144]. La phase II montre une transition de spin graduelle avec $T_{1/2} \approx 205$ K [144]. Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ présente, quant à lui, une hystérèse de 37 K quand mesuré sur monocristaux [145] et une hystérèse de 67 K sur poudre [142]. Il a ainsi été constaté que la variation du ligand aromatique entraînait un changement important de la coopérativité.

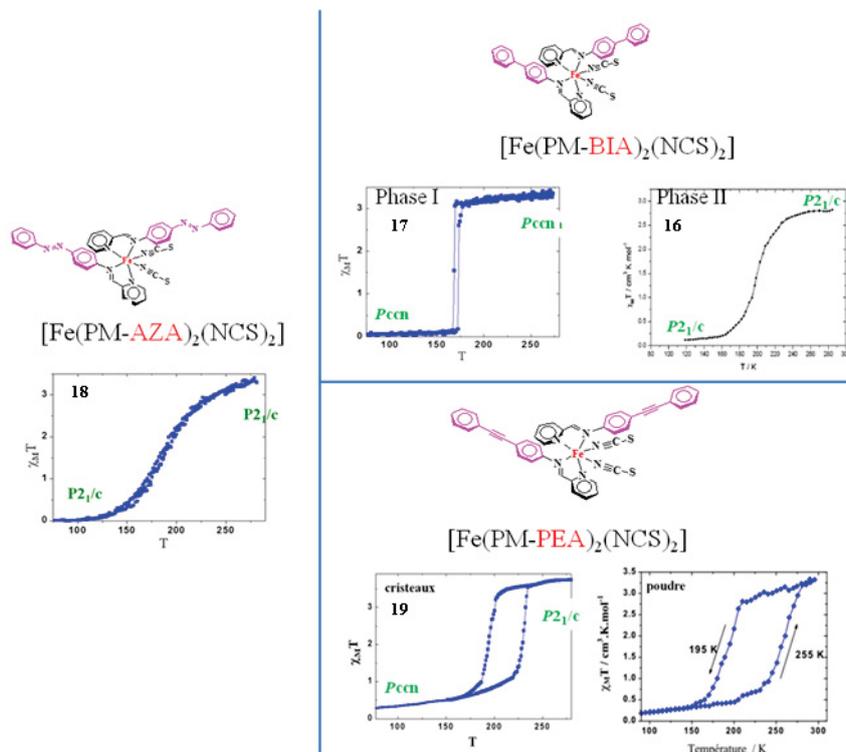


Figure I.16 : Propriétés magnétiques en fonction de la température pour les composés $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-AZA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-MPEA})_2(\text{NCS})_2]$.

Une étude cristallographique approfondie a été réalisée sur ces divers composés afin d'identifier les facteurs susceptibles d'affecter, voire de contrôler la nature de la coopérativité de la TS

[142,145,146,147,148,150]. Chaque maille élémentaire est constituée de quatre molécules et les divers composés cristallisent dans les groupes d'espace $Pccn$ ou $P2_1/c$ (Tableau I.1). La Figure I.17 illustre l'agencement moléculaire dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente deux phases cristallographiques différentes, $Pccn$ (phase I) et $P2_1/c$ (phase II) [144,146]. Dans les deux cas les molécules s'agencent en pseudo-feuillets parallèles au plan (a,c) . La principale différence réside dans l'agencement des octaèdres FeN_6 . Dans le cas de la maille orthorhombique les octaèdres sont alignés suivant l'axe c , alors que dans le cas de la maille monoclinique un enchaînement en zig-zag est observé. L'environnement moléculaire est en conséquence symétrique dans le cas de la maille orthorhombique et dissymétrique dans la maille monoclinique [148,149].

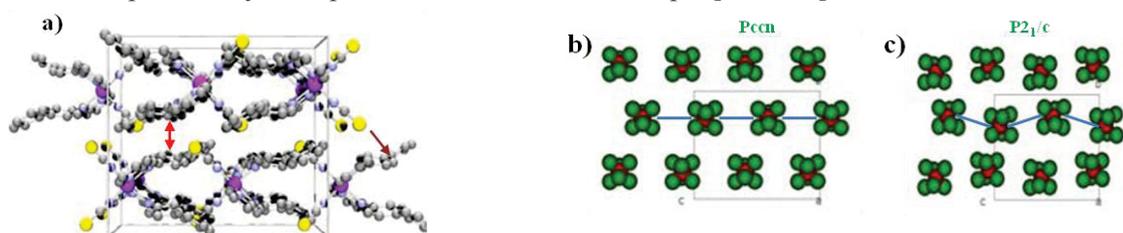


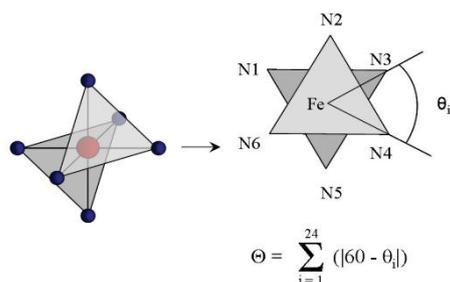
Figure I.17 : a) Empilement moléculaire du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ selon la direction (100), avec les interactions de type π - π entre les ligands (en rouge) et les interactions de type S-H(C) entre les branches NCS et un atome de carbone (en brun) ; b) et c) Agencement des octaèdres FeN_6 selon la direction (001) pour les phases $Pccn$ et $P2_1/c$, respectivement.

Composé	HS/BS	Composé	HS/BS
*1 $\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2$ II	$P2_1/c / Pccn$	*6 $\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2$ I	$Pccn / Pccn$
*4 $\text{Fe}(\text{PM-TheA})_2(\text{NCS})_2$ I	$Pccn / Pccn$	*7 $\text{Fe}(\text{PM-AZA})_2(\text{NCS})_2$	$P2_1/c / P2_1/c$
*5 $\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2$ II	$P2_1/c / P2_1/c$	*8 $\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2$	$P2_1/c / Pccn$

Tableau I.1 : Groupes d'espace pour certains composés $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ pour lesquelles les structures HS et BS sont connues. *n représente la numérotation des composés $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ dans les Figure I.19 et Figure I.20.

Les structures cristallines de cette série de composés ont été méticuleusement étudiées dans les différents états de spin. Nous allons résumer les principales conclusions à partir du cas des phases I et II du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ (Figure I.17) qui illustre parfaitement l'influence de l'empilement cristallin sur les interactions intra- et intermoléculaires et donc sur les propriétés de transition de spin [146]. Tout d'abord, il a été constaté que les deux phases présentaient un agencement proche des molécules dans le cristal, et que les interactions de type π - π étaient elles aussi similaires. Une étude systématique a montré que les interactions les plus fortes de type π - π avaient lieu entre les ligands PM-L, et de type S...H(C) entre les branches NCS et les atomes de carbone appartenant aux ligands PM-L (Figure I.17.a) [148]. De même, il a été constaté que le volume des mailles est quasiment identique pour les deux phases. Ces facteurs ne peuvent en conséquence suffire à expliquer les différences de comportement. L'une des principales différences est que les interactions intermoléculaires de type S...H(C) sont plus courtes pour la phase I (3.41 Å) que pour la phase II (3.54 Å). Il a donc été proposé que plus ces interactions sont fortes, plus le système soit coopératif.

Pour les phases I et II du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$, la sphère de coordination FeN_6 de l'état BS est plus proche de l'octaèdre régulier que dans l'état HS : *phase I* $\theta_{\text{NCSBS}} = 45^\circ$ et *phase II* $\theta_{\text{NCSBS}} = 47^\circ$ [146]. Ici l'angle θ_{NCS} est défini comme l'angle opposé aux branches NCS [150] et devrait être égal à 60° pour un octaèdre parfait. Dans l'état HS, la phase I est plus distordue que la phase II : *phase I* $\theta_{\text{NCSHS}} = 30^\circ$ et *phase II* $\theta_{\text{NCSHS}} = 37^\circ$ [146].



<i>phase I</i>	$\theta_{\text{NCS HS}} = 30^\circ$	<i>phase II</i>	$\theta_{\text{NCS HS}} = 37^\circ$
	$\theta_{\text{NCS BS}} = 45^\circ$		$\theta_{\text{NCS BS}} = 47^\circ$

Tableau I.2. : Angle θ_{NCS} pour les états HS et BS des phase I et II du composé $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$ [146].

Figure I.18. : Définition des paramètres θ et Θ . Le paramètre θ représente l'angle de torsion trigonale défini pour une géométrie octaédrique située entre l'octaèdre parfait O_h et le prisme trigonal D_{3h} [146,151,150] (en considérant un octaèdre suivant un des trois axes, les trois atomes d'azote définissant le triangle supérieur et l'atome de fer sont projetés sur le plan défini par les trois atomes d'azote restants décrivant le triangle inférieur), qui devrait être égal à 60° pour un octaèdre parfait.

Afin de généraliser ces observations à l'ensemble des composés de type $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{NCS})_2]$ un autre paramètre a été introduit. Ce paramètre, noté Θ [150] (Figure I.18), est la somme pour tous les angles de torsion possibles du même type que θ_{NCS} de l'écart de cet angle avec la valeur de 60° attendue pour l'octaèdre parfait. Dans un octaèdre il existe 24 angles de ce type (Θ est calculé selon l'équation représenté dans Figure I.18). Ce paramètre quantifie la déviation de la géométrie entre les deux limites que sont l'octaèdre parfait et le prisme trigonal. Plus Θ est grand, plus l'octaèdre FeN_6 est distordu [150]. L'utilisation de ce paramètre Θ , pour l'ensemble des composés de la famille $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{NCS})_2]$ pour lesquels les structures HS et BS sont connues, a suggéré la présence d'une corrélation avec la température de transition [150], à savoir une relation linéaire entre $\Delta\Theta$ et $T_{1/2}$ (Figure I.19). Plus la variation de distorsion de l'état HS par rapport à l'état BS est grande ($\Delta\Theta$ grand) plus la température de transition $T_{1/2}$ est faible. Ceci met en évidence le rôle dominant de la distorsion de l'octaèdre ($\Delta\Theta$) sur la température de transition pour chaque composé.

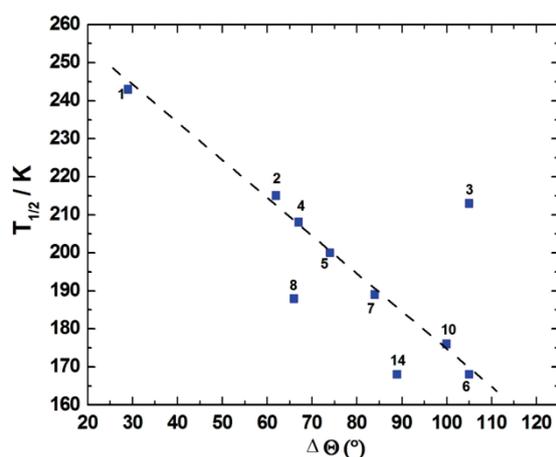


Figure I.19 : Evolution de la température de transition $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\Theta$ pour les composés appartenant à la famille $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ pour lesquelles les structures HS et BS sont connues [150].

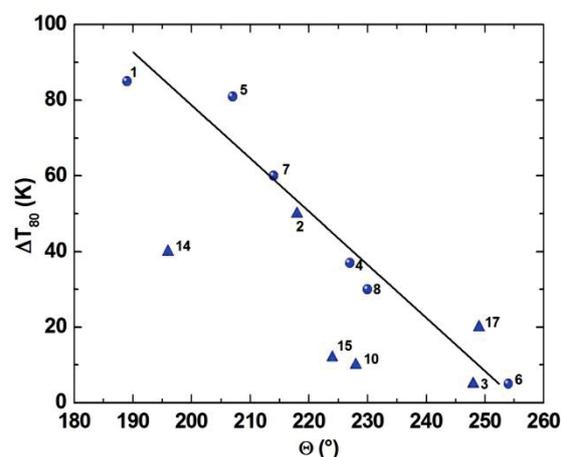


Figure I.20 : Evolution du paramètre ΔT_{80} en fonction de la distorsion trigonale $\Theta(\text{HS})$. Composés $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ (●) et composés $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ (▲) [150].

Cette même étude a également mis en évidence une relation entre le caractère coopératif de la transition de spin (ΔT_{80} [122]) et le paramètre de distorsion Θ pour la série $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{NCS})_2]$ (Figure I.20) [150]. Pour cela, il a été déterminé le paramètre ΔT_{80} qui représente l'écart de température

nécessaire pour qu'un composé passe de 90% haut spin à 10% bas spin dans la zone de transition de spin thermique. Les valeurs élevées de ΔT_{80} correspondent à des transitions graduelles et les valeurs faibles de ΔT_{80} à des transitions de spin abruptes.

En résumé, ces études cristallographiques réalisées sur l'ensemble des structures HS et BS de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ ont permis d'établir une base de données [143,150] et de mettre en évidence des facteurs structuraux susceptibles d'influencer la transition de spin, à savoir :

- $T_{1/2}$ tend à diminuer si l'état HS est stabilisé. Ceci dépend en premier lieu du champ du ligand, mais aussi de la distorsion de l'octaèdre FeN_6 . $T_{1/2}$ diminue lorsque la variation de la distorsion trigonale ($\Delta\Theta$) augmente.
- Le caractère abrupt de la transition de spin et/ou la présence d'une hystérèse dépendent des interactions intra- et inter-moléculaires au sein du composé. Dans la famille étudiée, les interactions intermoléculaires sont essentiellement de type π - π et S...(H)C.

Sur la base de cette dernière conclusion, divers efforts de synthèse ont été consentis autour de cette série de composés, et spécialement autour du composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, afin d'augmenter les interactions intermoléculaires et d'obtenir des composés de plus en plus coopératifs. La partie PEA (4-(phényléthynyl)aniline) du ligand PM-PEA a été ainsi substituée par différents groupements aromatiques. Les premières tentatives ont porté sur la longueur du ligand PM-PEA (Figure I.21). De façon surprenante, pour l'ensemble des complexes $[\text{Fe}(\text{PM-MPEA})_2(\text{NCS})_2]$ (avec un groupement méthyl), $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-DA})_2(\text{NCS})_2]$ caractérisés par des ligands de plus en plus longs (Figure I.21), un état HS a été observé sur toute la gamme de température, rendant toute conclusion sur l'influence sur la coopérativité impossible.

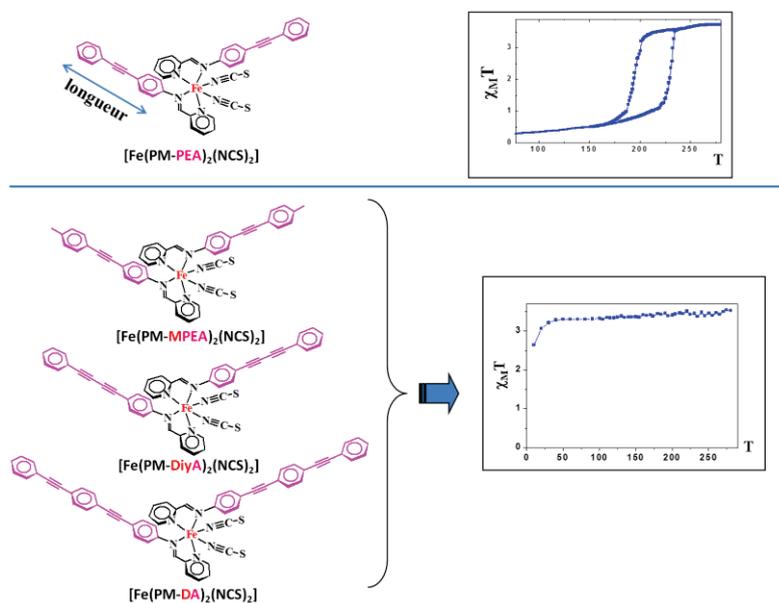


Figure I.21 : Propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{PM-MPEA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-DA})_2(\text{NCS})_2]$.

Le composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$ [142] a pu être obtenu sous forme de monocristaux (Figure I.22). Il a été observé l'insertion de molécules de dichlorométhane dans les espaces créés par l'élongation des ligands. Les auteurs ont ainsi proposé que l'élongation des ligands PM-L favoriserait la création d'espaces au sein de l'empilement cristallin susceptibles d'être remplis par des molécules de solvant. En conséquence les composés restent bloqués dans l'état HS.

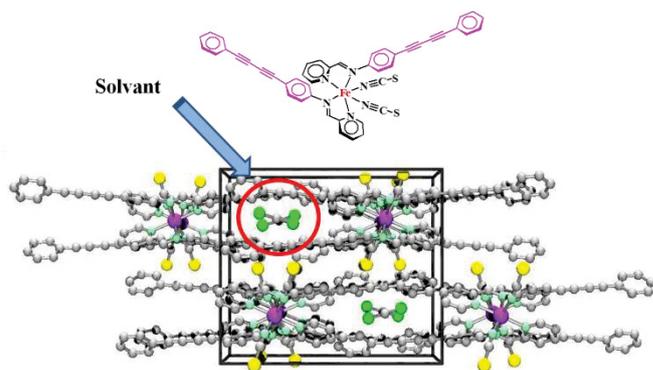


Figure I.22 : Empilement cristallin du composé $[\text{Fe}(\text{PM-DiyA})_2(\text{NCS})_2]$.

La deuxième stratégie a été de jouer sur la largeur des ligands aromatiques en espérant obtenir des réseaux cristallins de plus en plus compacts et donc favoriser les interactions intermoléculaires. La Figure I.23 présente les divers complexes synthétisés analogues au composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$. Le composé à base de ligand thiophène $[\text{Fe}(\text{PM-FThEA})_2(\text{NCS})_2]$ (Figure I.23) s'est révélé présenter une hystérèse quasi complète à 300 K mais plus étroite que pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (Figure I.23). A l'inverse, le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ constitué de l'unité naphthalène présente une transition graduelle aux alentours de 200 K (Figure I.23), et le composé $[\text{Fe}(\text{PM-AEA})_2(\text{NCS})_2]$ avec un groupement anthracène reste HS sur toute la gamme de température (Figure I.23).

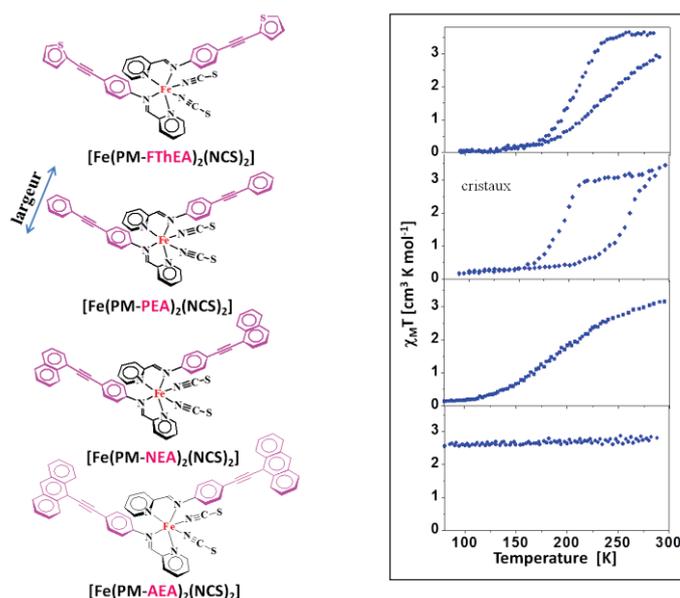


Figure I.23 : Propriétés magnétiques des composés $[\text{Fe}(\text{PM-FThEA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-AEA})_2(\text{NCS})_2]$.

Sur l'ensemble de ces trois composés, seule la structure du composé $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ [152] a été résolue. Ce complexe cristallise dans le système monoclinique $P2_1/c$ dans l'état HS et BS avec quatre molécules dans la maille [152]. L'empilement cristallin du composé $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ est similaire aux autres composés de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. La substitution du groupement phényle par le naphthalène n'a pas conduit à la formation de lacunes (d'espace) dans l'empilement cristallin, contrairement à ce qui a été observé lors de l'élongation du ligand L (exemple les composés représentés sur la Figure I.21). Par contre, il a été constaté une dissymétrie importante de la molécule notamment dans l'état HS. Cette distorsion semble avoir un impact direct sur les interactions intermoléculaires de type π - π , qui sont au final moins fortes et moins nombreuses que pour d'autres composés de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$. Par contre, les interactions intermoléculaires de type S...H(C) ont été constatées plus courtes que pour d'autres composés de formule $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ démontrant que ce paramètre n'est peut-être pas le plus pertinent pour décrire, voire

contrôler, les propriétés de TS. En ce qui concerne la température de transition $T_{1/2}$ le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ suit la corrélation $\Delta\Theta/T_{1/2}$ des composés $[\text{Fe}(\text{L})_n(\text{NCS})_2]$ (Figure I.24), ce qui confirme l'importance de la géométrie de la sphère de coordination FeN_6 .

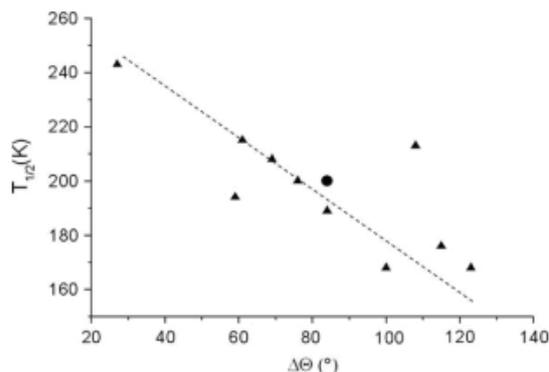


Figure I.24 : Evolution de la température de transition $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\Theta$ pour les composés appartenant à la famille $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ pour lesquelles les structures HS et BS sont connues (triangles) et pour le composé $[\text{Fe}(\text{PM-NEA})_2(\text{NCS})_2]$ (cercle) [152].

En résumé, à travers les travaux effectués autour de la famille de complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, en jouant sur la longueur et la largeur du ligand PM-L, il n'a pas été possible d'accroître la coopérativité au-delà de celle constatée pour le $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$. Dans cette famille de composés, l'allongement de l'unité aromatique semble être accompagné par l'insertion de molécule de solvant.

I.2.4. Nouvelles démarches

L'aventure scientifique impose un aller-retour constant entre échecs et succès. Il convient dans chacun de ces cas de dégager de nouvelles pistes d'étude. L'objet des parties II et III de ce manuscrit est d'explorer les conséquences d'un allongement de la partie aromatique du ligand pour deux nouvelles sphères de coordination. La Figure I.25 présente les deux nouvelles familles de composés que nous allons étudier : $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$. L'objectif est ici de travailler autour de deux sphères de coordination différentes avec les mêmes ligands aromatiques, ligands à base de phénanthroline de longueur modulable (Figure I.25). En sélectionnant ces ligands rigides et en augmentant leur longueur, nous escomptons influencer, voire contrôler, de façon raisonnée les propriétés de TS. Les deux séries de composés sont respectivement à base d'un monoanion monodentate, le thiocyanate NCS^- , et à base d'un monoanion organique bidentate le bis(hydrido)bis(1*H*-pyrazol-1-yl)borate $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$. Les deux types d'anions ont été sélectionnés afin de permettre la coordination sur l'atome de Fe(II) de deux équivalents de ligands bidentes L dans la série $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et d'un seul équivalent de ligand L dans la série $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (Figure I.25). En effet après neutralisation de la charge 2+ de l'ion Fe(II) par deux ions NCS^- , quatre positions sont libres pour compléter la sphère de coordination, alors qu'avec l'anion bidentes $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$ seulement deux positions restent libres sur l'atome de Fe(II). Ainsi dans la série $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, la longueur des ligands autour de l'ion Fe(II) va croître dans deux directions de l'espace, tandis que dans la série $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ l'allongement de l'unité aromatique suit une seule direction. L'élongation du ligand dans la série $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ dans une seule direction devrait engendrer des matériaux à réseau cristallin plus compact que ceux de la série $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, sur la base des travaux préalablement décrits autour de la famille des $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, où il a été observé la formation de lacunes dans l'empilement cristallin avec l'élongation des ligands PM-L (Figure I.22).

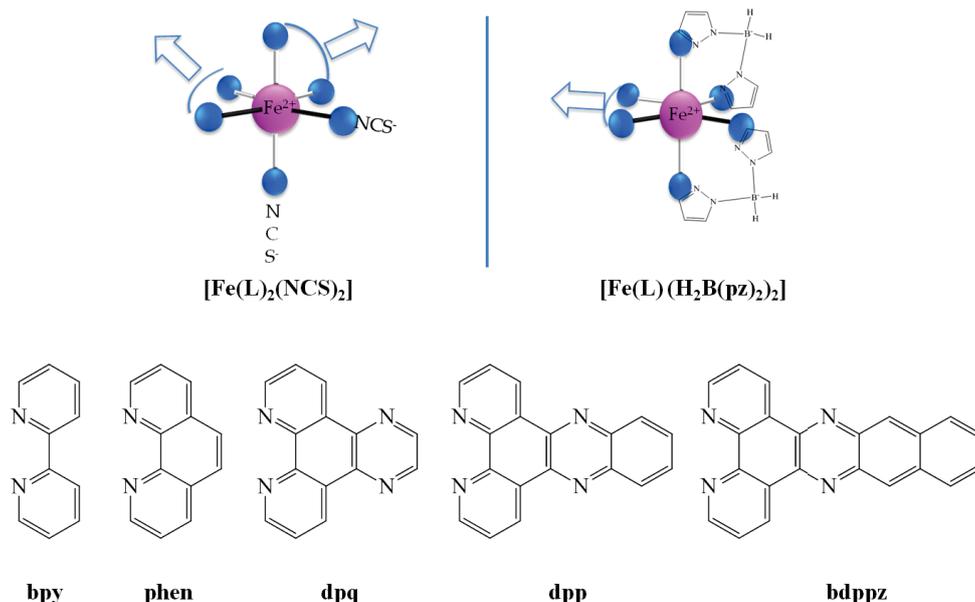


Figure I.25 : Représentation schématique des séries de composés $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ avec les ligands aromatique bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 9,10-phénantroline, dpq = Dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline, dpp = Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine, bdppz = 4,5,9,16-tétraazadibenzo[a,c]naphthacène.

Nous allons décrire la synthèse des ligands puis celle des complexes pour chacune des deux séries respectivement . Nous caractériserons ensuite les propriétés magnétiques et sur la base des structures un effort important sera consacré à l'étude de l'empilement cristallin, des interactions intermoléculaires, et de la sphère de coordination de l'atome de Fe(II). L'objectif est en conséquence triple :

1. Etudier les conséquences de l'élongation des ligands aromatiques L sur l'organisation des molécules dans l'empilement cristallin des deux séries de complexes.
2. Etudier les conséquences de l'élongation des ligands L sur les interactions intermoléculaires.
3. Etudier les conséquences de l'élongation des ligands L sur les propriétés de la transition de spin et sur la coopérativité.

Au regard de l'ensemble de ces résultats, et au vu de l'étude préalablement menée autour de la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, nous escomptons être en mesure de dégager des enseignements, à savoir comment évolue le réseau cristallin dans une famille donnée lorsque la longueur du ligand aromatique évolue.

Chapitre I.3. Les effets de la réduction de la taille sur la transition de spin

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté notre démarche autour de la synthèse de complexes mononucléaires qui s'inscrit dans la recherche des paramètres susceptibles d'influencer la coopérativité d'un matériau à TS. Une autre question très intéressante concerne l'effet de la réduction de la taille sur les propriétés physiques, plus spécifiquement sur la coopérativité et l'hystérèse thermique. Depuis plusieurs années, différentes équipes de recherche se sont consacrées à étudier et à essayer de déterminer la taille critique d'un cluster ou l'épaisseur d'un film mince qui permettrait de conserver l'hystérèse. Aujourd'hui, deux approches sont mises en œuvre pour obtenir des entités de tailles nanométriques : *l'approche dop-down* et *l'approche bottom-up*.

I.3.1. Prévisions et calculs théoriques

Depuis les années '90, différentes études théoriques et expérimentales ont été réalisées afin de déterminer quelle était la taille critique d'un cluster permettant de conserver la coopérativité. Par exemple en 1993 il a été calculé qu'un cluster formé de 10^3 atomes de Fe(II) en fortes interactions permettrait de préserver une forte coopérativité avec la présence d'hystérèse [153]. Ensuite, en 1998 les études réalisées par Kahn et coll. [154] ont montré que selon la nature des complexes et la distance entre chaque atome de Fe(II) ce cluster devrait avoir une taille de 4 nm de côté et la forme d'un cube. D'autres études réalisées en 2004 montrent que dans le cas de la série de composés à base de 1,2,4-triazole ce cluster devrait avoir 7 nm de côté et également la forme d'un cube [155]. En 1999, Cantin et coll. [156] ont prédit théoriquement pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ la conservation d'une hystérèse de 40 K pour une taille critique de cluster de 11 molécules.

De telles études sont basées sur des modèles thermodynamiques en tenant compte du paramètre de coopérativité. D'autres études basées sur des simulations Monte Carlo [157] montrent la possibilité de conserver l'hystérèse pour des entités cubiques de 6 molécules de côté (ou 216 molécules). Ces auteurs ont également indiqué que la largeur d'hystérèse dépendait fortement de la forme et de la taille des domaines. Des études complémentaires [158] démontrent le rôle primordial des effets de surface des nanoparticules [159] avec une diminution de la température de transition et de la largeur d'hystérèse et l'augmentation du résidu HS à basse température pour des clusters formés de moins de 40 molécules de côté.

I.3.2. Approche top-down

L'approche top-down est généralement basée sur la réalisation de petites particules par broyage ou un traitement mécanique (chimie du solide). Toutefois ce procédé n'est pas recommandé pour les matériaux à transition de spin où l'application d'une contrainte mécanique peut provoquer des modifications irréversibles de la sphère de coordination avec une augmentation de la fraction haut spin à basse température [160].

Une autre approche *top-down* rapportée en 2006 par Bousseksou et coll. [161, 162] consiste à assembler séquentiellement couche par couche un matériau à TS (MSA = Multilayer Sequential Assembly). Après nettoyage de la surface (lift-off) ces auteurs ont élaboré des plots micro- et nanométriques à base d'un polymère à transition de spin 3D $\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Ce composé présente à l'état massif une transition de spin coopérative avec une hystérèse de 25 K autour de la température ambiante [135]. La confirmation de la polymérisation sur la surface du réseau moléculaire ainsi que la bistabilité moléculaire ont été détectées par spectroscopie Raman. La Figure I.26 montre des clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) pour des objets d'une taille de 2 μm à 200 nm.

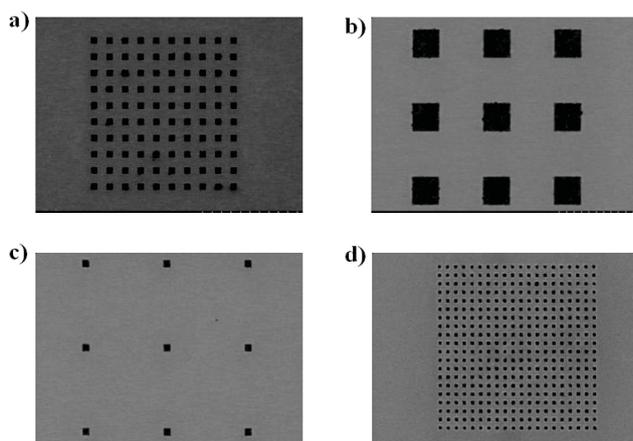


Figure I.26 : Images SEM des plots de a) et b) – 2 μm , c) – 500 nm et d) – 200 nm du composé $[\text{Fe}(\text{Pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ [162].

Les auteurs ont montré qu'il est possible de conserver ces propriétés pour des objets de 30 nm [162]. L'un des facteurs qui limite cette approche est la sensibilité de la photo-inscription sur surface polymérique préalable au dépôt du matériau. En conséquence l'obtention d'objets plus petits que 30 nm en utilisant cette approche reste un défi.

Parmi les techniques utilisées pour la réalisation de films minces on peut citer également la technique Langmuir-Blodgett [163] ou la fabrication de films en dispersant les complexes dans une matrice de polymère [164].

Une autre technique utilisée pour l'élaboration de films mince est *la sublimation*. Les premières études réalisées par cette technique ont été publiées en 2009 sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [165]. Des films minces d'une épaisseur entre 7 et 530 nm ont été déposés sur des substrats de silicium ou de verre (Figure I.27) par évaporation du produit sous un vide de 10^{-8} mbar. Malgré la sensibilité des films obtenus par évaporation, les auteurs ont démontré par spectroscopie optique la conservation de la structure électronique du composé pour des films de 10 nm. Les mesures magnétiques réalisées en fonction de la température sur un film de 280 nm sur substrat de silicium (Figure I.28.) ont révélé une transition de spin moins coopérative que celle du composé massif. Les auteurs ont attribué cela à la présence de défauts.

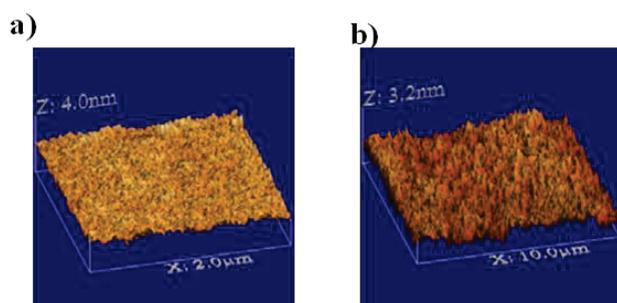


Figure I.27 : Images AFM des films de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ déposé par évaporation à une pression de 10^{-8} mbar a) 280 nm sur un substrat de silicium ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) et b) 240 nm sur un substrat en verre ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) [165].

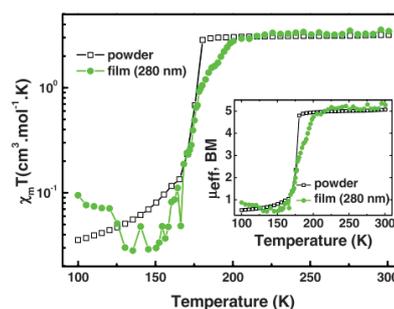


Figure I.28 : Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température. Insert : Evolution de μ_{eff} en fonction de la température par molécule. (\square) produit massif (\bullet) film de 280 nm déposé sur un substrat de silicium [165].

I.3.3. Approche bottom-up

La synthèse de composés par *l'approche bottom-up* consiste à utiliser les méthodes bien connues de la chimie de coordination et/ou de la chimie supramoléculaire. Autrement dit, cette

stratégie consiste en la synthèse de composés à TS « étape par étape ». De cette façon, par un choix judicieux des briques moléculaires, différents composés à TS de différentes tailles peuvent être à priori obtenus. Cependant, un tour d'horizon de la littérature démontre qu'il existe à ce jour très peu de composés polynucléaires à TS obtenus par une synthèse dite « étape par étape ». L'explication vient probablement du fait qu'il est très difficile de contrôler pendant une synthèse en plusieurs étapes les différents équilibres de coordination (espèces homo- et/ou hétéroleptiques) en solution.

Nous allons ci-après décrire les quelques exemples de composés polynucléaires à base de Fe(II).

1.3.3.1 Composés polynucléaires à transition de spin

a) Complexes dinucléaires

Les premiers composés *dinucléaires* à transition de spin rapportés dans la littérature sont ceux issus de $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpym})]$ (bt = 2,2'-bi-thiazolyne) [166], dont certains présentent une transition en deux étapes [167,168]. Celle-ci a été attribuée à l'effet combiné des interactions intra- et inter-moléculaires [167]. D'autres composés présentent une transition de spin en une seule étape qui n'engage qu'un seul Fe(II) : $[\text{Fe}_2(\text{etrz})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (etrz = 4-éthyl-1,2,4-triazole) [169], $[\{\text{Fe}(3\text{-bpp})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpy})]\cdot (\text{MeOH})_2$ (3-bpp = 2,6-bis(3-pyrazolyl)pyridine et bpy = 4,4'-bipyridine) [170]. Ce dernier complexe présente cependant une transition complète sous une pression de 16 kbar [171]. Un autre exemple est la série $[\{\text{Fe}(\text{NCX})(\text{py}-\text{Y})\}_2(\text{bpypz})_2]$ [172] (bpypz = 3,5-bis-(pyridine-2-yl)pyrazolate, X = S ou BH₃, et py-X = 4-Mepy, 4-Me₂Npy, py, 3-Mepy, 3-Clpy, 3-Brpy). Tous les composés de cette série montrent des transitions de spin graduelles avec T_{1/2} entre 110 K et 160 K. Il a été montré que T_{1/2} augmente en fonction du substituant de la pyridine: T_{1/2} croît selon 4-Mepy < 4-Me₂Npy < py < 3-Mepy < 3-Clpy < 3-Brpy [172c].

b) Complexes trinucléaires

Les composés *trinucléaires* à base de Fe(II) connus jusqu'à présent [173, 174] appartiennent à la famille des dérivés du 1,2,4-triazole $[\text{Fe}_3(\text{Rtrz})_{12\gamma}(\text{H}_2\text{O})_y](\text{Anion})_6$ (Rtrz = 1,2,4-triazole substitué sur l'azote N₄). Un exemple de composé de cette série est le complexe $[\text{Fe}_3(\text{Etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ [174] (R = Et, Figure I.29). Les atomes de Fe(II) placés à chaque extrémité sont entourés par trois ligands triazole et par trois molécules d'eau et ont une coordination FeN₃O₃, alors que l'atome de Fe(II) central est entouré par six ligands triazole et a une sphère de coordination FeN₆. Les propriétés magnétiques de ce composé montrent une transition de spin avec une fraction haut spin de 66% à basse température qui correspond comme attendu à la transition d'un seul atome de Fe (II), l'atome central.

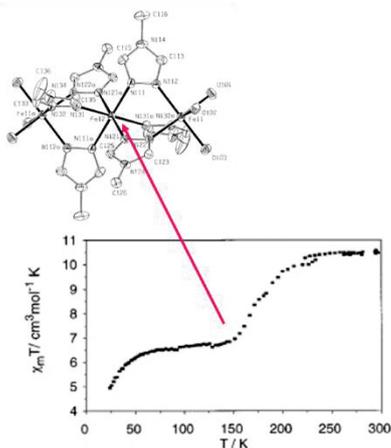


Figure I.29 : Propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ [174].

c) Complexes tétranucléaires

Parmi le peu de composés *tétranucléaires* connus jusqu'à présent [175,176,177,178,179], le composé $[\text{Fe}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_8$ ($\text{L} = 4,6\text{-bis}(2',2''\text{-bipyridin-6'-yl})\text{-2-phenyl-pyrimidine}$) est le premier composé de ce type cité dans la littérature (Figure I.30) [178]. Ce composé présente une conversion de spin partielle au-dessus de la température ambiante et donc incomplète à 300 K. Un peu plus tard, le composé $\{[\text{Fe}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4\}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$ et $\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$) [179,166b] a été décrit. Il est formé par deux briques moléculaires $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{tpa})_2]^{2+}$ liées par des ponts cyanures (Figure I.30). La susceptibilité magnétique en fonction de la température montre une transition de spin incomplète, en deux étapes avec un plateau d'environ 100 K autour de 240 K. D'après les études cristallographiques, le fragment $\{[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\}$ reste dans l'état BS sur toute la gamme de températures et le plateau entre 200 et 300 K correspond à un mélange HS/BS des centres $[\text{Fe}(\text{tpa})_2](\mu\text{-CN})_2$.

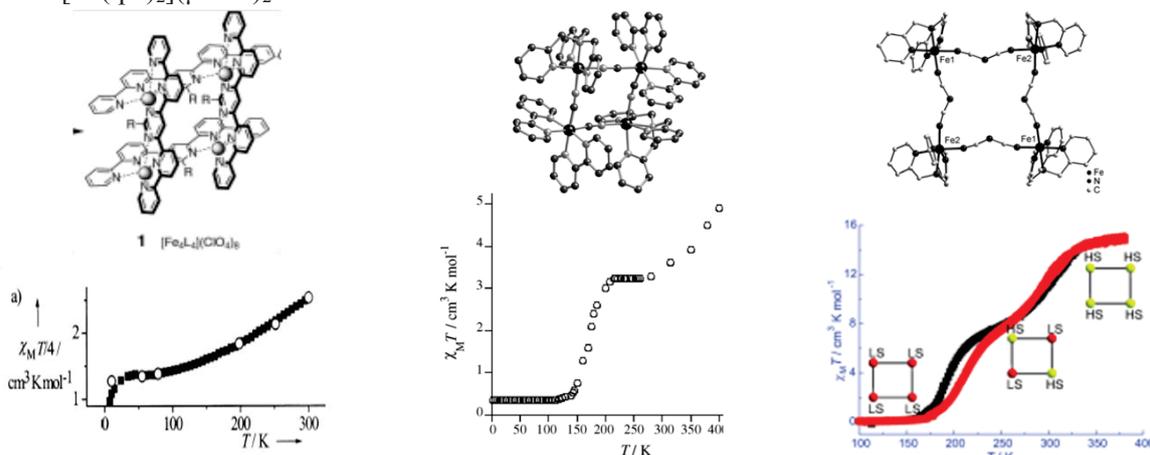


Figure I.30 : Propriétés magnétiques des composés tétranucléaires $[\text{Fe}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_8$ (gauche) [178], $\{[\text{Fe}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4\}$ (milieu) [179], $[\text{Fe}(\text{tpa})\{\text{N}(\text{CN})_2\}]_4(\text{BF}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (droite) [177].

Ces composés tétranucléaires présentent des transitions de spin incomplètes [175, 176, 178, 179] plus ou moins abruptes. L'unique composé tétranucléaire à base de Fe(II) connu pour présenter une transition de spin complète a été publié en 2011 : il s'agit du complexe $[\text{Fe}(\text{tpa})\{\text{N}(\text{CN})_2\}]_4(\text{BF}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$) (Figure I.30) [177]. Ce composé est formé de quatre briques de type $[\text{Fe}(\text{tpa})]^{2+}$ liées par quatre dicyanamides. Les propriétés magnétiques de ce tétranucléaire montrent une transition de spin complète en deux étapes avec des températures de transition de 302 K et 194 K respectivement, et un plateau entre 260 et 220 K correspondant à un état mixte $(\text{HS})_2\text{-}(\text{BS})_2$.

d) Complexes Hexanucléaires

Le seul composé *hexanucléaire* connu à ce jour est le système $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{S})]_8\}\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2]_{10/3}\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})(\text{S})]_{8/3}\}^{8/3+}$ (avec $\text{X} = \text{NCS}$ et $\text{S} = \text{MeCN}$) (Figure I.31). Les unités $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{CH}_3\text{CN})]$ sont liées aux atomes de Fe(II) conduisant à une coordination FeN_6 [180]. La première étape de la synthèse de ce nano-cluster consiste à synthétiser *in situ* le complexe neutre tétraédrique $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{CH}_3\text{CN})]$. De cette façon, le bloc rigide $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{CH}_3\text{CN})]$ stabilise le ligand flexible $(\text{Tp}^{4\text{py}})^-$ et dirige les sites secondaires (les azotes périphériques) pour une réaction avec les ions Fe(II) à symétrie octaédrique. La complexation des ions Cu^{I} favorise l'auto-assemblage et en outre donne la possibilité de varier les métaux, les solvants coordonnés et les solvants à l'intérieur de la sphère. Le composé final montre une transition de spin autour de 100 K et un état photoinduit avec $T(\text{LIESST}) = 55 \text{ K}$ (Figure I.31). [180].

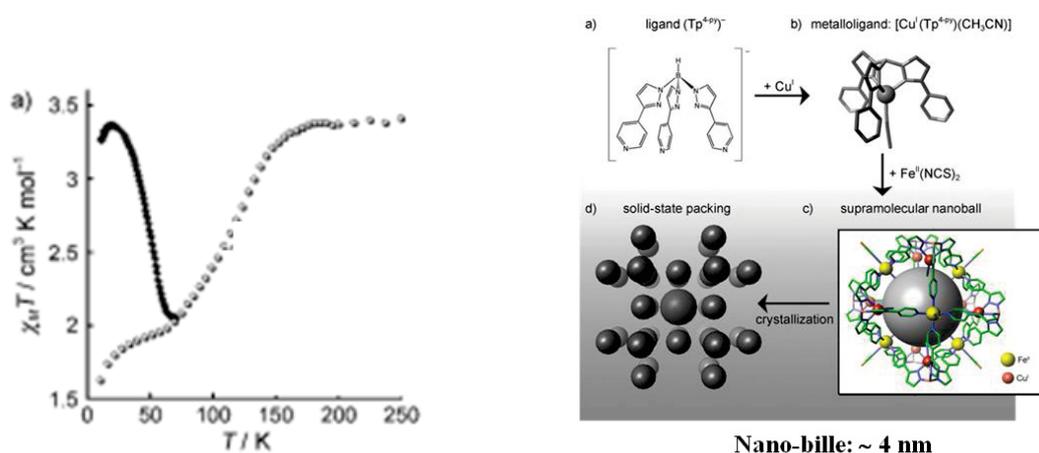


Figure I.31 : Propriétés magnétiques photomagnétiques du composé $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{S})\}_8\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2\}_{10/3}\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})(\text{S})\}_{8/3}]^{8/3+}$ ($\text{X} = \text{NCS}$, $\text{S} = \text{MeCN}$) [180].

En résumé, divers complexes polynucléaires ont été rapportés à ce jour dans la littérature. Les clusters à TS de plus grand taille sont de 1 nm pour le composé $[\text{FeL}_4](\text{ClO}_4)_8$ et 3 nm pour le composé $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{S})\}_8\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2\}_{10/3}\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})(\text{S})\}_{8/3}]^{8/3+}$ (Figure I.32). Cependant, aucun de ces composés polynucléaires ne présente une TS avec hystérèse thermique.

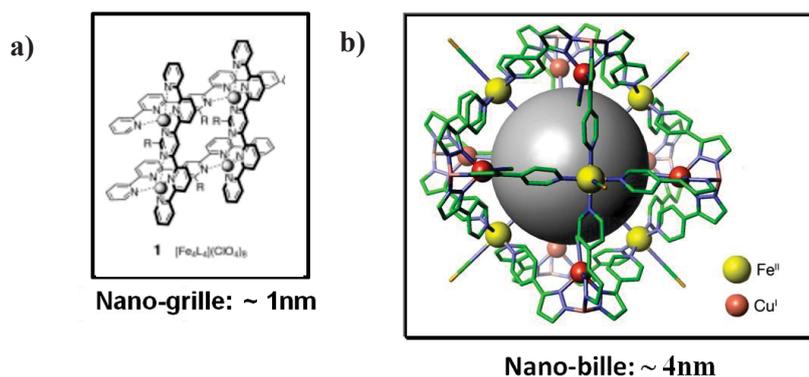


Figure I.32 : Représentation schématique (a) de la nano-grille $[\text{FeL}_4](\text{ClO}_4)_8$ et (b) de la nano-bille $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^{4\text{py}})(\text{CH}_3\text{CN})\}_8\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2\}_{10/3}\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})\}_{8/3}] \cdot (\text{ClO}_4)_{8/3} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$.

I.3.4. Synthèse de nanoparticules en micro-émulsion : micro- et nano-réacteurs

Une voie alternative à ces deux approches est basée sur l'emploi d'une émulsion. Le contrôle de taille repose sur le confinement qui limite la croissance du matériau moléculaire [181,155,182]. La première utilisation de la technique de synthèse micellaire en chimie de coordination a été décrite pour la synthèse de nanoparticules d'analogues de Bleu de Prusse [183]. Par cette technique, il a été possible d'élaborer des nanocristaux dans un environnement micellaire d'une taille de 12 à 50 nm.

La première description d'un matériau à TS en milieu micellaire a dès 2005 fait l'objet d'un brevet par Létard et coll. [155]. Depuis d'autres équipes de recherche se sont lancées sur cette voie et le nombre de publications dans ce domaine ne cesse d'augmenter. Dans le groupe de Sciences Moléculaires (ICMCB) l'élaboration de nanoparticules à TS, à base de 1,2,4-triazole, a fait l'objet des travaux de thèse de Thibaut Forestier (2005-2008) [184] et de Céline Etrillard (2008-2011) [185]. Par exemple, la synthèse de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2$ a été réalisée dans une émulsion d'eau/Laupal [186]. A titre d'illustration, la Figure I.33 présente une image MET (microscopie

électronique à transmission) de particules d'une taille de 69 nm dont les propriétés magnétiques sont très proches de celles du composé massif avec une simple diminution de l'hystérèse (8 K). En fait, en faisant varier le rapport eau/Laupol il a été possible de contrôler la taille des objets [187]. Les auteurs ont ainsi observé que les objets de taille supérieure à 200 nm présentent un comportement magnétique similaire au composé massif, tandis que de 160 à 30 nm la largeur de l'hystérèse diminue significativement et la transition de spin devient de plus en plus graduelle. Une étude par diffraction des rayons X a suggéré le rôle primordial du nombre de domaines cohérents en interaction.

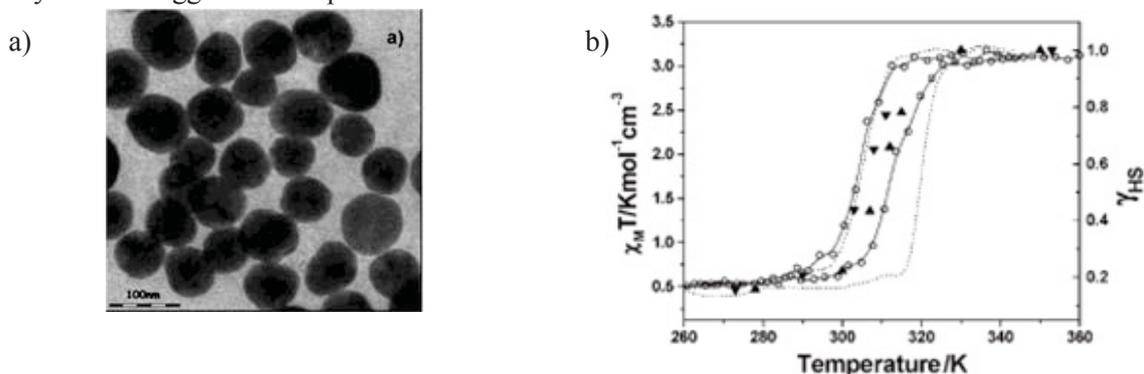


Figure I.33 : (a) image MET des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$ et (b) propriétés magnétiques — nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{surfactant})$, - - composé massif obtenu par le même procédé, \blacktriangle fraction HS calculé à partir de mesures en spectroscopie Raman [187].

Céline Etrillard au cours de sa thèse [185] a montré la possibilité d'obtenir des objets de forme et de taille différente, de 1 μm à 30 nm, en jouant sur les paramètres de synthèse comme la concentration des produits, la température, le temps d'agitation... Elle a observé que dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (en utilisant une émulsion de Tergiol NP-9/ H_2O) la réduction de la taille des particules à 30 nm entraînait un déplacement de la température de transition de spin vers les basses températures avec une faible réduction de l'hystérèse. Tandis que pour le complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ l'hystérèse diminuait fortement et pour les composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Cl})_2$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2$ aucune tendance n'était observée.

E. Coronado et coll. [182] ont synthétisé également des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en microémulsion dans le système diphasique eau/n-octane. L'analyse des microémulsions par DDL (diffusion dynamique de la lumière) et MET a indiqué des nanoparticules d'environ 10 nm. Ces nanoparticules mises en suspension dans l'octane ont conduit à une solution transparente (exemple Figure I.34) qui devient rose à haute température (couleur caractéristique de l'état haut spin). Après évaporation, ces auteurs ont rapporté un comportement (hystérèse, température de TS) similaire au composé massif (Figure I.34).

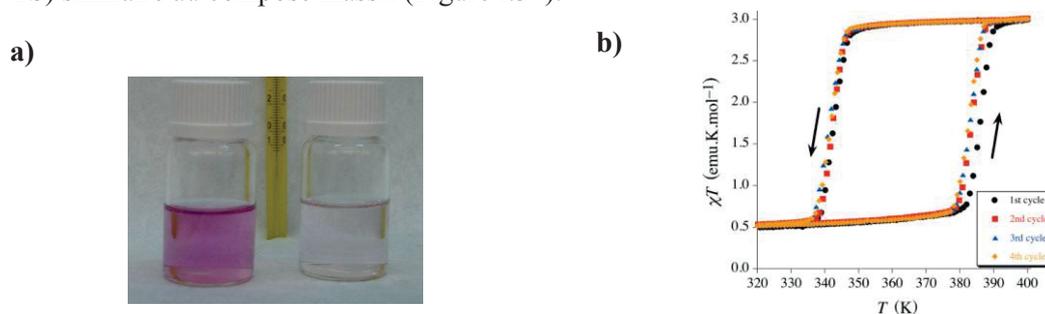


Figure I.34 : a) Suspension qui contient des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'octane et b) propriétés magnétiques des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ [182].

En 2010, Tokarev et coll. [188] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de 3-4 nm du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2$ (tos = p-toluene sulfonate anion). Ces nanoparticules ont été obtenues en microémulsion (méthanol/eau/éthoxylate) par une technique de micelle inverse (Figure I.35.a.1). Après déstabilisation de la microémulsion de départ, les auteurs indiquent l'obtention de nanoparticules de 100 nm à 200 nm (Figure I.35.a.2). La Figure I.35.b. illustre l'évolution de l'absorbance à 540 nm en fonction de la température des nanoparticules dispersées dans le tensioactif **1**. L'allure de la TS montre une conversion de spin graduelle autour de $T_{1/2} = 295$ K. Les auteurs mentionnent par ailleurs une évolution des propriétés magnétiques au cours des cycles. La transition est déplacée vers les basses températures et une hystérèse de 8-9 K apparaît après le premier cycle. Les auteurs attribuent ce changement à une modification de la morphologie des objets au cours de la perte d'eau résiduelle. Ainsi après le traitement thermique à 353 K, les nanoparticules de 3-4 nm dispersées dans le tensioactif se présentent sous la forme d'un gel transparent et des fibres de quelques micromètres de longueur et de 10 nm à 1 μm de diamètre ont été observées (Figure I.35.d). Ces changements sont irréversibles et le gel formé est thermodynamiquement stable.

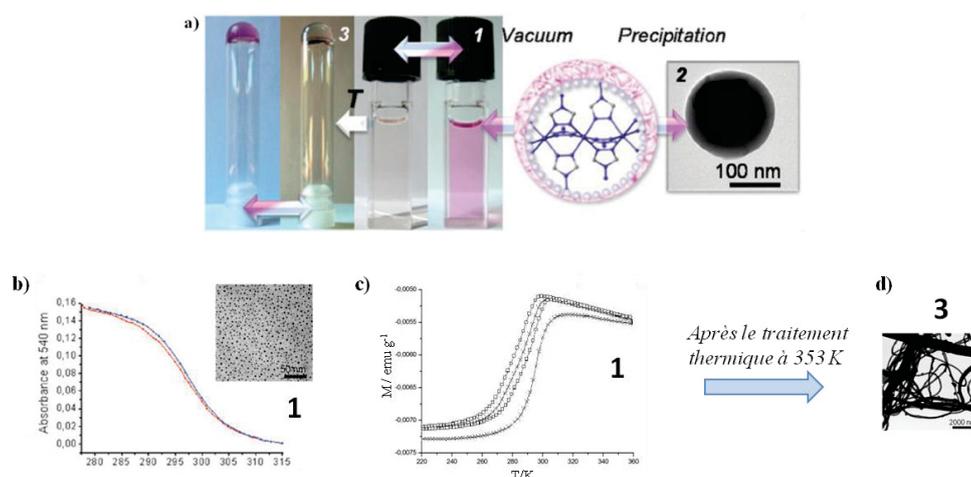


Figure I.35 : **a) 1** - suspension colloïdale stable de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2$ (tos = p-toluene sulfonate anion), **2** - solide nanocristalline obtenu après évaporation à pression réduite du solvant ou précipitation, **3** – gel transparent à TS obtenu après traitement thermique de **1**, **b)** Image MET des nanoparticules de 3-4 nm de **1** et absorption à 540 nm en fonction de la température (refroidissement en rouge, chauffage en bleu), **c)** propriétés magnétiques de **1** et **d) 3** - structures fibreuses (quelques micromètres de longueur, diamètre 100 nm à 1 μm) résultant du traitement thermique de **1** [188].

Enfin en 2010, Coronado et coll. [189] ont rapporté la synthèse et les propriétés magnétiques de nanoparticules de 6 ± 3 nm du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, préalablement étudié par ces mêmes auteurs en 2007 [182] (des objets de 10 nm). La synthèse des nanoparticules est réalisée par microémulsion eau/AOT/n-octane (AOT = sodium dioctylsulfosuccinate). Les auteurs ont montré que lorsque la taille des objets est ainsi réduite les propriétés magnétiques commencent à s'écarter du comportement du composé massif (Figure I.36). Dans ce cas, une hystérèse de 29 K a été observée avec des températures de transition $T_{1/2\downarrow} = 343$ K et $T_{1/2\uparrow} = 372$ K et un résidu HS d'environ 33%. D'après les auteurs, la présence d'une quantité de résidu HS plus importante pour des objets de 10 nm vis-à-vis du composé massif s'explique aisément par l'accroissement du rapport surface/volume des particules : à la périphérie la sphère de coordination du Fe(II) est très certainement incomplète bloquant les complexes dans l'état HS.

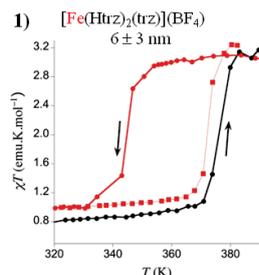


Figure I.36 : Propriétés magnétiques des nanoparticules de 6 ± 3 nm du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{NH}_2\text{trz})](\text{BF}_4)$ [189].

I.3.5. Nouvelles démarches

En résumé, une étape importantes pour l'intégration des matériaux à TS dans des dispositifs électroniques passe par la fabrication de films minces. Cependant, la réduction de l'épaisseur du film ou de la taille des particules d'un matériau à TS pourrait affecter ses propriétés physiques, à savoir la bistabilité de ces matériaux dépend fortement du comportement collectif des centres à TS dans le solide.

Une autre problématique actuelle est de déterminer la taille critique d'un cluster ou la taille des objets nanométriques à transition de spin qui permettra la préservation de l'hystérèse la plus large possible. Mais d'abord, comment peut-on synthétiser un cluster à transition de spin de taille plus grande possible ? En résumé de cette description de l'état de l'art il existe à ce jour très peu de composés polynucléaires à transition de spin. Par ailleurs, aucun de ces systèmes ne présente une hystérèse et la taille des plus grands clusters obtenus est de 1 nm et 4 nm.

Dans ce contexte, dans la partie IV de cette thèse, nous présenterons dans un premier temps la réalisation de films minces par *sublimation* des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ sur différents substrats. L'objectif est d'étudier l'intégrité chimique et les caractéristiques de transition comme la température de transition et la température $T(\text{LIESST})$ avant et après *sublimation* des matériaux.

Ensuite, nous présenterons une nouvelle stratégie pour élaborer des clusters polynucléaires du Fe(II) à base de ligand NH_2trz ($\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$). Cette approche est inspirée d'une méthode hybride de synthèse impliquant une synthèse dite "étape par étape" dans un milieu confiné d'une microémulsion (d'AOT/n-heptane/eau). L'idée est d'utiliser la propriété de confinement des réactifs dans un "nanoréacteur" afin de contrôler les échanges de ligand et la taille des entités polynucléaires $[\text{Fe}_x\{(\text{NH}_2\text{trz})_3\}_y]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Une telle approche devrait permettre de contrôler de façon raisonnée la taille des clusters en tenant compte de la taille du "nanoréacteur" et du nombre d'ions Fe(II) susceptibles d'être incorporés.

Bibliographie

- [1] a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809; b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei, A*, **1932**, 15, 266; c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei, B* **1932**, 15, 329; d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 2067.
- [2] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [3] a) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. (Dalton Trans)* **1987**, 1341; b) S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4676.
- [4] a) R. C. Stoufer, D. H. Bush, W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3732; b) R. C. Stouter, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**; c) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5457.
- [5] a) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2722; b) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3977.
- [6] a) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7669; b) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, 6, 1912.
- [7] a) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241; b) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.
- [8] M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54 (4), 421.
- [9] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 23.
- [10] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (**1984**).
- [11] J. J. Scepaniak, T. D. Harris, C. S. Vogel, J. Sutter, K. Meyer, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3824 et références 4-6 incluses.
- [12] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.
- [13] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York. (**1993**).
- [14] P. Gülich, H. A. Goodwin (Eds.), Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vols. 233 à 235, Springer-Verlag, (**2004**).
- [15] V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 21.
- [16] S. M. Nelson, P. D. A. McLLroy, C. S. Stevenson, E. Köning, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 991.
- [17] W. S. J. Kelly, G. H. Ford, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 388.
- [18] H. Grünsteudel, H. Paulsen, W. Meyer-Klauche, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. F. Grünsteudel, A. Q. R. Baron, A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Toftlund, *Hyperfine Interact.*, **1998**, 113, 311.
- [19] A. Ozarowski, Y. Shumzong, B. R. McGravery, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3167.
- [20] M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, P. Gülich, A. Vertes, *Eur. Phys. J. D.*, **1999**, 7, 567.
- [21] M. Bokor, T. Marek, K. Suvegh, K. Tompa, A. Vertes, Z. Nemes Vetessy, K. Burger, M. Burger, *J. Radioan. Nucl. Chem.*, **1996**, 211, 247.
- [22] T. Marek, M. Bokor, G. Lansada, L. Parkanyi, J. Buschmann, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 621.
- [23] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 93, 567.
- [24] E. Köning, K. Madeja, *Chem. Commun.*, **1967**, 3, 61.
- [25] A. Hauser, *Top Curr Chem. "Ligand Field Theoretical Considerations"*, **2004**, 233, 49-58.
- [26] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1954**, 9, 766.
- [27] P. Gülich, *Structure Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.
- [28] E. Köning, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.
- [29] V. Legrand, C. Carbonera, S. Pillet, M. Souhassou, J. F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2005**, 21, 73.
- [30] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97-128.
- [31] H. Köppen, E. N. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 91, 348.

- [32] G. S. Matouzenko, J. F. Létard, S. Lecocq, A. Bousseksou, L. Capes, L. Salmon, M. Perrin, O. Kahn, E. Collet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2935.
- [33] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gülich, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 23.
- [34] A. Bousseksou, H. C. Machado, F. Varret, *J. Phys. I France.*, **1995**, 5, 747.
- [35] V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J. F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5503.
- [36] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, n°6, 545-553.
- [37] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1974**, 35, 555.
- [38] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.*, **2000**, 13, 451.
- [39] J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 85.
- [40] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 173.
- [41] P. Gülich, *Structure and Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.
- [42] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
- [43] O. Kahn *Molecular Magnetism*; VCH publishers: New York, Chapter 4, **1993**.
- [44] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- [45] P. Ganguli, P. Gülich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3429.
- [46] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Mat.*, **1989**, 1, 10089.
- [47] H. Spiering, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 171.
- [48] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gülich, *Chem. Phys.*, **1982**, 68, 65.
- [49] N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1988**, 21, 1423.
- [50] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4199.
- [51] R. Zimmermann, E. König, *J. Phys. Chem. Solids.* **1977**, 38, 779.
- [52] Y. Garcia, *Transitions de Spin dans les Matériaux Moléculaires Polynucléaires du Fer(II)*, Thèse Université Bordeaux I, **1999**, 247p.
- [53] H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 275.
- [54] A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1837.
- [55] D. C. Fisher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825.
- [56] C. B. Barger, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1624.
- [57] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. A. Goodwin, P. Gülich, *J. Chem. Phys. Solids*, **1999**, 60, 393.
- [58] G. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, *Chem. Phys.*, **2002**, 277, 125.
- [59] E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 95, 163.
- [60] R. Jakobi, H. Spiering, L. Wiehl, E. Gmelin, P. Gülich, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1823.
- [61] J. Jeftić, H. Romstedt, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57, 1743.
- [62] J. Gaultier, T. Granier, B. Gallois, J. A. Real, J. Zarembowitch, *High. Press. Res.*, **1991**, 7, 336.
- [63] P. Gülich, H. A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, *Top. Curr. Chem.*, vols. 233 et 235, *Springer-Verlag*, (**2004**).
- [64] P. Adler, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1989**, 50, 587.
- [65] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 286, 217.
- [66] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 608.
- [67] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.

- [68] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5046.
- [69] S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys.*, **1985**, *100*, 447.
- [70] E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 837.
- [71] M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 339.
- [72] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Paris / Chimie*, **2001**, *4*, 161.
- [73] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *294*, 545.
- [74] C. B. Barger, M. Avinor, H. G. Drickamer, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 1338.
- [75] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 608.
- [76] a) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *235*, 23; b) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 77203; c) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1291.
- [77] Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, *C. R. Acad. Sci. Chim.*, **2001**, *4*, 227.
- [78] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2274.
- [79] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1982**, *1*, 1035.
- [80] Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *101*, 503.
- [81] J. Lejay, A. G. M. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B*, **1991**, *43*, 8196.
- [82] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, *13*, 451.
- [83] J. Zarembowitch, C. Roux, *Brevet Français 9205928*, **1992**.
- [84] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 261.
- [85] a) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2273; b) M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audièrre, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3975; c) A. Sour, M. L. Boillot, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2117.
- [86] M. L. Boillot, H. Soyer, *New J. Chem.*, **1997**, *21*, 889.
- [87] H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaés, *Langmuir*, **1998**, *14*, 5890.
- [88] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 906.
- [89] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1.
- [90] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 2741-2748.
- [91] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *124*, 543.
- [92] J.-J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, **1984**, 1575.
- [93] a) Cl. Brady, J.-J. McGarvey, J. K. McCusker, H. Toftlund, D. N. Hendrickson, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *235*, 1 ; b) J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 876 ; c) J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6919 ; c) N. H. Damrauer, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 8440 ; d) J. E. Monat, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4092 ; e) E. A. Juban, A. L. Smeigh, J. E. Monat, J. K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1783 ; f) A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14105 ; g) N. Huse, M. Khalil, T. K. Kim, A. L. Smeigh, L. Jamula, J. K. McCusker, R. W. Schoenlein, *J. Phys.: Conf. Series*, **2009**, *148*, 12043.
- [94] A. Cannizo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda 1, Ch. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Reviews*, **2010**, *254*, 2677
- [95] J. Tribollet, G. Galle, G. Jounusauskas, D. Deldicque, M. Tondusson, J. F. Létard, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *513*, 42.
- [96] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *192*, 65.
- [97] A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4245.

- [98] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4432.
- [99] J. F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotau, P. Delhaés, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1999**, *138*, 3020.
- [100] S. Marcén, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, **2002**.
- [101] J. F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. Sanchez Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Capes, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4582.
- [102] J. F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2550.
- [103] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4432.
- [104] F. Varret, K. Boukhedadden, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linarès, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 199.
- [105] E. Freysz, S. Montant, S. Létard, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *394*, 318.
- [106] a) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4069. ; b) S. Bonhommeau, G. Molnár, S. Cobo, D. Ostrovskii, A. Bousseksou, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1610.
- [107] a) O. Fouché, J. Degert, G. Jounusauskas, N. Daro, J. F. Létard, E. Freysz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 3044. ; b) G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J. F. Létard, E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96*, 041907.
- [108] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971.
- [109] R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME-95*, **1996**, *50*, 15.
- [110] M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, *3rd Spin Crossover Family Meeting*, Seeheim- Jugenheim, **1998**, 17-19 Avril.
- [111] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265.
- [112] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton. Trans.*, **2005**, 2062.
- [113] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 229.
- [114] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833.
- [115] Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4992.
- [116] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6357.
- [117] M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 980.
- [118] A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV.*, **1997**, *1*, 633.
- [119] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, **2001**, 1254.
- [120] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12382.
- [121] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch, Teil B.* **1977**, *32*, 1421.
- [122] J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404.
- [123] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833.
- [124] J. Moscovici, A. Michalowicz, *Fourth TMR-TOSS-Meeting. Bordeaux, France* **2001**.
- [125] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 419.
- [126] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207.
- [127] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Series*, **1996**, *644*, 298.

- [128] a) Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2274; b) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1990**, *16*, 654.
- [129] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wiczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. - Paris, Series IIc: Chemistry*, **1998**, *1*, 523-532.
- [130] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426.
- [131] Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2069.
- [132] E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, *New. J. Chem.*, **1996**, *20*, 503.
- [133] Y. Garcia, V. Niel, C. Munoz, J. J. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 229.
- [134] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [135] V. Niel, J. M. Martinez-Aguto, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [136] G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9701.
- [137] S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2.
- [138] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4767. ; b) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998.
- [139] G. Agusti, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnar, N. O. Moussa, P. A. Szilagy, V. Palfi, C. Vieu, M. C. Munoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6721.
- [140] T. Büchen, P. Gütllich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1134.
- [141] Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu, X. Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1998**, 327.
- [142] M. Marchivie, Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hv), Thèse Université Bordeaux I, **2003**.
- [143] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *234*, 97-128.
- [144] J. F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütllich, *Monatshfte für Chemie*, **2003**, *134*, 165-182.
- [145] J. F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10861-10862.
- [146] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4432-4441.
- [147] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2003**, *B59*, 479-486.
- [148] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 985.
- [149] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIc*, **2001**, *4*, 161.
- [150] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2005**, *B61*, 25.
- [151] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2100.
- [152] J. F. Létard, M. Kollmansberger, C. Carbonera, M. Marchivie, P. Guionneau, *C. R. Chimie* **11**, **2008**, 1155.
- [153] H. Bolvin, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **1993**.
- [154] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [155] J.-F. Létard, N. Daro, O. Nguyen, *Patent FR 0512476* (2005-08-12).
- [156] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko, *Eur. Phys. J. B*, **1999**, *12*, 525.

- [157] T. Kawamoto, S. Abe, *Chem. Commun.*, **2005**, 31, 3933.
- [158] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Coddjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8251.
- [159] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 054119.
- [160] M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 131.
- [161] S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5786.
- [162] G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2163.
- [163] a) P. Coronel, A. Barraud, R. Claude, O. Kahn, A. R. Teixeira, J. Zarembowitch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 193; b) H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir*, **1998**, 14, 5890.
- [164] a) K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 5192; b) M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. Lopéz, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 52.
- [165] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95, 040330.
- [166] a) S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. P. Smith, H. Toftlund, *Dalton. Trans.*, **2004**, 3370; b) A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1822; c) D. Pelleteret, R. Clérac, C. Mathonière, E. Harté, W. Schmitt, P. E. Kruger, *Chem. Commun.*, **2009**, 221; d) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1291; e) A. Yu. Verat, N. Ould-Moussa, E. Jeanneau, B. Le Guennic, A. Bousseksou, S. A. Borshch, G. S. Matouzenko, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 10070; f) B. A. Leita, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. P. Smith, J. D. Cashion, *Chem. Commun.*, **2004**, 156; g) G. S. Matouzenko, E. Jeanneau, A. Yu. Verat, A. Bousseksou, *Dalton. Trans.*, **2011**, 40, 4096.
- [167] J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4650.
- [168] J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 455.
- [169] G. Schmitt, *Thèse de l'Université de Mainz*, **1996**.
- [170] a) D. Fedouai, Y. Bouhadja, A. Kaiba, P. Guionneau, J.-F. Létard, P. Rosa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1022–1026; b) A. Kaiba, H. J. Shepherd, D. Fedouai, P. Rosa, A. E. Goeta, N. Rebbani, J. F. Létard, P. Guionneau, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2910–2918.
- [171] H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5265.
- [172] a) K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhira, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Dalton Trans.*, **2004**, 982; b) K. Nakano, S. Kawata, A. Fuyuhira, T. Yagi, K. Yoneda, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Chem. Commun.*, **2004**, 2892; c) K. Nakano, N. Suemura, K. Yoneda, S. Kawata, S. Kaizaki, *Dalton Trans.*, **2005**, 740; d) K. Yoneda, K. Adachi, S. Hayami, Y. Maeda, M. Katada, A. Fuyuhira, S. Kawata, S. Kaizaki, *Chem. Commun.*, **2006**, 45; e) J.-F. Létard, C. Carbonera, J. A. Real, S. Kawata, S. Kaizaki, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4146.
- [173] J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütllich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2433.
- [174] a) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1682; b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2905.
- [175] a) D.-Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C.-Y. Duan, *Angew. Chem Int. Ed.*, **2009**, 48, 1475; b) B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem Int. Ed.*, **2010**, 49, 9274.
- [176] I. Boldog, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Serebyuk, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3710.
- [177] R.-J. Wei, Q. Huo, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8940.

- [178] a) E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn & al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2504; b) M. Ruben, J.-M. Lehn & al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3644.
- [179] a) M. L. Flay, V. Comte, H. Vahrenkamp, Z. Anorg, *Allerg. Chem.*, **2003**, *629*, 1147; b) M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6484.
- [180] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gülich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4422.
- [181] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *235*, 221.
- [182] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1359.
- [183] S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1793.
- [184] T. Forestier, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné, **2008**.
- [185] C. Etrillard, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Synthèse de nanoparticules à transition de spin et études des propriétés application en électronique moléculaire, **2011**.
- [186] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, **2008**, 4327.
- [187] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6122.
- [188] A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnar, A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8011.
- [189] J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5706.

Partie II Complexes à base de $\{\text{Fe}(\text{NCS})_2\}$

Chapitre II.1. Objectif et état de l'art

II.1.1. Objectif

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la longueur du ligand aromatique L, de type phénanthroline étendu, sur la transition de spin dans la série de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (Figure II.1 et Figure II.2). Nous tenterons ensuite d'examiner le rôle particulier du solvant sur la coopérativité dans les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot S$ avec ($S = py$ (6) et $C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7)).

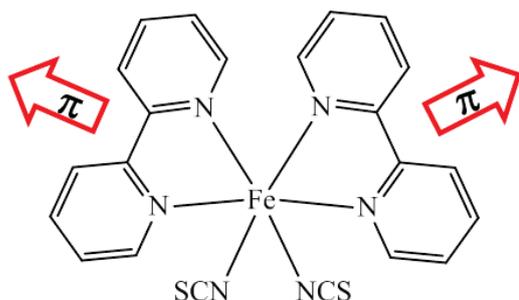


Figure II.1 : Représentation schématique de la famille $[Fe(L)_2(NCS)_2]$.

La famille de composés mononucléaires étudiés dans cette partie, de formule générale $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (Figure II.1), contient des ligands aromatiques rigides de type phénanthroline étendu (Figure II.2). Le thiocyanate NCS^- joue le double rôle de ligand et d'anion. Les ligands aromatiques sélectionnés (bpy, phen, dpq, dpp, bdppz) sont de longueur modulable afin de favoriser la présence de fortes interactions intermoléculaires de type π - π dans les deux directions de l'espace. Nous escomptons ainsi collecter de nouvelles informations permettant à terme de synthétiser de façon raisonnée un système de plus en plus coopératif.

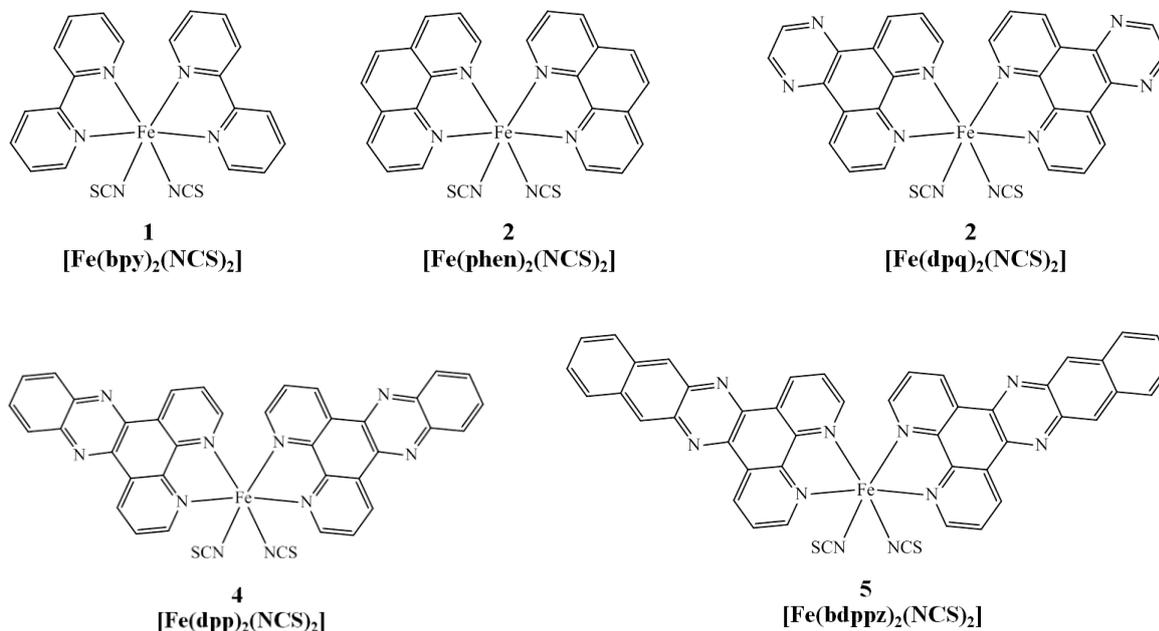


Figure II.2 : Complexes non solvatés étudiés avec : bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 9,10-phénanthroline, dpq = dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline, dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine et bdppz = 4,5,9,16-tétraazadibenzo[a,c]naphthacène.

II.1.2. Etat de l'art

A la base de la famille $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (Figure II.3) sont les composés **1** $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et **2** $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$. Ces complexes sont les plus anciens composés à transition de spin à base de Fe(II). En 1964, Baker et Bobonich ont été les premiers à rapporter les propriétés magnétiques « anormales » du composé $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ [1]. Ensuite, en 1967 ces propriétés ont été confirmées par Köning et Madeja [2]. La Figure II.3 présente l'évolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé **1** qui subit une transition de spin abrupte à $T_{1/2} = 213$ K. A la température ambiante la valeur du produit $\chi_M T$ est égale $3.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, en accord avec un ion Fe(II) dans un environnement haut spin. En dessous de 220 K le produit montre une transition de spin abrupte (avec plus de 75% de changement de spin sur une plage de 4 K) sans hystérèse thermique. A basse température, le complexe $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ présente l'effet LIESST avec une température $T(\text{LIESST})$ de 63 K [3].

Le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ **2** a été étudié par les mêmes auteurs, Baker et Bobonich, en 1964 [1] et par Köning et Madeja en 1967 [4]. La Figure II.3 présente l'évolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé **2**. Il présente une transition de spin abrupte avec $T_{1/2} = 176$ K. Il montre également de la photoconversion à basse température, avec une température $T(\text{LIESST}) = 62$ K. Différentes études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur le composé **2** qui est devenu aujourd'hui en quelque sorte un complexe modèle pour l'étude de la transition de spin [5].

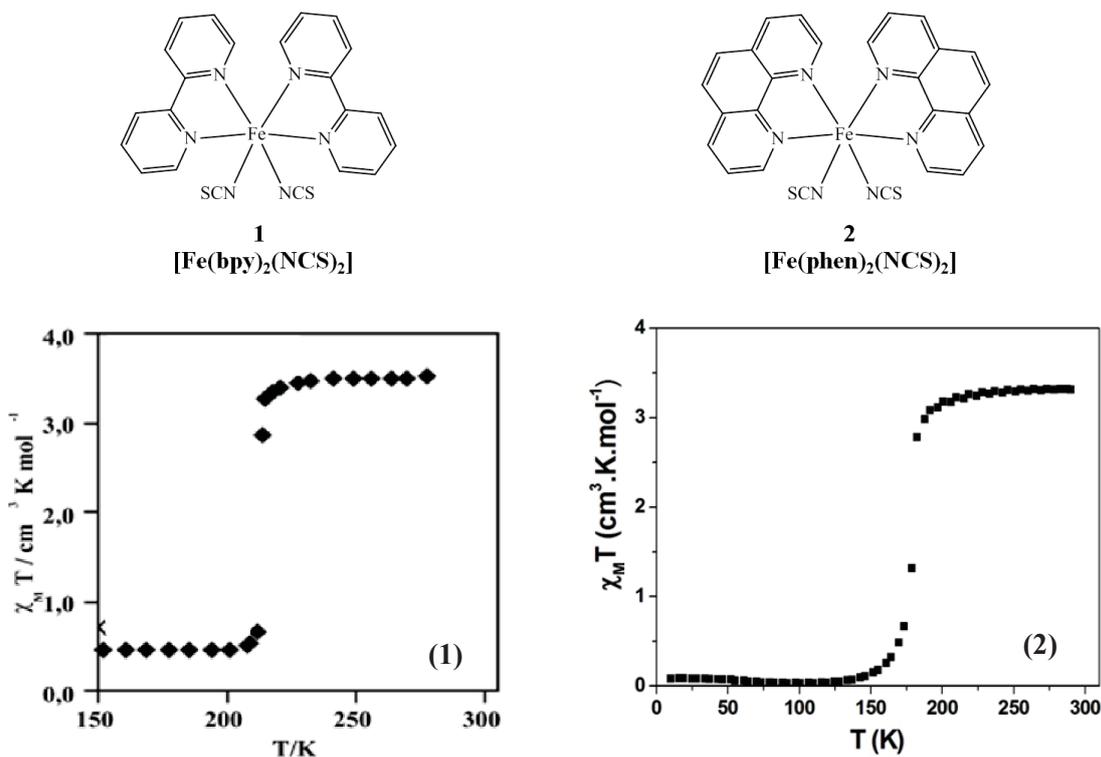


Figure II.3 : Propriétés magnétiques des composés **1** $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ [6] et **2** $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [7].

Les structures cristallines des composés $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ ont été déterminées dans les états HS et BS (**1** [8] et **2** [9]). La Figure II.4 présente les structures moléculaires des composés **1** et **2** avec un ion Fe (II) en environnement quasi-octaédrique. Les études cristallographiques ont révélé que les deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace orthorhombique $Pbcn$ avec 4 molécules par maille. Aucun changement du groupe d'espace n'a été observé lors de la transition de spin. L'atome de Fe(II) est entouré par 6 atomes d'azote et est placé sur

un axe de rotation d'ordre 2. Cette symétrie impose une conformation *cis* pour les anions NCS^- et les ligands L (bpy, phen).

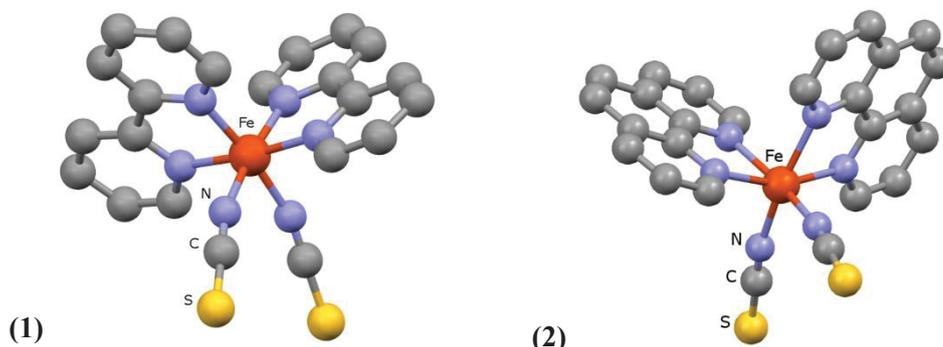


Figure II.4 : Structures moléculaires des composés $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ (1) et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (2). Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté.

Les paramètres de maille et les distances moyennes des liaisons Fe-N(L) et Fe-NCS pour les différents états de spin des composés **1** et **2** sont présentés dans le Tableau II.1.

	$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ (1)		$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (2)	
	HS - 298 K	BS- 110 K	HS - 293 K	BS - 130 K
a (Å)	13.2044(6)	12.9842(9)	13.161(2)	12.770(2)
b (Å)	10.1086(7)	9.8938(8)	10.163(1)	10.090(2)
c (Å)	16.4820(7)	16.1067(12)	17.480(2)	17.222(3)
V (Å ³)	2200.0(2)	2069.1(3)	2338	2219
Fe-N(L) (Å)	2.173(4)	1.966(3)	2.206(3)	2.009(4)
Fe-NCS (Å)	2.053(5)	1.945(3)	2.057(4)	1.958(4)

Tableau II.1 : Paramètres de maille des composés **1** (Cambridge Structural Database, FEBPYC02 et FEBPYC03) et **2** (CSD, KEKVIF et KEKVIF01, les écart-types sur le volume ne sont pas disponibles) pour les états HS et BS.

Au cours de la transition de spin HS/BS, les distances Fe-N(L) et Fe-NCS sont respectivement réduites d'environ 0.2 Å et 0.10 Å [38]. Dans l'état HS les distances Fe-NCS sont plus courtes que les distances Fe-N(bpy) ou Fe-N(phen). Ces écarts de distance peuvent être expliqués par la différence d'encombrement stérique des ligands et /ou par l'importance relative de leur caractère π -accepteur. Le groupement NCS est moins volumineux que les ligands bpy et phen et également meilleur π -accepteur car plus à droite dans la série spectrochimique.

L'empilement cristallin pour les deux composés est semblable. La Figure II.5 présente l'empilement cristallin des composés **1** et **2** dans leur état HS selon l'axe cristallographique *a*. Dans l'arrangement moléculaire les molécules s'agencent en feuillets parallèles au plan *ac* pour **1** et au plan *ab* pour **2**. Globalement, la distance entre les deux atomes de Fe(II) pour le composé $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ est de 10.109(1) Å selon l'axe *c* et pour $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ de 10.163(1) Å selon l'axe *b*. La seule différence concerne les interactions intermoléculaires qui sont classifiées en deux types (Figure II.5) :

- Les interactions de type C(H)...S. L'atome de soufre des groupements NCS est en contact avec le carbone des groupements bpy ou phen. Les distances interatomiques S...C pour le complexe **1** sont de 3.37 Å et 3.44 Å tandis que pour le complexe **2** un seul contact de ce type est observé à 3.36 Å.
- Les interactions de type π - π qui s'établissent entre les atomes de carbone des bpy pour **1** et des phen pour **2**. Pour le composé **1**, six interactions C...C sont observées entre 3.52 et 3.62 Å, tandis que pour **2** dix contacts C...C sont observées entre 3.4 et 3.52 Å [10].

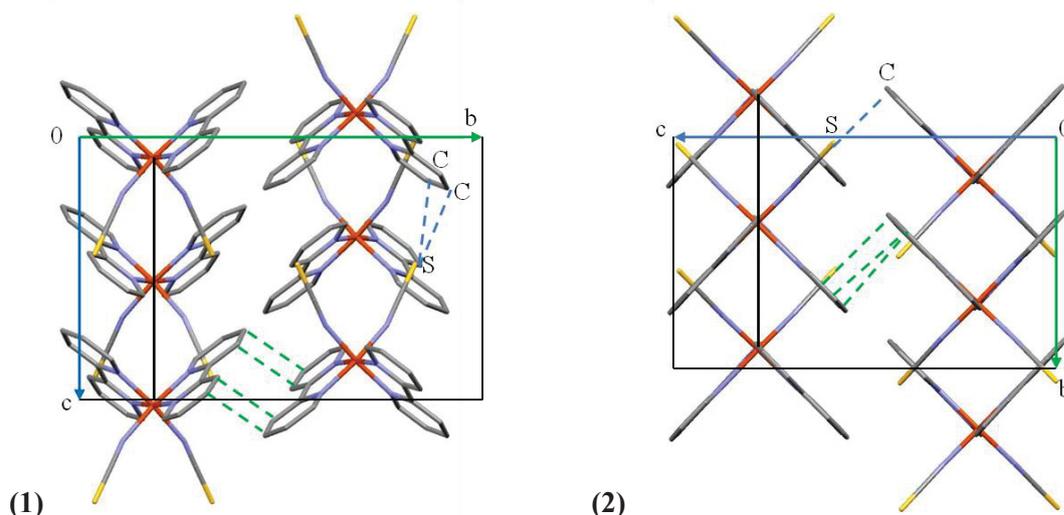


Figure II.5 : Empilement cristallin des composés **1** et **2** vu selon l'axe cristallographique *a* (dans l'état HS à 298 K). Les pointillés représentent les interactions π - π entre les noyaux aromatiques des ligands bpy ou phen (vert), et les interactions S...C (bleu). La ligne noire représente la distance entre deux atomes de Fe (II) selon l'axe *c* pour le composé **1** et selon l'axe *b* pour le composé **2**.

En 1998 Zhong et coll. [13] ont publié le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ qui contient une molécule de pyridine dans la maille (Figure II.6). Les auteurs ont décrit la synthèse, les propriétés magnétiques et la structure cristalline à 294 K dans l'état HS. La Figure II.7 présente l'évolution de μ_{eff} en fonction de la température. Les auteurs décrivent une transition de spin abrupte avec $T_{1/2\downarrow} = 123$ K et $T_{1/2\uparrow} = 163$ K avec une hystérèse de 40 K.

Les auteurs rapportent que $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ cristallise à 294 K dans le système cristallin monoclinique, groupe d'espace *Pn*. L'empilement cristallin correspond à des colonnes de molécules (Figure II.8) liées par des interactions de type π - π (distance typique 3.50 Å).

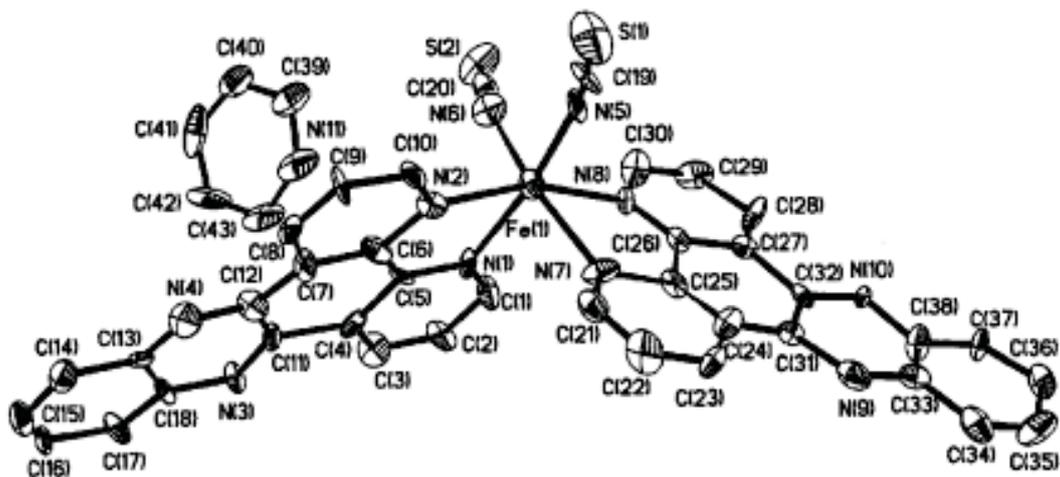


Figure II.6 : Structure moléculaire de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$.

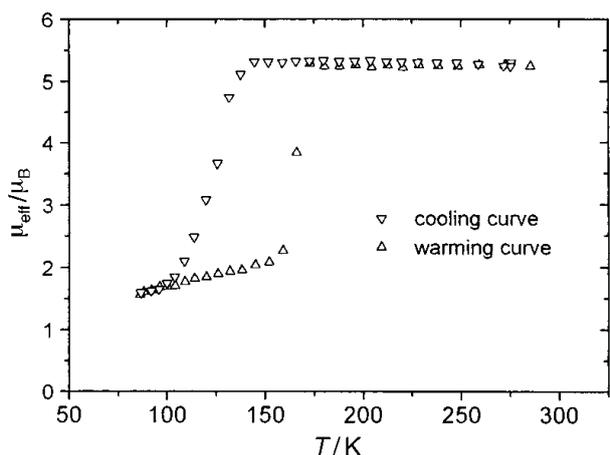


Figure II.7 : Evolution de μ_{eff} en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$. Reproduit à partir de la réf. [13].

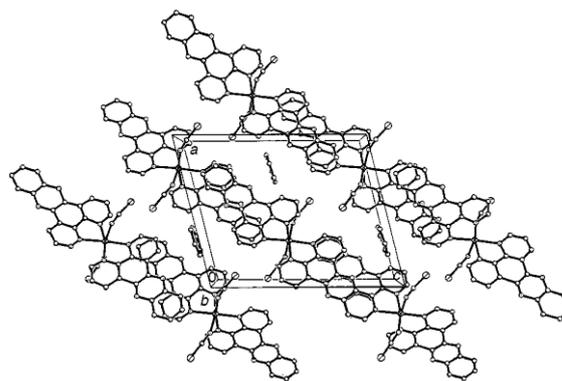


Figure II.8 : Empilement cristallin du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$. Reproduit à partir de la réf. [13].

Une étude à basse température montre qu'un refroidissement rapide permet de piéger l'état HS métastable (Figure II.9) [11]. Cet état HS métastable relaxe vers l'état BS au environ de 100 K. L'état BS reste alors stable jusqu'à 163 K où la transition vers l'état HS est observée. Les mesures de cinétiques de relaxation (Figure II.10) et la présence d'une hystérèse assez large (Figure II.7) prouvent que la coopérativité a un rôle important dans la transition de spin de ce composé.

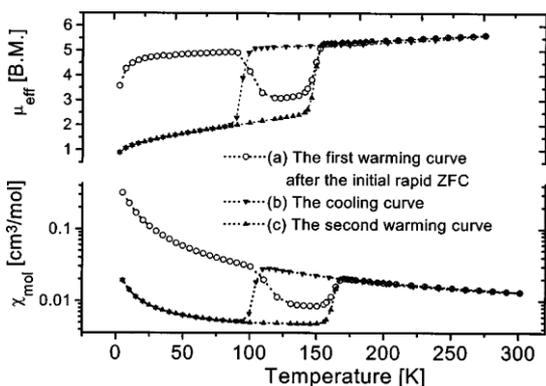


Figure II.9 : Evolution de μ_{eff} et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température après refroidissement rapide pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$. (Reproduit à partir de [11].)

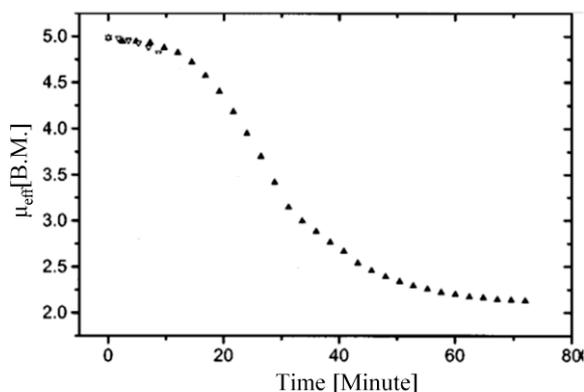


Figure II.10 : Evolution de la fraction HS (\blacktriangle) en fonction de la température après un refroidissement rapide à 5 K. (Reproduit à partir de [11]).

Au cours de l'année 2011, une étude cristallographique complémentaire a été publiée sur le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ [12]. Les auteurs indiquent que le complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$, contrairement à la première étude [13] qui donnait un groupe d'espace Pn , avec la présence d'un axe de rotation d'ordre 2. Le suivi des paramètres de maille a révélé une transition isostructurale en descente et remontée en température. Ainsi bien que le composé présente une large hystérèse avec $\Delta T_{1/2} = 55$ K, le groupe d'espace reste inchangé. Il est par ailleurs rapporté une variation importante de l'anisotropie des paramètres de maille en fonction de la température. Enfin, ces mêmes auteurs ont comparé la structure cristalline de l'état HS résolue sur monocristal à celle de l'état BS obtenue par affinement de Rietveld à partir du diffractogramme de poudre du composé.

II.1.3. Remarques et démarche suivie

En résumé les composés **1** $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et **2** $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ présentent des TS coopératives alors que les ligands (bpy et phen) utilisés sont relativement courts. Par ailleurs, les études structurales suggèrent d'ores et déjà le rôle primordial des interactions π - π et hydrogène. Au vu de ces résultats, il est donc raisonnable d'escompter que l'allongement de l'unité aromatique influe sur l'empilement cristallin, nous permettant ainsi de collecter des informations précieuses.

Le chapitre II.2. sera consacré dans un premier temps à la synthèse des ligands et à la description des propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés **3** $[Fe(dpq)_2(NCS)_2]$, **4** $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$ et **5** $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$ étant donné que les composés **1** et **2** sont déjà connus dans la littérature. Sur la base de l'ensemble de ces données nous étudierons l'influence de la longueur du ligand L sur la TS et sur la coopérativité dans la série de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$.

Le chapitre II.3. sera consacré à l'étude du rôle du solvant sur la transition de spin et sur la coopérativité dans les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot S$ (S = solvant). Nous présenterons deux études consacrées à l'insertion de pyridine (**6**) et benzène/méthanol (**7**) et l'effet de l'insertion de différents solvants aromatiques dans le réseau cristallin sera discuté.

Enfin, le chapitre II.4. présentera une comparaison de la série des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2] \cdot S$ (S = py (**6**), $C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) présentés dans le chapitre II. 3.) avec la série des composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (présentés dans la partie I.2.3.1.) afin d'identifier de possibles corrélations structure/propriétés pour l'ensemble des composés.

Chapitre II.2. Composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$

II.2.1. Synthèse des ligands et complexes

II.2.1.1 Synthèse des ligands

Nous avons effectué la synthèse de l'ensemble des ligands utilisés dans cette partie, à l'exception des ligands 2,2'-bipyridine et 9,10-phénanthroline disponibles commercialement. Dans les synthèses des ligands dpq (dipyrido[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline), dpp (dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phénazine) et bdppz (4,5,9,16-tétraazadibenzo[a,c]naphthacène) la 1,10-phénanthroline-5,6-dione est l'élément commun. Cette dernière est disponible commercialement, mais son prix relativement élevé (160 Euros/g) nous a conduit à la synthétiser.

La synthèse des ligands dpq, dpp, et bdppz consiste en une condensation d'un équivalent de 1,10-phénanthroline-5,6-dione et un équivalent des différentes diamines.

a) Synthèse de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione

Ce précurseur organique a été synthétisé suivant le protocole proposé par Dickeson et coll. en 1970 [14]. Le Schéma II.1 illustre cette synthèse. Signalons au préalable qu'il est important d'ajouter très lentement la solution de KBr dans HNO_3 , à la solution de 1,10-phénanthroline dans le H_2SO_4 , car leur réaction est très exothermique et il existe un risque d'explosion.

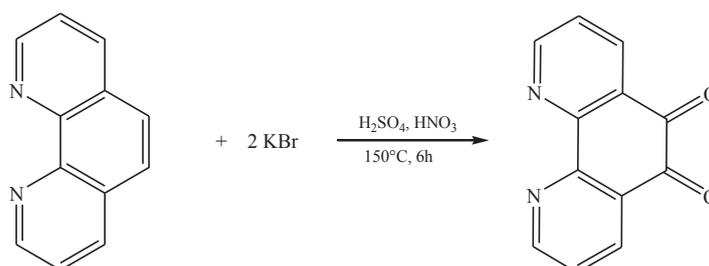


Schéma II.1 : Schéma réactionnel de préparation de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione.

A une solution de 1,10 phénanthroline (5 g, $2.77 \cdot 10^{-2}$ mol) solubilisée dans H_2SO_4 (20 mL, 96%) est ajoutée goutte à goutte une solution de KBr (2.9 g, $2.44 \cdot 10^{-2}$ mol) dans HNO_3 (15 mL, 65%). En raison du caractère exothermique de la réaction, l'addition est réalisée lentement, en 2-3h environ. Une fois que l'addition est achevée, le mélange réactionnel est porté au reflux à $150^\circ C$ pendant 6h, ensuite il est refroidi à température ambiante puis versé dans un bain de glace (400 mL). La solution résultante est neutralisée avec une solution de NaOH 10N (100 mL). Après 2-3h d'agitation, le produit organique est extrait avec CH_2Cl_2 (5 fois / 20 mL), puis séché sur $MgSO_4$. On obtient, après évaporation du solvant sous vide, une poudre jaune-verte. Le produit est alors recristallisé dans le méthanol et des aiguilles jaunes de 1,10-phénanthroline-5,6-dione sont obtenues. Le rendement par rapport à la quantité initiale de 1,10 phénanthroline est d'environ 30% (1.23 g).

Analyses élémentaires en % pour $C_{12}H_6N_2O_2$ ($210.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : calculées C 68.57, H 2.88, N 13.33 ; expérimentales C 66.94, H 2.65, N 13.06.

RMN 1H ($CDCl_3$, 400M Hz): δ 9.10 (dd, $J = 4.8, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.49 (qd, $J = 7.9, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.58 (dd, $J = 7.9, 4.7 \text{ Hz}$, 2H).

IR (cm^{-1}): 3060 w (C-H); 1703, 1682 s (C=O); 1575, 1559, 1458, 1412 s (C=C, C=N); 1312, 1292, 1205, 1115 w, s (C-CO-C), 734 s (C-H).

b) Synthèse du ligand dpq

Pour la synthèse du ligand dpq nous avons suivi la synthèse décrite par Tol et coll. [15]. Le Schéma II.2 illustre cette synthèse.

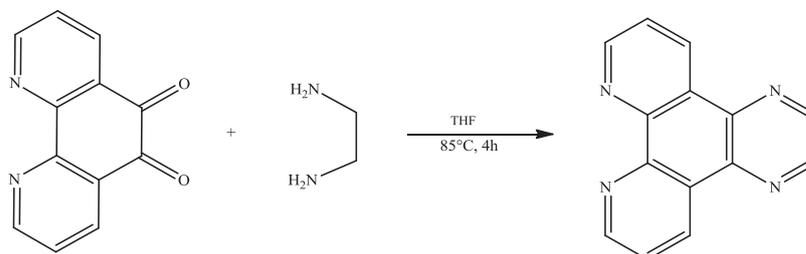


Schéma II.2 : Schéma réactionnel de préparation du dpq.

A une solution de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (300 mg, 1.425 mmol) dans le THF (300 mL) est ajouté goutte à goutte le milieu constitué d'éthylène-diamine (86 mg, 1.425 mmol) solubilisée dans le THF (5 mL). La solution jaune-brune résultante est chauffée à 85°C pendant 4h. Après évaporation du solvant, le précipité jaune obtenu est dissous dans le CH_2Cl_2 (50 mL), puis une solution d'HCl 1N (25 mL) est ajoutée pour ajuster le pH à 9.0. Le milieu est ensuite refroidi à 0°C. On récupère par filtration une poudre jaune. La purification du dpq s'effectue par chromatographie sur Al_2O_3 (éluant CH_2Cl_2). Après évaporation du solvant, le ligand dpq est isolé sous forme d'une poudre grise. Cette poudre est recristallisée dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane. Les cristaux obtenus ont une couleur blanche. Le rendement par rapport à la quantité initiale de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 40-50% (132-167 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{14}H_8N_4 \cdot H_2O$ (250.26 $g \cdot mol^{-1}$) : calculées C 67.19, H 4.03, N 22.39 ; expérimentales C 67.98, H 3.95, N 21.75.

IR (cm^{-1}): 3250 (w, $\nu(C-H)$), 1582(m, $\nu(C=N)$), 1524, 1467 (m, $\nu(C=C)$), 1388(s, $\nu(C-N)$), 1113, 1078 (m, $\nu(C-N)$), 800, 739 (s, $\gamma(C-H)$).

RMN 1H ($CDCl_3$ 400M Hz): δ (ppm) 9.54 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 9.52 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 9.34 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H), 7.84 (dd, $J = 8.2, 4.5$ Hz, 2H).

c) Synthèse du ligand dpp

Pour la synthèse du ligand dpp nous avons utilisé la méthode décrite par Dickenson et coll. [14]. Le Schéma II.3 illustre cette synthèse.

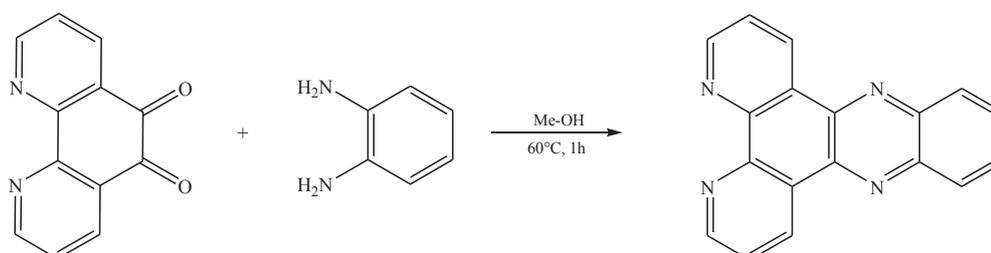


Schéma II.3 : Schéma réactionnel de préparation du dpp.

A une solution chaude (50°C) de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (261 mg, 1.24 mmol) dans le MeOH (25 mL) est ajoutée une solution chaude (50°C) de 1,2-phénylènediamine (134.1 mg, 1.24 mmol) préalablement solubilisée dans du MeOH (2 mL). La solution jaune-brun est chauffée

pendant une heure à 60°C. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est placé au congélateur pour une nuit. Le précipité formé de coloration brune est purifié par chromatographie sur Al_2O_3 par élution au CH_2Cl_2 . Après évaporation du solvant, le ligand dpp est isolé sous la forme d'une poudre grise. Cette poudre est recristallisée dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane (1/5) pour donner des cristaux de couleur grise. Le rendement par rapport à la quantité initiale de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 60% (166 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{18}H_{10}N_4 \cdot H_2O$ ($300.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : calculées C 71.99, H 4.03, N 18.66 ; expérimentales C 69.72, H 4.02, N 17.44.

IR (cm^{-1}): 2929 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1617, 1573 (m, $\nu(\text{C=N})$), 1489, 1464 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1413, 1360 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1133, 1074 (m, $\nu(\text{C-N})$), 740 (s, $\gamma(\text{C-H})$)

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400M Hz): δ 9.63 (dd, $J = 8.1, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 9.26 (dd, $J = 4.4, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.34 (dd, $J = 6.5, 3.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.91 (dd, $J = 6.6, 3.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.78 (dd, $J = 8.1, 4.4 \text{ Hz}$, 2H).

d) Synthèse du ligand bdppz

Le ligand bdppz a été préparé selon le protocole utilisé pour l'analogue dpp (Schéma II.4).

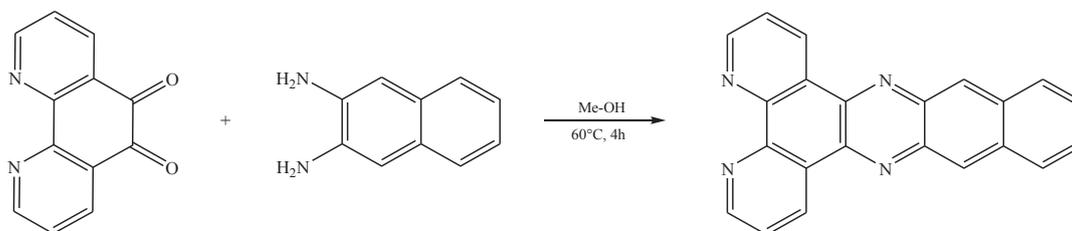


Schéma II.4 : Schéma réactionnel de préparation du bdppz.

A une solution chaude (50°C) de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (254.3 mg, 1.21 mmol) dans le MeOH (25 mL) est ajoutée une solution chaude (50°C) de 2,3-diaminonaphtalène (191.4 mg, 1.21 mmol) dans le MeOH (2 mL). La solution prend une couleur brune. Le mélange réactionnel est chauffé pendant quatre heures à 60°C. Le précipité brun formé à l'issue de la réaction est récupéré par filtration, puis purifié par recristallisation dans du xylène pour donner des cristaux de couleur rouge-brun. Le rendement par rapport à la quantité initiale de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 60% (241 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{22}H_{12}N_4$ ($332.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : calculées C 75.42, H 4.03, N 15.99 ; expérimentales C 76.34, H 5.05, N 15.59.

IR (cm^{-1}): 1629, 1584 (w, $\nu(\text{C=N})$), 1514 (w, $\nu(\text{C=C})$), 1412, 1361 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1128, 1072 (m, $\nu(\text{C-N})$), 818, 741 (s, $\gamma(\text{C-H})$)

RMN ^1H ($CDCl_3$ 400M Hz): δ (ppm) 9.62 (dd, $J = 8.0, 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 9.24 (dd, $J = 4.4, 1.7 \text{ Hz}$, 2H), 8.92 (s, 2H), 8.18 (dd, $J = 6.4, 3.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.77 (dd, $J = 8.1, 4.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.61 (dd, $J = 6.6, 3.1 \text{ Hz}$, 2H).

e) Synthèse des ligands par voie hydrothermale

Pour l'ensemble de ces synthèses, les rendements sont entre 40 et 60%. De façon à optimiser ces rendements nous avons utilisé un autre protocole, décrit par Che et coll. en 2006 [16]. Les ligands dpq, dpp et bdppz sont obtenus par voie hydrothermale à partir d'une solution eau/éthanol (90/10), contenant un équivalent de 1,10-phénanthroline-5,6-dione et un équivalent de diamine $R-(NH_2)_2$, chauffée dans un autoclave à 180°C à une pression d'environ 15 bars pendant 12 heures. Après

refroidissement, le solide obtenu est filtré et lavé à l'éthanol puis à l'éther diéthylique froid. La purification du produit brut se fait par recristallisation : dpq dans le toluène, dpp dans le méthanol, bdppz dans le xylène. Cette méthode hydrothermale s'est révélée beaucoup plus efficace : nous avons obtenu un rendement de l'ordre de 75-80% pour chaque synthèse et surtout aucune purification par chromatographie des ligands n'a été nécessaire.

II.2.1.2 Synthèse des complexes de formule générale $[Fe(L)_2(NCS)_2]$

a) Stratégie de synthèse

La synthèse des composés mononucléaires à base d'anion thiocyanate NCS^- est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser les précurseurs $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ (pour le composé **3**) et $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ (pour les composés **4** et **5**). La seconde étape consiste à échanger quatre ligands py ou méthanol par deux ligands bidentes L (L = dpq, dpp, bdppz) pour obtenir les composés de formule générale $[Fe(L)_2(NCS)_2]$.

Les synthèses des précurseurs ($[Fe(py)_4(NCS)_2]$ et $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$) et des composés **3**, **4** et **5** ont été effectuées en conditions anaérobies (synthèses en tubes de Schlenk) et tous les solvants utilisés ont été préalablement fraîchement distillés sous atmosphère d'azote.

b) Synthèse des précurseurs $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ et $[Fe(py)_4(NCS)_2]$

Le Schéma II.5 illustre la synthèse du précurseur $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ et $[Fe(py)_4(NCS)_2]$.

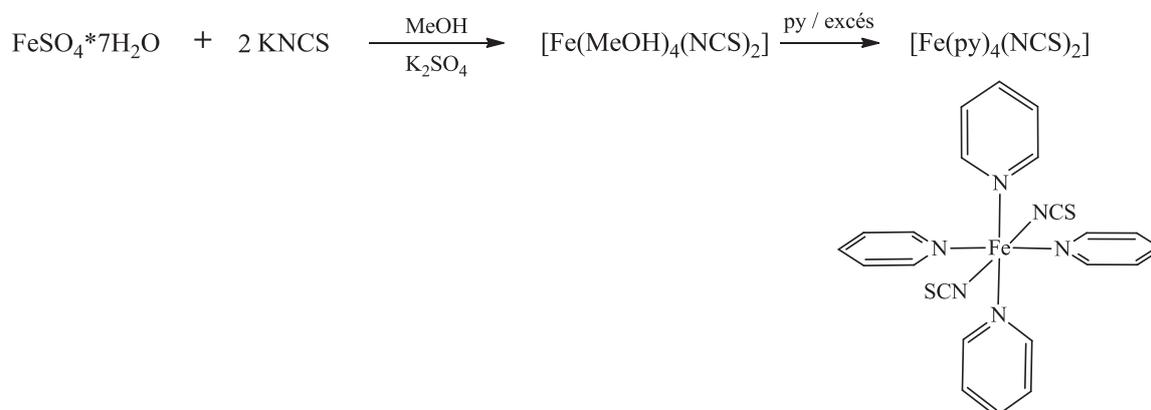


Schéma II.5 : Schéma de synthèse du précurseur $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ et $[Fe(py)_4(NCS)_2]$

Le sulfate de fer (1.14 g, 4.1 mmol) et le thiocyanate de potassium (0.8 g, 8.2 mmol) sont dissout dans une quantité minimale de méthanol, en présence d'acide ascorbique. La solution est laissée sous agitation pendant une heure. Le précipité de sulfate de potassium formé est ensuite filtré et une solution de $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ est obtenue. L'ajout de pyridine (en léger excès) conduit à la formation d'un précipité jaune de $[Fe(py)_4(NCS)_2]$. Il est filtré puis conservé en boîte sèche sous argon. Le précurseur $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ est très sensible à l'oxygène, l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) conduit à un changement de couleur du matériau de jaune à marron.

c) Synthèse du composé $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$ (**3**)

Le Schéma II.6 illustre la synthèse du composé $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$.

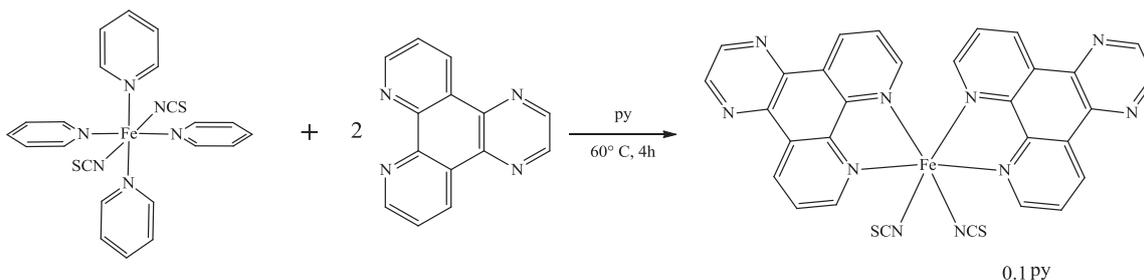


Schéma II.6 : Schéma de synthèse du composé $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$.

A une solution de $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ (84 mg, 0.172 mmol) dans la pyridine (2.5 ml) est ajouté rapidement le ligand dpq (80 mg, 0.345 mmol) sous forme solide. La solution initialement jaune prend rapidement (1–2 min) une couleur violette. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C pendant trois heures, refroidi à température ambiante, puis laissé pendant la nuit à 5°C. Le précipité violet obtenu est recueilli par filtration sous azote, avant d'être lavé successivement avec du méthanol (2x3ml) et de l'éther diéthylique (2x3 ml) dégazé. Le produit est ensuite séché sous vide. Le rendement par rapport à la quantité initiale de $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ est de 65% (71 mg). L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_{30.5}H_{16.5}FeN_{10.1}S_2$ qui correspond au composé $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$.

Analyses élémentaires en % pour $C_{30.5}H_{16.5}FeN_{10.1}S_2$ ($644.40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calculées C 56.85, H 2.58, Fe 8.67, N 21.95, S 9.95; expérimentales C 56.45, H 2.87, Fe 9.09, N 20.07, S 10.08.

IR (cm^{-1}): 2108 s et 2083.8 vs (NCS), 1403.7 s et 1385 s (CC et CN), 813.4w, 728.1 w et 698.1 w (CH).

d) Synthèse du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (4)

Le Schéma II.7 illustre la synthèse du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$.

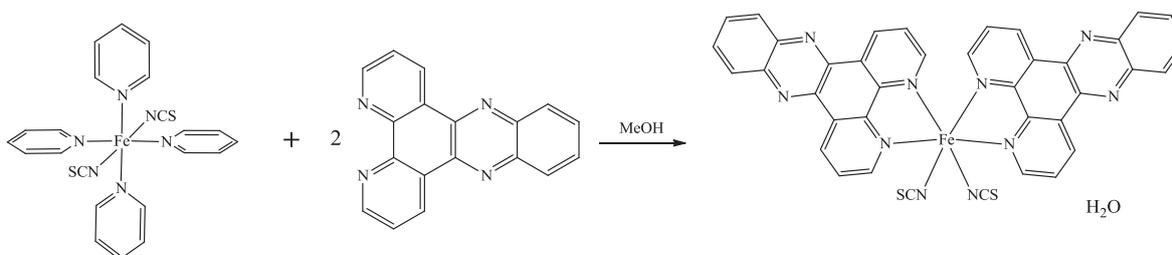


Schéma II.7. : Schéma de synthèse du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$.

Au mélange constitué de dpp (99 mg, 0.35 mmol) dans le méthanol (2 mL) et quelques gouttes de pyridine est ajoutée une solution de $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ (0.7 mmol) dans le méthanol (5.4 mL). Le milieu réactionnel devient alors rapidement rouge-bordeaux. Il est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure, puis à 5°C pendant 48h. Le précipité violet-noir obtenu est filtré sous azote, puis lavé avec du MeOH et de l'éther diéthylique (froid) dégazé, avant d'être séché sous vide. Le rendement par rapport à la quantité initiale de dpp est de 54% (138 mg). L'analyse élémentaire est en accord avec la formule générale $C_{38}H_{22}FeN_{10}OS_2$ qui correspond au composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$.

Analyses élémentaires en % pour $C_{38}H_{22}FeN_{10}OS_2$ ($754.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calculées C 60.48, H 2.94, Fe 7.40, N 18.56, S 8.50; expérimentales C 60.29, H 2.76, Fe 7.77, N 18.52, S 8.58.

IR (cm^{-1}): 2115.5 vs et 2067.3 vs (NCS), 1492.5 w, 1418 w et 1356.2 s (CC, CN), 815.9 w, 762.4 w et 729 w (CH).

e) **Synthèse du composé $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$ (**5**)**

Le Schéma II.8 illustre la synthèse du composé $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$.

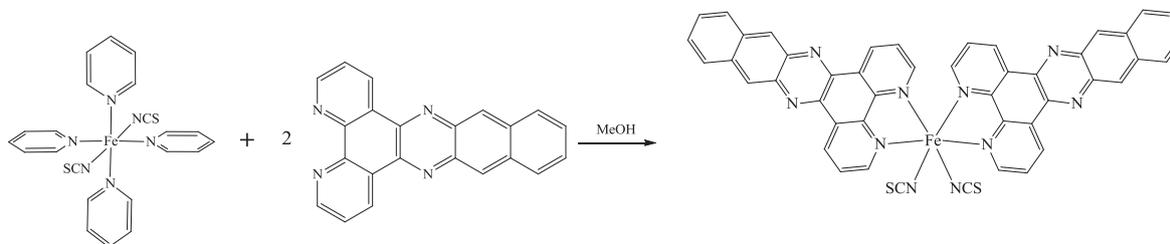


Schéma II.8 : Schéma de synthèse du composé $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$.

Le complexe **5** a été obtenu par diffusion lente d'une solution de précurseur $[Fe(MeOH)_4(NCS)_2]$ ($4.31 \cdot 10^{-2}$ mmol) dans le méthanol (0.52 mL) dans une suspension formée par le ligand bdppz (49.8 mg, 0,15 mmol) après solubilisation dans le méthanol (9 mL). La diffusion est réalisée dans un tube droit avec un diamètre d'environ 1.5-2 cm. Le bdppz étant peu soluble dans le méthanol, après quelques minutes nous observons la formation d'un précipité noir dans le bas du tube. Le tube fermé est laissé sans perturbations à température ambiante pendant deux semaines. La poudre noire formée est ensuite filtrée à l'air et précautionneusement lavée avec du MeOH et de l'éther diéthylique dégazé. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bdppz est de 32% (20 mg). L'analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_{46}H_{24}FeN_{10}S_2$ et correspond au composé $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$.

Analyses élémentaires en % pour $C_{46}H_{24}FeN_{10}S_2$ ($836.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calculées C 66.03, H 2.89, N 16.74, S 7.66; expérimentales C 67.08, H 3.07, N 16.79, S 5.85.

IR (cm^{-1}): 2111.7 vs et 2065.7 s (NCS), 1416.4 s et 1352.1 s (CC, CN), 814.4 s et 728.2 s (CH).

II.2.2. Propriétés structurales

Signalons, en préambule de cette étude, que nous avons essayé différentes méthodes de cristallisation : diffusion lente d'éther, diffusion lente « couche à couche » dans différents tubes (avec une hauteur et un diamètre variables), et la diffusion lente dans un tube en « H » (avec une hauteur et un diamètre variable, et des concentrations différentes pour les produits de départ). Ces différentes tentatives ont conduit à des monocristaux de mauvaise qualité, ou de trop petites tailles pour le diffractomètre utilisé à l'ICMCB.

II.2.2.1 Diffractogrammes de rayons X sur poudre

Les composés synthétisés ont été obtenus sous forme polycristalline (poudre). La Figure II.11 rassemble les diffractogrammes de rayons X sur poudre des composés **3**, **4** et **5** réalisées dans les mêmes conditions à température ambiante. Nous observons que par rapport aux composés **4** $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot H_2O$ et **5** $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$, le complexe **3** $[Fe(dpq)_2(NCS)_2]\cdot 0.1py$ montre la meilleure cristallinité. Ceci s'illustre notamment par les largeurs des pics plus petites et les comptages plus importants pour le composé **3** que pour les composés **4** et **5**.

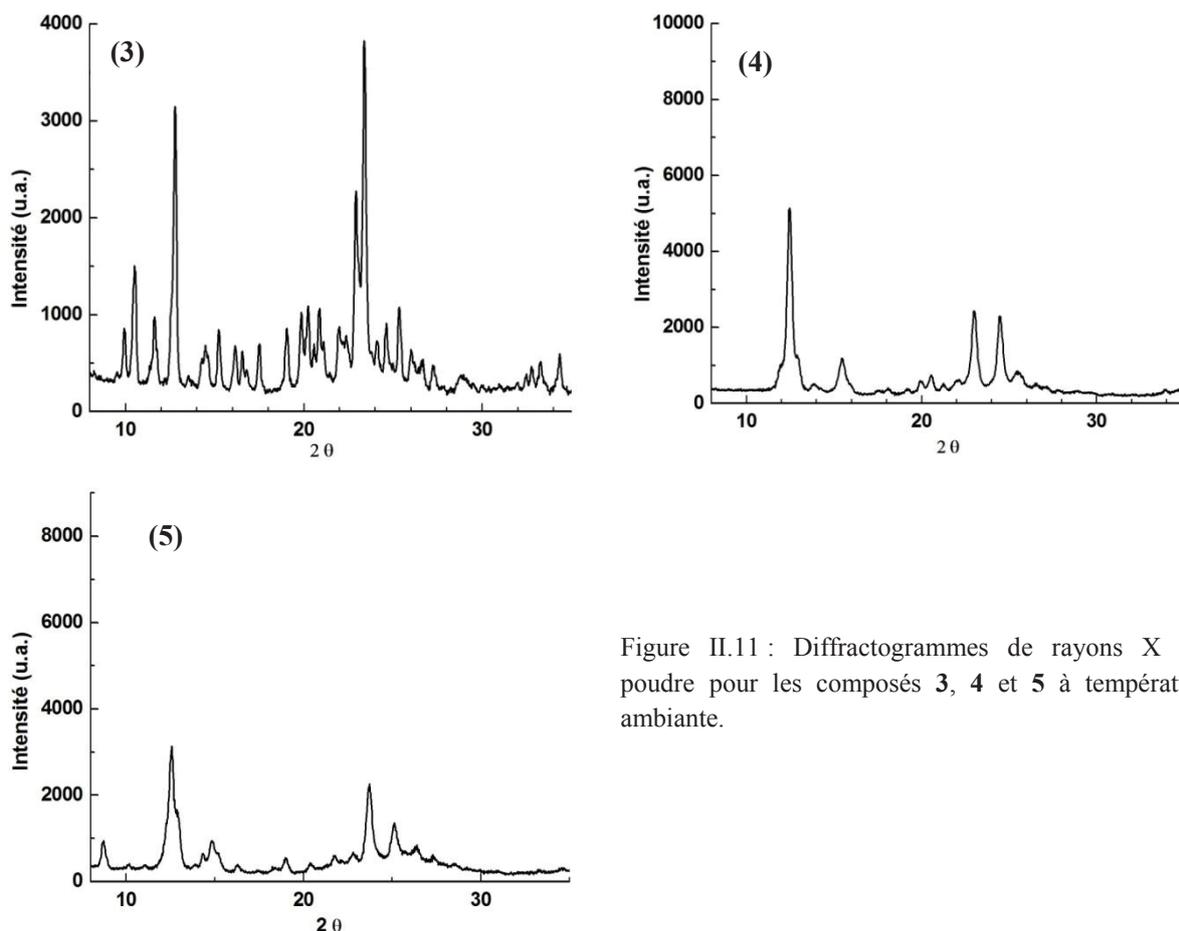


Figure II.11 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre pour les composés **3**, **4** et **5** à température ambiante.

II.2.2.2 Spectroscopie infrarouge

La Figure II.12 présente les spectres IR des composés **3**, **4** et **5**. L'ensemble de ces spectres présente les fréquences caractéristiques des ligands organiques ($1500-700\text{ cm}^{-1}$) et des ligands NCS^- (NC autour de $2058-2111\text{ cm}^{-1}$).

L'analyse des fréquences de vibration des groupements NCS^- permet notamment d'obtenir des informations structurales sur la conformation moléculaire et l'état de spin de l'ion $Fe(II)$ des complexes. En effet d'après la littérature, en général les bandes de vibrations des groupements NCS^- en position *cis* forment un doublet, alors qu'en position *trans* elles sont sous forme d'un singulet vers 2100 cm^{-1} dans l'état BS et vers 2060 cm^{-1} dans l'état HS [3, 17]. Le Tableau II.2 rassemble ces données pour les complexes **3-5**. Sur la base des fréquences de vibration des fragments CN on peut déduire que :

- les ligands thiocyanate sont liés à l'ion $Fe(II)$ par l'atome d'azote et non par l'atome de soufre ;
- ces ligands (NCS^-) sont par ailleurs en conformation *cis* ;
- à température ambiante les composés **3**, **4** et **5** sont dans l'état BS.

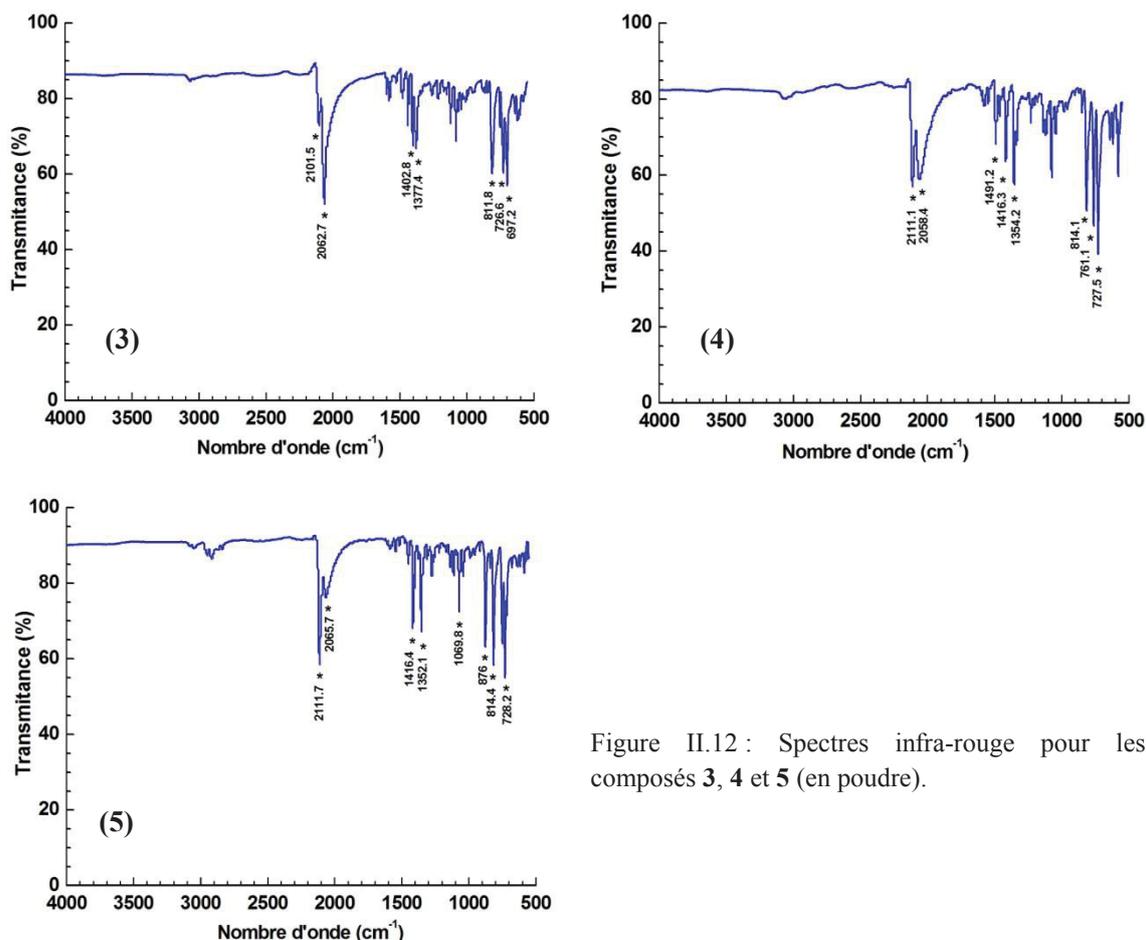


Figure II.12 : Spectres infra-rouge pour les composés 3, 4 et 5 (en poudre).

Composé	ν_{CN} cm^{-1}	Etat de spin de l'ion Fe(II)
$[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$ 3	2101.5, 2062.7	BS
$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ 4	2111.1, 2058.4	BS
$[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$ 5	2111.7, 2065.7	BS

Tableau II.2 : Positions des bandes de vibration du fragment CN et état de spin de l'ion Fe(II) à température ambiante pour les composés 3, 4 et 5.

II.2.3. Propriétés magnétiques des composés 3, 4 et 5.

II.2.3.1 $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$ (3).

La Figure II.13 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé 3. Les propriétés magnétiques de ce complexe ont été mesurées dans le domaine de température 10-433 K à 10 kOe, à l'aide d'un magnétomètre SQUID (10 – 380 K), et d'une balance de torsion équipée d'un four (380 – 433 K). A 10 K, le produit $\chi_M T$ a une valeur de $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, telle qu'attendue pour un ion Fe(II) dans l'état BS. Sur l'intervalle de températures 10-150 K la susceptibilité magnétique reste presque constante, avec une valeur de $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 150 K. Lorsque la

température est augmentée le composé **3** subit une première transition relativement abrupte jusqu'à 200 K. A cette température, le produit $\chi_M T$ a une valeur de $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui correspond à la transition d'environ un tiers des ions Fe(II). Ensuite, le produit $\chi_M T$ reste quasi- constant sur un intervalle de température de 50K. A partir de 250 K la valeur de $\chi_M T$ augmente graduellement jusqu'à $3.3\text{-}3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 420 K, valeur qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Au refroidissement le même comportement est observé, sans hystérèse. Les températures de transitions sont estimées, respectivement, à $T_{1/2} \approx 174 \text{ K}$ pour la première étape et $T_{1/2} \approx 330 \text{ K}$ pour la deuxième.

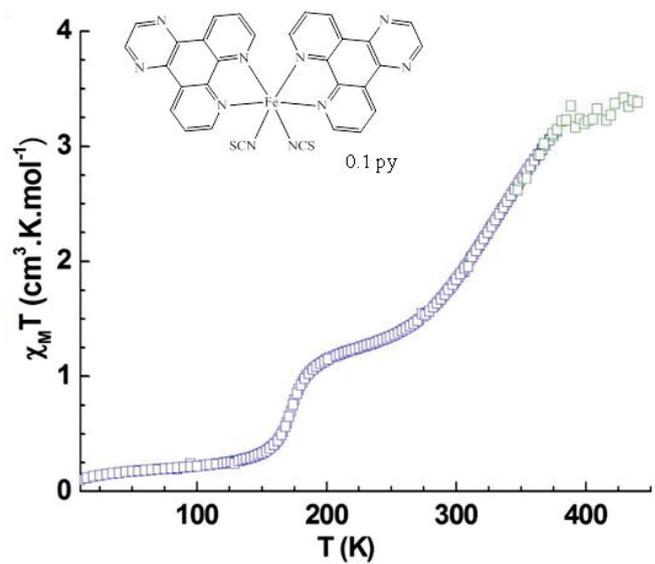


Figure II.13 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$ (**3**) mesuré par le magnétomètre SQUID (bleu) et mesuré par une balance de torsion FOUR (vert).

II.2.3.2 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (**4**)

La Figure II.14 présente l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé **4**. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique du composé **4** a été mesurée à 10 kOe de 10 à 433 K (même procédure que pour le composé **3**).

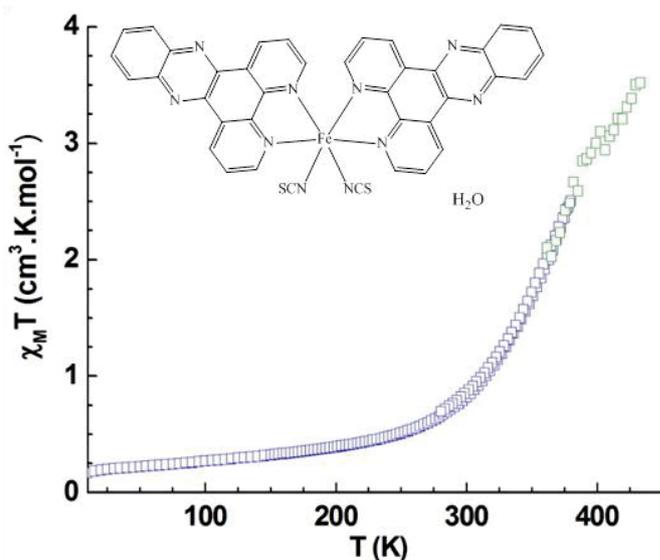


Figure II.14 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (**4**) mesuré par le magnétomètre SQUID (bleu) et mesuré par une balance de torsion FOUR (vert).

A 10 K le produit $\chi_M T$ est égal à $0.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui suggère un ion Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on augmente la température le produit $\chi_M T$ reste quasi constant jusqu'à 290 K ($0.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). A partir de 290 K, le produit $\chi_M T$ commence à augmenter progressivement pour

atteindre une valeur de $3.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 433 K, telle qu'attendue pour un ion Fe(II) dans l'état HS. Au refroidissement le même comportement est observé. Le complexe (4) présente une transition graduelle, complète avec une température de transition $T_{1/2} \approx 360 \text{ K}$.

II.2.3.3 $[Fe(\text{bdppz})_2(\text{NCS})_2]$ (5)

La Figure II.15 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé 5. Les propriétés magnétiques du composé 5 ont été mesurées dans le domaine de température 200-380 K à 10 kOe. A 200 K, $\chi_M T$ est égal à $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle attendue pour un ion Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on augmente la température le produit $\chi_M T$ reste presque constant jusqu'à 250 K avec une valeur de $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. A partir de 250 K, $\chi_M T$ croît lentement et prend une valeur de $1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 380 K, ce qui correspond à la transition d'environ un tiers des ions Fe(II). Au cours du refroidissement, le même comportement magnétique est observé.

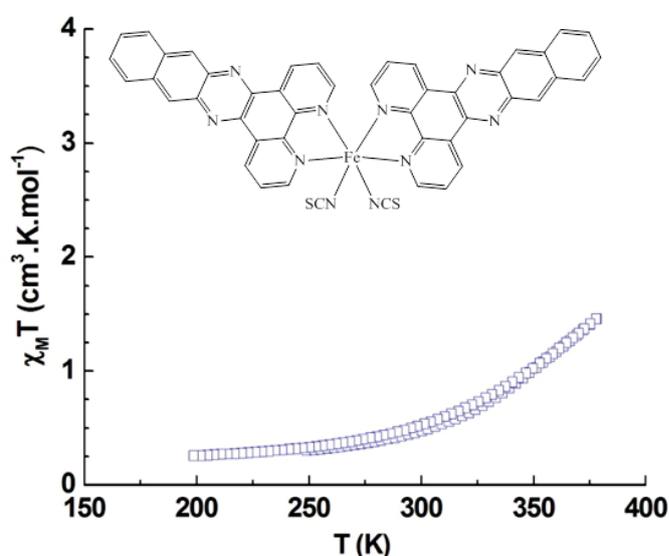


Figure II.15 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(\text{bdppz})_2(\text{NCS})_2]$ (5).

II.2.4. Propriétés de photoconversion des composés 3, 4, et 5.

Il est aujourd'hui bien connu que le phénomène de transition de spin thermique et la présence d'effet LIESTT à basse température peuvent être étudiés à partir des transitions optiques d'un matériau, à savoir par la modification de la couleur [18]. Ainsi nous avons mesuré l'évolution du signal de réflectivité diffuse sur poudre pour l'ensemble des composés, dans le domaine 450-900 nm. Le principe de cette expérience consiste à illuminer à faible puissance l'échantillon avec une lumière blanche pendant les cycles de températures 290 K \rightarrow 10 K \rightarrow 290 K (vitesse 2 K/min). La lumière réfléchie est alors enregistrée, ce qui permet d'obtenir le spectre d'absorption diffuse en fonction de la température et de la longueur d'onde.

Les Figure II.16a et b présentent respectivement les variations des spectres d'absorption des composés 3 et 4. Dans le cas de ces deux composés, en dessous de 700 nm l'absorption (Figure II.16.a) reste constante et proche de la valeur 1, indiquant la saturation du photomultiplicateur. Ceci est en accord avec la couleur violette-noire du composé. Dans le domaine de températures 80-280 K, nous observons une diminution de la bande d'absorption à 850 nm caractéristique de la transition d-d de l'ion Fe(II) dans l'état HS. A l'inverse quand la température décroît encore de 80 à 10 K la bande d'absorption à 850 nm croît. Ceci est la signature d'un effet photo-induit à basse température BS-HS associé à l'effet LIESTT [19]. Le même effet est observé quand on suit le signal de réflectivité diffuse

total tel que présenté sur la Figure II.16b pour les composés **3** et **4**. Suivant l'allure du signal réfléchi dans les deux cas, on peut observer la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite à la surface de l'échantillon. Cependant une comparaison des bandes d'absorption à 280 et 10 K (850 nm) pour le composé **3** montre nettement que la transition de spin photo-induite à la surface de l'échantillon est loin d'être quantitative.

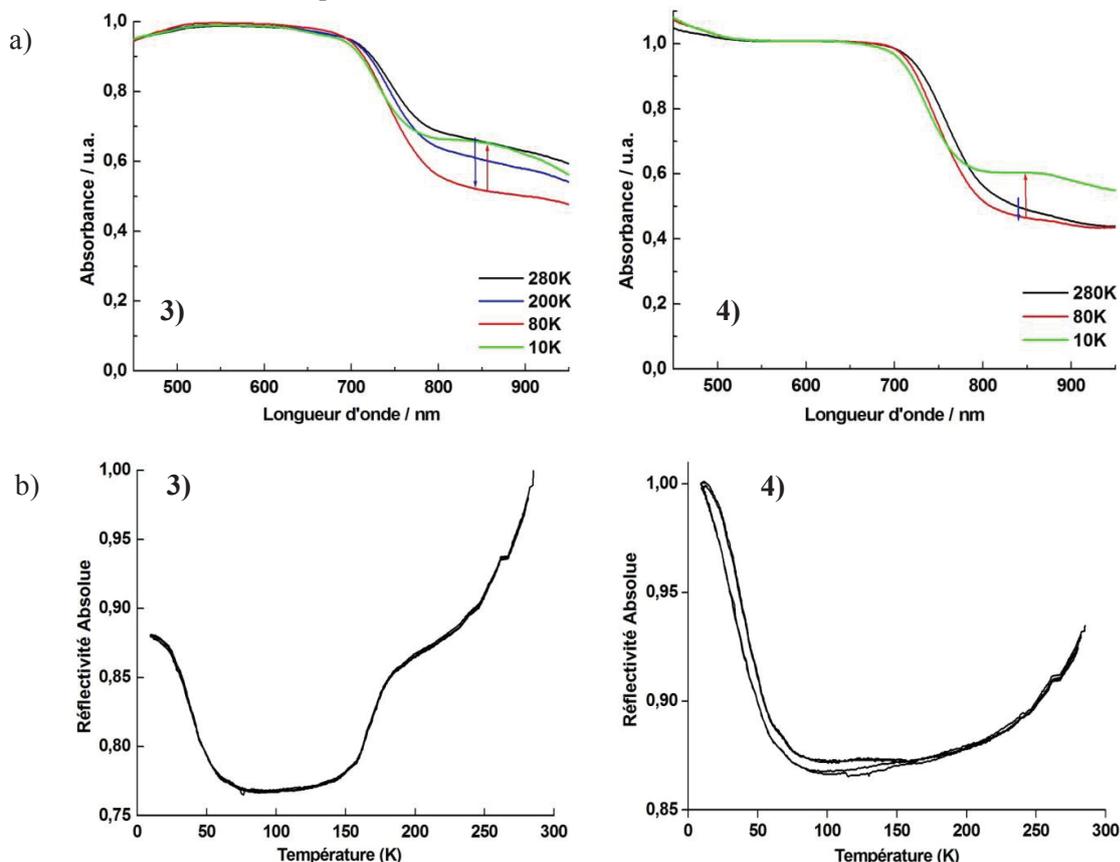


Figure II.16 a) Variation du spectre d'absorption des composés **3** à 280, 200, 80 et 10 K, et **4** à 280, 80 et 10 K. b) Evolution du signal réfléchi en fonction de la température pour les composés **3** et **4**.

La Figure II.17 a) présente la variation du spectre d'absorption du composé **5** à 280, 150, et 10K et la Figure II.17 b) l'évolution du signal réfléchi en fonction de la température. Seule une très faible variation spectrale vers 900 nm est observée. La valeur proche de la saturation du photomultiplicateur entre 500 et 800 nm est en bon accord avec la couleur noire du composé.

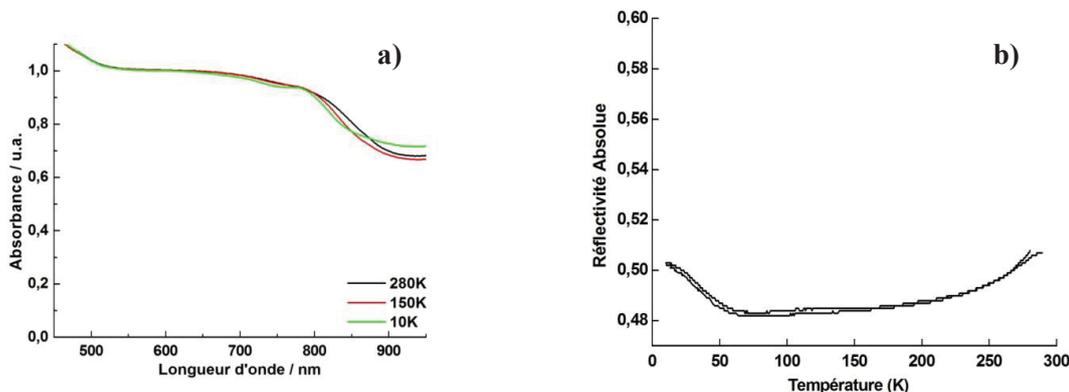


Figure II.17 : a) Variation du spectre d'absorption des composés **5** à 280, 150, et 10K. b) Evolution du signal réfléchi en fonction de la température pour le composé **5**.

Pour le composé **5**, nous notons également une très faible modification du spectre en fonction de la température. Ceci est cohérent avec les propriétés magnétiques du composé, quasi BS à température ambiante. Par contre, il est intéressant de noter à la surface de l'échantillon une légère augmentation du signal de réflectivité diffuse à basse température qui suggère la présence d'une faible quantité d'espèce photoinduite.

II.2.4.1 Propriétés photomagnétiques des composés $[Fe(dpq)_2(NCS)_2] \cdot 0.1py$ (**3**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (**4**).

Les propriétés photomagnétiques des composés **3** et **4** ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID couplé à un Laser Krypton-Argon, à 20 kOe. Pour cela l'échantillon est refroidi dans l'obscurité jusqu'à 10 K. La température est abaissée lentement afin d'éviter tout effet de trempe partielle de l'état HS. Les composés à 10 K dans leur état BS sont ensuite irradiés avec différentes longueurs d'ondes : 488 nm, 530 nm, 647 nm et 830 nm avec une puissance de 15 mW.cm^{-2} , pendant des temps variables. Pour les deux composés, les conditions optimales de photoconversion BS-HS ont été obtenues avec $\lambda = 647 \text{ nm}$ et $P = 15 \text{ mW.cm}^{-2}$. Lorsque l'état photostationnaire du système est atteint, l'irradiation est stoppée et la température est augmentée à une vitesse standard (0.3 K/min) afin d'enregistrer la courbe de T(LIESST) [20].

Pour les composés **3** et **4** le taux de photo-excitation a été estimé à 10% environ. Ce faible taux de photo-excitation peut être attribué à la couleur violette-noire des composés qui empêchent la pénétration de la lumière dans le volume du matériau. Une autre explication peut être la durée de vie de l'état HS photo-induit à basse température. En effet, si le processus de relaxation est très efficace le pourcentage de photoexcitation sera très faible. La Figure II.18 présente la durée de vie de l'état HS photo-induit à 10 K pour le composé **3**. Pour ce composé la fraction HS photo-induit à 10 K revient à l'état initial BS en moins de 3 heures. Il semble donc que dans le cas du composé **3**, la métastabilité de l'état photoinduit est particulièrement faible par comparaison aux composés **1** et **2**, caractérisés par des T(LIESST) de 63 et 62 K respectivement.

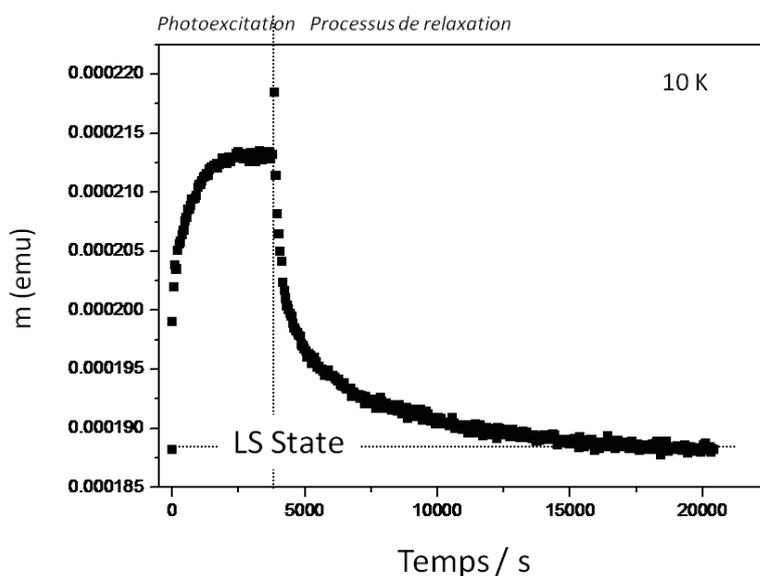


Figure II.18 : Processus de photoexcitation / relaxation du composé **3**.

II.2.5. Bilan des propriétés magnétiques

A la vue des divers comportements magnétiques présentés sur l'Encadre II-1, il apparaît clairement que la nature des ligands aromatiques influence fortement les propriétés magnétiques des composés de la famille $[Fe(L)_2(NCS)_2]$. L'augmentation de la longueur du ligand de type phénanthroline étendue semble entraîner :

- la présence de transitions de plus en plus graduelles ;
- L'apparition de transitions en plusieurs étapes ;
- un déplacement de la température $T_{1/2}$ vers les hautes températures.

L'observation de transitions de plus en plus graduelles suggère que l'élongation des ligands aromatiques engendre la formation d'un réseau cristallin caractérisé par des interactions intermoléculaires de plus en plus faibles. Les composés sont en effet de **3** à **5** de moins en moins coopératifs. Pour mémoire, les composés **1** et **2** étaient connus pour leurs transitions de spin du premier ordre autour de 213 K et 176 K, associées à la présence de très fortes interactions entre les ions Fe(II) (forte coopérativité dans le réseau cristallin). En conséquence de l'augmentation de la longueur du ligand de type phénanthroline étendue, le composé **3** subit une transition en deux étapes avec $T_{1/2} \approx 174$ K et $T_{1/2} \approx 330$ K, qui suggère la présence de plusieurs sites de Fe(II) dans la maille. Le composé **4** est quant à lui caractérisé par une transition graduelle à $T_{1/2} \approx 360$ K et l'analogue **5** présente une transition également graduelle encore plus décalée vers les hautes températures avec $T_{1/2} > 380$ K.

En résumé dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ le caractère coopératif de la transition décroît selon $[Fe(bpy)_2(NCS)_2] \approx [Fe(phen)_2(NCS)_2] > [Fe(dpq)_2(NCS)_2] > [Fe(dpp)_2(NCS)_2] > [Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$. Cette perte de coopérativité peut être expliquée par une évolution du réseau cristallin associée à l'élongation des ligands. Un examen attentif de l'empilement cristallin des composés **1** et **2** révèle que les complexes forment des « papillons » entrelacés (Figure II.19), avec les ligands L (bpy, phen) placés dans une conformation *cis* l'un par rapport à l'autre. De telle sorte qu'avec l'augmentation de la longueur du ligand aromatique L (dpq, dpp, bdppz) les distances entre les sites de Fe(II) croissent en raison de l'espacement entre les ligands aromatiques, ce qui va entraîner une diminution de la coopérativité. A l'opposé, les ligands plus petits (bpy, phen) engendrent des distances plus courtes entre les sites de Fe(II) et une coopérativité plus prononcée. Le réseau cristallin dans ce cas est plus compact et les interactions intermoléculaires plus fortes.

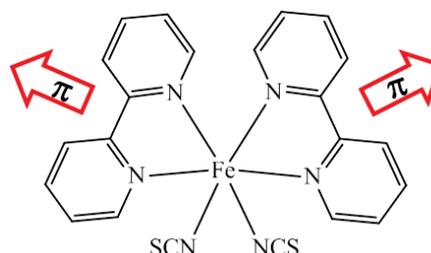
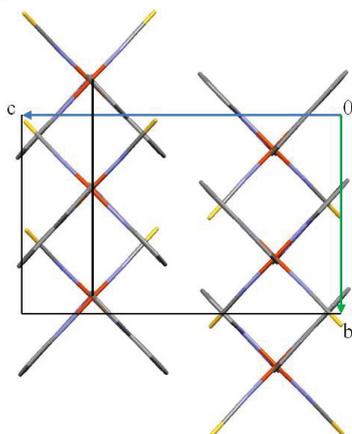
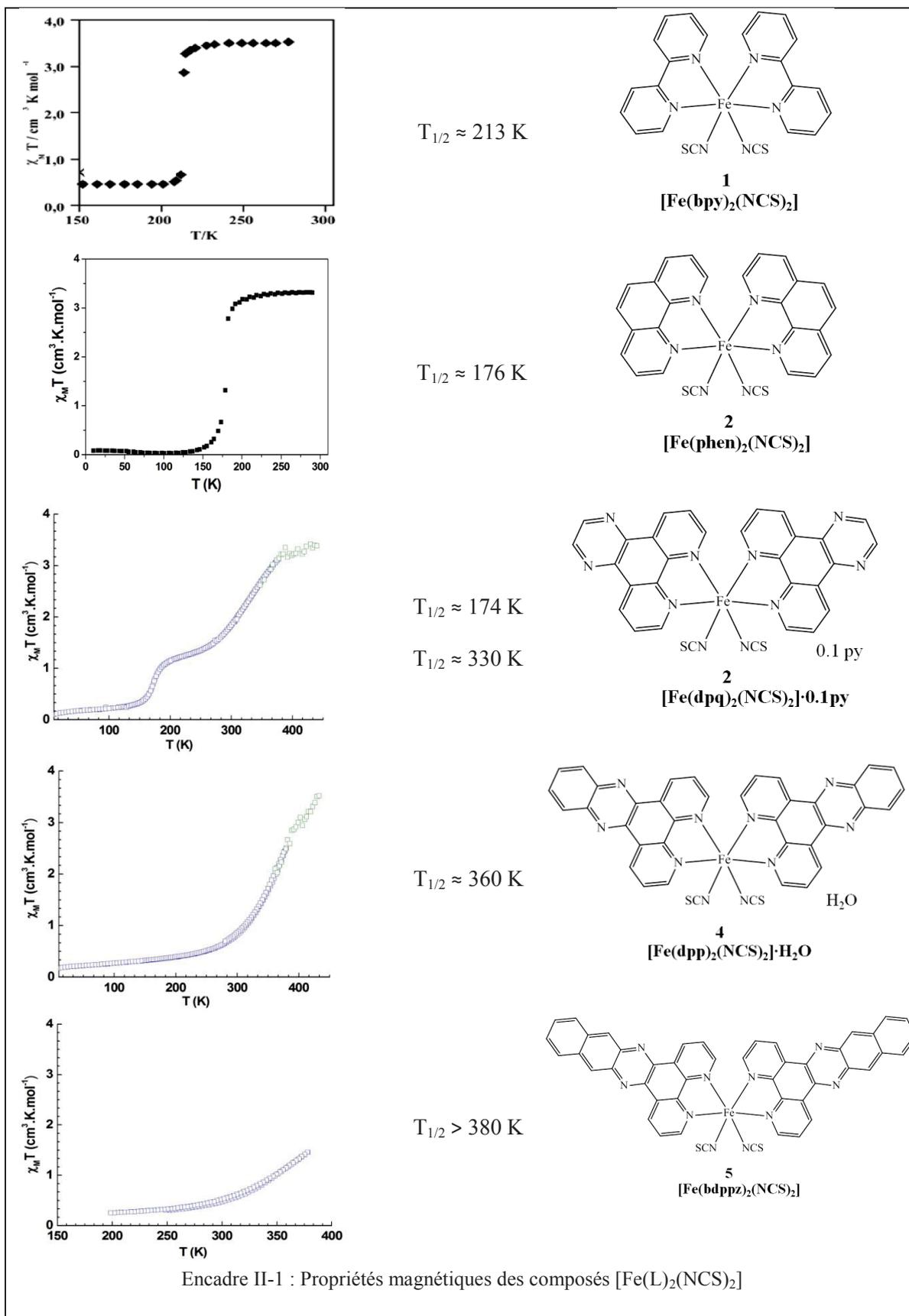


Figure II.19 : Empilement cristallin du composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$. (la ligne noire représente la distance entre deux atomes de Fe(II)).

Schéma II.9 : Schéma de molécule de la famille $[Fe(L)_2(NCS)_2]$.



Chapitre II.3. Rôle du solvant sur l'empilement cristallin : composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (6) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot C_6H_6\cdot CH_3OH$ (7)

Dans la partie précédente nous avons montré que l'élongation des ligands aromatiques engendre une variation du réseau cristallin qui se traduit par une diminution de la coopérativité. Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier la possibilité d'insérer des molécules de solvants au sein de la structure du complexe 4.

II.3.1. Composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (6)

II.3.1.1 Synthèse du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (6)

Nous avons adapté légèrement la synthèse décrite par Zhong et coll. (Schéma II.10) [13].

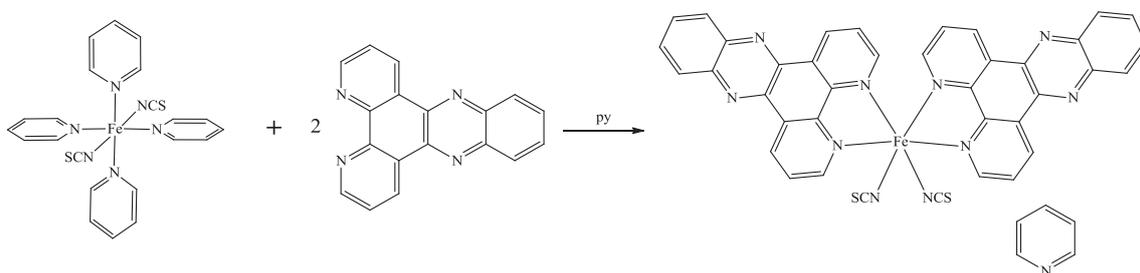


Schéma II.10 : Synthèse du composé 6 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$.

A une solution à 80° C de $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ (100 mg, 0.21 mmol) dans 20 ml de pyridine est ajoutée goutte à goutte une solution chaude (80°C) de dpp (130 mg, 0.46 mmol) dans 15 ml de pyridine. La solution, initialement jaune, prend une couleur violette-noire. Après addition totale du ligand dpp, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80°C pendant une heure puis filtré à chaud. Le mélange réactionnel est alors lentement refroidi à température ambiante, puis laissé sans perturbation pendant une semaine. Des cristaux violets-noirs apparaissent après deux jours.

Cependant, en fonction du temps de cristallisation, nous avons observé plusieurs formes cristallines. Nous avons analysé des cristaux après *une semaine*, après *10 jours* et après *21 jours*, à partir du jour de la synthèse. Pour chacune de ces analyses, nous avons obtenu des caractéristiques différentes. Dans un premier temps, nous présenterons la structure cristallographique du solvatomorphe obtenu après une semaine (I). Nous décrirons ensuite les propriétés magnétiques du solvatomorphe (II) recueilli après 10 jours. Enfin, nous décrirons plus en détail les propriétés structurales, magnétiques et photomagnétiques du solvatomorphe obtenu après 21 jours. Ce composé 6 correspond au complexe stable décrit préalablement dans la littérature [12,13].

II.3.1.2 Structure cristalline du solvatomorphe I (cristaux sortis après une semaine).

Les cristaux du solvatomorphe I sont de couleur violette-noire et ont la forme de prismes. La structure cristalline a été résolue à 250 K. A cette température, le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P-1$. Les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau II.3.

Formule brute	$C_{144}H_{60}Fe_3N_{30}S_6$	V (Å ³)	6066(3)
M (g.mol ⁻¹)	2570.13	g.o.f.	1.092
T (K)	110	Densité (g.cm ⁻³)	0.912
Système cristallin	Triclinique	R ₁ (all)	14.06
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	wR ₂ (all)	36.21
a (Å)	15.008(5)	S	1.092
b (Å)	18.258(6)	(Δ/σ) _{max}	0.006
c (Å)	25.207(8)	$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}(\bar{e}. \text{Å}^{-3})$	0.912/-0.465
α (°)	93.312(9)		
β (°)	104.931(8)		
γ (°)	112.585(8)		

Tableau II.3 : Données cristallographiques du solvatomorphe I à 250 K

La Figure II.20 représente l'unité asymétrique du solvatomorphe I. L'unité asymétrique contient trois molécules de complexe de Fe(II) associées à trois sites différents, ainsi que cinq molécules de pyridine co-cristallisées. Le solvatomorphe I a pour formule $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot 5/3py$. Les ellipsoïdes de déplacement anisotropes des ligands dpp et NCS⁻ relativement importantes suggèrent l'existence d'un désordre dynamique dû à la température, ce qui aurait rendu nécessaire de résoudre la structure à une température plus basse. Malheureusement, ceci n'a pas été possible car les cristaux isolés du tube se sont dégradés dans le temps. A 250 K, les positions des atomes désordonnés sont trop proches pour être distinguées. Egalement, les molécules de pyridine présentent une densité électronique assez délocalisée. Les valeurs élevées pour les facteurs d'affinement R₁ (14.06) et wR₂ (36.21) sont le reflet de ce désordre.

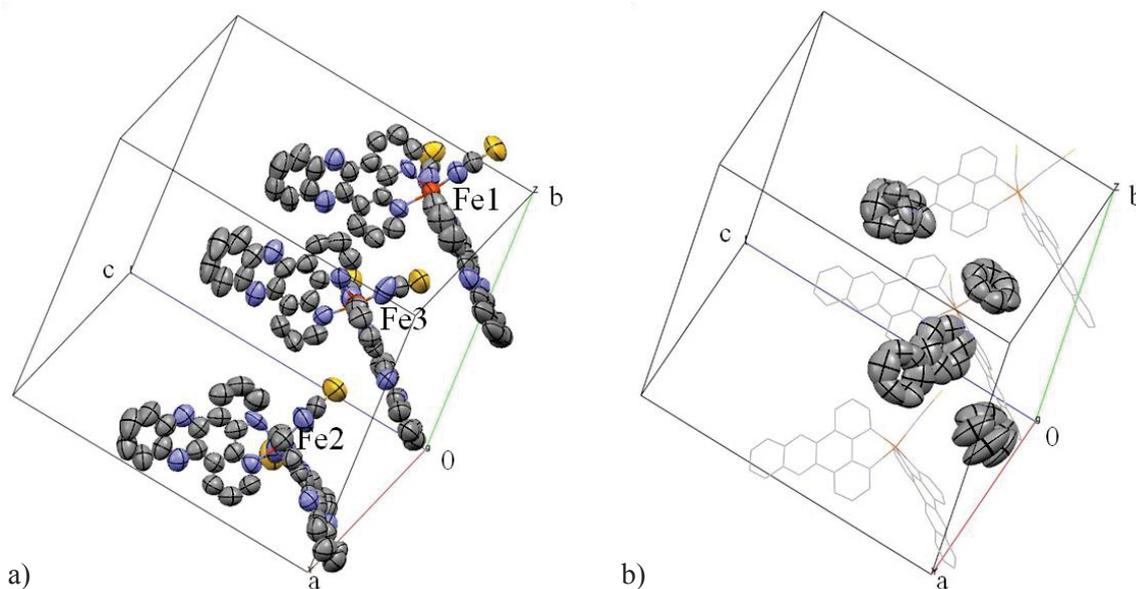


Figure II.20 : a) Unité asymétrique du solvatomorphe I à 250 K. Les ellipsoïdes d'agitation thermiques sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté. b) Molécules de pyridine désordonnées.

Les trois sites de Fe (II) sont notés Fe1, Fe2 et Fe3. Les complexes forment des octaèdres fortement distordus. Pour les sites Fe1 et Fe2, les longueurs de liaisons Fe-N sont comprises entre 2.06(2) Å et 2.25(1) Å. La distance moyenne $\langle Fe-N \rangle$ est égale à 2.158(1) Å et 2.138(1) Å pour les sites 1 et 2 respectivement, ce qui est typique d'un ion Fe(II) HS (Tableau II.4). Pour le site Fe3, les longueurs de liaisons Fe-N sont comprises entre 2.03(1) Å et 2.12(1) Å, avec une valeur moyenne $\langle Fe-N \rangle$ égale à 2.071(1) Å, ce que nous interprétons comme un état intermédiaire BS/HS.

Fe ₁ -N ₁₉ (NCS)	2.07(1)	Fe ₂ -N ₂₉ (NCS)	2.06(2)	Fe ₃ -N ₃₉ (NCS)	2.03(1)
Fe ₁ -N ₂₀ (NCS)	2.07(1)	Fe ₂ -N ₃₀ (NCS)	2.08(1)	Fe ₃ -N ₄₀ (NCS)	2.04(2)
Fe ₁ -N ₁₁ (dpp ₁)	2.16(1)	Fe ₂ -N ₂₁ (dpp ₁)	2.23(1)	Fe ₂ -N ₃₅ (dpp ₁)	2.05(1)
Fe ₁ -N ₁₂ (dpp ₁)	2.22(1)	Fe ₂ -N ₂₂ (dpp ₁)	2.13(1)	Fe ₃ -N ₃₆ (dpp ₁)	2.12(1)
Fe ₁ -N ₁₅ (dpp ₂)	2.25(1)	Fe ₂ -N ₂₅ (dpp ₂)	2.121(9)	Fe ₃ -N ₃₁ (dpp ₂)	2.068(9)
Fe ₁ -N ₁₆ (dpp ₂)	2.177(8)	Fe ₂ -N ₂₆ (dpp ₂)	2.21(1)	Fe ₃ -N ₃₂ (dpp ₂)	2.12(1)
<Fe ₁ -N>	2.158(1)	<Fe ₂ -N>	2.138(1)	<Fe ₃ -N>	2.071(1)

Tableau II.4 : Distances de liaisons Fe-N pour les sites Fe1, Fe2 et Fe3 (en Å).

Les trois sites de Fe(II) sont alignés selon la direction [2 1 0]. La distance entre chaque site de Fe(II) est de : 18.423(6) Å entre Fe1 – Fe2, 9.863(4) Å entre Fe2 – Fe3 et 8.583(4) Å entre Fe1 – Fe3. Pour chaque site de Fe(II) les groupements NCS sont linéaires (Tableau II.5) et inclinés par rapport à la direction Fe-N (Φ représente l'angle formé par les atomes Fe-N-C). L'angle formé par les plans moyens des ligands dpp (Ψ) a une valeur différente pour chaque site de Fe(II) : pour Fe1 $\Psi = 99.53(1)^\circ$, pour Fe2 $\Psi = 114.38(2)^\circ$, et pour Fe3 $\Psi = 99.16(2)^\circ$.

	N-Fe-N / °	N-C-S / °	Φ (Fe-N-C) / °	Ψ (dpp1-dpp2) / °
Fe1	dpp1 – 73.9(4)	N ₁₉ -C ₁₃₇ -S ₁₁ – 178(1)	Fe ₁ -N ₂₀ -C ₁₃₈ -173(1)	99.53(1)
	dpp2 – 74.3(4)	N ₂₀ -C ₁₃₈ -S ₁₂ – 179(1)	Fe ₁ -N ₁₉ -C ₁₃₇ -164(1)	
Fe2	dpp1- 76.1(4)	N ₂₉ -C ₂₃₇ -S ₂₁ – 178(2)	Fe ₂ -N ₂₉ -C ₂₃₇ -170(1)	114.38(2)
	dpp2- 76.2(4)	N ₃₀ -C ₂₃₈ -S ₂₂ – 178(2)	Fe ₂ -N ₃₀ -C ₂₃₈ -178(1)	
Fe3	dpp1 – 78.3(4)	N ₃₉ -C ₃₃₇ -S ₃₁ – 179(1)	Fe ₃ -N ₄₀ -C ₃₃₈ -144(1)	99.16(2)
	dpp2 – 77.4(4)	N ₄₀ -C ₃₃₈ -S ₃₂ – 177(2)	Fe ₃ -N ₃₉ -C ₃₃₇ -168(1)	

Tableau II.5 : Différents angles correspondants aux trois sites de Fe (II) du solvatomorphe I.

La Figure II.21 représente l'empilement cristallin du solvatomorphe I selon l'axe *c*. Sur cette représentation, nous observons clairement que les molécules du solvatomorphe I forment des plans selon [2 1 0]. Ces plans sont constitués par des dimères liés par des liaisons π de la façon suivante : un dimère Fe1 – Fe1, ensuite des dimères Fe2 – Fe3 et Fe3 – Fe2 autour d'un centre d'inversion (Figure II.22). La cohésion de ces plans est assurée par des interactions de type π - π et par des interactions de type hydrogène. Concernant les interactions de type π - π , nous observons qu'elles ont lieu au niveau des ligands dpp : entre les sites de Fe1 avec une distance caractéristique de 3.46 Å et entre les sites de Fe2 et Fe3 avec une distance de 3.56 Å.

Les interactions de type hydrogène peuvent être séparées en deux types. D'une part, les interactions de type S-H(C) qui se situent entre les plans selon *a*, entre l'atome de soufre des branches NCS et différents atomes de carbone des groupements dpp des plans voisins. Les distances interatomiques correspondantes S-C entre les sites Fe1 et Fe3 sont de 3.44(1) Å et 3.57(2) Å et entre les sites Fe3 et Fe2 sont de 3.48(2) Å et 3.62(2) Å. D'autre part, les interactions du type C-H(C) intra-plan qui s'établissent entre l'atome de carbone des branches NCS et les différents atomes de carbone des groupements dpp. Les distances correspondantes entre les sites Fe1 et Fe1 sont de 3.52(2) Å et entre les sites Fe3 et Fe2 sont de 3.32(2) Å.

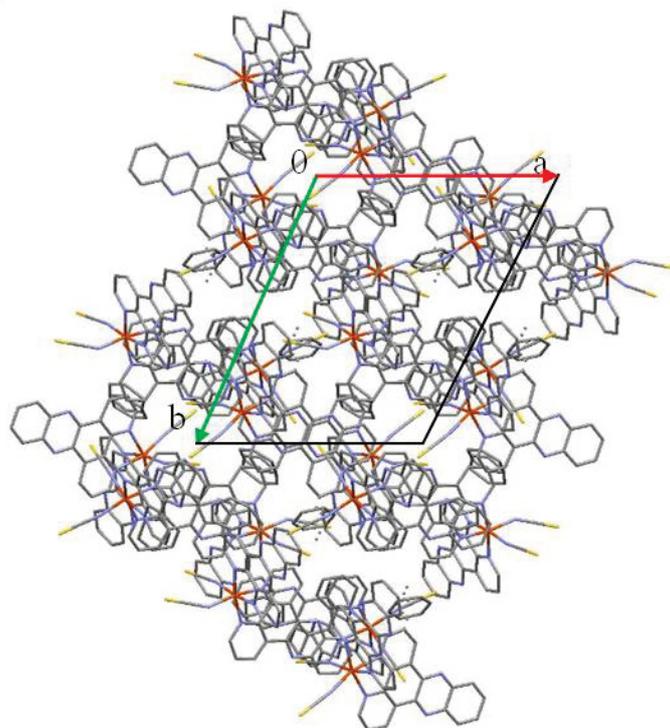


Figure II.21 : Empilement cristallin du solvatomorphe I vu selon l'axe c .

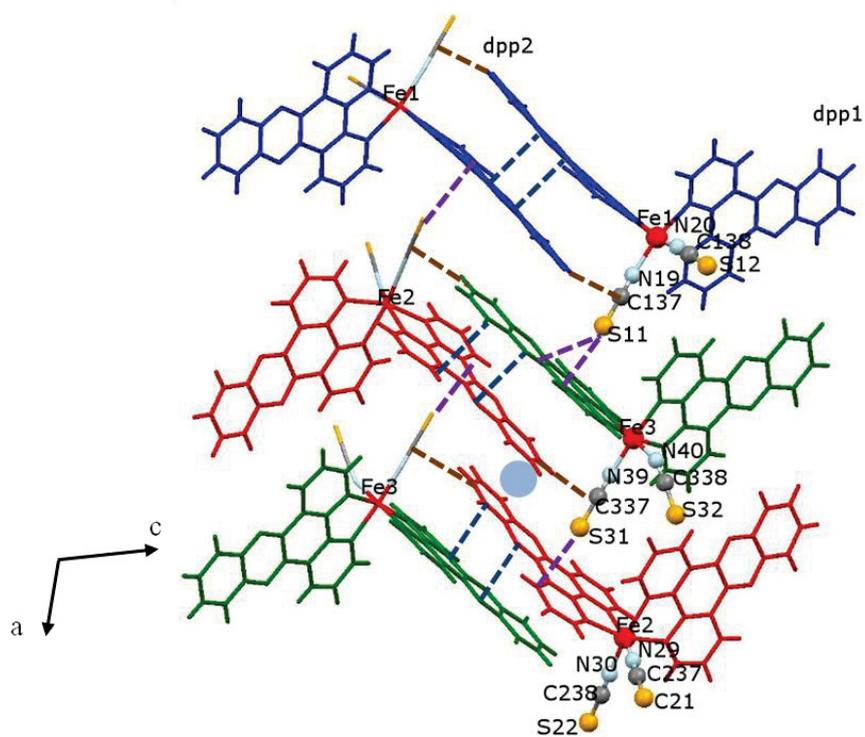


Figure II.22 : Interactions intermoléculaires du solvatomorphe I à 250 K, représentées en pointillés : de type S...H-C (violet), de type C...H-C (brun) et de type π - π (bleu). La sphère bleue localise le centre de symétrie entre les dimères Fe2-Fe3 et Fe3-Fe2.

En conclusion, d'après les distances de liaisons Fe-N il semblerait que le solvatomorphe I à 250 K a un atome de Fe(II) dans un état intermédiaire, susceptible de transiter, et deux atomes dans l'état HS. Malheureusement, l'évolution des cristaux dans le temps n'a pas permis de mesurer les propriétés magnétiques de ce solvatomorphe.

II.3.1.3 Propriétés magnétiques du solvatomorphe II (cristaux sortis après 10 jours).

Après un intervalle de dix jours (après la synthèse), nous avons recueilli de nouveaux cristaux du même tube pour mesurer leurs propriétés magnétiques. Pour éviter une éventuelle désolvatation pendant la mesure les cristaux du polymorphe II ont été placés dans un sac en polypropylène. Les propriétés magnétiques ont été mesurées dans le domaine de température 10 – 380 K à 10 kOe (Figure II.23).

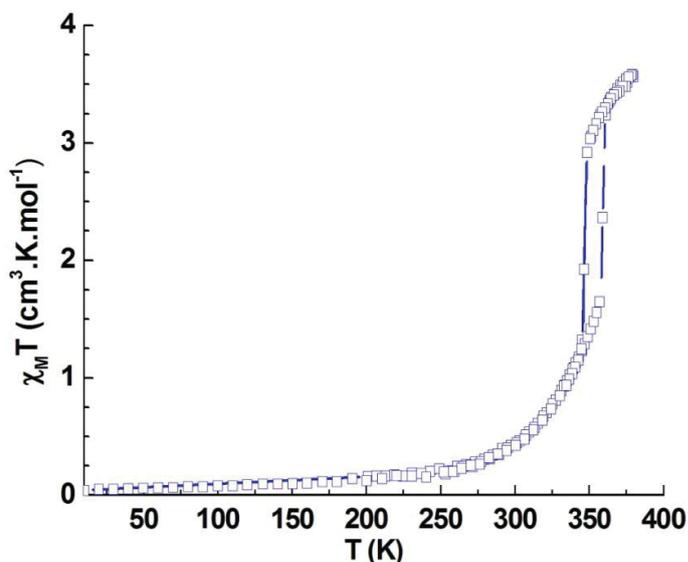


Figure II.23 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le solvatomorphe II.

A 380 K, la valeur du produit $\chi_M T$ est de $3.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue brutalement. A 10 K, $\chi_M T = 0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on réchauffe le matériau, $\chi_M T$ ne suit pas le même chemin que pendant le refroidissement et une seconde transition BS \rightarrow HS est observée autour de 359 K. L'hystérèse thermique associée à cette transition est de 12 K. Les températures de transition ont été évaluées à $T_{1/2\downarrow} = 347 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 359 \text{ K}$. Nous observons clairement que les propriétés magnétiques ne correspondent pas à la structure cristalline du solvatomorphe I déterminée à 250 K majoritairement dans l'état haut spin. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à étudier la structure cristalline de ce solvatomorphe II, car pendant les mesures magnétiques les cristaux prélevés se sont dégradés.

II.3.1.4 Propriétés magnétiques du solvatomorphe III (composé 6) (cristaux sortis après 21 jours).

Après 21 jours, nous avons recueilli de nouveaux cristaux dans le même tube. Dans un premier temps, nous avons étudié leurs propriétés magnétiques pour vérifier si les cristaux avaient évolué pendant cet intervalle de temps. Comme dans le cas du polymorphe II, les cristaux ont été placés dans un sac en polypropylène pour éviter une éventuelle désolvatation de composé pendant la mesure.

La Figure II.24 présente l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le solvatomorphe III. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de ce solvatomorphe a été mesurée à 10 kOe de 10 à 200 K. Nous observons que les propriétés magnétiques du

solvatomorphe III diffèrent considérablement de celles du solvatomorphe II, et correspondent en fait au composé **6** recherché.

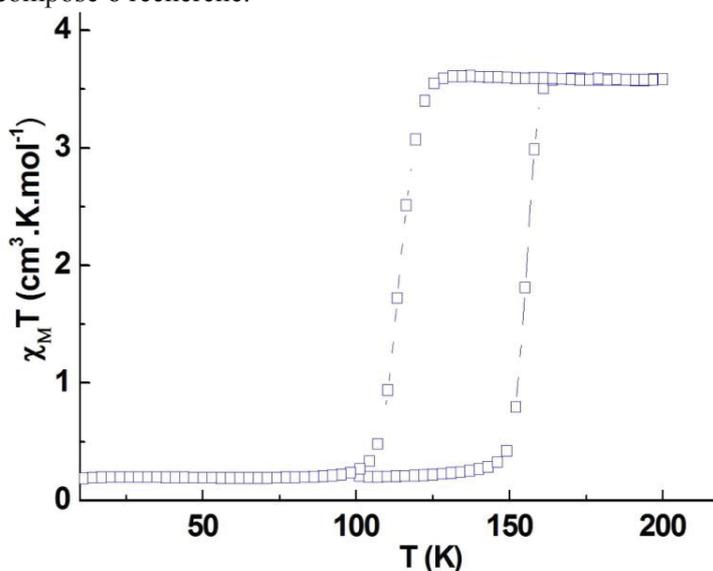


Figure II.24 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le solvatomorphe III (6).

A 200 K, la valeur du produit $\chi_M T$ est de $3.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on abaisse la température, le produit $\chi_M T$ reste constant puis chute brutalement en-dessous de 127 K. A 100 K, la réponse magnétique ($0.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) correspond à un ion Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on réchauffe le matériau, le produit $\chi_M T$ ne suit pas le même chemin que pendant le refroidissement. A partir de 150 K, il augmente brutalement et une transition BS vers HS est observée autour de 156 K. La dépendance en température du produit $\chi_M T$ révèle une TS abrupte avec $T_{1/2\uparrow} = 156 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 113 \text{ K}$ soit une hystérèse de 43 K, en accord avec la littérature ($\Delta T_{1/2} = 40 \text{ K}$) [13].

Nous avons observé que le composé **6** est stable et n'évolue pas avec le temps. Nous avons vu que le temps de cristallisation (les paramètres thermodynamiques) a un rôle important dans le processus de cristallisation du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$. Les trois solvatomorphes obtenus montrent des propriétés magnétiques et structurales différentes. Le solvatomorphe I à 250 K est dans un état intermédiaires HS/BS, le solvatomorphe II montre une transition de spin avec $T_{1/2\downarrow} = 347 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 359 \text{ K}$ ($\Delta T_{1/2} = 12 \text{ K}$) alors que le composé **6** (le solvatomorphe stable) présente une transition de spin avec $T_{1/2\uparrow} = 156 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 113 \text{ K}$ ($\Delta T_{1/2} = 43 \text{ K}$). Nous avons poursuivi donc les études sur le composé **6** (solvatomorphe III) afin de comprendre de manière plus détaillée le mécanisme de la transition de spin de ce complexe.

II.3.1.5 Etude des propriétés de photocommutation du composé **6**.

a) Propriétés optiques

L'étude par réflectivité optique a été réalisée sur un échantillon cristallin du complexe **6** dans le domaine 450-950 nm, sur un intervalle de température de 10 à 280 K à une vitesse de 2 K/min pendant un cycle. La Figure II.25 représente la variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ **6** à différentes températures.

En dessous de 600 nm l'absorption reste constante et proche de 1. Ceci est en accord avec la couleur violette-noire du composé. Le spectre d'absorption du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ montre lors du passage de 170 K à 70 K une diminution de l'absorption aux longueurs d'onde supérieures à 750 nm, et une augmentation de l'absorption entre 650 et 750 nm. A températures plus basses (entre 70 et

10 K) le phénomène inverse est observé : aux longueurs d'onde supérieures à 800 nm l'absorption croît alors qu'entre 650 et 750 nm elle diminue.

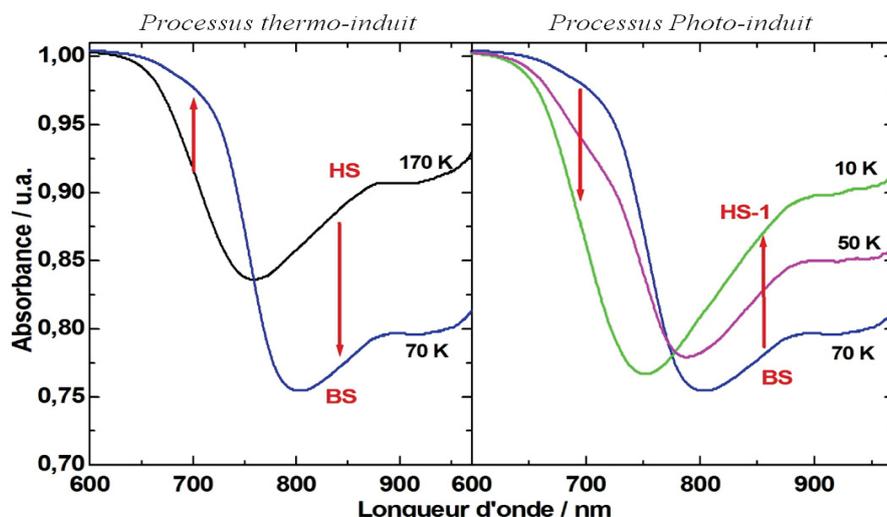


Figure II.25 : Variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à 170, 70, 50 et 10 K.

L'augmentation de la bande d'absorption entre 650 et 750 nm de 170 à 70 K reflète la transition de spin thermique, tandis que celle de 70 à 10 K est la signature d'un effet photo-induit (effet LIESST). Ceci met en évidence la coopérativité au sein du matériau, en accord avec les mesures magnétiques. A très basse température, le processus de relaxation de l'état HS photo-induit vers l'état BS est suffisamment lent pour permettre de peupler l'état HS. La bande d'absorption autour de 800-850 nm est attribuée à la transition d-d du Fe(II) HS et la large bande d'absorption autour de 650-700 nm correspond aux transitions MLCT (Metal Ligand Charge Transfer) du Fe(II) dans l'état BS. Pour mieux visualiser ces changements, la variation du signal de réflectivité diffuse à 830 nm a été enregistrée en fonction de la température (Figure II.26). Nous observons que le signal de l'absorption à 830 nm ne varie quasiment pas entre 280 K et 120 K. La variation abrupte entre 100 K et 120 K et entre 150 K et 164 K est en accord avec la transition de spin thermique du composé déjà observée par les mesures magnétiques. Sur la gamme de température 10 K – 100 K, lorsqu'on refroidit et réchauffe le composé, l'absorption ne suit pas le même chemin. L'hystérèse observée entre 10 K et 100 K peut être associée au phénomène de LITH (cf. Partie I.1.6.3.b).

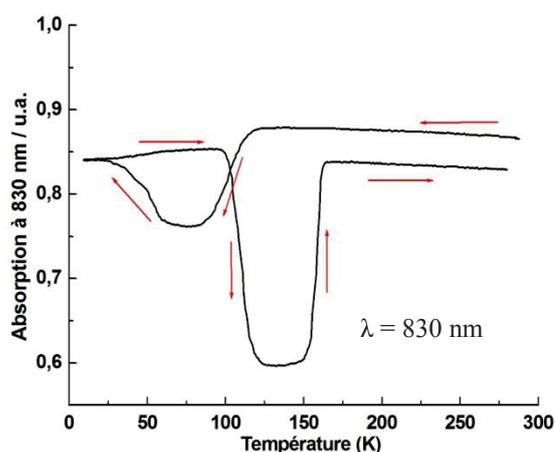


Figure II.26 : Evolution de l'absorption (déduite du signal de réflectivité diffuse mesuré à 830 nm) en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$.

b) Mesure des propriétés photomagnétiques

Le composé est tout d'abord introduit dans le SQUID, et la température est lentement abaissée pour éviter de piéger le matériau dans l'état HS. Le composé **6** à 10 K est alors irradié dans l'état BS (longueur d'onde $\lambda = 647$ nm, puissance sur l'échantillon 5 mW.cm^{-2}), jusqu'à l'obtention de l'état photo-stationnaire (Figure II.27.a). Le produit $\chi_M T$ croît alors de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K.mol}^{-1}$ à $3.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K.mol}^{-1}$. L'irradiation est ensuite stoppée et le système est chauffé à vitesse constante (0.3 K/min). Le produit $\chi_M T$ augmente tout d'abord légèrement pour atteindre $4.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K.mol}^{-1}$ à 23 K puis décroît lentement jusqu'à 84 K pour diminuer fortement entre 85 et 95 K. La position du minimum de la dérivée de $\chi_M T$ par rapport à la température conduit à une valeur du T(LIESST) pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ de 91 K (Figure II.27.b).

Il est intéressant de signaler que la valeur du produit $\chi_M T$ atteinte à 10 K après photoexcitation, ainsi que sur la courbe du T(LIESST) entre 10 et 50 K est plus haute que celle observée à haute température ($3.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K.mol}^{-1}$). Ceci suggère tout d'abord une population quantitative de l'état HS sous l'effet de l'irradiation à 647 nm, mais également une certaine orientation des cristaux de composé **6** avec le champ magnétique et/ou de faibles interactions intermoléculaires ferromagnétiques. La décroissance observée en dessous de 23 K est, quant à elle, caractéristique de l'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting) du Fe(II) [21].

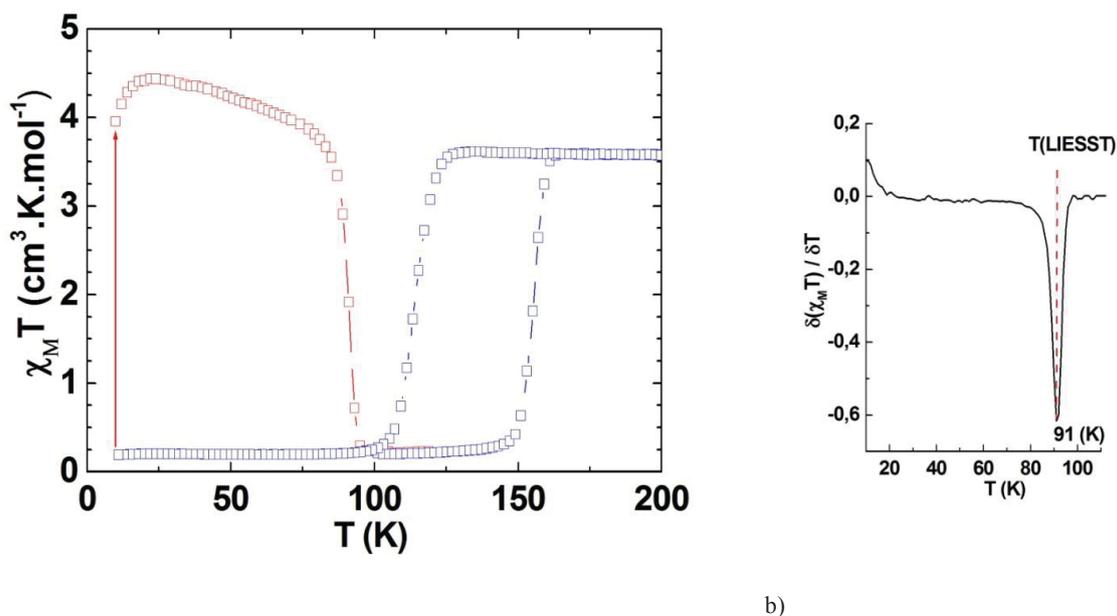


Figure II.27 : a) Propriétés photomagnétiques du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) après irradiation à 647 nm et b) Dérivée de $\chi_M T$ par rapport à la température.

c) Cinétiques de relaxation

Le suivi du signal magnétique en fonction du temps à une température constante après photoexcitation permet d'étudier les paramètres cinétiques du système. Les cinétiques de relaxation de l'état HS photoinduit du complexe **6** ont été enregistrées à différentes températures (Figure II.28). Avant chaque cinétique le composé à 10 K dans son état BS est irradié à 647 nm jusqu'à atteindre l'état photo-stationnaire. Le système est alors amené sous irradiation à la température d'étude de la cinétique de relaxation. Une fois la température stabilisée, l'irradiation est stoppée et l'évolution temporelle est enregistrée. La Figure II.28 rapporte les cinétiques de relaxation dans la zone de température 70-90 K enregistrées sur des intervalles de 10 à 12 heures. Sur cette plage de température (70-90 K)

l'anisotropie et les éventuelles interactions ferromagnétiques peuvent être négligées. La fraction haute spin γ_{HS} est donc calculée par l'équation II.1 :

$$\gamma_{HS} = \frac{\chi_M^T - \chi_M^{T_{BS}}}{\chi_M^{T_{HS}} - \chi_M^{T_{BS}}} \quad \text{II.1}$$

Les courbes de relaxations ont été modélisées selon l'équation II.2. L'allure des cinétiques de relaxation montre un caractère sigmoïdal. Un tel comportement est la signature d'interactions élastiques fortes au sein du matériau, qui génèrent une forte coopérativité. Ceci est en bon accord avec l'hystérèse observée sur la TS thermique.

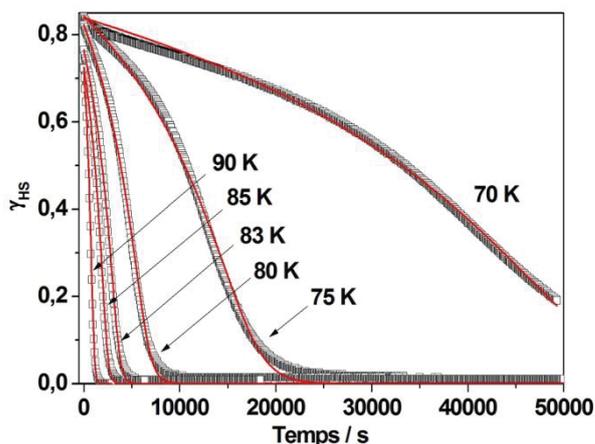


Figure II.28 : Evolution de la fraction HS après irradiation à 647 nm du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à différentes températures (carrés). Modélisation selon l'équation II.1 (lignes rouges).

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, n_{HS}) \cdot n_{HS} = -k(T) \exp[\alpha(T)(1 - n_{HS})] n_{HS} \quad \text{II.2}$$

D'après les cinétiques de relaxation observées :

- La relaxation HS-BS est totale dans la région thermiquement activée (75-90 K). Par exemple à 85 K, le composé relaxe totalement en une heure et demie.
- La cinétique à 70 K est incomplète sur environ 14 heures d'étude.
- En-dessous de 70 K la relaxation HS-BS devient de plus en plus lente. Son étude nécessiterait des temps de plus en plus importants pour suivre la cinétique de relaxation.
- A l'opposé, aux temps très courts, la dernière cinétique exploitable est celle à 90 K, à savoir très proche de la température $T(LIESST)$ estimée à 91 K.

L'estimation de la constante de relaxation aux différentes températures grâce à l'équation II.2 permet de tracer le graphe d'Arrhénius (Figure II.29) et de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation $E_a = 800 \text{ cm}^{-1}$, le facteur pré-exponentiel $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 64 \text{ s}^{-1}$ et le paramètre de coopérativité $E_a^* = 220 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de ces paramètres sont typiques d'un composé fortement coopératif.

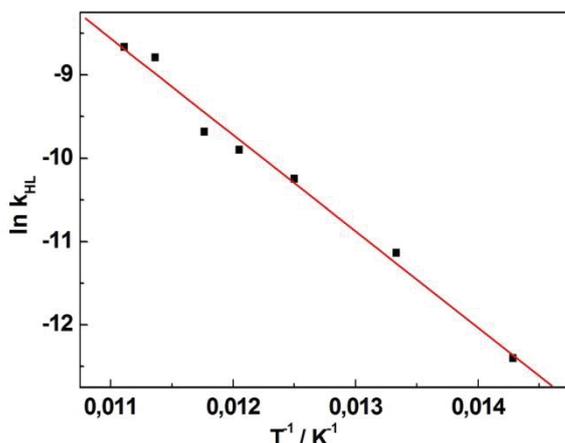


Figure II.29 : Graphe d'Arrhénius pour les constantes de relaxation du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$.

d) LITH

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un état HS métastable à basse température par irradiation à 647 nm. L'étude préalable par réflectivité diffuse avait suggéré la présence d'un effet LITH. La Figure II.30 rapporte l'évolution du produit $\chi_M T$ en faisant varier la température sous irradiation continue à 647 nm. On observe une hystérèse induite par la lumière caractéristique d'un effet LITH (Light Induced Thermal Hysteresis) [22] avec une température de transition en mode refroidissement d'environ 50 K et en mode chauffage d'environ 90 K. La boucle d'hystérèse a un caractère dissymétrique : la branche de montée en température est plus abrupte que celle de descente en température.

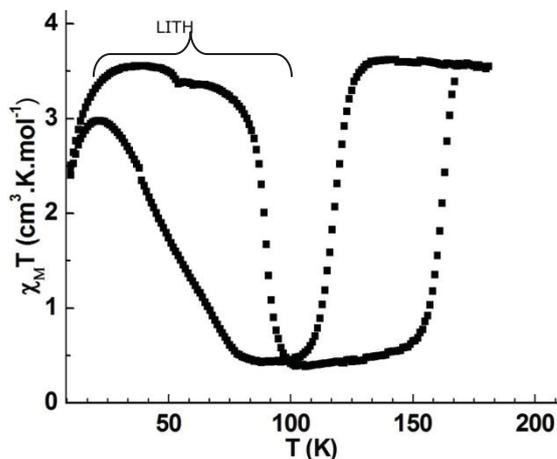


Figure II.30 : Boucle LITH sous irradiation permanente à 647 nm.

Pour vérifier si réellement le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ présente un caractère bistable à basse température, nous avons déterminé les points photostationnaires à 80 K. La Figure II.31. illustre cette expérience. Dans un premier temps l'échantillon est refroidi dans le noir à 80 K. Ensuite on irradie et on enregistre l'évolution de $\chi_M T$ jusqu'à atteindre l'état photostationnaire. La deuxième étape consiste à refroidir l'échantillon dans le noir à 10 K. A cette température, le système est irradié jusqu'à saturation, chauffé à 80 K puis laissé évoluer jusqu'à atteindre l'état photostationnaire. Nous observons qu'après six heures d'irradiation en partant d'une fraction HS nulle ou d'une fraction HS complète les deux états photostationnaires sous irradiation sont différents (Figure II.31). Cette expérience prouve qu'à 80 K le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ **6** présente une réelle bistabilité thermique.

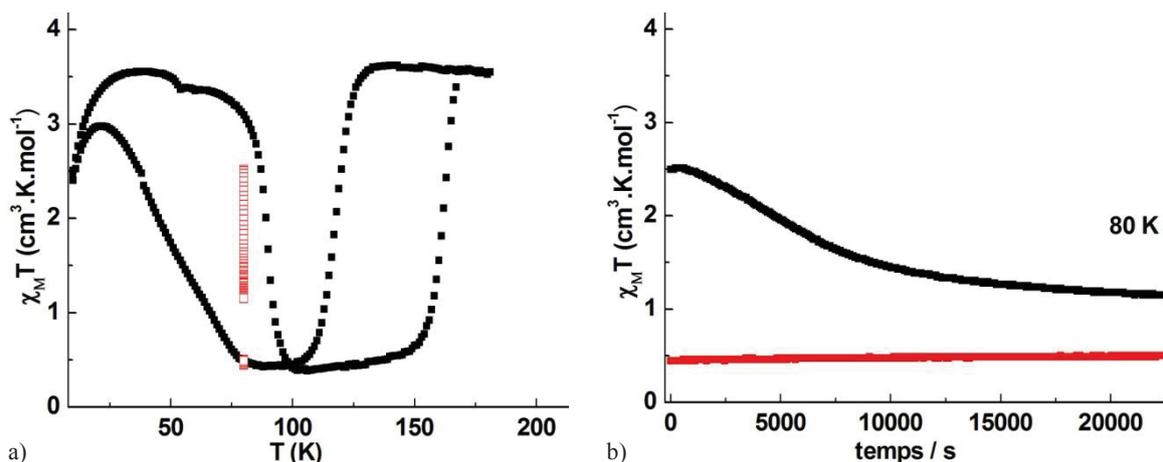


Figure II.31 : a) Evolution du produit $\chi_M T$ à 80 K sous irradiation à 647 nm et b) Points photostationnaires obtenus à partir de l'état bas spin (rouge) et à partir de l'état haut spin (noir).

II.3.1.6 Trempe thermique à 10 K.

La Figure II.32.a. représente l'expérience de trempe réalisée à 10 K dans la cavité d'un magnétomètre SQUID. Pour cela, le composé **6** dans l'état HS à température ambiante est refroidi très rapidement jusqu'à 10 K et ensuite la température est augmentée à une vitesse de $0.3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

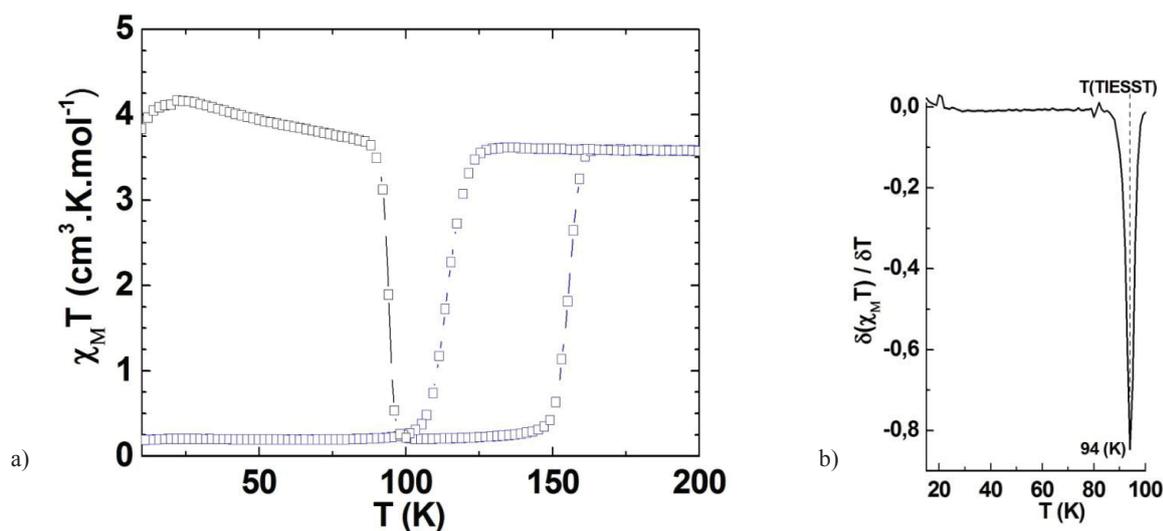


Figure II.32 : a) Propriétés magnétiques après refroidissement rapide du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ **6** (carrés noirs) ; b) Dérivée de $\chi_M T$ par rapport à la température.

Pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ **6** entre 10 et 20 K le produit $\chi_M T$ augmente doucement de 3.83 à $4.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Ceci peut être associé à l'éclatement en champ nul de l'état HS métastable [23]. Nous observons que sur cette plage de température (10 K – 20 K) la valeur de $\chi_M T$ (pour la mesure trempée) est plus haute que celle observée à haute température ($3.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), comme déjà observé sur l'état photoinduit, l'explication étant similaire. Le produit $\chi_M T$ décroît ensuite légèrement jusqu'à 84 K et diminue ensuite fortement entre 85 et 95 K. A 100 K la valeur du produit $\chi_M T$ égal à $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ indique que le complexe **6** est retourné dans son état initial BS. La position du minimum de la dérivée de $\chi_M T$ par rapport à la température conduit à une valeur $T(\text{TIESST})$ de 94 K.

II.3.1.7 Etudes cristallographiques du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (6)

La structure cristalline de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ a été résolue à 140 K dans l'état haut spin, à 90 K dans l'état bas spin, à 80 K dans l'état haut spin trempé (HS-1) et à 10 K dans l'état haut spin photo-induit (HS-2) (Tableau II.6). Les études cristallographiques à 140, 90 et 80 K ont été réalisées au laboratoire par un stagiaire de Master 2, Phuong-Tien Nguyen, et par le Prof. Phillippe Guionneau. L'étude à 10 K sous irradiation a été réalisée par le Prof. Eric Collet à Rennes. Dans un premier temps, nous allons décrire la structure cristalline du complexe **6** dans l'état haut spin. Les cristaux du complexe **6** forment des prismes de couleur violette-noire.

Formule chimique	$FeC_{43}H_{25}N_{11}S_2$			
T(K)	140	90	80	10
Etat de spin	Haut spin	Bas spin	Haut spin (HS-2)	Haut spin (HS-1)
Dimensions du cristal (mm^3)	0.23×0.12×0.10	0.13×0.10×0.10	0.20×0.13×0.10	
Système	monoclinique			
Groupe d'espace	$P2/n$			
a (Å)	13.5251(3)	12.4202(13)	13.5829(7)	13.6620(10)
b (Å)	8.4209(2)	9.6946(12)	8.3217(5)	8.1762(6)
c (Å)	16.2648(3)	15.675(2)	16.2434(6)	16.2440(10)
β (°)	104.1216(13)	109.150(7)	104.069(3)	103.815(9)
Mosaïcité (°)	0.523(1)	2.505(4)	0.528(2)	
V (Å^3)	1796.47(7)	1783.0(4)	1780.96(16)	1762.0(2)
μ mm^{-1}	0.588	0.592	0.593	0.585
h min/max	-20/19	-16/16	-17/17	-9/17
k min/max	-12/12	-12/12	-10/8	-4/10
l min/max	-24/24	-20/20	-21/20	-20/20
Réfl. collectées	20974	12687	5463	6791
Réfl. Indépendantes. (R_{int})	6210	4279	3909	3759
Réfl. Observées. ($I/\sigma(I)>2$)	4587	2688	2639	1565
R_{obs} (all)	7.00	13.09	9.89	17.83
wR_{2obs} (all)	13.12	21.66	18.82	18.63
S	1.062	1.074	1.12	0.788
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0	0	0	0.003
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}(\text{e.}\text{Å}^{-3})$	0.698/-0.907	0.108/-0.589	0.804/-0.835	0.950/-0.766

 Tableau II.6 : Données cristallographiques pour $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ à 140, 90, 80 et 10 K.

Rappelons que la structure de **6** dans l'état HS publiée en 1998 [13] avait été résolue dans le système monoclinique Pn . La structure de ce composé a été réexaminée en 2011 [12]. En analysant les opérations de symétrie, les auteurs ont observé l'existence d'axes de rotation d'ordre 2, indiquant que le groupe d'espace est en fait $P2/n$. Les mêmes auteurs ont étudié les structures cristallographique de **6**

dans l'état HS (à 275, 250, 225, 200, 175 et 150 K sur monocristal, à 120 et 100 K sur poudre) et dans l'état BS (à 100, 120, 147 et 160 K uniquement sur poudre).

A la différence des études réalisées par Kusz et coll. [12], toutes les études cristallographiques du complexe **6** réalisées durant cette thèse ont été effectuées sur monocristal. Dans la partie qui suit, nous proposons dans un premier temps de décrire la structure et l'empilement cristallin du composé **6** dans l'état HS à 140 K que nous avons déterminé, avec comme objectif :

- de comparer la structure cristalline déterminée à 140 K avec la structure cristalline publiée originellement à 275 K, et
- d'apporter si-possible des informations structurales complémentaires aux données décrites dans la littérature.

Selon les propriétés magnétiques, à 140 K le composé **6** doit être dans l'état haut spin (Figure II.24). L'ensemble des données expérimentales ainsi que les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau II.6. A 140 K $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. La présence d'un axe 2 dans le groupe d'espace $P2_1/n$ fait que l'unité asymétrique comporte une demi-molécule de complexe et une demi-molécule de pyridine. La molécule de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ est représentée sur la Figure II.33. Sur cette illustration, seuls sont reportés les labels des atomes constituant l'unité asymétrique. La même numérotation sera conservée par la suite pour la discussion des structures obtenues à d'autres températures.

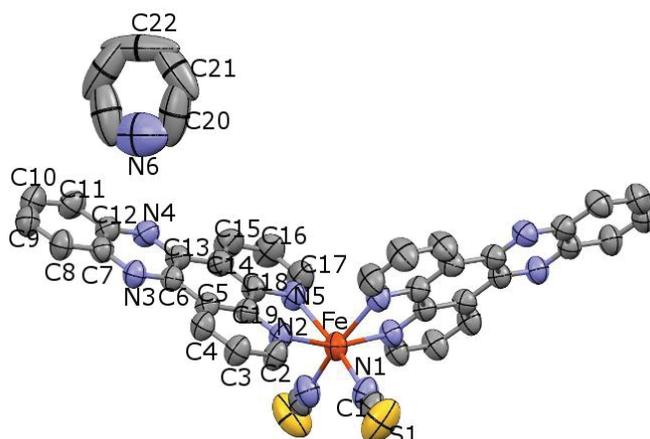


Figure II.33 : Structure de la molécule $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ à 140 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté.

L'atome de Fe(II) et la molécule de la pyridine sont placés sur un axe de rotation d'ordre 2. Cette symétrie impose une conformation *cis* non seulement pour les groupements NCS^- mais aussi pour les ligands dpp. La molécule de pyridine est désordonnée, en raison probablement d'un désordre statique (la pyridine peut prendre plusieurs positions différentes) et/ou dynamique (effet de la température).

Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 sont présentés dans le Tableau II.7. L'octaèdre FeN_6 dans l'état HS est distordu, avec un paramètre de distorsion $\Sigma = 76.88(1)^\circ$. Les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes du ligand dpp sont comprises entre 2.198(2) et 2.220(2) Å, alors que les longueurs des liaisons impliquant les azotes des anions NCS^- sont plus courtes d'environ 0.1 Å et ont une valeur de 2.093(2) Å. Cet ensemble de données conduit à une distance Fe-N moyenne de 2.170(1) Å, en accord avec un ion Fe(II) dans l'état HS. Les angles de liaisons N-Fe-N diffèrent entre eux et s'écartent de 90° . La géométrie du ligand dpp impose une réduction significative pour l'angle de morsure N_2-Fe-N_5 , qui prend une valeur de $74.82(6)^\circ$.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	2.093(2)	N ₁ -Fe-N ₂	92.00(6)
Fe-N ₂	2.198(2)	N ₁ -Fe-N ₂	100.37(6)
Fe-N ₅	2.220(2)	N ₁ -Fe-N ₁	92.00(6)
		N ₂ -Fe-N ₅	74.82(6)
		N ₅ -Fe-N ₂	92.34(6)
		N ₁ -Fe-N ₁	96.46(6)
		N ₁ -Fe-N ₅	86.47(6)

Tableau II.7 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN₆ dans l'état HS.

Les groupements NCS⁻ sont linéaires : N₁-C₁-S₁ = 177.19(2)°, et inclinés par rapport à la direction Fe-N₁ (Figure II.34 et Figure II.36) avec l'angle $\phi = 148.3(2)^\circ$. Le thiocyanate ne semble pas être affecté d'un désordre d'orientation ou de position.

Le ligand dpp est plan. L'écart le plus important d'un atome par rapport au plan moyen calculé par ajustement aux moindres carrés est de 0.062 Å. L'angle entre les plans des ligands dpp Ψ a une valeur de 110.27(1)°. L'angle dièdre formé par les plans moyens de la pyridine et du ligand dpp a une valeur de 75.97(1)°.

Dans l'empilement cristallin les molécules s'organisent sous la forme de chaînes en zigzag (Figure II.34) le long de [-1 0 1]. Ces chaînes s'intercalent selon l'axe cristallographique *b* pour former des plans moléculaires parallèles entre lesquels vient s'insérer la molécule de pyridine (Figure II.35.a).

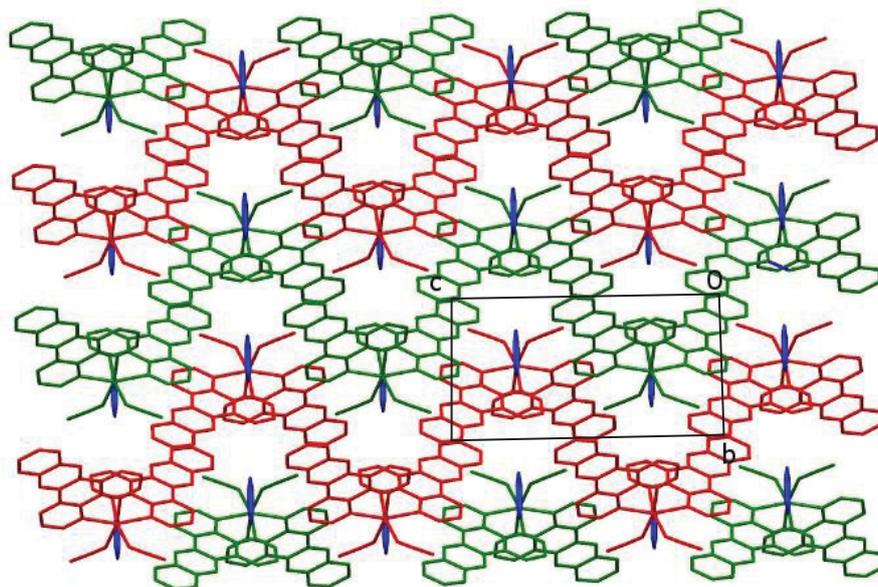


Figure II.34 : Empilement cristallin sous forme de chaînes en zigzag (rouges et verts) du composé 6 représenté selon l'axe cristallographique *a*.

La cohésion du réseau est assurée par des interactions de type π - π au niveau des ligands dpp (intra-chaînes - Figure II.35.a.) et par des interactions à caractère hydrogène (inter-chaînes - Figure II.35.a et Figure II.35.b). Les interactions de type π - π se développent dans la direction [-1 0 1] et ont lieu dans la même chaîne au niveau des ligands dpp avec une distance $d_{C-C} \approx 3.445$ Å. Les interactions à caractère hydrogène peuvent être séparées en plusieurs types :

a) Des interactions impliquant l'atome de soufre des branches NCS⁻ et un atome de carbone appartenant au ligand dpp de type C-H...S (inter-chaînes) (Figure II.35.b), qui lient les chaînes moléculaires entre elles selon la diagonale suivant les directions [1 1 1] et [1 1 -1] avec une distance C...S = 3.521(2) Å.)

b) Des interactions impliquant l'atome d'azote des branches NCS⁻ et l'atome de carbone

appartenant au ligand dpp (Figure II.35.a. et Figure II.36) de type C-H...N. Ce type de contacts lie les deux chaînes avec une distance $C_8 - N_1 = 3.339(3) \text{ \AA}$. L'angle que présente le NCS^- peut être causé par gêne stérique de l'hydrogène appartenant au carbone C_8 (Figure II.36).

c) Des interactions impliquant la molécule de pyridine qui forme des liaisons hydrogène avec les chaînes moléculaires. Ces interactions montrent des distances de $3.446(3) \text{ \AA}$ ($C_{21} - C_{33}$) et $3.848(5) \text{ \AA}$ ($C_{21} - C_{18}$).

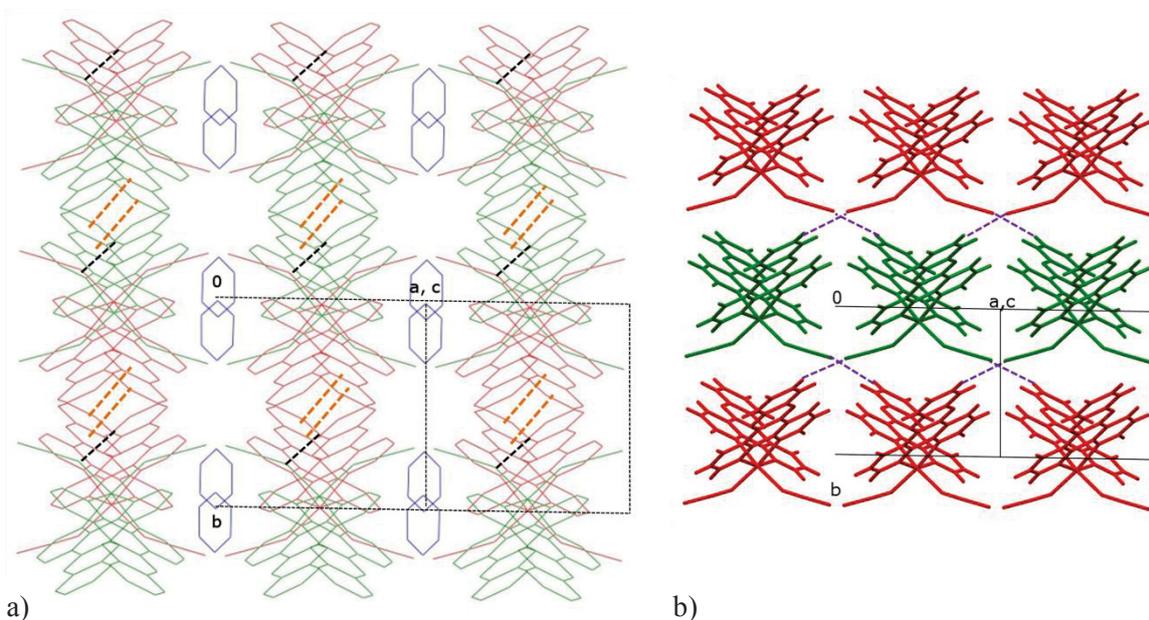


Figure II.35 : a) Projection de la structure de **6** à 140 K selon la direction $[-1 0 1]$, la molécule de pyridine est représentée en bleu ; les pointillés noirs représentent les interactions de type N...H-C inter-chaînes et oranges les interactions de type π - π intra-chaîne. b) Interactions C-H...S (pointillés violet) selon la direction $[-1 0 1]$. Les molécules de pyridine ont été omises.

En ce qui concerne les interactions de type π - π , en 2000, Janiak a réalisé une étude sur un ensemble de composés métalliques contenant des ligands aromatiques azotés répertoriés dans la base de données structurales CSD [24]. Il a observé qu'il existe très peu de composés mettant en jeu des interactions de type π - π entre des ligands avec des unités aromatiques parfaitement juxtaposées, la majorité ayant les cycles décalés. Pour ces composés il a déterminé une distance préférentielle entre les centroïdes des plateaux aromatiques entre 3.3 et 3.8 \AA . L'angle formé par la droite joignant ces 2 centroïdes avec la normale des plans moyens (par exemple l'angle γ – Figure II.37) a été déterminé entre 16 et 40°. Plus cet angle est petit, plus les cycles aromatiques sont proches d'être juxtaposés.

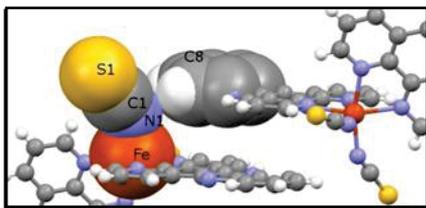


Figure II.36 : Gêne stérique de l'hydrogène appartenant au carbone C_8 du ligand dpp envers le NCS^- dans l'état HS.

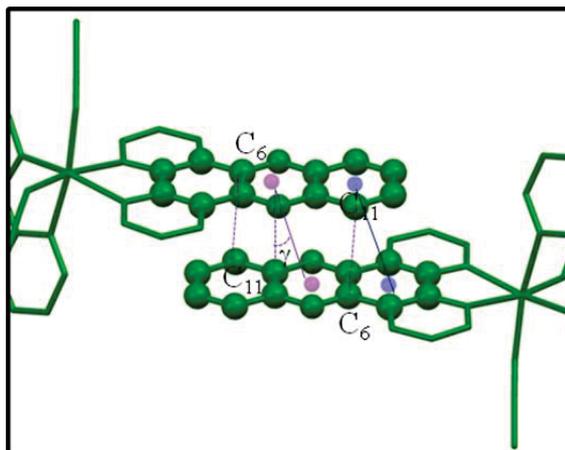


Figure II.37 : Interactions intermoléculaires de types π - π dans l'état HS.

$$d_{C6-C11} = 3.601(2) \text{ \AA}, d_{\text{centroïde-centroïde (violet)}} = 3.713 \text{ \AA}, \\ d_{\text{centroïde-centroïde (bleu)}} = 3.671 \text{ \AA}, \gamma = 21.32^\circ.$$

Sur la Figure II.37 nous observons que dans le cas du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ les interactions de type π - π engagent trois cycles aromatiques des ligands dpp. Par souci de clarté, sur cette figure, seules sont représentées les distances centroïdes – centroïdes les plus courtes. Ces distances intermoléculaires (C-C) au niveau des ligands dpp pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ sont typiques des valeurs attendues pour les interactions π - π .

Globalement, la structure de l'état HS que nous avons déterminée à 140 K est identique à celle décrite à 150 K par Kusz et coll. [12]. La principale différence est la description de l'empilement cristallin. Kusz et coll. [12] ont décrit l'empilement cristallin sous la forme de colonnes (liées par des interactions de type π - π) orientées le long de la diagonale du plan ac selon la direction $[-1 \ 0 \ 1]$, avec la pyridine placée entre les colonnes selon la direction $[1 \ 0 \ 1]$ et des interactions de type C-H...S selon la direction $[-1 \ 0 \ 1]$. Dans la description de notre structure à 140 K ci-dessus, nous avons montré que dans l'empilement cristallin les molécules s'organisent sous la forme de chaînes en zig-zag le long de cette même direction $[1 \ 0 \ 1]$. Ces chaînes s'intercalent selon b de façon à former des plans moléculaires parallèles entre eux, avec la pyridine placée entre ces plans le long de b par rapport au Fe(II), ou le long de $[1 \ 0 \ 1]$ par rapport aux plans, avec des interactions de type π - π intra-chaînes et des interactions intermoléculaires de type C-H...S et C-H...N inter-chaînes. La même description de la structure sera conservée pour les structures obtenues à d'autres températures.

II.3.1.8 Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

Il est bien connu que la majorité des matériaux, lors du chauffage, subissent une expansion (ou inversement lors du refroidissement), qui peut avoir lieu de façon isotrope ou anisotrope [25]. Pendant une expansion isotrope, le matériau se dilate de la même façon dans toutes les directions. Dans ce cas, l'expansion thermique du volume noté α_V à une pression constante est calculée selon l'équation II.3 avec (V – volume, T – température, p – pression):

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{II.3}$$

Cependant, il existe des matériaux pour lesquels l'expansion thermique est fonction d'une direction cristallographique particulière et dans ces cas, le coefficient de dilatation linéaire α_L est calculé selon l'équation II.4 où L définit la longueur de la direction cristallographique:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad \text{II.4}$$

Pour les matériaux qui présentent une expansion thermique anisotrope, le coefficient de dilatation linéaire α_L peut prendre différentes valeurs (dans certaines directions – valeurs positives ou zéro et pour d’autres directions – valeurs négatives). La très grande majorité des matériaux présentent une expansion thermique positive. Il existe très peu de composés montrant une expansion thermique négative (NTE – negative thermal expansion) sur une gamme particulière de température [25b, c, f, g].

Pour déterminer le comportement structural du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ en fonction de la température, nous avons réalisé un suivi des paramètres de maille en descente et remontée de température sur le domaine 80 – 280 K. Pour les suivis de mailles nous avons utilisé deux cristaux différents, car le premier cristal s’est dégradé durant le refroidissement. Nous avons remarqué que la transition de spin avait besoin d’un certain temps, environ 30 minutes, pour être complète sur l’échantillon. La Figure II.39 compare l’évolution en température des paramètres et du volume de la maille issues de notre étude à celle de la littérature [12]. En effet, Kusz et coll. [12] ont mesuré l’évolution des paramètres de maille en fonction de la température i) pendant le refroidissement à 275, 250, 225, 200, 175 et 150 K sur monocristal, et 120 et 100 K sur poudre, et ii) pendant le chauffage à 100, 120, 147 et 160 K sur poudre.

Pour les deux études, sur le domaine de température 80 – 280 K le groupe d’espace demeure inchangé (monoclinique $P2/n$). Aucune réflexion de surstructure n’a pu être décelée. Il n’y a donc ni changement de groupe d’espace ni apparition d’une multiplicité de la maille cristalline associée à la transition de spin. Par la suite, nous proposons d’examiner l’évolution de paramètres de maille en fonction de la température du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ de la façon suivante :

- 1) avant la transition, dans le domaine de température 120 K – 280 K (état HS) (Figure II.38).
- 2) pendant la transition dans le domaine de température 90 K – 120 K (Figure II.39).

Nous observons que dans le domaine de température 120 K – 280 K (état HS) (Figure II.39 et Figure II.38) les paramètres de maille présentent une anomalie qui n’a pas été relevée par Kusz et coll. [12].

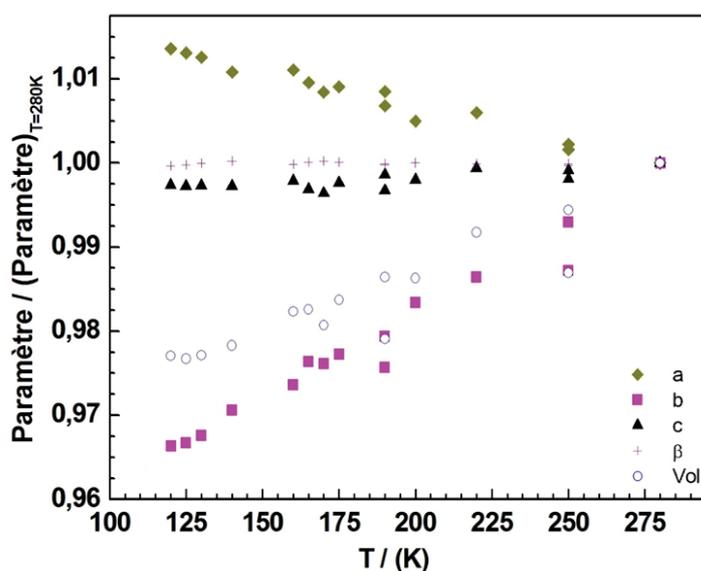


Figure II.38 : Variation thermique des paramètres de maille du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans l’état HS dans le domaine de température 280 K – 115 K.

Les paramètres c et β montrent une légère diminution ($c < 0.1\%$ et $\beta < 0.3\%$), alors que les paramètres b et le volume de la maille montrent une diminution linéaire significative, respectivement,

de 3,4% et 2,3%. Ces paramètres présentent une *expansion thermique positive* avec des valeurs à 280 K $\alpha_c = +18(5) \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_b = +211(1) \text{ MK}^{-1}$ et $\alpha_v = +140(1) \text{ MK}^{-1}$. Pour la plupart des matériaux cristallins, ces coefficients sont typiquement de l'ordre de $0 - 20 \text{ MK}^{-1}$ [26]. Il existe cependant des matériaux caractérisés par une expansion thermique dite "colossale" ($>$ environ 100 MK^{-1}) [26]. Les coefficients α_b et α_v mesurés placent le composé **6** dans cette catégorie d'expansion thermique colossale. Parallèlement sur le même domaine de température, nous observons que le paramètre a montre une *expansion thermique négative* (NTE) (-1.36%), $\alpha_a = -86(6) \text{ MK}^{-1}$. Cette valeur est comparable à d'autres composés de la littérature dont l'expansion thermique négative est de l'ordre de -120 à -130 MK^{-1} [26,27]. Sans entrer plus dans le détail du calcul de ces paramètres (expliqué partie VI.2.1.b) des annexes), les paramètres issus des structures déterminées par Kusz et coll. [12] dans le domaine $150 \text{ K} - 275 \text{ K}$ ($\alpha_c = +20 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_b = +225 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_v = +161 \text{ MK}^{-1}$ et $\alpha_a = -86 \text{ MK}^{-1}$) sont similaires.

L'expansion thermique pour un composé anisotrope est en fait une grandeur tensorielle du deuxième ordre, avec 3 directions principales et 3 valeurs propres associées. Le phénomène de NTE intervient lorsque l'une au moins de ces valeurs propres est négative. Dans le cas du composé **6**, la maille étant monoclinique, l'axe b est par symétrie l'un des axes propres du tenseur de dilatation thermique ; les deux autres axes sont orthogonaux et d'orientation quelconque dans le plan ac . La diagonalisation de ce tenseur à 275 K (voir le détail partie VI.2.1.b) des annexes) donne les valeurs suivantes : $\alpha_b = +225 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_2 = +20 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_3 = -86 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_v = +159 \text{ MK}^{-1}$. Le vecteur propre correspondant à α_3 se situe à 9° de l'axe cristallographique a , celui pour α_2 se situe à 5° de l'axe cristallographique c .

Dans le domaine de température $120 \rightarrow 90 \text{ K}$, qui correspond à la transition HS \rightarrow BS (Figure II.39), les paramètres de maille évoluent de manière différente : les paramètres a ($\sim 3.6\%$) et c ($\sim 8.2\%$) présentent une contraction considérable, tandis que b ($\sim 15.1\%$) se dilate et β ($\sim 4.8\%$) augmente. La variation des paramètres de maille est donc fortement anisotrope dans le domaine de la TS. L'évolution du volume en fonction de la température est la résultante de l'évolution des trois paramètres a , b et c . Une diminution du volume de la maille de près de 0.8% est observée. Ceci est inhabituel pour un composé à transition de spin, pour lequel le volume de la maille se réduit habituellement de 2% ou plus [28], en raison non seulement de la température mais aussi de la transition de spin qui réduit les longueurs de liaisons de Fe-N.

La Figure II.39 compare l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la température de notre composé aux données de la littérature [12]. La seule différence concerne les températures de transitions $T_{1/2\downarrow} = 100 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 155 \text{ K}$ légèrement décalées. Cette différence peut être expliquée par le fait que les auteurs ont réalisé le suivi des paramètres de maille sur des intervalles de températures de 13 à 25 K , alors que nous l'avons réalisé sur des intervalles de 5 à 10 K et sur une gamme de température plus large. Une autre explication peut être la vitesse de refroidissement et de chauffage de l'échantillon, à savoir que l'équilibre thermodynamique de la TS nécessite un certain temps.

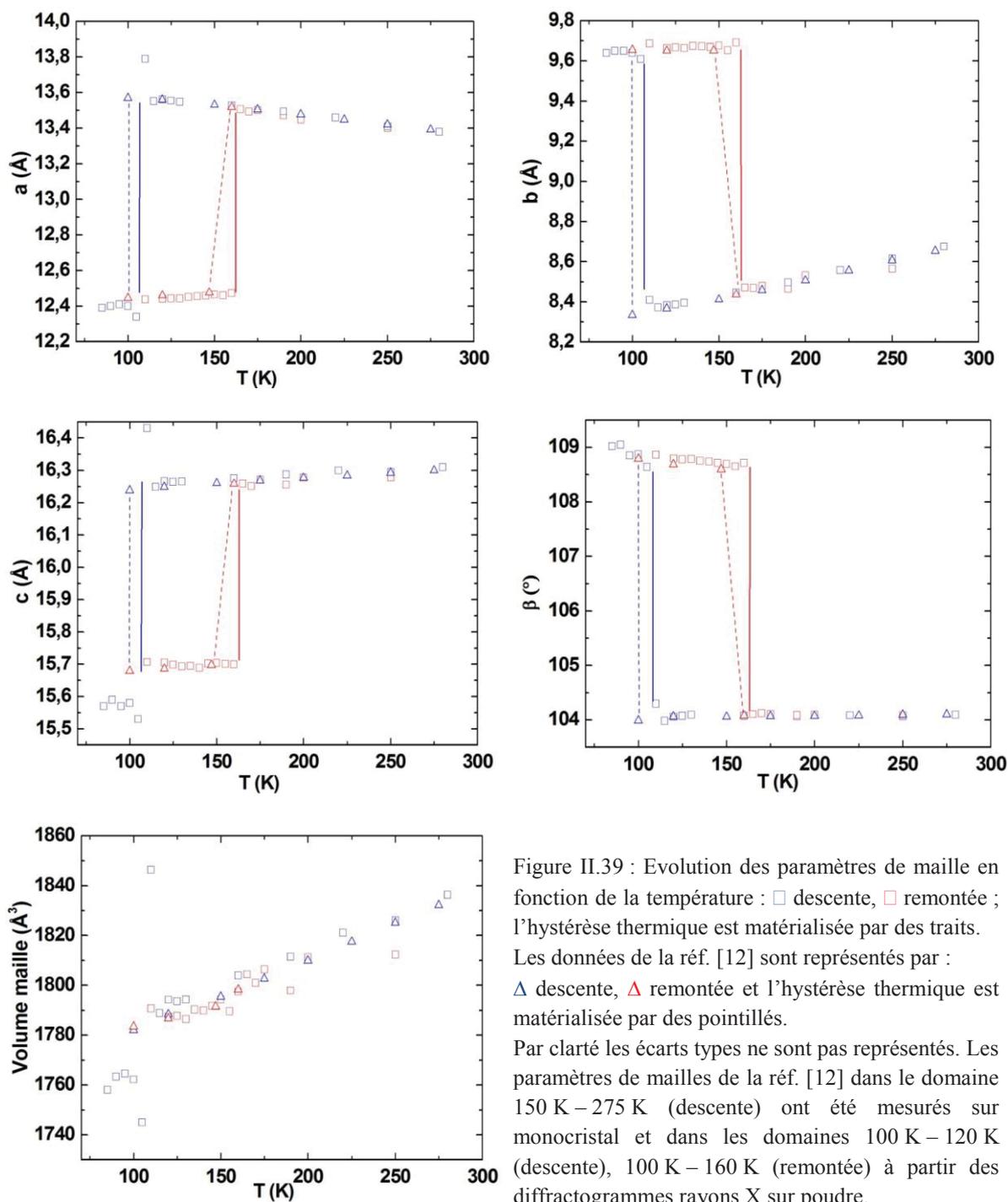


Figure II.39 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température : \square descente, \square remontée ; l'hystérèse thermique est matérialisée par des traits. Les données de la réf. [12] sont représentés par : \triangle descente, \triangle remontée et l'hystérèse thermique est matérialisée par des pointillés. Par clarté les écarts types ne sont pas représentés. Les paramètres de mailles de la réf. [12] dans le domaine 150 K – 275 K (descente) ont été mesurés sur monocristal et dans les domaines 100 K – 120 K (descente), 100 K – 160 K (remontée) à partir des diffractogrammes rayons X sur poudre.

II.3.1.9 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$, état bas spin

La structure BS du complexe **6** a été décrite précédemment par affinement de Rietveld à partir du diffractogramme de poudre [12]. Dans notre cas, nous avons obtenu des monocristaux permettant de déterminer la structure BS et de comparer ces données aux structures décrites par Kusz [12].

Kusz et coll. [12] ont mentionné que pendant la transition le cristal étudié se fissure en nombreux morceaux. La première hypothèse est que le changement d'état de spin soit accompagné d'une très forte réorganisation structurale. Une autre hypothèse est associée à la vitesse de refroidissement. Si cette dernière est modifiée trop rapidement le cristal peut ne pas accommoder les modifications structurales.

Dans notre cas, un monocristal du composé **6** a été refroidi jusqu'à 90 K à la vitesse de $1 \text{ K}\cdot\text{mn}^{-1}$, afin d'une part d'éviter tout phénomène de « trempe » de l'échantillon et d'autre part de permettre de relaxer les changements structuraux. Le Tableau II.6 regroupe l'ensemble des données expérimentales liées à la résolution de la structure du composé **6** dans l'état BS. Comme constaté sur l'étude des paramètres de maille, la variation de volume de la maille accompagnant la transition de spin est très faible : $\Delta V \sim -13.47 \text{ \AA}^3$ ou -0.8% . Le complexe **6** reste dans le groupe d'espace monoclinique $P2/n$. Les facteurs R_1 , wR_2 , R_{int} et la mosaïcité indiquent que le cristal s'est dégradé durant l'expérience. Néanmoins la structure BS déterminée reste acceptable, compte tenu de la difficulté à obtenir une structure pour des composés à transition de spin dans leur état BS. La molécule de pyridine reste désordonnée, confirmant que le désordre rencontré à 140 K dans l'état haut spin est tant statique que dynamique.

La conformation moléculaire reste inchangée. Les distances Fe-N sont réduites (Tableau II.8). La diminution des liaisons est fonction de la nature des ligands. Les liaisons Fe-N(dpp) et Fe-N(CS) sont réduites d'environ 0.23 \AA et 0.15 \AA respectivement. Nous observons une distribution plus homogène des distances Fe-ligand. La distance moyenne Fe-N est de $1.9656(3) \text{ \AA}$, en accord avec les valeurs attendues pour un état BS.

Les angles de liaison N-Fe-N de l'état BS sont plus proches de 90° que ceux de l'état HS (Tableau II.8). L'angle de morsure du ligand dpp $N_2\text{-Fe-N}_5$ augmente d'environ 7.5 : de $74.82(6)^\circ$ (état haut spin) à $82.3(1)^\circ$ (état bas spin). Ces modifications conduisent à une forte diminution de la distorsion de l'octaèdre FeN_6 . Dans l'état bas spin, l'octaèdre FeN_6 est plus proche d'un octaèdre régulier avec un paramètre de distorsion $\Sigma = 34.69(1)^\circ$.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	1.941(3)	N ₁ -Fe-N ₁	89.3(1)
Fe-N ₂	1.980(3)	N ₁ -Fe-N ₂	90.9(1)
Fe-N ₅	1.975(3)	N ₁ -Fe-N ₁	89.8(1)
		N ₁ -Fe-N ₅	89.3(1)
		N ₅ -Fe-N ₅	92.3 (1)
		N ₂ -Fe-N ₅	82.3(1)
		N ₅ -Fe-N ₂	95.9(1)

Tableau II.8 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 dans l'état BS.

Le ligand dpp est légèrement déformé (Figure II.40). L'écart le plus important des atomes du ligand par rapport au plan moyen défini par moindres carrés est de 0.147 \AA (C_8) et 0.162 \AA (C_{11}). L'angle Ψ décroît d'environ 18° à $92.36(1)^\circ$, alors que l'angle dièdre formé par les plans moyens de la pyridine et du ligand dpp décroît d'environ 4° de $75.97(1)^\circ$ (140 K) à $71.85(1)^\circ$ (90 K).



Figure II.40 : Représentation du ligand dpp présentant un léger vrillage.

Les branches NCS^- restent linéaires avec $N_1-C_1-S_1 = 178.7(4)^\circ$ (Figure II.41.b). En comparaison avec la structure à 140 K, à 90 K les groupements NCS sont bien moins inclinés par rapport à la direction $Fe-N_1$ (Figure II.41.b. et Figure II.42). En effet l'angle ϕ se rapproche d'un angle plat en augmentant d'environ 14° , de $148.3(2)^\circ$ (état haut spin) à $162.3(3)^\circ$ (état bas spin).

L'empilement moléculaire est identique à celui décrit à 140 K (Figure II.41.a). Les chaînes moléculaires sont agencées en zigzag et présentent de très fortes interactions de type $\pi-\pi$ dans la direction $[-1\ 0\ 1]$. Elles sont intercalées selon l'axe b pour former des plans parallèles avec les molécules de pyridine placées entre les plans moléculaires.

L'orientation des molécules et le groupe d'espace sont identiques à la structure à 140 K et seuls les effets associés à la contraction thermique semblent affecter les interactions intermoléculaires. Dans l'état bas spin, les interactions intermoléculaires sont de même nature que dans l'état haut spin : avec des interactions de type $\pi-\pi$ au niveau des ligands dpp et des interactions à caractère hydrogène $C-H\dots S$, $C-H\dots N$, $C-H\dots C$ (Figure II.41.a et Figure II.41.b). Les interactions de type $\pi-\pi$ sont plus fortes avec une distance $d_{C-C} \approx 3.378\text{ \AA}$ (Figure II.43). A 90 K les interactions $C-H\dots S$ sont sensiblement renforcées de $3.521(2)\text{ \AA}$ (140 K) à $3.455(4)\text{ \AA}$ (90 K) et des interactions $C-H\dots S$ supplémentaires de $3.492(4)\text{ \AA}$ relient les colonnes selon l'axe cristallographique b (Figure II.41.b). Les interactions de type $C-H\dots N$ se sont allongées de $3.339(3)\text{ \AA}$ (140 K) à $3.653(6)\text{ \AA}$ (90 K). En conséquence, la gêne stérique de l'hydrogène du C_8 du ligand dpp sur la branche NCS^- est moins prononcée, et l'angle $Fe-N_1-C_1$ augmente d'environ 14° (Figure II.42). Les interactions intermoléculaires de type hydrogène entre la pyridine et les chaînes moléculaires se sont aussi renforcées : $3.377(8)\text{ \AA}$ ($C_{20}-C_{14}$) et $3.670(7)\text{ \AA}$ ($C_{21}-C_4$).

En conclusion, la comparaison attentive de la structure BS obtenue sur monocristal et celle décrite précédemment dans la littérature [12] sur poudre montre qu'elles sont similaires.

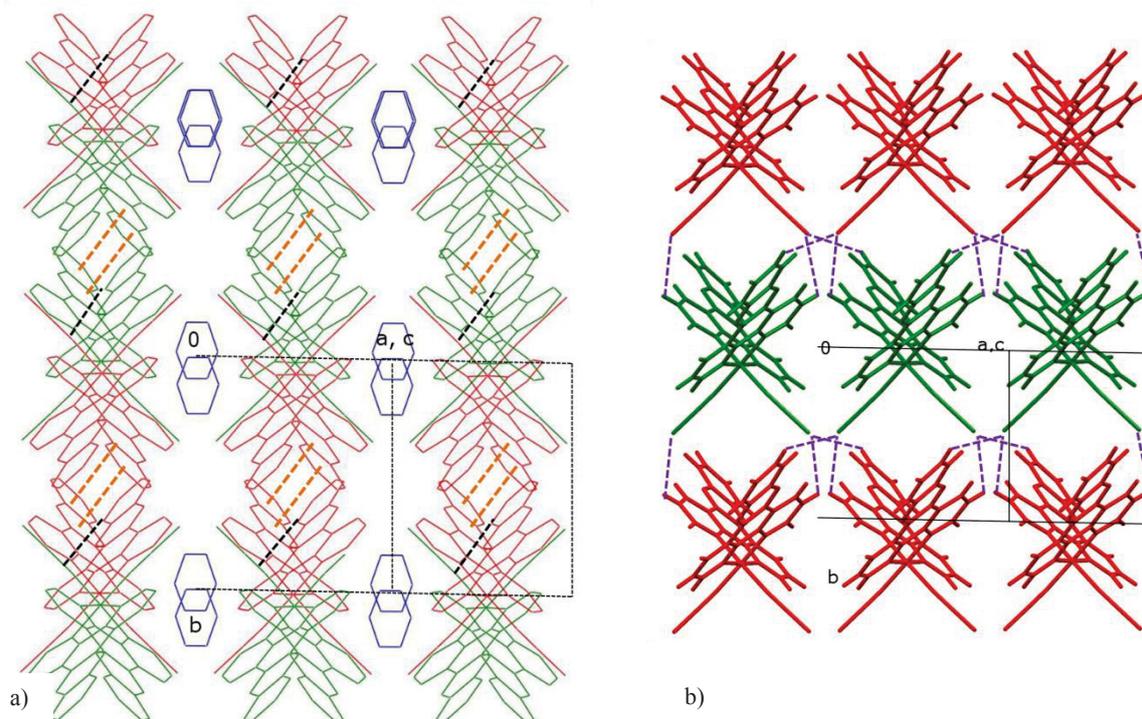


Figure II.41 : a) Projection de la structure du composé **6** à 90 K selon la direction $[-1\ 0\ 1]$, la molécule de pyridine est représentée en bleu ; les pointillés noirs représentent les interactions de type $N\dots H-C$ inter-chaînes et oranges les interactions de type $\pi-\pi$ intra-chaînes. b) Interactions $C-H\dots S$ (pointillés violets) selon la direction $[-1\ 0\ 1]$. Les molécules de pyridine ont été omises.

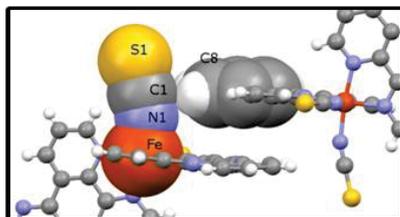


Figure II.42 : Gêne stérique de l'hydrogène appartenant au carbone C8 du ligand dpp envers le NCS⁻ dans l'état BS.

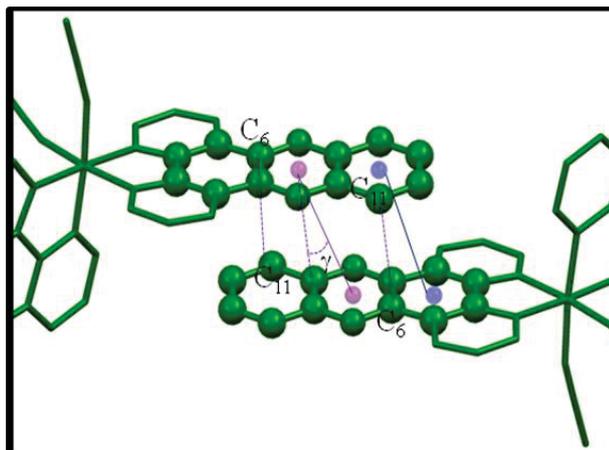


Figure II.43 : Interactions intermoléculaires de types π - π dans l'état BS. $d_{C6-C11} = 3.378(2)$ Å,
 $d_{\text{centroïde-centroïde}}$ (violet) = 3.887 Å,
 $d_{\text{centroïde-centroïde}}$ (bleu) = 3.891 Å, $\gamma = 20.10^\circ$.

II.3.1.10 Comparaison des structures HS et BS

L'étude des propriétés magnétiques du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ **6** a révélé une transition de spin avec une large hystérèse de 43 K avec $T_{1/2\downarrow} = 156$ K et $T_{1/2\uparrow} = 113$ K (Figure II.24). Les structures à 140 K et 90 K sont, respectivement, caractéristiques des états HS et BS. Dans le domaine 90 K - 280 K aucune transition structurale n'a été observée. Le groupe d'espace $P2/n$ reste inchangé. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température indique nettement la présence de l'hystérèse. Les distances Fe-N de l'état HS sont environ 0.21 Å plus longues que dans l'état BS. L'état bas spin présente, quant à lui, une distribution plus homogène des distances Fe-N. Le passage de l'état HS vers l'état BS conduit donc à une réduction de 0.23 Å des liaisons Fe-N(dpp), alors que les distances Fe-N(CS) sont réduites d'environ 0.15 Å. Ceci peut être expliqué par le fait que le thiocyanate est meilleur π -accepteur que le ligand dpp. La variation Fe-N au cours de la TS est en conséquence plus prononcée pour Fe-N(dpp) que pour Fe-N(NCS).

Parallèlement à cette variation de distance, la comparaison des structures HS et BS indique que les angles N-Fe-N de l'état BS se rapprochent de 90° et la distorsion de l'octaèdre FeN_6 est fortement réduite: le paramètre Σ passe de $76.88(1)^\circ$ (HS) à $34.69(1)^\circ$ (BS). En ce qui concerne maintenant l'empilement moléculaire, dans les deux états de spin l'organisation est semblable. Les chaînes moléculaires sont en zigzag orientées le long de l'axe c et intercalées selon l'axe b de manière à former des plans parallèles. Les interactions de type π - π dans la direction $[-1\ 0\ 1]$ sont essentiellement intra-chaînes. La molécule de pyridine est désordonnée dans les deux états de spin et est placée entre les chaînes moléculaires selon l'axe cristallographique b . Les interactions à caractère hydrogène de type C-H...S lient les chaînes moléculaires selon les directions $[1\ 1\ 1]$ et $[1\ 1\ -1]$ dans l'état HS. Dans l'état BS, ces interactions sont toujours présentes et se sont renforcées, et des interactions C-H...S supplémentaires selon l'axe cristallographique b sont observées. Les interactions intermoléculaires de type C-H...N (inter-chaînes) dans l'état BS se sont allongées et en conséquence la branche NCS⁻ est moins affectée par la gêne stérique de l'hydrogène appartenant au C₈ du ligand dpp.

Lors de la transition de spin l'évolution des paramètres de maille est très anisotrope et le volume de la maille ne diminue que de 0.8%. Ceci est inhabituel pour un composé à transition de spin où le passage de l'état HS vers l'état BS est accompagné d'une diminution des liaisons Fe-N. La diminution des liaisons Fe-N s'accompagne d'une réduction du volume moléculaire et du volume de la maille. Dans le cas du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ il a été observé que pendant la transition de spin

uniquement le volume de l'octaèdre FeN_6 décroît [12]. Les interactions intermoléculaires de type π - π provoquent des changements dans l'empilement cristallin mais n'affectent pas le volume de la maille.

Pour mieux évaluer les modifications structurales de la molécule de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ **6** lors du refroidissement, nous avons combiné les données structurales de la littérature [12] et les données que nous avons obtenues. La Figure II.44 représente la molécule de complexe **6** vu selon l'axe cristallographique c^* . Nous avons observé que durant la TS la géométrie du composé **6** subit des changements importants au niveau de l'angle $Fe - N - C$ (ϕ) et de l'angle entre les plans des ligands dpp (Ψ) (Figure II.44), ce qui entraîne des modifications importantes dans l'empilement cristallin. Pendant la TS l'angle ϕ augmente, rapprochant les thiocyanates de la linéarité, alors que l'angle Ψ diminue considérablement, de +10% et de -15% respectivement (l'angle Ψ se rapproche de 90°) (Tableau II.9). Dans le domaine de température $275\text{ K} \rightarrow 140\text{ K}$, domaine dans laquelle le phénomène de NTE est observé, l'évolution de ces angles est opposée : ϕ diminue d'environ 2% en même temps que Ψ augmente d'environ 2% (Tableau II.9). L'évolution de la géométrie du composé **6** est donc fonction du domaine de température : $275\text{ K} \rightarrow 140\text{ K}$ *ouverture* de la molécule et $140\text{ K} \rightarrow 90\text{ K}$ *fermeture* de la molécule (Figure II.44), décrivant un mouvement en ciseaux (Figure II.44.b). Le même mécanisme géométrique (ouverture et fermeture de la molécule) est responsable de l'évolution anisotrope des paramètres de maille pendant la TS et d'expansion thermique négative lors du refroidissement de l'état HS ($275\text{ K} \rightarrow 140\text{ K}$).

Lorsque la température est diminuée, pendant la TS entre 90 K et 140 K , le mouvement en ciseaux des ligands dpp (fermeture de la molécule) force les chaînes au sein des plans moléculaires à s'éloigner. En conséquence, la distance selon b croît de $1.274(1)\text{ \AA}$, soit +15.1% (Figure II.39). Au contraire, lorsque la température est diminuée dans le domaine $140\text{ K} - 280\text{ K}$, le mouvement en ciseau (ouverture de la molécule) des molécules entraîne une diminution des distances selon l'axe b , de $-0.318(1)\text{ \AA}$ soit -3.6% et une augmentation selon l'axe a de $+0.145(1)\text{ \AA}$ soit +1.08%.

En comparaison avec l'étude réalisée précédemment dans la littérature [12], notre étude a permis de compléter les informations structurales, notamment en ce qui concerne l'évolution de la géométrie de la molécule du complexe **6** lors du refroidissement sur les deux domaines de températures $120\text{ K} - 298\text{ K}$ (domaine de la NTE – ouverture de la molécule) et $90\text{ K} - 120\text{ K}$ (domaine de la TS – fermeture de la molécule).

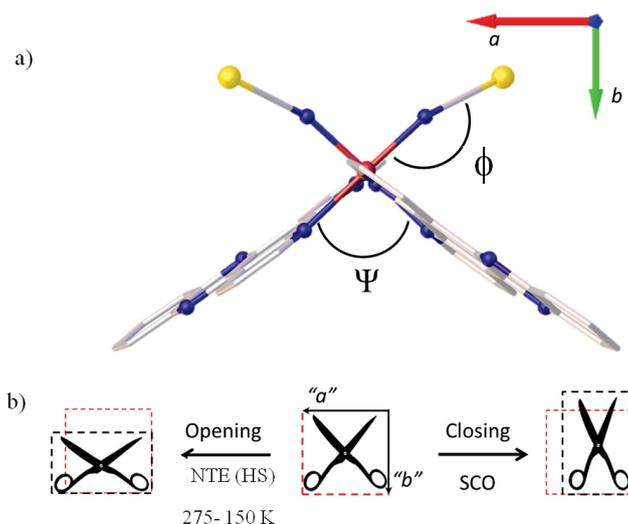


Figure II.44 a) Représentation de la molécule de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ **6** dans le plan ab . Par clarté, la molécule de pyridine n'est pas représentée. b) Représentation du mécanisme responsable de l'ouverture ($275\text{ K} \rightarrow 140\text{ K}$) et fermeture (domaine de la TS $140\text{ K} \rightarrow 90\text{ K}$) de la molécule et de ses effets sur les paramètres a et b de la maille.

	275 K \rightarrow 140 K	TS thermique HS \rightarrow BS
ϕ	- 2%	+ 10%
Ψ	+ 2%	- 15%
a	+ 1%	- 3.6%
b	- 3%	+15.1%

Tableau II.9 Evolution des angles ϕ et Ψ , et des paramètres a et b lors de l'expansion thermique négative (275 K \rightarrow 140 K) et lors de la transition de spin (140 K \rightarrow 90 K).

II.3.1.11 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$, haut spin photo-induit à 10 K : HS-1

Dans la partie II.3.1.5. nous avons montré la possibilité de convertir à basse température l'état bas spin en l'état haut spin par irradiation lumineuse à 647 nm (Figure II.27.a). A 10 K, nous avons démontré une photoconversion complète en moins d'une heure, et la température T(LIESST) a été estimée à 91 K. Ces caractéristiques permettaient d'espérer a priori de pouvoir déterminer la structure de l'état photoinduit. L'étude cristallographique à 10 K sous irradiation a été réalisée par le Prof. Eric Collet (Institut de Physique Rennes).

Le Tableau II.6 regroupe les paramètres cristallographiques de cette expérience. Les paramètres de maille obtenus suggèrent qu'à 10 K l'état haut spin a bien été piégé après irradiation, donnant l'état HS-1. La structure obtenue à 10 K après irradiation à 530 nm a été résolue dans le même groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, et montre la même unité asymétrique.

La distance moyenne Fe-N de 2.1754(6) Å est proche de celle mesurée précédemment pour l'état haut spin (2.1705(3) Å à 140 K). Ceci confirme que le composé **6** dans l'état HS-1 photo-induit à 10 K est haut spin. Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre Fe-N₆ sont regroupés dans le Tableau II.10.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	2.096(4)	N ₁ -Fe-N ₂	86.2(2)
Fe-N ₂	2.200(5)	N ₂ -Fe-N ₂	94.6(2)
Fe-N ₅	2.229(5)	N ₁ -Fe-N ₁	95.9(2)
		N ₁ -Fe-N ₅	91.8(2)
		N ₅ -Fe-N ₂	75.2(2)
		N ₂ -Fe-N ₅	91.8(2)
		N ₅ -Fe-N ₁	101.0(2)

Tableau II.10 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN₆ dans l'état HS-1.

Nous observons que l'octaèdre Fe-N₆ de l'état HS-1 est distordu avec une valeur du paramètre Σ de 76.92(1)° identique à l'état HS. Les angles de liaison N-Fe-N s'écartent de 90° et l'angle de morsure du ligand dpp N₂-Fe-N₅ présente une valeur de 75.2(2)°, proche de la valeur trouvée dans l'état HS (74.82(6)°). Les branches NCS sont linéaires, N₁-C₁-S₁ = 177.9(5)°, et présentent une déviation semblable à l'état HS par rapport à la direction Fe-N₁ avec un angle ϕ = 145.6(4)°.

Le ligand dpp reste plan. L'écart le plus important des atomes par rapport au plan moyen est estimé à 0.071 Å. L'angle Ψ de l'état HS-1 est de 113.64(3)°, contre 110.27(1)° pour l'état HS. L'angle dièdre formé par les plans moyens du solvant pyridine et le ligand dpp a une valeur de 77.29(1)°.

L'empilement moléculaire est similaire à celui des structures HS et BS. La cohésion du réseau est assurée essentiellement par les interactions de type π - π ainsi que les interactions de type hydrogène. Les interactions de type π - π s'établissent entre les atomes de carbone de groupements dpp de la même chaîne, entre 3.414(8) et 3.500(8) Å. Les interactions C(H)...S, à 3.527(5) Å, se développent selon les directions [1 1 1] et [1 1 -1]. Les interactions de type C(H)...N sont proches de celles dans l'état HS à 140 K avec $C_{11}-N_1 = 3.321(8)$ Å.

En comparaison avec la structure HS à 140 K, la distance entre les chaînes au sein des plans moléculaires diminue de -3% selon l'axe b (-0.2447(6) Å). La variation est presque nulle selon l'axe c , -0.1% (-0.021(1) Å), alors que selon l'axe a elle est à +1% (+0.137(1) Å). Cette comparaison des structures de l'état HS à 140 K et HS-1 (10 K) montre également une expansion thermique négative, avec la distance entre les plans moléculaires qui augmente faiblement de +0.8%, de 9.057 Å (140 K) à 9.135 Å (HS-1, 10 K).

II.3.1.12 $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$, haut spin trempé à 80K : HS-2

Une alternative pour obtenir l'état métastable HS à basse température consiste à effectuer une trempe thermique, tel que préalablement décrit durant le suivi des propriétés magnétiques (Figure II.32). Pour cela, le cristal de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ est refroidi directement de la température ambiante à 80 K. Le Tableau II.6 regroupe les paramètres cristallographiques de cette expérience. Les paramètres de maille obtenus suggèrent qu'à 80 K l'état haut spin a bien été piégé lors du refroidissement, donnant l'état HS-2.

La structure du complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ à 80 K a pu être résolue dans le même système cristallin et groupe d'espace qu'à 140 K (monoclinique $P2_1/n$). L'analyse des paramètres de maille montre une différence considérable entre les états HS-2 à 80 K et BS à 90 K. Cette différence, déjà observée lors de la transition de spin thermique, se traduit par une augmentation de b et β de 16.5% et 4.9% et une réduction de a et c de -8.6% et -3.5% entre les états HS-2 et BS. Le volume de la maille de l'état HS-2 est légèrement inférieur à celui de l'état BS. Ce faible écart en volume peut être expliqué par la variation très anisotrope des paramètres de maille. Par ailleurs, sachant que l'écart en température de mesure des états BS (90 K) et HS-2 (80 K) est très faible, la contraction thermique due à la variation en température ne peut pas expliquer le volume plus faible de l'état HS-2 par rapport à l'état BS. La réorganisation du complexe lors de la transition fait intervenir les mécanismes plus complexes décrits précédemment.

L'empilement cristallin est similaire à ceux des états HS à 140 K et HS-1 à 10 K, et de l'état BS à 90 K. La distance moyenne Fe-N de 2.1736(3) Å est identique aux valeurs trouvées dans les états HS-1 et HS. La distorsion de l'octaèdre Fe-N₆ dans l'état HS-2 est proche de celle des états HS-1 et HS avec $\Sigma = 77.22(1)^\circ$. Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre Fe-N₆ sont regroupés dans le Tableau II.11. L'ensemble de ces données confirme que le composé **6** dans l'état HS-2 à 80 K est haut spin.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	2.096(3)	N ₁ -Fe-N ₂	100.5(1)
Fe-N ₂	2.200(3)	N ₂ -Fe-N ₅	74.7(1)
Fe-N ₅	2.224(3)	N ₅ -Fe-N ₅	93.8(1)
		N ₅ -Fe-N ₁	86.5(1)
		N ₁ -Fe-N ₁	96.2(1)
		N ₅ -Fe-N ₂	92.2(1)
		N ₂ -Fe-N ₁	92.1(1)

Tableau II.11 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN₆ dans l'état HS-2.

Les branches NCS sont linéaires, $N_1-C_1-S_1 = 178.0(3)^\circ$, et inclinées par rapport à la direction Fe-N₁ avec $\phi = 147.1(3)^\circ$. L'angle Ψ à $111.42(1)^\circ$, et l'angle formé par les plans moyens de la pyridine et du ligand dpp à $76.26(1)^\circ$, sont similaires dans l'état HS-2 à l'état HS à 140 K. Dans l'état HS-2 les interactions intermoléculaires sont de même nature que dans les états HS et HS-1. Six interactions de type $\pi-\pi$ à $3.448(8) \text{ \AA}$ sont présentes. Les interactions intermoléculaires de type C(H)...S et C(H)...N sont de $3.519(4) \text{ \AA}$ et $3.321(5) \text{ \AA}$, respectivement. Les interactions intermoléculaires de type C(H)...C entre la pyridine et les chaînes moléculaires sont proches de celles trouvées dans l'état HS, avec $3.4251(1) \text{ \AA}$ (C₂₁-C₃) et $3.6566(1) \text{ \AA}$ (C₂₁-C₄).

Le passage de l'état HS à l'état HS-2 engendre une diminution des paramètres b et c de -1.2% et de -0.1% respectivement et une augmentation de a de $+0.4\%$. Concernant l'angle β , la différence est très faible (inférieure à 0.01%). Les variations de ces paramètres font que le volume est réduit de -0.9% . La distance entre les chaînes dans les plans moléculaires diminue selon b de $-0.0992(5) \text{ \AA}$, et reste inchangée le long des chaînes selon $[1\ 0\ -1]$ à $+0.08\%$, soit $+0.0097(4) \text{ \AA}$. La distance entre les plans augmente faiblement à $+0.24\%$, soit $+0.022 \text{ \AA}$.

La Figure II.45 reprend partiellement la Figure II.38 en y ajoutant les paramètres a , b , et c des structures HS à 140 K, HS-1 (hv) à 10 K et HS -2 (trempé) à 80 K. Nous observons nettement l'expansion thermique négative selon l'axe a , quasiment nulle selon l'axe c , et positive selon l'axe b .

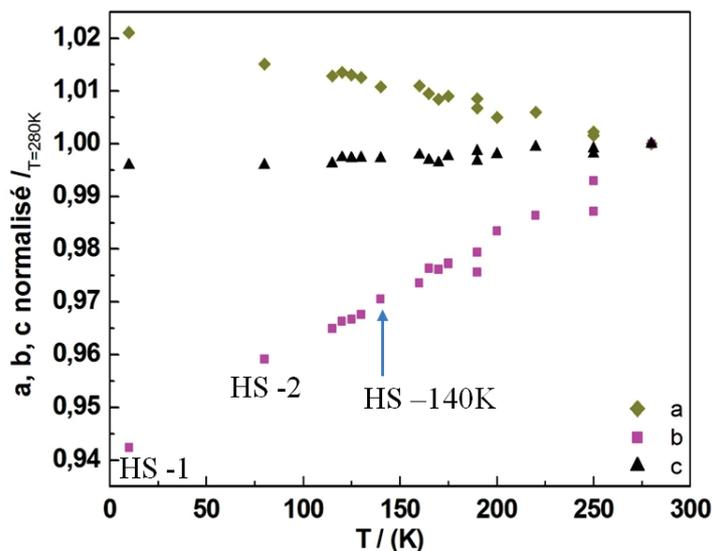


Figure II.45 Evolution des paramètres de maille du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans le domaine de température 10 K – 280 K et dans les états HS (140 K), HS-1 et HS-2.

La Figure II.46 représente l'évolution des angles Ψ et ϕ des structures HS à 140 K, HS-1 (hv) à 10 K et HS -2 (trempé) à 80 K, et des structures HS dans le domaine 150 K – 275 K de la réf. [12]. Nous observons un très bon accord entre nos données et celles de Kusz et coll. [12]. L'angle ϕ diminue linéairement alors que l'angle Ψ augmente linéairement avec la température, montrant une ouverture de la molécule lors du refroidissement. A basse température, la géométrie de la molécule évolue donc de la même façon que dans le domaine 150 K – 275 K. L'évolution de ces paramètres (a , b , c , Ψ et ϕ) est une preuve supplémentaire que le composé **6** après photoexcitation et/ou trempé thermique est bien en configuration haut spin (HS-1 et HS-2).

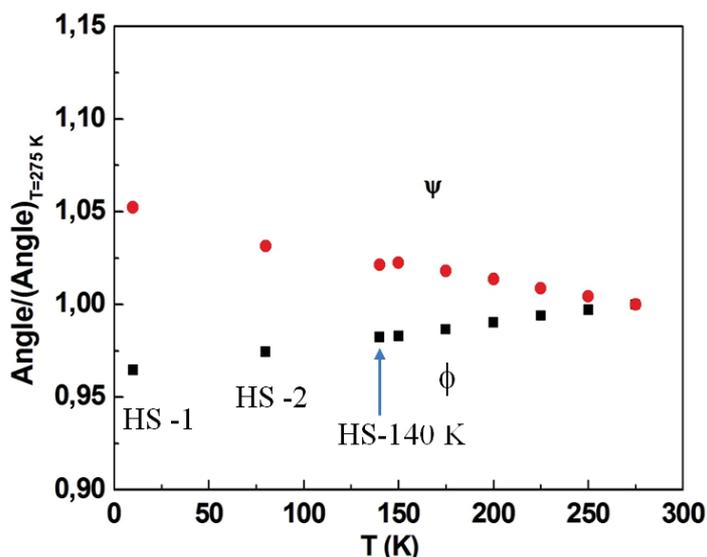


Figure II.46 : Evolution de paramètres Ψ et ϕ du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans le domaine de température 150 K – 275 K [12] et dans les états HS (140 K), HS-1 et HS-2.

II.3.1.13 Comparaison des 4 structures HS, BS, HS-1 et HS-2

Le Tableau II.12 regroupe les valeurs des différents paramètres utilisés pour caractériser le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans l'état haut spin à 140 K (HS), dans l'état bas spin à 90 K (BS), dans l'état haut spin photo-induit à 10 K (HS-1) et dans l'état haut spin trempé à 80 K (HS-2).

T (K)	140 K	90 K	10 K-hv	80 K – trempé
Etat de spin	HS	BS	HS-1	HS-2
$\langle d_{Fe-N} \rangle$ Å	2.1705(3)	1.9656(3)	2.1754(6)	2.1736(3)
Σ (°)	76.88(1)	34.69(1)	76.9(1)	77.22(1)
θ_{NCS} (°)	79.58(1)	69.81(1)	80.06(2)	79.77(4)
Θ (°)	201.38(1)	95.64(1)	274.50(6)	265.54(2)
ϕ (°)	148.3(2)	162.3(3)	145.6(4)	147.1(3)
Ψ (°)	180.27(1)	92.36(1)	113.64(3)	114.42(1)
d_{C-C} Å ($\pi-\pi$)	3.445(7)	3.378(5)	3.457(2)	3.448(8)
$d_{C(H)-S}$ Å	3.521(2)	3.492(4) 3.455(4)	3.527(5)	3.519(4)
$d_{C(H)-N}$ Å	3.339(3)	3.653(6)	3.321(8)	3.321(5)
$d_{C(H)-C}$ Å	3.446(3) – 3.848(5)	3.377(8) – 3.670(7)		3.4251(1) – 3.6566(1)

Tableau II.12 : Interactions intermoléculaires et paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre $Fe-N_6$ du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à 140 K – HS, 90 K – BS, 10 K-hv – HS-1 et 80 K – HS-2. Σ est la distorsion de l'octaèdre FeN_6 ; θ_{NCS} est l'angle N-Fe-N opposé aux branches NCS; Θ est le paramètre qui quantifie la distorsion trigonale, ϕ est l'angle formé par les atomes Fe-N-C(S), Ψ est l'angle formé par les plans moyens des ligands dpp.

Les paramètres Σ , θ_{NCS} et Θ montrent clairement une dilatation de la sphère de coordination de Fe(II) accompagnée d'une déformation, entre l'état bas spin et les états HS, HS-1 et HS-2. Les modifications observées sont la signature de la transition de spin. Les valeurs de Σ , θ_{NCS} et de la

distance moyenne $\langle Fe-N \rangle$ pour les états HS-1 et HS-2 sont très proches de celles pour l'état haut spin à 140 K. Cependant le paramètre Θ est différent pour les états HS, HS-1 et HS-2. Il diminue fortement avec la température (-24% selon HS-1 > HS-2 > HS). Ceci peut être dû à l'expansion thermique du matériau qui modifie les interactions intra et intermoléculaires, qui à leur tour distordent plus fortement l'octaèdre FeN_6 dans les états HS-1 et HS-2 que dans l'état HS. Cette variation ne semble pas linéaire avec la température, comme celle observée pour les paramètres ϕ et Ψ , qui comme nous venons de le voir varient linéairement avec la température, démontrant le mécanisme d'ouverture/fermeture de la molécule.

Le paramètre θ_{NCS} est très proche dans les états HS, HS-1 et HS-2, et est nettement supérieur à 60° , valeur attendue en symétrie parfaitement octaédrique. Ces valeurs plus élevées sont liées d'une part à l'angle formé par les plans des ligands dpp Ψ valant environ 110° , d'autre part dans une moindre mesure à l'angle de morsure des ligands dpp valant environ 75° , qui entraînent une déformation importante de la sphère de coordination FeN_6 . La réduction de θ_{NCS} dans l'état BS est expliquée par les évolutions de la géométrie au cours du refroidissement et de la TS. Les valeurs élevées de θ_{NCS} sont associées à l'ouverture de la molécule du composé **6** dans l'état HS ($\Psi \approx 110^\circ$) ; la valeur plus petite dans l'état BS montre la fermeture de la molécule lors de la TS ($\Psi = 92.36(1)^\circ$). L'ensemble de ces paramètres est beaucoup plus dépendant de l'état électronique du matériau que des effets thermiques

Les interactions de type $\pi-\pi$, C(H)...S sont similaires dans les états HS, HS-1 et HS-2 et légèrement plus courtes que dans l'état BS. Cependant, les interactions de type C(H)...N dans les états HS, HS-1 et HS-2 sont légèrement plus longues que celles de l'état BS. Ces interactions sont plus dépendantes de la température que de l'état électronique du matériau.

II.3.1.14 Etude sous pression et Raman

Dans cette section, nous présenterons les études cristallographiques sous pression du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) combinées avec la spectroscopie Raman [29]. Cette étude a été réalisée par le Dr. Helena J. Sheperd dans le cadre d'une collaboration entre le LCC (Toulouse) et l'ICMCB. La spectroscopie Raman est une technique de choix pour évaluer l'état de spin, afin d'identifier et étudier la présence ou non d'une transition de spin induite par la pression.

La Figure II.47 regroupe les spectres Raman du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ réalisé à différentes pressions à température ambiante. Sur la Figure II.47.a sont représentées les fréquences caractéristiques de vibrations CN.

Jusqu'à 18.2 kbar aucune transition de l'état HS \rightarrow BS n'est observée. A 24.8 kbar est constatée une conversion partielle de l'état HS vers l'état BS, et à 28.7 kbar le cristal du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ subit une conversion complète. Cette pression (28.7 kbar) est très élevée par rapport aux autres composés à transition de spin, comme par exemple $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ [30] pour lesquelles la TS à température ambiante a lieu à une pression d'environ 10 kbar [31]. Il a été également observé que les spectres Raman montrent d'importantes différences structurelles entre l'état HS et les états bas spin induits par la température (BS_T) et la pression (BS_P) (Figure II.47.b et c). A la décompression des états atteints à 24.8 et 28.7 kbar le cristal de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ revient à l'état initial HS.

Afin de rationaliser pourquoi une pression tellement élevée est nécessaire pour induire la conversion de l'état HS vers l'état BS à température ambiante, les structures cristallines du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à différentes pressions ont été résolues : pression ambiante, 2.0, 3.0, 4.8, 8.5, 18.2 et 24.8 kbar.

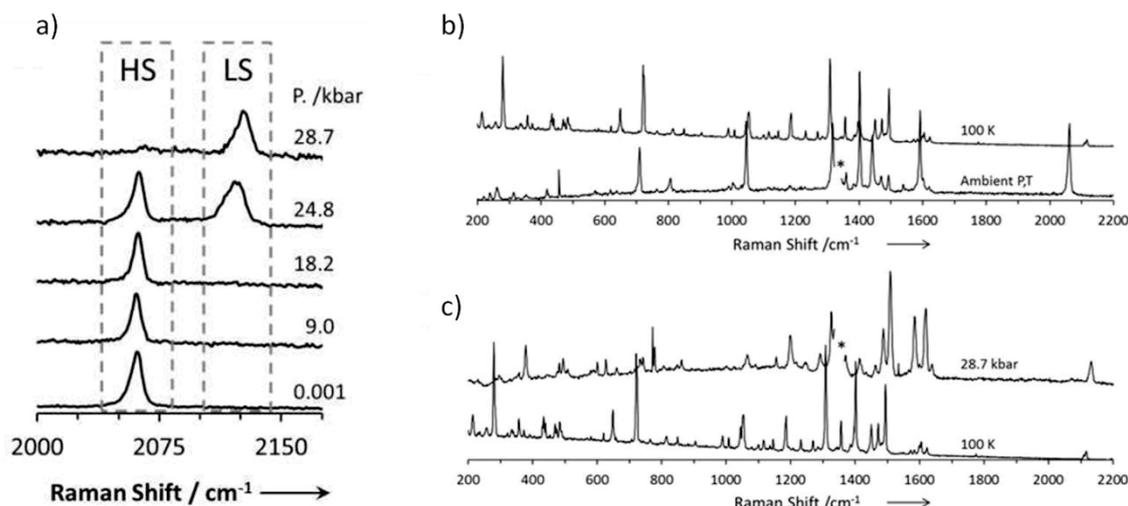


Figure II.47 : a) Evolution du spectre Raman du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à température ambiante selon la pression ; b) Spectre Raman du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ à température ambiante et pression ambiante et à 100 K dans l'état BS_T induite par la température ; c) Spectre Raman du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans les états basse spin : BS_T à 100 K et BS_P induite par la pression à 28.7 kbar à température ambiante [29].

Comme nous l'avons décrit précédemment, pendant la transition de spin thermique de l'état HS vers l'état BS_T le réseau cristallin du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ subit des forts changements en ce qui concerne l'évolution géométrique de la molécule. A savoir la *fermeture* de la molécule qui se traduit par la forte diminution ($\sim 15\%$) de l'angle Ψ qui se rapproche de 90° dans l'état BS_T . Egalement, le même mécanisme géométrique de *fermeture* et *ouverture* de la molécule est responsable de l'expansion thermique négative (NTE) pendant le refroidissement de l'état HS (*ouverture*), et des modifications structurales durant la transition de spin thermique de l'état HS \rightarrow BS_T (*fermeture*).

En fait, nous observons que le complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ évolue sous pression selon le même mécanisme géométrique : *ouverture* de la molécule mais avec des grandeurs différentes (Tableau II.13). L'application de 24.8 kbar induit une augmentation de l'angle Ψ de $+12\%$, ce qui démontre une forte distorsion géométrique de la molécule par rapport à la distorsion relativement faible causée par le refroidissement de l'état HS ($+2\%$). Avec l'augmentation de la pression l'angle Ψ augmente considérablement, de telle sorte qu'il existe un effet opposé entre d'une part l'*ouverture* de la molécule ($\Psi \approx +12\%$) induite par la pression et d'autre part la *fermeture* de la molécule ($\Psi \approx -15\%$) nécessaire pour induire la transition de spin thermique de l'état HS \rightarrow BS_T . Ceci peut expliquer la pression très élevée mesurée dans le composé **6** pour induire une transition de spin de l'état HS \rightarrow BS_P sous pression à température ambiante.

HS-1 à 10 K	HS à T et P ambiante	2.0 kbar	3.0 kbar	4.8 kbar	8.5 kbar	18.2 kbar	24.8 kbar	Décompressé de 24.8 kbar
Ψ 113.64(3)	107.22(5)	109.0(1)	111.7(2)	113.0(2)	114.8(2)	118.1(3)	120.1(3)	107.19(7)

Tableau II.13 : Evolution de l'angle Ψ selon la pression pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) [29].

L'ouverture en forme de ciseaux de la molécule de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ sous pression est le résultat de la compressibilité linéaire négative extrême (NLC – negative linear compression) de l'axe cristallographique a (Figure II.48). La Figure II.48 représente l'évolution des paramètres a et b et du volume de la maille en fonction de la pression. Nous observons nettement une compressibilité positive

de b et du volume de la maille, alors que le paramètre a présente une compressibilité négative. La compressibilité calculée selon l'équation II.5 le long de l'axe a est de $K_a = -30(4) \text{ TPa}^{-1}$ [29].

$$K_V = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad K_L = -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad \text{II.5}$$

Nous avons diagonalisé le tenseur de compressibilité (voir le détail partie VI.2.1.b des annexes). Le tenseur de compressibilité calculé à pression ambiante a une valeur propre fortement négative $K_1 = -41 \text{ TPa}^{-1}$ [29] dont le vecteur propre est orienté à 26° par rapport à l'axe cristallographique a (Figure II.49), et n'est pas colinéaire avec le vecteur propre de l'effet NTE. Dans le domaine $0 - 4.8 \text{ kbar}$, on a une compressibilité positive très élevée selon b avec $K_b = +116(13) \text{ TPa}^{-1}$ [29]. Malgré la compressibilité linéaire négative substantielle observée, la compressibilité volumique est très grande $K_V = +94(14) \text{ TPa}^{-1}$ [29].

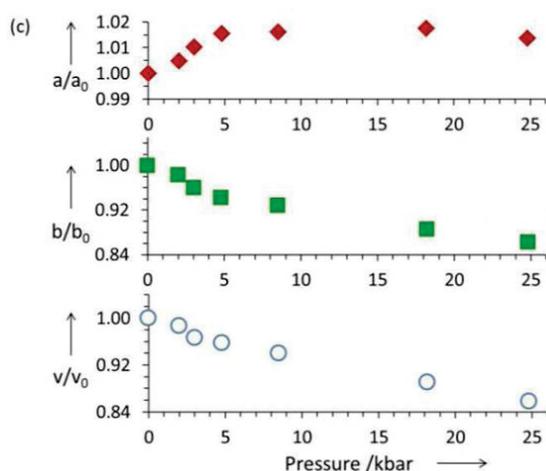


Figure II.48 : Evolution des paramètres a , b et volume de la maille du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ selon la pression (à température ambiante). [29]

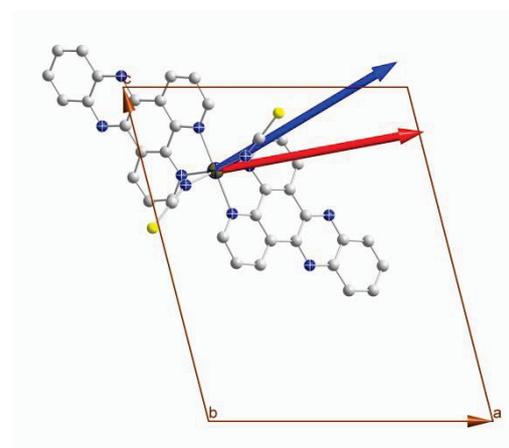


Figure II.49 : Représentation des vecteurs propres d'expansion thermique négative (rouge) et de compressibilité isotherme négative (bleue) du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (6).

Le fait que le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ présente une TS coopérative peut être dû à l'intercalation physique des ligands dpp avec les ligands des molécules adjacentes plutôt qu'à l'empilement π - π comme suggéré précédemment [30,32]. La fermeture d'une molécule au cours de la transition de spin nécessite la fermeture concomitante des molécules voisines, afin d'accommoder les changements stériques de la molécule BS au sein du réseau. La distorsion anisotrope de la molécule suivant un motif de ciseaux couplée à l'intercalation physique des ligands dpp est à l'origine des interactions coopératives ainsi que des comportements NLC et NTE. La TS thermique $HS \rightarrow BS_T$ est dictée d'une façon ou autre par la capacité du réseau cristallin à s'adapter au changement opposé de la forme de la molécule au cours de la TS. Il s'agit essentiellement d'une propriété élastique du réseau ; lors du refroidissement de 275 K à 150 K , le volume de l'état HS se contracte de 2% (l'angle Ψ s'ouvre) et le réseau cristallin peut encore accommoder les modifications nécessaires pour que la TS se produise (l'angle Ψ se referme). La même ouverture de l'angle Ψ , d'une amplitude beaucoup plus élevée (15%), se produit lors de l'application d'une pression jusqu'à 18 kbar . Le réseau cristallin s'oppose alors à la variation de géométrie opposée de la molécule que supposerait la transition de spin. C'est pour cette raison que la transition $HS \rightarrow BS_p$ est inhibée. Cependant, sous l'application d'une

pression suffisamment importante pour vaincre cette inhibition (28 kbar) la TS HS \rightarrow BS_p a alors lieu (Figure II.47).

Dans les matériaux à TS pour lesquels les états HS et BS sont connues, l'état HS est toujours l'état le plus distordu en comparaison avec l'état BS [32,33]. La nécessité d'une pression très élevée pour induire la transition HS \rightarrow BS_p est corrélée à la forte distorsion de la molécule dans l'état HS causée par l'effet NLC plutôt qu'à une modification du champ de ligands. Des composés similaires comme $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ [30] subissent une TS à des pressions beaucoup plus basses et l'analyse structurale démontre l'absence de cette distorsion.

II.3.2. Composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7)

II.3.2.1 Synthèse

Pour la synthèse du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ plusieurs essais de synthèse ont été réalisés. Chaque fois nous avons obtenu de la poudre ou des cristaux très petits. L'étude des diffractogrammes de rayons X sur poudre, des analyses élémentaires et des propriétés magnétiques ont indiqué qu'il s'agissait du composé non solvato. La seule synthèse qui nous a permis d'obtenir le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ 7 a été une diffusion lente dans un tube en H d'une solution de $[Fe(NCS)_2(MeOH)_4]$ (30.5 mg, 0.1 mmol) dans 2 mL de méthanol et de ligand dpp (107 mg, 0.38 mmol) en poudre dans 5 mL de benzène (le ligand dpp est très peu soluble dans le benzène). Les deux parties du tube ont été remplies très lentement avec du benzène (~ 30 mL) afin d'éviter la précipitation du complexe. Le tube a alors été laissé à la température ambiante pendant quelques semaines. Après quelques jours des cristaux noirs sont apparus. Il a été constaté que ces cristaux se désolvatent très facilement une fois sortis de la solution mère et perdent leur cristallinité.

II.3.2.2 Etudes cristallographiques de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7)

a) $Fe(dpp)_2(NCS)_2 \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$, état haut spin

Les cristaux de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ sont de couleur violette-noire et ont la forme de prismes. Dans un premier temps, la structure cristalline a été résolue à 250 K. Pour éviter la désolvatation du composé, les cristaux ont été placés dans de l'huile Paratone, puis un cristal sélectionné a été monté sur un cryo-loop. Les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau II.14. Le $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$. La Figure II.50.a représente la molécule du composé 7. Sur cette figure, seuls sont reportés les labels des atomes constituant l'unité asymétrique. La maille est composée de quatre molécule et l'unité asymétrique contient un ion de Fe(II), un équivalent de ligand dpp et NCS⁻, la moitié d'une molécule de benzène et d'une molécule de méthanol. L'atome de Fe(II) et la molécule de benzène sont situés sur un axe de rotation d'ordre 2. Les positions des atomes du complexes ont pu être déterminées sans difficulté, il n'en est pas de même pour les molécules de solvants (Figure II.50.b). On observe de la densité électronique plutôt délocalisée pour les molécules de benzène et de méthanol. Aucun modèle discret de désordre positionnel satisfaisant n'a pu être trouvé pour le benzène, indiquant un désordre tant dynamique que statique. Par contre, le désordre positionnel de la molécule du méthanol, proche d'un centre de symétrie a pu être modélisé par 2 sites d'occupations égales.

Partie II : Complexes à base de $\{Fe(NCS)_2\}$

Formule chimique	$C_{45}H_{30}FeN_{10}OS_2$	
T(K)	250	90
Etat de spin	Haut spin	Bas spin
Dimensions du cristal (mm^3)	0.25×0.20×0.10	0.25×0.20×0.10
Système	monoclinique	
Groupe d'espace	C2/c	
a (Å)	10.5560(3)	10.3259(4)
b (Å)	15.1618(4)	14.9532(3)
c (Å)	24.3628(7)	24.3503(9)
β (°)	93.029(2)	93.3540
Mosaïcité (°)	0.423	0.610
V (Å ³)	3893.77(19)	3753.4(2)
μ mm ⁻¹	0.546	0.567
h min/max	-13/13	-13/13
k min/max	-17/19	-18/19
l min/max	-31/31	-31/31
Réfl. collectées	20237	33244
Réfl. Indépendantes. (R_{int})	14084	15339
Réfl. Observées. ($I/\sigma(I)>2$)	4437	4301
R_{obs} (all)	8.57	6.82
wR_{2obs} (all)	11.093	13.56
S	1.043	1.078
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0	0
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}(e.\text{Å}^{-3})$	0.413/-0.449	0.465/-0.392

Tableau II.14 : Données cristallographiques pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot C_6H_6\cdot CH_3OH$ à 260 K et 90 K.

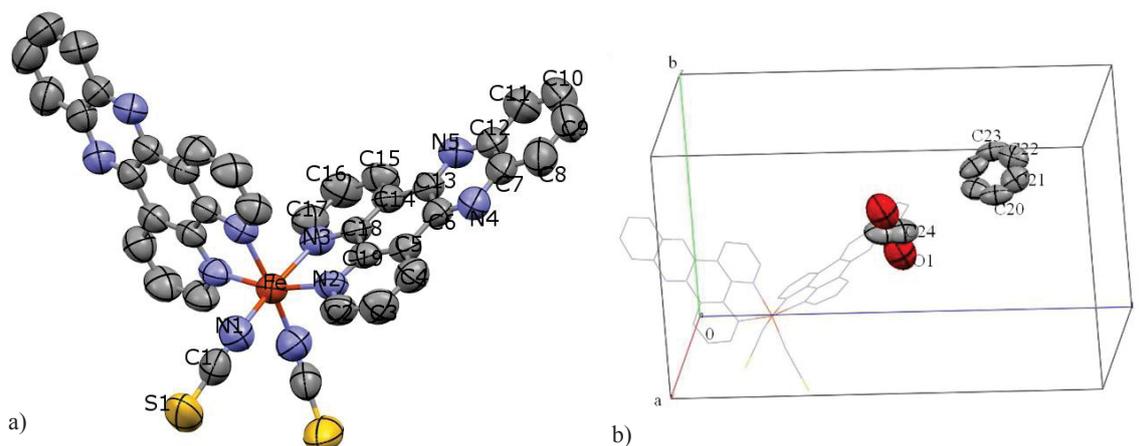


Figure II.50 : a) Structure de la molécule $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ 7 à 250 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté. b) Molécules de méthanol et benzène désordonnées.

L'atome de Fe(II) est en coordination octaédrique FeN_6 (deux ligands dpp et deux ligands NCS^-). Les branches NCS^- et les groupements dpp sont placées en conformation *cis*. Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 sont rapportés dans le Tableau II.15. Les longueurs de liaisons impliquant les azotes des ligands dpp sont comprises entre 2.129(2) Å et 2.173(2) Å. Les longueurs de liaisons impliquant les branches NCS^- sont de 2.048(2) Å. La distance Fe-N moyenne est de 2.116(1) Å. Cette valeur nous indique que l'atome de Fe(II) à cette température (250 K) n'est pas totalement dans l'état haut spin. La structure obtenue à 250 K est une structure moyenne.

La géométrie du ligand dpp impose une réduction significative pour l'angle de morsure N_3-Fe-N_2 ($76.28(7)^\circ$). Les angles de liaisons N-Fe-N s'écartent de 90° (Tableau II.15), donnant un octaèdre FeN_6 distordu avec $\Sigma = 66.97(4)^\circ$.

Distances Fe-N (Å)		Angles ($^\circ$)	
Fe-N ₁	2.048(2)	N ₃ -Fe-N ₂	76.28(7)
Fe-N ₂	2.129(2)	N ₃ -Fe-N ₅	92.03(7)
Fe-N ₃	2.173(2)	N ₂ -Fe-N ₁	96.13(8)
		N ₁ -Fe-N ₂	95.28(8)
		N ₁ -Fe-N ₁	88.02(9)
		N ₁ -Fe-N ₃	93.47(8)
		N ₃ -Fe-N ₃	86.27(7)

Tableau II.15 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 à 250 K.

Les branches NCS^- sont linéaires avec $N_1-C_1-S_1 = 178.7(2)^\circ$, et inclinées par rapport à la direction Fe-N₁ (Figure II.52 et Figure II.53) avec un angle $\phi = 152.3(2)^\circ$.

Le ligand dpp est légèrement tordu. Les écarts les plus importants des atomes du ligand par rapport au plan moyen sont de 0.155 Å (C₄) et 0.180 Å (N₂). L'angle formé par les plans moyens des ligands dpp Ψ a une valeur de $107.85(2)^\circ$.

Dans l'empilement cristallin les molécules de complexe s'organisent en chaînes en zigzag selon *c* (Figure II.51), qui sont séparées entre elles par les molécules de méthanol et de benzène (Figure II.52). La cohésion du réseau est assurée par des interactions de type $\pi-\pi$ et des interactions à caractère hydrogène. Les deux types de contacts sont réalisés dans des directions différentes.

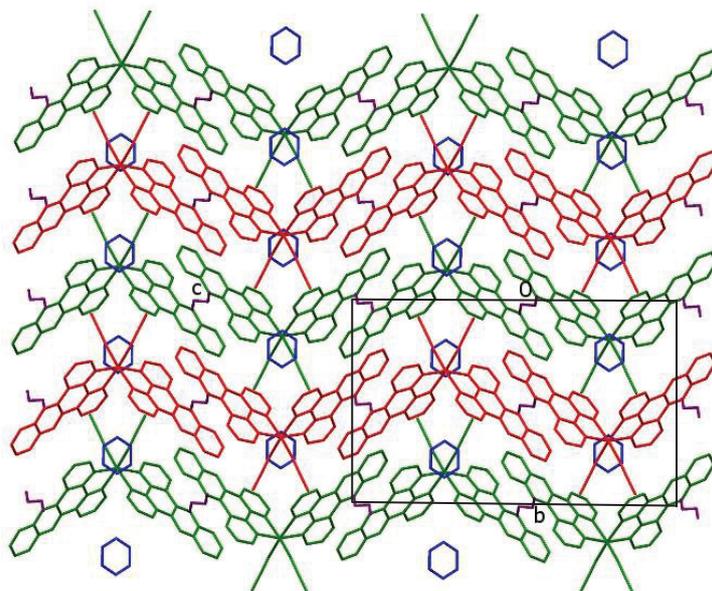


Figure II.51 : Empilement moléculaire sous la forme de chaînes (rouges et vertes) en zigzag du composé **7** vues selon l'axe *a*. Les molécules de benzène sont représentées en bleu et de méthanol en violet.

Les interactions de type π - π ont lieu :

- au niveau des ligands dpp (intra-chaîne) avec des distances d_{C-C} d'environ 3.460 Å ;
- de type S... π entre l'atome de soufre des NCS⁻ et l'atome de carbone C₅ (quaternaire) du ligand dpp (Figure II.52.b). Ces interactions ont lieu inter-chaînes selon l'axe *b*, avec $d_{S1...C5} = 3.349(2)$ Å.

Les interactions à caractère hydrogène peuvent être séparées en plusieurs types :

- de type C-H...S, impliquant l'atome de soufre des branches NCS⁻ et un atome de carbone du ligand dpp (Figure II.52.b), avec $d_{C17...S1} = 3.607(3)$ Å. Ce type d'interactions lie deux chaînes moléculaires entre elles selon l'axe *b* ;
- de type C-H...C, impliquant l'atome de carbone C₁ des branches NCS⁻ et un atome de carbone du ligand dpp (Figure II.52b. et Figure II.53), avec $d_{C1-C9} = 3.441(4)$ Å. Ce type d'interactions a lieu intra-chaîne selon l'axe *c*. Nous observons que la branche NCS⁻ est peu affectée par la gêne stérique de l'hydrogène appartenant au C₉ du ligand dpp (Figure II.53) ;
- les molécules de méthanol et de benzène viennent occuper l'espace vide entre les molécules du complexe. La molécule de méthanol est engagée dans des liaisons hydrogène avec les groupements dpp (Figure II.54.b). Ce type de contacts lie les chaînes moléculaires selon l'axe *a*. Les contacts hydrogène de type oxygène – carbone et oxygène – azote sont présentés dans le Tableau II.16, avec un contact O₁-N₄ relativement court à 2.989(8) Å, montrant une liaison hydrogène assez forte.

Les molécules de benzène sont impliquées dans de nombreuses interactions de type van der Waals avec les atomes de carbones appartenant aux groupements dpp et NCS⁻. Ces interactions ont lieu dans la même chaîne selon l'axe *a* (Figure II.54.a.), avec $C_{21}-C_3 = 3.505(4)$ Å et $C_{21}-C_{17} = 3.526(4)$ Å (Tableau II.16).

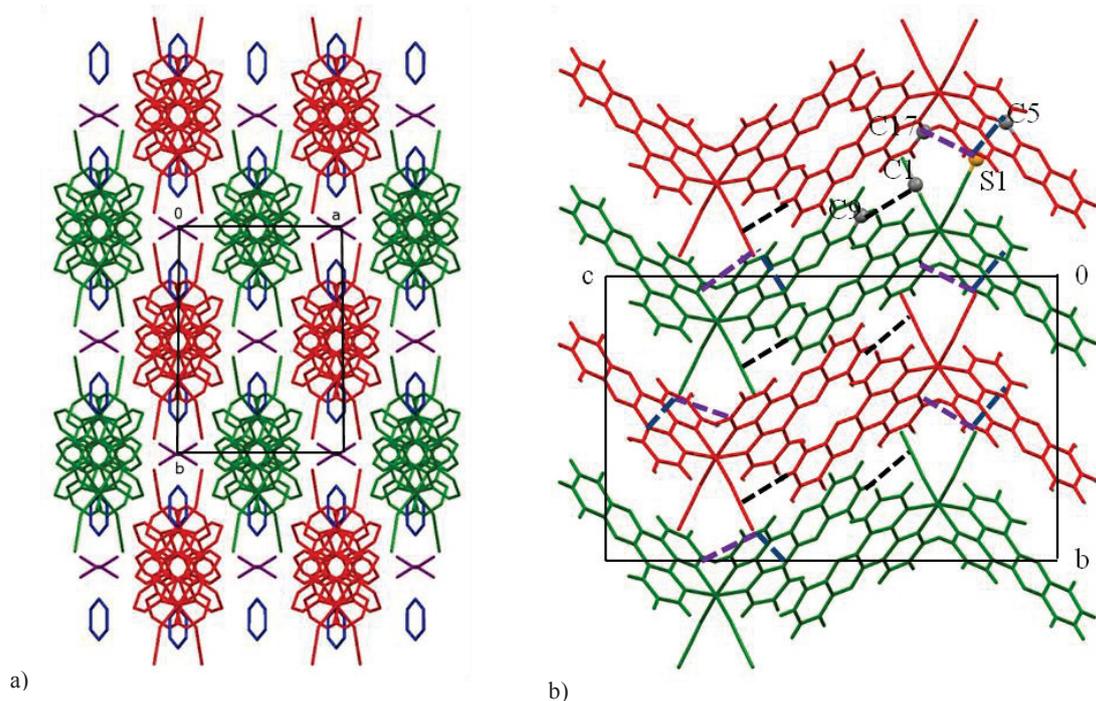


Figure II.52 : a) Projection de la structure du composé 7 selon l'axe cristallographique c . b) Interactions C-H...S (violet), S... π (bleu) et C-H...C (noir).

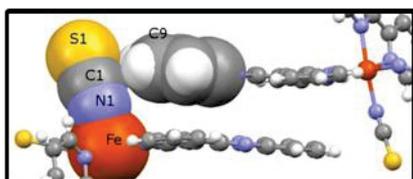


Figure II.53 : Gêne stérique de l'hydrogène appartenant au carbone C_9 du ligand dpp vis-à-vis de la branche NCS^- dans l'état HS.

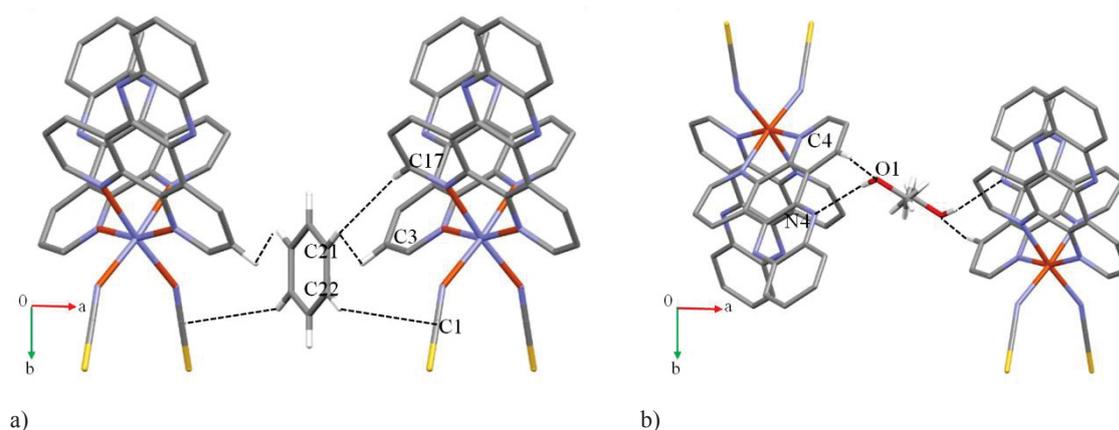


Figure II.54 : a) Interactions intermoléculaires de type hydrogène impliquant le benzène selon a . b) Interactions intermoléculaires de type hydrogène impliquant le méthanol selon a .

CH ₃ OH	C ₆ H ₆	NCS
O ₁ -N ₄ / 2.989(8) Å	C ₂₁ -C ₃ / 3.505(4) Å	S ₁ -C ₅ / 3.349(2) Å
O ₁ -C ₄ / 3.368(8) Å	C ₂₂ -C ₁ / 3.510(4) Å	S ₁ -C ₁₇ / 3.607(3) Å
	C ₂₁ -C ₁₇ / 3.526(4) Å	

Tableau II.16 : Distances des interactions intermoléculaires de type hydrogène et van der Waals dans l'état HS impliquant méthanol, benzène et les branches NCS⁻.

b) Evolution des paramètres de la maille en fonction de la température.

Les paramètres de la maille cristalline ont été enregistrés en descente de température sur le domaine 90 K – 270 K (Figure II.55). Le système cristallin (monoclinique) reste inchangé. On observe très clairement deux régimes de température: le premier de 270 à environ 200 K, le deuxième entre 200 et 90 K.

Au-dessus de 200 K, on voit a , b et le volume diminuer fortement (-2.3%, -1.2%, -2.5%), et à l'opposé l'axe c faiblement augmenter (+0.3%). En-dessous de 200 K, l'ensemble des paramètres (a , b , c et le volume) diminue progressivement (-0.62%, -0.29%, -0.09% et -1.2% respectivement). Quant au paramètre β , il augmente continument sur toute la plage de température (+0.4°). Nous observons que sur tout le domaine de température 90 K – 270 K la variation des paramètres de mailles est de faible amplitude. Cependant, l'évolution de ces paramètres en fonction de la température montre la présence d'une transition de spin HS → BS de caractère graduel au-dessus de 200 K dans le composé 7. En dessous de 200 K, la variation des paramètres de maille ne reflète sans doute que la contraction thermique du matériau. La température de transition $T_{1/2}$ peut être estimée à environ 220 K. Les paramètres a , b , et le volume de la maille présentent des points d'inflexion témoins de la présence de la transition de spin. Pendant la transition de spin HS → BS le volume de maille diminue continument de 145 Å³, soit -3.71%. Pour chacun des paramètres de maille aucune variation brusque n'est observée au voisinage de la température de transition.

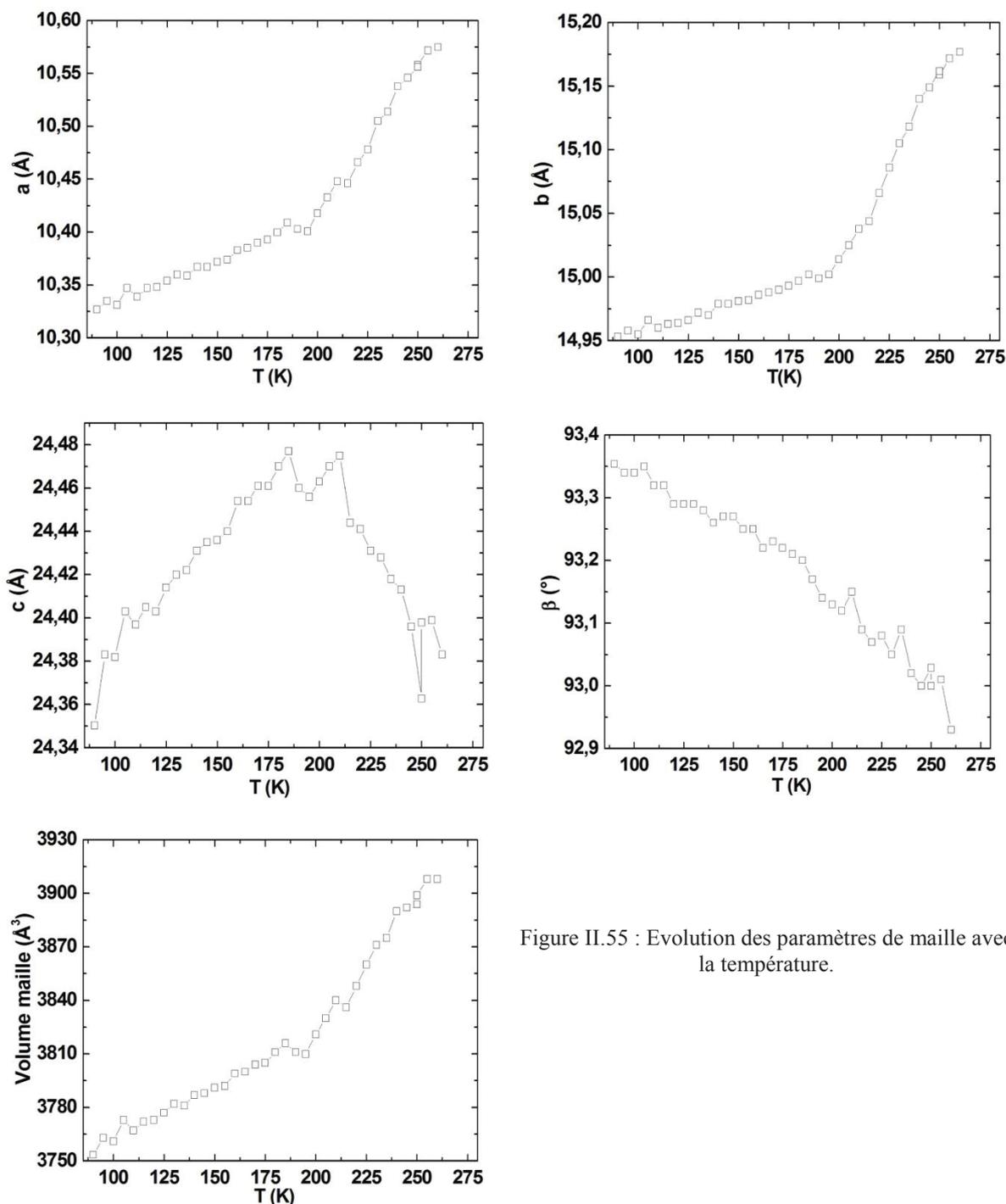


Figure II.55 : Evolution des paramètres de maille avec la température.

c) $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$, état bas spin

Le monocristal étudié a été refroidi à une vitesse de $1 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$, afin d'éviter tout phénomène de trempe thermique de l'échantillon. Le Tableau II.14 regroupe l'ensemble des données cristallographiques du complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ à 90 K. Les paramètres de maille obtenus sont en ligne avec la variation en température décrite ci-dessus. A 90 K, le composé **7** reste dans le système cristallin monoclinique et le même groupe d'espace $C2/c$. On peut supposer au vu de la variation continue et graduelle des paramètres de la maille cristalline observée que ce groupe d'espace est probablement préservé tout au long de la transition. La conformation moléculaire reste

inchangée. La Figure II.56.a illustre la structure moléculaire du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ dans l'état bas spin. Avec l'abaissement de la température à 90 K, le désordre de la molécule de benzène est très fortement diminué, montrant que ce désordre avait une forte composante dynamique, mais la molécule de méthanol reste elle désordonnée, en raison de la proximité du centre d'inversion (Figure II.56.b).

A 90 K, les distances Fe-N sont réduites (Tableau II.17). Ce renforcement des liaisons est ici aussi fonction de la nature des ligands. Les liaisons Fe-N(dpp) sont réduites d'environ 0.18 Å, alors que les distances Fe-N(NCS) sont réduites d'environ 0.09 Å. Ceci conduit dans l'état bas spin à une distribution plus homogène des distances Fe-ligand. La distance moyenne $\langle Fe-N \rangle$ est de 1.965(1) Å, valeur typique pour un ion Fe(II) dans l'état bas spin.

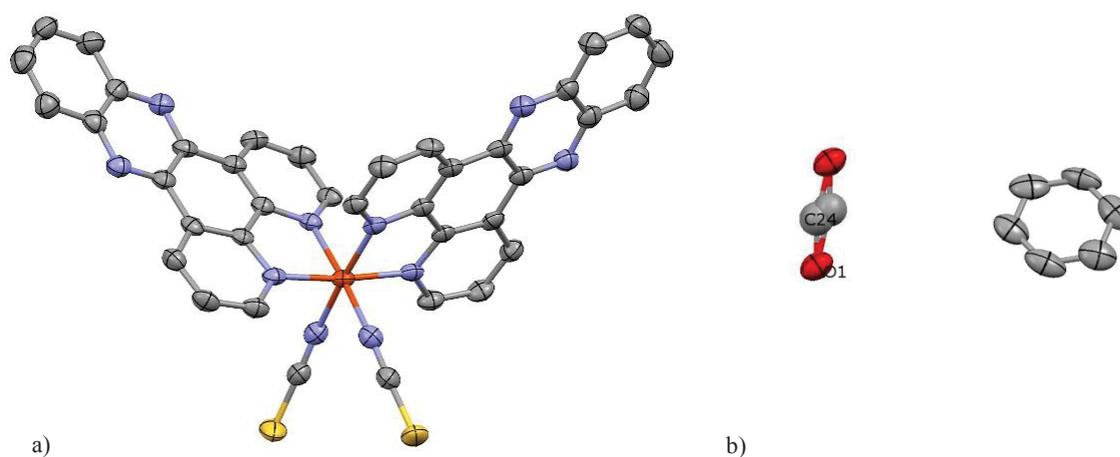


Figure II.56 : a) Structure du complexe 7 à 90 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté. b) Molécules de méthanol et benzène désordonnées.

Les angles de liaison N-Fe-N sont plus proches de 90° (Tableau II.17). En particulier, l'angle de morsure du ligand dpp N_3-Fe-N_2 augmente de 5.7°, de 76.28(7)° (250 K) à 82.05(8)° (90 K). Ces modifications conduisent à une forte diminution de la distorsion de l'octaèdre FeN_6 , avec à 90 K, dans l'état bas spin, $\Sigma = 43.99(4)^\circ$.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	1.953(2)	N ₁ -Fe-N ₃	92.70(9)
Fe-N ₂	1.968(2)	N ₁ -Fe-N ₂	89.70(9)
Fe-N ₃	1.973(2)	N ₁ -Fe-N ₁	85.15(9)
		N ₁ -Fe-N ₂	95.14(9)
		N ₂ -Fe-N ₃	93.27(8)
		N ₃ -Fe-N ₂	82.05(8)
		N ₃ -Fe-N ₃	89.58(8)

Tableau II.17 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 .

Le ligand dpp est légèrement tordu. L'écart le plus important des atomes du ligand par rapport au plan moyen du ligand dpp est de 0.196 Å (C₁₅) et 0.186 Å (N₂). L'angle formé par les plans moyens des ligands dpp Ψ a une valeur de 107.49(1)° (identique à la valeur de Ψ à 250 K).

Les groupements NCS restent linéaires, avec l'angle $N_1-C_1-S_1 = 178.0(2)^\circ$ et inclinés par rapport à la direction Fe-N₁ (Figure II.57): ϕ augmente de 6°, de 152.3(2)° (250 K) à 158.4(2)° (90 K).

L'arrangement moléculaire dans l'état bas spin est identique à celui décrit à 250 K avec des chaînes moléculaires en zigzag selon l'axe *c*. La cohésion du réseau est assurée par des interactions de

type π - π et des liaisons hydrogène. Seuls les effets de la contraction thermique semblent affecter les interactions intermoléculaires. Les interactions de type π - π à 90 K sont similaires à celles trouvées à 250 K, avec des distances $d_{C-C} = 3.424 \text{ \AA}$ (au niveau des ligands dpp) et $d_{S_1-C_5} = 3.333 \text{ \AA}$ (au niveau des branches NCS^- et ligands dpp de type $S\dots\pi$).

Les interactions C-H...S (au niveau des branches NCS^- et ligands dpp) sont semblables à celles observées à 250 K, avec $d_{C_{17}-S_1} = 3.536(3) \text{ \AA}$. Aucune interaction intermoléculaire de type C-H...S supplémentaire n'a été observée. Les interactions de type C-H...C (Figure II.57.a) ont faiblement diminué, avec $d_{C_1-C_9} = 3.441(4) \text{ \AA}$ (250 K) à $d_{C_1-C_9} = 3.382(4) \text{ \AA}$ (90 K). En conséquence, la branche NCS^- est moins affectée par la gêne stérique de l'hydrogène appartenant au C_9 du ligand dpp (Figure II.57.a).

De même qu'à 250 K, les molécules de méthanol forment des liaisons hydrogène avec les ligands dpp selon l'axe cristallographique a (Figure II.57.b). Les contacts hydrogène de type oxygène-carbone et oxygène-azote sont présentés dans le Tableau II.18. A 90 K des liaisons hydrogène supplémentaires impliquant le méthanol sont observées, avec $O_1-C_4 = 3.380(5) \text{ \AA}$ et $O_1-C_7 = 3.629(5) \text{ \AA}$ (Figure II.57.b). Les contacts de van der Waals impliquant le benzène se sont faiblement raccourcis (Tableau II.18).

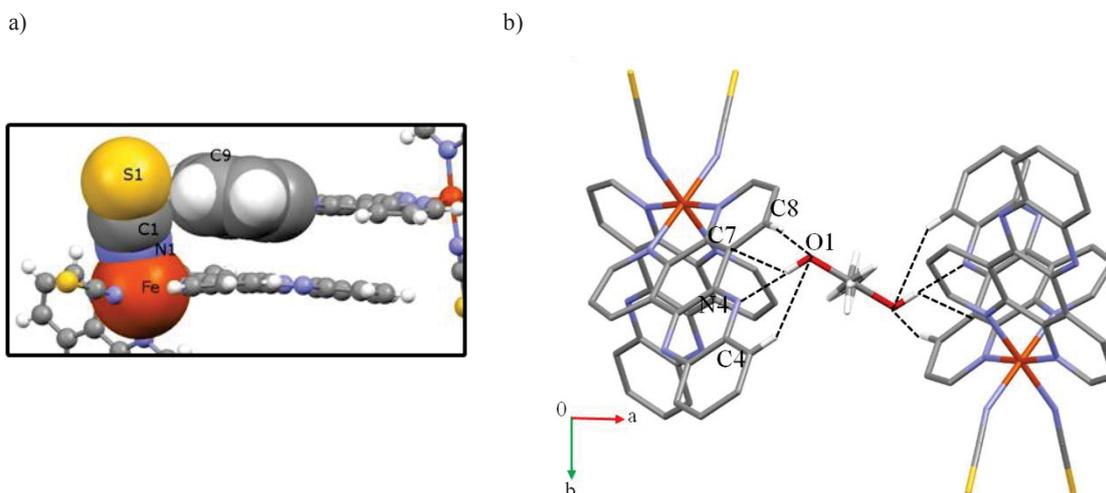


Figure II.57 : a) Gêne stérique de l'hydrogène appartenant au carbone C_9 du ligand dpp vis-à-vis de l'anion NCS^- dans l'état BS. b) Liaisons hydrogène impliquant la molécule de méthanol.

CH_3OH	C_6H_6	NCS
$O_1-N_4 / 2.924(5) \text{ \AA}$	$C_{21}-C_3 / 3.393(4) \text{ \AA}$	$S_1-C_5 / 3.333(2) \text{ \AA}$
$O_1-C_4 / 3.380(5) \text{ \AA}$	$C_{22}-C_1 / 3.432 \text{ \AA}$	$S_1-C_{17} / 3.536(3) \text{ \AA}$
$O_1-C_7 / 3.629(5) \text{ \AA}$	$C_{21}-C_{17} / 3.388 \text{ \AA}$	
$O_1-C_8 / 3.438(5) \text{ \AA}$		

Tableau II.18 : Distances des interactions intermoléculaires de type hydrogène et van der Waals dans l'état BS impliquant les molécules de méthanol, de benzène et les anions NCS^- .

II.3.2.3 Propriétés magnétiques de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7).

Les mesures magnétiques du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ ont dû être réalisées sur un échantillon cristallin dispersé dans du benzène pour éviter la désolvatation. Le benzène étant un solvant trop agressif pour utiliser une paille scellée, nous avons dû utiliser un tube en verre pour

réaliser cette mesure (voir description partie VI.1 en annexe). La Figure II.58 présente l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$, mesuré à 20 kOe de 10 à 280 K.

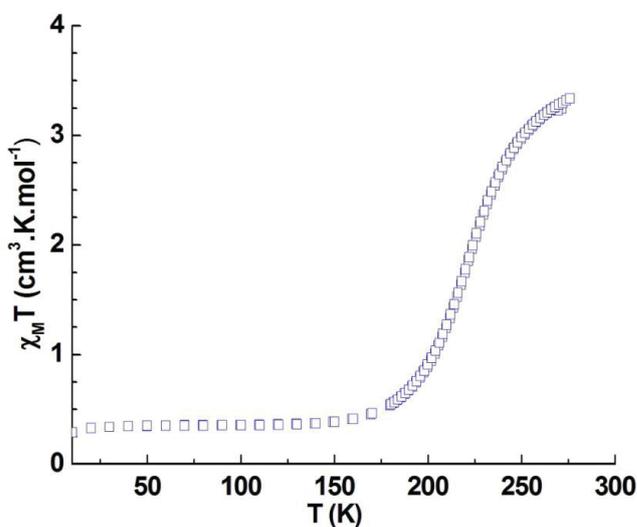


Figure II.58. : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 20 kOe pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7).

A 280 K le produit $\chi_M T$ est égal à $3.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, dans le registre de valeurs attendues pour un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à 160 K pour atteindre $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. A 10 K $\chi_M T$ a une valeur de $0.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, en accord avec des ions Fe(II) dans l'état BS. Au retour à température ambiante le même comportement a été observé. A cause du solvant nous n'avons pas mesuré à de plus hautes températures, mais il est raisonnable d'assumer la complétion de la transition à 280 K. Le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ présente donc une transition graduelle avec une température de transition $T_{1/2} = 220 \text{ K}$.

II.3.3. Discussion

II.3.3.1 Comparaison des structures de $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$

Les études magnétiques réalisées sur le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ montrent une transition de spin graduelle avec $T_{1/2} = 220 \text{ K}$. L'étude cristallographique réalisée sur un monocristal semble montrer qu'aucune transition structurale dans le domaine 90-250 K n'est observée, le système cristallin et le groupe d'espace resteraient inchangés (monoclinique $C2/c$). Les paramètres de maille évoluent en suivant le caractère graduel de la transition de spin.

Les modifications structurales les plus importantes concernent la géométrie de la sphère de coordination FeN_6 du composé 7. A 250 K les longueurs de liaisons Fe-N montrent que le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ n'est pas totalement dans l'état HS, en accord avec les propriétés magnétiques (Figure II.58) qui montrent nettement qu'à cette température le matériau n'est qu'à environ 90% dans l'état HS. Sur la Figure II.59 sont représentée l'évolution des fractions haut spin calculées à partir des données magnétiques et cristallographiques (volume de la maille) en fonction de la température pour le composé 7 : $\gamma_{HS} = \chi T / \chi T(HS)$, avec $\chi T(HS) = 3.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, et $\gamma_{HS} = (V - V_{LS}) / (V_{HS} - V_{LS})$. Pour ce dernier calcul, nous avons fixé $\gamma_{HS}(150 \text{ K}) = 0.1$ et $\gamma_{HS}(150 \text{ K}) = 0.9$ afin en particulier de nous affranchir des variations dues à la contraction thermique. En effet, les propriétés magnétiques montrent un résidu BS constant d'environ 10% en dessous de 160 K. D'autre part, un calcul simple montre que la distance moyenne $\langle Fe-N \rangle$ à 250 K correspond à environ 90% d'état haut spin : avec une variation de $\langle Fe-N \rangle$ typiquement aux alentours de 0.2 \AA pour une transition de spin

complète, la variation de $\langle Fe-N \rangle$ de 0.151 Å entre 250 et 90 K nous donne une variation de 80% de γ_{HS} . Sous réserve de ces hypothèses, nous observons une coïncidence tout-à-fait satisfaisante des courbes et des températures $T_{1/2}$ identiques.

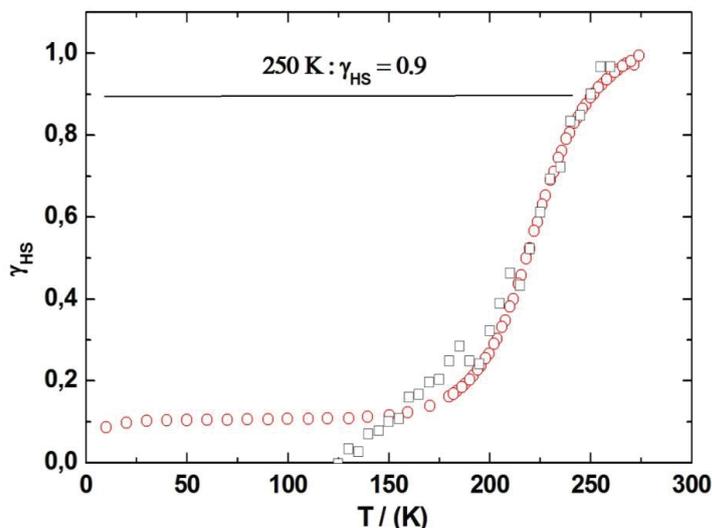


Figure II.59 : Evolution des fractions HS calculées à partir des propriétés magnétiques (○) et du volume de la maille (□), en fonction de la température pour le complexe 7.

A basse température dans l'état bas spin, la distorsion de l'octaèdre Fe-N₆ est réduite avec une distribution plus homogène des distances Fe-N, des angles N-Fe-N se rapprochant de 90° et des groupements NCS qui restent linéaires mais un peu plus inclinés par rapport à la direction Fe-N₁.

L'empilement cristallin est semblable dans les deux états de spin : les molécules s'organisent en chaînes en zigzag selon l'axe cristallographique *c*. Les molécules de benzène et de méthanol occupent l'espace vide entre les chaînes selon les directions *a* et *b*. Le méthanol reste désordonné à 90 K. Les interactions intermoléculaires ont été séparées en deux catégories :

- 1) les interactions de type π - π : intra-chaînes entre les groupements dpp de molécules appartenant à la même chaîne et inter-chaînes entre l'atome de soufre appartenant aux branches NCS⁻ et un atome de carbone quaternaire du ligands dpp.
- 2) les interactions de type hydrogène : a) C-H...S qui lient les chaînes moléculaires selon *b* ; b) O-H...C, O-H...N, impliquant les molécules de méthanol selon *a*.
- 3) les molécules de benzène impliquées dans de nombreuses interactions de van der Waals.

II.3.3.2 Comparaison des composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (6) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7)

Les deux composés 6 et 7 cristallisent dans le système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ pour 6 et $C2/c$ pour 7. La géométrie de l'octaèdre FeN₆ dans l'état bas spin est plus régulière pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ que pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$. Nous observons que les paramètres Σ et Θ varient en fonction du solvant et reflètent les modifications intramoléculaires au cours de la transition (Tableau II.19). Pour les deux composés dans l'état BS, le paramètre Θ est similaire, mais il diffère pour l'état HS (en tenant compte que le composé 7 à 250 K n'est que 90% HS). Σ est plus proche d'un octaèdre régulière pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ dans l'état BS. Dans l'état HS, la présence de la pyridine déforme plus fortement l'octaèdre FeN₆ dans le composé 6. De telle sorte que la variation $\Delta\Theta$ est plus importante au cours de la transition HS→BS pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ que pour $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$. Par contre pour les deux composés l'angle ϕ de l'état BS est plus proche de 180°. L'angle Ψ , quant à lui, reste constant pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ et diminue pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$, reflétant ainsi la fermeture de la molécule lors de la TS.

L'empilement cristallin du complexe **6** $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ est constitué de chaînes moléculaires en zigzag orientées le long de l'axe c et séparées le long de l'axe b par les molécules de pyridine. L'empilement cristallin du composé **7** $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ est similaire au composé **6** : chaînes moléculaires en zigzag selon c séparées par les molécules de benzène et de méthanol le long des axes a et b .

Les interactions intermoléculaires pour les deux composés peuvent être séparées en deux catégories : les interactions de type π - π et les interactions à caractère hydrogène. Les interactions de type π - π (C...C) sont similaires pour les deux composés (Tableau II.19). Concernant les interactions de type S...H-C nous observons que ce type d'interactions est aussi similaire dans les deux composés.

La différence cruciale entre les deux composés est que, dans le cas du composé **6**, les chaînes sont intercalées et forment des plans parallèles, avec les interactions de type C-H...S et C-H...N qui lient les chaînes adjacentes. Alors que dans le cas du composé **7** les chaînes moléculaires sont complètement indépendantes les unes aux autres et aucune intercalation n'est observée. Les chaînes adjacentes sont liées par des interactions de type S... π et les interactions de type C-H...C qui ont lieu intra-chaîne. L'autre différence importante entre les deux composés est la molécule de méthanol qui perturbe l'empilement cristallin par rapport composé **7**, et forme de fortes liaisons de type hydrogène avec les azotes du cycle phénazine des groupements dpp.

Composé	$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$		$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$	
	140 K - HS	90 K - BS	250 K - HS/BS	90 K - BS
Système cristallin	Monoclinique		Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2/n$		$C2/c$	
$\langle Fe-N \rangle$	2.170(5)	1.965(1)	2.116(1)	1.965(1)
$d_{C-C} (\pi-\pi)$	3.455(1)	3.457(2)	3.460	3.424
$d_{S-C} (\pi-\pi)$	-----		3.349(2)	3.333
$d_{S-C} (NCS^- / dpp)$	3.521(1)	3.473(2)	3.6073(3)	3.536(3)
$d_{N-C} (NCS^- / dpp)$	3.339(3)	3.653(6)	-----	
$d_{C-C} (NCS^- / dpp)$	-----		3.441(4)	3.382(4)
$d_{O-N} (CH_3OH / dpp)$			2.989(8)	2.924(5)
Σ (°)	76.88(1)	34.69(1)	66.97(4)	43.99(4)
Θ_{HS} (°)	201.38(1)	95.64	156.28	93.88
$\Delta\Theta$	105.74		62.4	
ϕ (°)	148.3(2)	162.3(3)	152.3(2)	158.4(2)
Ψ (°)	110.27(1)	92.36(1)	107.85(2)	107.49(1)

Tableau II.19 : Interactions intermoléculaires et paramètres géométriques de l'octaèdre FeN6 dans les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**). Σ est la distorsion de l'octaèdre FeN6 ; Θ est le paramètre qui quantifie la distorsion trigonale ; $\Delta\Theta = \Theta_{HS} - \Theta_{BS}$; ϕ est l'angle formé par les atomes Fe-N-C ; Ψ est l'angle formé par les plans des ligands dpp.

Chapitre II.4. Discussion générale

Dans cette partie, nous nous proposons de comparer certains paramètres structuraux des deux séries de composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ afin d'identifier les conséquences de l'élongation des ligands L et PM-L sur le réseau cristallin et sur les interactions intermoléculaires, et d'identifier de possible corrélations structure / propriétés.

Dans un premier temps, il faut noter que pour les deux séries de complexes, l'agencement moléculaire des composés est différent, avec une géométrie et l'orientation des ligands PM-L et L légèrement différentes (Figure II.60 et Figure II.61). Cependant, dans les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ comme dans les composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ il a été observé que l'élongation des ligands aromatiques engendre des composés moins coopératifs, avec des réseaux cristallins moins compacts.

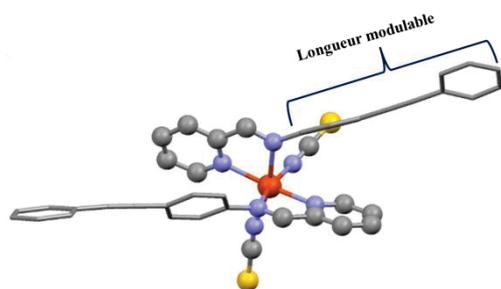


Figure II.60 Structure moléculaire du composé $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ appartenant à la série de composés de formule générale $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$.

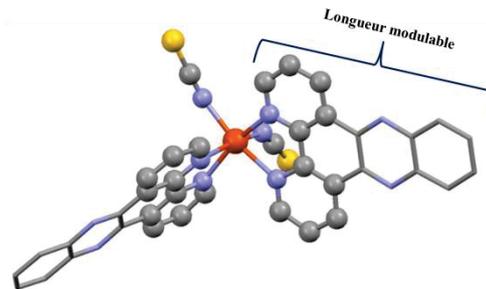


Figure II.61 Structure moléculaire du composé **6** $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ appartenant à la série de composés de formule générale $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ étudiée dans cette thèse. Par clarté, la molécule de pyridine n'est pas représentée.

II.4.1. Réseau cristallin et empilement moléculaire, distance Fe-Fe :

Dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ les composés $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ (**1**) et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (**2**) cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbcn*. L'empilement moléculaire des deux composés est similaire. Il est constitué des feuillettes parallèles au plan *ab* (Figure II.5). Par ailleurs, les molécules des complexes sont symétriques. La distance la plus courte entre les deux atomes de Fe-Fe (Tableau II.20.a) est identique pour les deux composés dans les états HS et BS.

a)	$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$		$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$		$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (6)		$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (7)	
	HS	BS	HS	BS	HS	BS	HS	BS
	8.314	8.162	8.314	8.138	8.4209	9.694	9.237	9.086

b)	$[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$		$[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$		$[Fe(PM-AZA)_2(NCS)_2]$		$[Fe(PM-DiyA)_2(NCS)_2]$
	HS	BS	HS	BS	HS	BS	HS
	8.491	8.734	8.805	9.141	8.603	8.396	8.316

Tableau II.20 : Distances Fe-Fe la plus courte a) pour les composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ pour lesquelles les structures HS et BS sont connues. ($[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ – base de données CSD, KEKVIF et KEKVIF01 et $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ – CSD, FEBPYC02 et FEBPYC03.) et b) pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ [35].

Les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et $C2/c$ respectivement. Dans les deux composés, les molécules sont symétriques et s'agencent sous la forme de chaînes en zigzag. Pour le complexe **6** les chaînes sont intercalées, alors que pour le complexe **7** les chaînes sont indépendantes les unes des autres. Pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) la distance Fe-Fe la plus courte, se trouve le long de l'axe cristallographique b et est plus longue dans l'état BS que dans l'état HS, en accord avec l'augmentation du paramètre b au cours de la TS.

En résumé, il est intéressant de constater que pour l'ensemble des composés **1-7**, aucun des quatre composés (pour lesquelles les structures HS et BS sont connues) ne présente un changement du groupe d'espace lors de la transition de spin.

Pour les composés appartenant à la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, où une étude autour de l'élongation des ligands aromatiques a été également menée (cf. partie I), il a été rapporté deux groupes d'espaces, orthorhombique $Pccn$ et monoclinique $P2_1/c$. Quoiqu'il en soit, les molécules s'organisent en pseudo-feuillets parallèles au plan (a,c) . La différence principale réside dans l'agencement des octaèdres FeN_6 . Dans le cas des mailles orthorhombiques les octaèdres FeN_6 sont alignés suivant l'axe c , alors que dans le cas de mailles monocliniques un enchaînement en zigzag a été observé.

Le composé $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ qui diffère des autres composés de la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ par la présence d'une large hystérèse, subit au cours de la TS un changement de groupe d'espace, $P2_1/c \rightarrow Pccn$ (HS \rightarrow BS), accompagné d'une modification des centres de gravité des octaèdres FeN_6 . Dans ce composé, comme dans le composé $[Fe(PM-AZA)_2(NCS)_2]$, à température ambiante, l'atome de Fe(II) n'est pas dans une position particulière et le réseau des octaèdres FeN_6 semble être moins symétrique que pour les autres analogues de la même série. A basse température, en conséquence du changement du groupe d'espace, le réseau cristallin du $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ devient symétrique [35] et similaire aux réseaux cristallins des composés $[Fe(PM-TeA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$. Au-delà de ces différences, il est intéressant de constater que la distance Fe-Fe la plus courte entre deux molécules voisines pour l'ensemble de la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ est selon l'axe cristallographique c (Tableau II.20.b). Pour les composés $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ cette distance Fe-Fe est plus longue dans l'état BS que dans l'état HS. Ceci est due à l'augmentation significative du paramètre c dans ces deux composés lors du refroidissement.

En résumé, dans les deux séries de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ l'élongation des ligands aromatiques L et PM-L engendre la formation de réseaux cristallographiques relativement similaires avec une distribution des molécules en feuillets (Figure II.62). Ceci est d'autant plus intéressant que la géométrie des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ est clairement différente (Figure II.60 et Figure II.61).

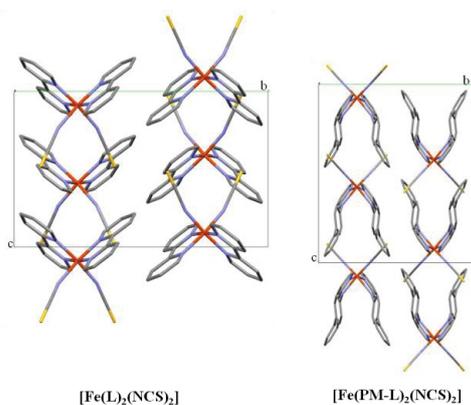


Figure II.62 : Empilement moléculaire des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ selon l'axe cristallographique a .

II.4.2. Interactions intermoléculaires :

Pour certains complexes de la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ Guionneau et coll. ont constaté une corrélation entre la force des interactions intermoléculaires de type $\pi-\pi$ et de type C(H)...S et les propriétés de TS. Plus ces interactions sont courtes, plus la TS est abrupte [34]. Ceci est en bon accord pour les composés $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ **1** et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ **2** de la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ qui présentent le même type d'interaction avec une transition de spin abrupte. A l'inverse les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot C_6H_6\cdot CH_3OH$ (**7**) sont également caractérisées par ce type d'interactions, mais leur coopérativité est différente. Par exemple, les interactions $\pi-\pi$ dans les deux composés sont de 3.455 Å pour **6** et de 3.460 Å pour **7** respectivement, de type C(H)...S sont de 3.521 Å pour **6** et 3.607 Å pour **7** respectivement. Cependant, le premier présente une TS très coopérative avec $\Delta T_{1/2} = 40$ K, alors que le deuxième présente une TS graduelle. Il semblerait en conséquence que la coopérativité de ces systèmes soit liée à d'autres paramètres structuraux.

Dans la suite nous discuterons l'évolution de certains paramètres structuraux lors de la TS dans les deux familles $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ dans le but d'établir ou non d'éventuelles corrélations avec les caractéristiques de la transition comme la température de transition et la coopérativité.

II.4.3. Corrélations / Paramètres structuraux / caractéristiques de la TS.

II.4.3.1 Contraction thermique du réseau cristallin

Dans la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, les composés $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ phase I et $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ caractérisés par une TS du premier ordre montrent une forte anisotropie de la contraction thermique dans le domaine de la transition : un paramètre augmente, un autre diminue et le troisième reste quasi-constant [35,36]. Cette évolution anisotrope des paramètres de maille est aussi observée dans le cas des composés $[Fe(PM-TeA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$, dont la TS est graduelle, mais de manière moins marquée. Il semblerait donc que pour ces quatre composés l'anisotropie de contraction de la maille cristalline joue un rôle important sur la coopérativité du système. Ceci n'est cependant pas le cas du composé $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ phase II qui présente une transition de spin graduelle et une anisotropie de contraction comparable à celle du composé $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ phase I qui montre lui une transition de spin très abrupte [37]. La transition de spin affecte de manière significative la direction d'expansion thermique principale α_1 , proche de l'axe cristallographique a à basse température et proche de l'axe c à haute température, et vice-versa pour les directions de dilatation plus faible α_3 . Ces directions semblent influencer directement les interactions à caractère hydrogène à basse température (état BS) et les interactions de type $\pi-\pi$ à haute température (état HS).

On voit donc bien que dans la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ le rôle de l'anisotropie des paramètres de maille par rapport à la coopérativité des composés n'est pas évident. Cependant, il semble que les variations plus ou moins abruptes des paramètres de maille aux alentours de la température de transition sont liées au caractère plus ou moins abrupt de la transition de spin.

Cette dernière hypothèse semble être confirmée par les observations précédemment reportées pour le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [38] et pour les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot C_6H_6\cdot CH_3OH$ (**7**) appartenant à la série de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ étudiée dans cette thèse. Les composés $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (**6**) présentent des transitions de spin coopératives. Le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [38] montre une contraction selon a et c lorsque la température se rapproche de la température de transition (177 K). Le complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (**6**) présente une anisotropie des paramètres de maille sur deux domaines de températures : a) pendant

la transition de spin thermique et b) avant et après la transition de spin thermique. Sur le deuxième domaine de température une expansion thermique négative (NTE) selon une direction proche de l'axe cristallographique a et une expansion thermique positive des paramètres b , c et du volume de la maille sont observés. Cette évolution anisotrope différente sur les deux domaines de températures est due à l'empilement cristallin et à l'évolution de la géométrie de la molécule en forme de ciseaux : *fermeture* de la molécule lors de la transition de spin thermique et *ouverture* de la molécule lors de l'expansion thermique négative (NTE). Ce mécanisme semble être directement relié à la coopérativité du système. A l'opposé le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) montre une transition de spin graduelle. Les paramètres de maille présentent une évolution isotrope.

Pour ces trois composés il semblerait donc bien que l'anisotropie de contraction des paramètres de maille a un rôle important sur la coopérativité.

L'évolution du volume de la maille lors de la transition est la résultante de l'évolution des paramètres décrits ci-dessus. Pour la série des composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ la variation du volume de la maille cristalline lors de la transition de spin (ΔV_{SC}) a été mesurée entre 70 à 90 Å³. Dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ pour les composés $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (**2**), $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) ΔV_{SC} a été mesuré à 44 Å³ pour **2** [38], 13.5 Å³ pour **6** et 87 Å³ pour **7**. La variation faible du volume de la maille lors de la transition du composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) a été expliquée par l'évolution très anisotrope des paramètres de maille.

Ces valeurs, pour les deux séries de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ à l'exception du composé **6**, représentent environ 2 % du volume de la maille à température ambiante. Cette contraction volumique similaire semble ainsi décorrélée des propriétés magnétiques des composés, ce qui montre que l'amplitude de la variation du volume de la maille cristallographique n'est pas un paramètre pertinent pour décrire la coopérativité des systèmes.

II.4.3.2 Sphère de coordination : distances Fe-N et distorsion de l'octaèdre Fe-N₆

Comme nous l'avons déjà rappelé, les longueurs de liaison métal-ligand sont plus longues dans l'état HS que dans l'état BS, avec une variation moyenne de distance Fe-N (Δr) d'environ 0.2 Å [33], en considérant cependant que la distance Fe-N dépend de la nature des ligands. Dans la série de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ nous avons observé que les distances Fe-L sont plus longues que les distances Fe-NCS. Ceci a été également observé pour les composés appartenant à la famille $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$. Le Tableau II.21 regroupe la température de transition, le type de transition, la variation moyenne des distances $\langle d_{Fe-N} \rangle$ et Δr pour l'ensemble des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$.

Composés	**	Δr (Å)	$T_{1/2}$ (K)	Transition	$\langle d_{Fe-N} \rangle$ (Å)
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ -I [33]	17	0.235	168	abrupte	2.174
$[Fe(PM-TheA)_2(NCS)_2]$ -I [33]	15	0.207	208	graduelle	2.168
$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$	6	0.205	134	abrupte	2.170
$[Fe(PM-PeA)_2(NCS)_2]$ [33]	19	0.204	188	abrupte	2.153
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ -II [33]	16	0.200	200	graduelle	2.161
$[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$ [33]	18	0.193	189	très graduelle	2.161
$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ [33]	1	0.174	213	abrupte	2.133
$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [33]	2	0.173	176	abrupte	2.156
$[Fe(PM-TheA)_2(NCS)_2]$ -II [33]	14	0.161	243	très graduelle	2.121
$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$	7	0.151 (90% HS)	220	graduelle	2.116 (90% HS)

Tableau II.21 : Différents paramètres caractéristiques des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ [33].

**Numérotation des composés dans cette thèse (voir figure 1.16 partie I.2.3.1).

Globalement, pour l'ensemble des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ nous observons l'absence d'une éventuelle corrélation entre le caractère plus ou moins abrupte de la transition et la distance moyenne $\langle d_{Fe-N} \rangle$ ou Δr .

Par contre, il est intéressant de constater l'existence d'une corrélation inverse entre la température de transition et la valeur moyenne des distances $\langle d_{Fe-N} \rangle$ dans l'état HS pour les deux familles de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (Figure II.63) : les distances ($\langle d_{Fe-N} \rangle$) longues vont de pair avec les températures de transition basses, et inversement.

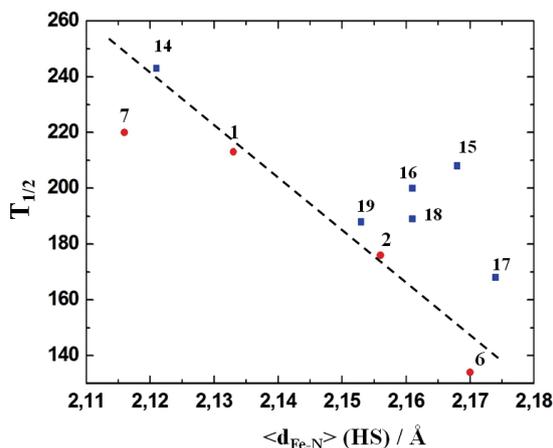


Figure II.63 : Evolution de la température de transition $T_{1/2}$ en fonction de $\langle d_{Fe-N} \rangle$ dans l'état HS pour l'ensemble des composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (●) et $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (■).

Un autre paramètre potentiellement pertinent est la distorsion de la sphère de coordination représentée par plusieurs paramètres comme Σ et Θ [39]. Guionneau et coll. ont observé pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ que le paramètre Σ dans l'état HS montre des valeurs de 80° à 85° et dans l'état BS de 45° à 55° [33]. Cependant aucune éventuelle corrélation entre ce paramètre et les caractéristiques de la TS n'avait été observée. Dans notre cas, pour les composés **1**, **2**, **6** et **7** dans l'état HS Σ montre des valeurs entre 64 et 76° , et dans l'état BS entre 34 et 45° . Egalement, aucune corrélation n'est observée.

Dans le cas du paramètre Θ , Guionneau et coll. ont montré que pour les complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ Θ est corrélé avec certaines caractéristiques de la transition (Tableau II.22).

*	**	Composés	$T_{1/2}$ (K)	ΔT_{80} (K)	Θ_{HS} ($^\circ$)	$\Delta\Theta$ ($^\circ$)	T(LIESST) (K)
1	14	$[Fe(PM-TheA)_2(NCS)_2]$ -II	243	85	189	29	-
4	15	$[Fe(PM-TheA)_2(NCS)_2]$ -I	208	37	227	67	-
5	16	$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ -II	200	81	207	74	34
6	17	$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ -I	168	5	254	105	78
7	18	$[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$	189	60	214	84	46
8	19	$[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$	188	30	230	66	46
3	1	$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$	213	5	248	105	63 [3]
10	2	$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$	176	10	228	100	62
-	6	$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$	134	20	201	105	91
-	7	$[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$	220	50	156	62	-

Tableau II.22 : Différents paramètres caractéristiques des composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$.

*Numérotation des composés dans la ref. [39]. **Numérotation des composés dans cette thèse.

Plus ce paramètre dans l'état HS prend des valeurs importantes, plus la transition est coopérative (mesuré par le paramètre ΔT_{80} , Figure II.64). Nous constatons la même corrélation entre le paramètre Θ_{HS} et la coopérativité du système dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (Figure II.64). Nous observons cependant que ces corrélations suivent deux droites différentes.

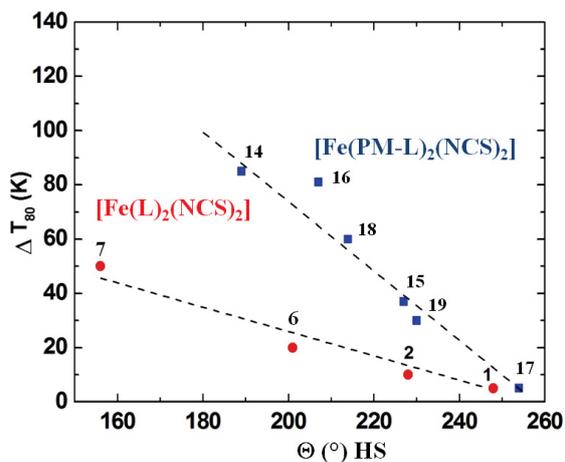


Figure II.64 : Evolution du paramètre ΔT_{80} en fonction de la distorsion trigonale Θ (HS). ■ correspond aux composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (reproduit à partir de la réf. [39]) et ● correspond aux composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (composés 1 $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et 2 $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$: réf. [39]).

Pour les complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, il a aussi été observée une corrélation négative de la différence entre les états HS et BS du paramètre Θ , noté $\Delta\Theta$, avec la température de transition (Figure II.65), et positive avec la température $T(LIESST)$ (Figure II.66). Dans notre cas, nous observons que les complexes $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ semblent confirmer les mêmes corrélations (Figure II.65 et Figure II.66).

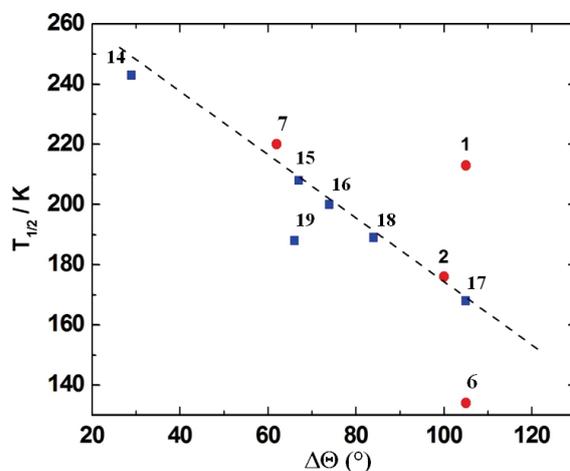


Figure II.65 : Evolution de la température de transition $T_{1/2}$ en fonction de $\Delta\Theta$ (reproduit à partir de la réf. [39]) pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (■) et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (●) de structures HS et BS connues. (composés 1 $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et 2 $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$: réf. [39]).

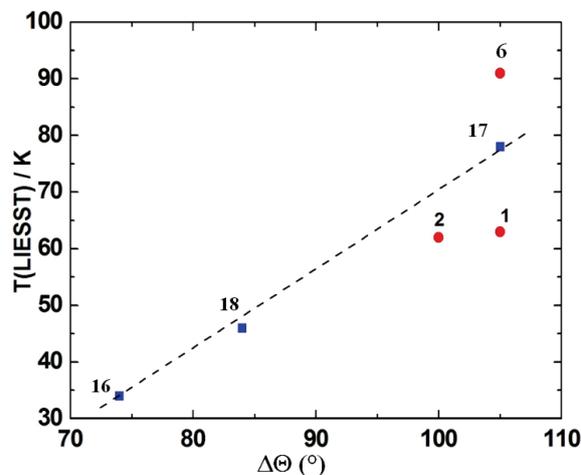


Figure II.66 : Evolution de la température $T(LIESST)$ en fonction de $\Delta\Theta$ (reproduit à partir de la réf. [39]) pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (■) et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ (●) pour lesquels $T(LIESST)$ et structures HS et BS sont connues (composés 1 $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ et 2 $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$: réf. [39]).

II.4.3.3 Transition de spin induite par la pression

Dans le cas de composés appartenant à la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ il a été observé que l'application d'une pression d'environ 8 – 10 kbar est suffisante pour induire une TS [40,41]. Par

exemple, pour le complexe $[Fe(PM-AZA)_2(NCS)_2]$ une pression de 11 kbar stabilise l'état BS [41]. Egalement, il a été observé que l'application d'une pression sur les complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ peut tant augmenter que diminuer la température de transition et la largeur d'hystérèse (Figure II.67) [40]. Par exemple, pour le complexe $[Fe(PM-BIA)_2(NCS)_2]$ I avec l'application de la pression, la température de transition augmente en même temps que la largeur d'hystérèse diminue. Alors que pour le complexe $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ la température de transition diminue et la largeur d'hystérèse augmente (Figure II.67). Dans le cadre du modèle de Spiering, où le paramètre de coopérativité peut être relié au module élastique [42], il a été proposé qu'un tel comportement pouvait être modélisé en tenant compte simplement de la dépendance du réseau cristallin et donc du module élastique à la pression [43].

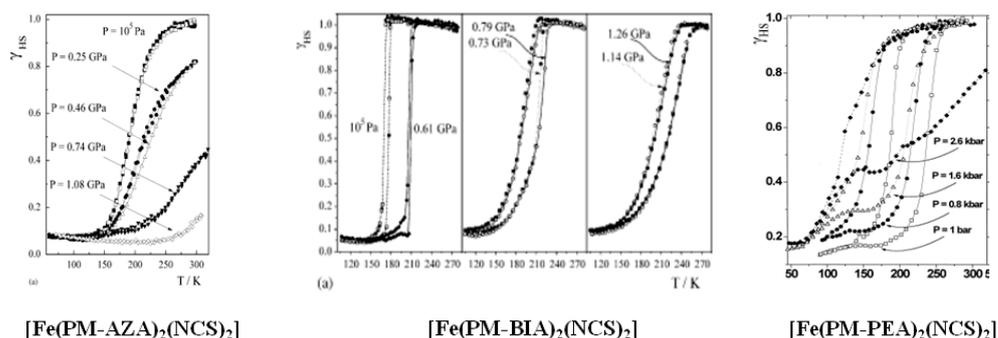


Figure II.67 : Evolution de la fraction HS selon la pression pour les composés $[Fe(PM-AZA)_2(NCS)_2]$, $[Fe(PM-BIAA)_2(NCS)_2]$ I et $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ [40,44].

Dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$, il a été observé que pour le complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (2) une pression d'environ 10 kbar est suffisante pour induire une transition de l'état HS \rightarrow BS [31]. Par contre, comme nous l'avons vu pour le complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$ (6) une pression très élevée de 28 kbar est nécessaire pour induire une TS de l'état HS \rightarrow BS_p à température ambiante, afin de vaincre l'inhibition due à l'évolution de la géométrie de la molécule lors de l'application de la pression.

Chapitre II.5. Conclusions

Dans cette partie nous avons étudié une nouvelle série de composés à transition de spin de formule $[Fe(L)_2(NCS)_2]$. Le chapitre II.2 a été consacré à l'étude de l'influence de la longueur du ligand aromatique L de type phénanthroline étendue sur la coopérativité et sur la transition de spin dans cinq composés : $[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ (**1**), $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (**2**), $[Fe(dpq)_2(NCS)_2]$ (**3**), $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$ (**4**) et $[Fe(bdppz)_2(NCS)_2]$ (**5**). Les composés, **3**, **4** et **5** ont été synthétisés et caractérisés pour la première fois dans cette thèse. Les ligands aromatiques, de longueur modulable, ont été choisis afin d'augmenter de façon contrôlée les interactions intermoléculaires de type π - π d'un composé à l'autre. L'objectif de ce travail était triple : – identifier les conséquences sur l'empilement cristallin ; – étudier l'impact sur la nature des interactions ; – appréhender les modifications sur les propriétés de TS et notamment la coopérativité. L'étude réalisée sur l'ensemble des composés **1** – **5** a montré une diminution systématique de la coopérativité avec l'élongation des ligands aromatiques et également le déplacement de la température $T_{1/2}$ vers les hautes températures. La perte systématique de la coopérativité a été liée à l'agencement moléculaire des composés, semblables à des « papillons » entrelacés avec les ligands L et NCS^- en conformation *cis* l'un par rapport à l'autre. L'élongation des ligands aromatiques entraîne une augmentation de la distance entre les sites de Fe(II). Les réseaux cristallins des composés **1-5** deviennent de moins en moins compacts avec des interactions intermoléculaires de plus en plus faibles. Nous avons également constaté pour les systèmes contenant les ligands les plus longs la propension à insérer des molécules de solvants.

Cette tendance corrobore les études préalablement réalisés sur la série de complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ (partie I.2.3.1), où l'on a joué sur la longueur et la largeur des ligands aromatiques. Dans les deux cas, l'augmentation de la longueur et de la largeur des ligands PM-L s'est accompagnée de transitions moins coopératives, voire dans la plupart des cas de la perte de la transition de spin. Les études cristallographiques réalisées sur certains composés ont révélé que l'élongation des ligands PM-L entraînait l'insertion de molécules de solvants dans des espaces interstitiels de l'empilement cristallin. Il a été ainsi rapporté l'insertion de dichlorométhane pour le composé $[Fe(PM-DiyA)_2(NCS)_2]$ (partie I.2.3.1).

Dans le chapitre II.3, nous avons étudiée l'insertion de solvant dans l'empilement cristallin pour le composé $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot S$ ($S =$ pyridine, benzène/méthanol) et les conséquences sur les interactions et les propriétés de TS et de coopérativité. Les solvants aromatiques ont été sélectionnés dans le but d'accroître les interactions intermoléculaires et d'obtenir des systèmes avec des réseaux cristallins de plus en plus compacts. Les études cristallographiques réalisées sur les composés $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) et $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) confirment dans un premier temps que l'élongation des ligands aromatiques L dans cette série de composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ permet l'insertion de molécules de solvant dans l'empilement cristallin. Ces études confortent l'idée que l'insertion des solvants dans le réseau cristallin est une stratégie très intéressante pour obtenir des composés coopératifs. Dans le cas de l'insertion de pyridine une hystérèse de 40 K a été obtenue pour le complexe $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ (**6**) en accord avec la littérature. Pour le complexe avec un adduit de benzène $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot C_6H_6 \cdot CH_3OH$ (**7**) la TS est graduelle. Une analyse comparative des complexes solvates **6** et **7** indique des empilements cristallins similaires avec toutefois un réseau cristallin plus compact pour le composé **6** (py) que pour le composé **7** (benzène/méthanol).

Enfin, dans le chapitre II.4 nous avons discuté de l'évolution de certains paramètres structuraux lors de la transition pour deux séries de complexes, $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$. Dans un premier temps nous avons observé la similitude des réseaux cristallins et des interactions intermoléculaires. Pour les deux séries, certains paramètres structuraux sont liés aux caractéristiques de transitions de spin. Par exemple, nous avons observé que globalement la température de transition tend à augmenter avec l'augmentation de la distance d_{Fe-N} . La température de transition montre une

corrélation linéaire inverse avec la variation entre l'état haut spin et l'état bas spin de la distorsion trigonale de l'octaèdre $\Delta\Theta$. De même, la température T(LIESST) montre une corrélation linéaire positive avec la distorsion trigonale $\Delta\Theta$. Ce même paramètre structural est lié à la coopérativité des systèmes. Plus la distorsion trigonale de l'état haut spin de ces systèmes est grande, plus la transition est coopérative. Dans les deux familles de complexes, les interactions de type S...H(C) et π - π sont responsables de la coopérativité des systèmes. Dans la majorité des cas, plus ces interactions sont fortes, plus la transition est coopérative.

Bibliographie

- [1] W.A. Baker, H.A. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [2] E. Köning, K. Madeja, *Chem. Commun.*, **1967**, 3, 61.
- [3] R. H. Herb, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 173.
- [4] E. Köning, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.
- [5] a) B. Gallois, J.A. Réal, C. Hauw, J. Zarembowich, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152 ; b) M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 194 ; c) V. Legrand, S. Pillet, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecompte, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 1076 ; d) C. Baldé, C. Desplanches, A. Wattiaux, P. Guionneau, P. Gütlich, J.-F. Létard, *Dalton. Trans.*, **2008**, 2702 ; e) G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11647 ; f) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555 ; g) N. Nègre, C. Conséjo, M. Goiran, A. Bousseksou, F. Varret, J.-P. Tuchagues, R. Barbaste, S. Askénazy, J. G. Haasnoot, *Physica B*, **2001**, 294, 91 ; h) A. Bousseksou, G. Molnár, J.-P. Tuchagues, N. Menéndez, É. Codjovi, F. Varret, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 329.
- [6] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munõz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121.
- [7] Thèse Université Bordeaux 1, Chérif Baldé, Etudes des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique, **2008**.
- [8] M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 339.
- [9] B. Gallois, J.A. Réal, C. Hauw, J. Zarembowich, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152.
- [10] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 23, 2661.
- [11] Z. Yu, K. Liu, JQ. Tao, ZJ. Zhong, XZ. You, GG. Siu, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 4029.
- [12] J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Gütlich, *Z. Kristallogr.*, **2011**, 226, 576.
- [13] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 327.
- [14] J. E. Dickenson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.*, **1970**, 23, 1023.
- [15] E. B. van der Tol, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, F. J. Steemers, E. G. Kerver, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, No. 11, 2315.
- [16] G. Che, W. Li, Z. Kong, Z. Su, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Hu, H. Chi, *Synthetic Communications.*, **2006**, 36, 2519.
- [17] D. Zhu, Y. Xu, Z. Yu, Z. Guo, H. Sang, T. Liu, X. You, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 838.
- [18] a) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A.*, **1996**, 354, 359 ; b) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem.*, **1996**, 20, 503 ; c) W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, **1998**, 9, 1311.
- [19] a) J.J. McGarvey and I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 906 ; b) S. Decurtis, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1 ; c) S. Decurtis, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174 ; d) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543.
- [20] J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. J. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4582.
- [21] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**.
- [22] F. Varret, K. Boukhedadden, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linarés, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 199.
- [23] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [24] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.
- [25] a) M. Zarkzewski, M. A. White, W. Abriel, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 2203 ; b) J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2809 ; c) J. S. O. Evans, W. I. F. David, A. W. Sleight, *Acta Cryst. B*, **1999**, 55, 333 ; d) S. N. Achary, A. K. Tyagi, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde, O. D. Jayakumar, S. K. Kulshrestha, **2005**, *Mater. Sci. Eng., B* 123, 149 ; e) H. Wang, J. Peng, D.

- F. Chen, Z. Hu, *Solid State Sci.*, **2006**, 8, 1144; f) S. P. Singh, D. Pandey, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 242915 ; g) J. N. Grima, V. Zammit, R. Gatt, *Xjienza*, **2006**, 11, 17.
- [26] A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conterio, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters, M. G. Tucker, *Science*, **2008**, 319, 794.
- [27] A. D. Fortes, E. Stuard, K. S. Knight, *Science*, **2011**, 331, 742.
- [28] J. Kusz, P. Gütllich, H. Spiering, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 129.
- [29] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau, G. Molnár, *Angew. Chem. Int. Ed.*, doi : 10.1002/anie.201108919.
- [30] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121.
- [31] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305.
- [32] M. A. Halkrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119.
- [33] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 234, 97.
- [34] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, **2003**, 59, 479.
- [35] P. Guionneau, J. F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985.
- [36] K. Ichiyangi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleu, P. Guionneau, J. F. Létard, E. Collet, *Phys. Review*, **2006**, B 73, 060408-1.
- [37] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546.
- [38] F. Suez-Panama, Thèse de doctorat, *Université de Bordeaux I*, « Contribution de la diffractions des rayons X à l'étude des transition de spin dans les complexes $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$, effets de température. », **1991**.
- [39] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, **2005**, 61, 25.
- [40] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545.
- [41] V. Legrand, F. Le Gac, P. Guionneau, J. F. Létard, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, 41, 637.
- [42] a) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütllich, *Chem. Phys.*, **1982**, 68, 65. b) C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids*, **1990**, 51, 239. c) J. Jeftić. H. Romstedt, A. Hauser, 1743.
- [43] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, 60, 393.
- [44] P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Review*, **2005**, 249, 1811.

Partie III Complexes à base de $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}$

Chapitre III.1. Objectif

Dans cette partie nous allons présenter la deuxième série de composés mononucléaires développée dans cette thèse, de formule générale $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ (Figure III.1). L'unité $H_2B(pz)_2^-$ joue le double rôle d'anion et ligand organique bidente. Les deux charges positives de l'ion $Fe(II)$ sont neutralisées par deux équivalents de ligand $H_2B(pz)_2^-$. L'un des avantages de ce système est que les deux autres sites vacants de coordination de l'atome de $Fe(II)$ peuvent être occupés par un ligand bidente neutre, typiquement des diimines comme bpy ou phen, ou par deux ligands monodentes. Dans cette série de composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$, il est ainsi possible d'étudier les conséquences de l'élongation du ligand aromatique dans une seule direction sur : 1) l'organisation du réseau cristallin, 2) sur la nature des interactions et 3) sur les propriétés de TS et de coopérativité.

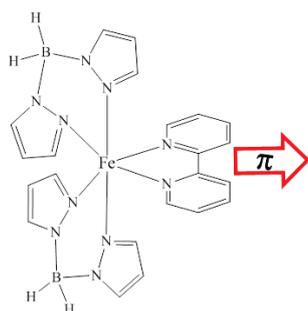


Figure III.1 : Schéma des molécules de la famille $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$.

La Figure III.2 présente la série de composés synthétisée et étudiée dans cette partie. Dans un premier temps nous allons plus particulièrement étudier les composés $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**), $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**), et $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**), sachant que les dérivés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) sont connus dans la littérature [1]. Ensuite, nous étudierons le rôle du solvant dichlorométhane/méthanol sur la transition de spin et sur la coopérativité du composé $[Fe(dpq)(Bpz_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**).

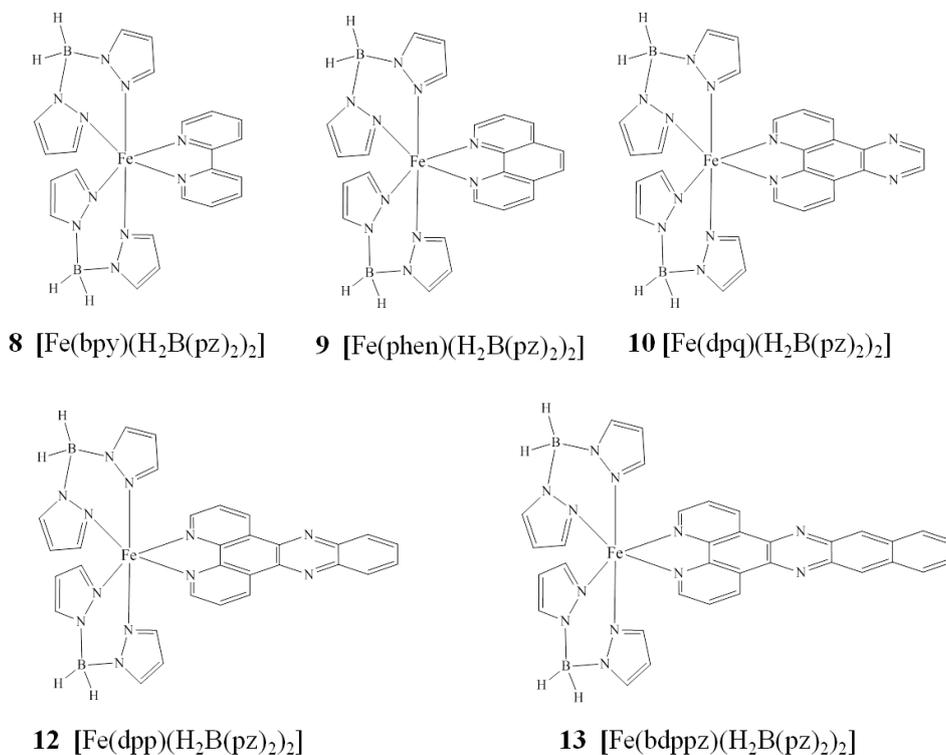


Figure III.2 : Composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ synthétisés et étudiés.

Au cours de ce travail nous présenterons également les premières tentatives en ce qui concerne l'élaboration de composés mononucléaires à base des ligands monodentes et de composés polynucléaires à base de Fe(II) et de ligand $H_2B(pz)_2$ (Figure III.3). Dans le premier cas, nous envisageons des composés de formule générale $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ avec les ligands L en configuration *trans* ou *cis*. Dans le cas de composés polynucléaires, en fonction de la stœchiométrie des composants, nous escomptons obtenir deux séries de composés : dinucléaires $[Fe_2(L)(H_2B(pz)_2)_4]$ et tétranucléaires $[Fe_4(L)_3(H_2B(pz)_2)_6]$. La partie L représente des ligands pontants de longueur modulable à large plateau aromatique.

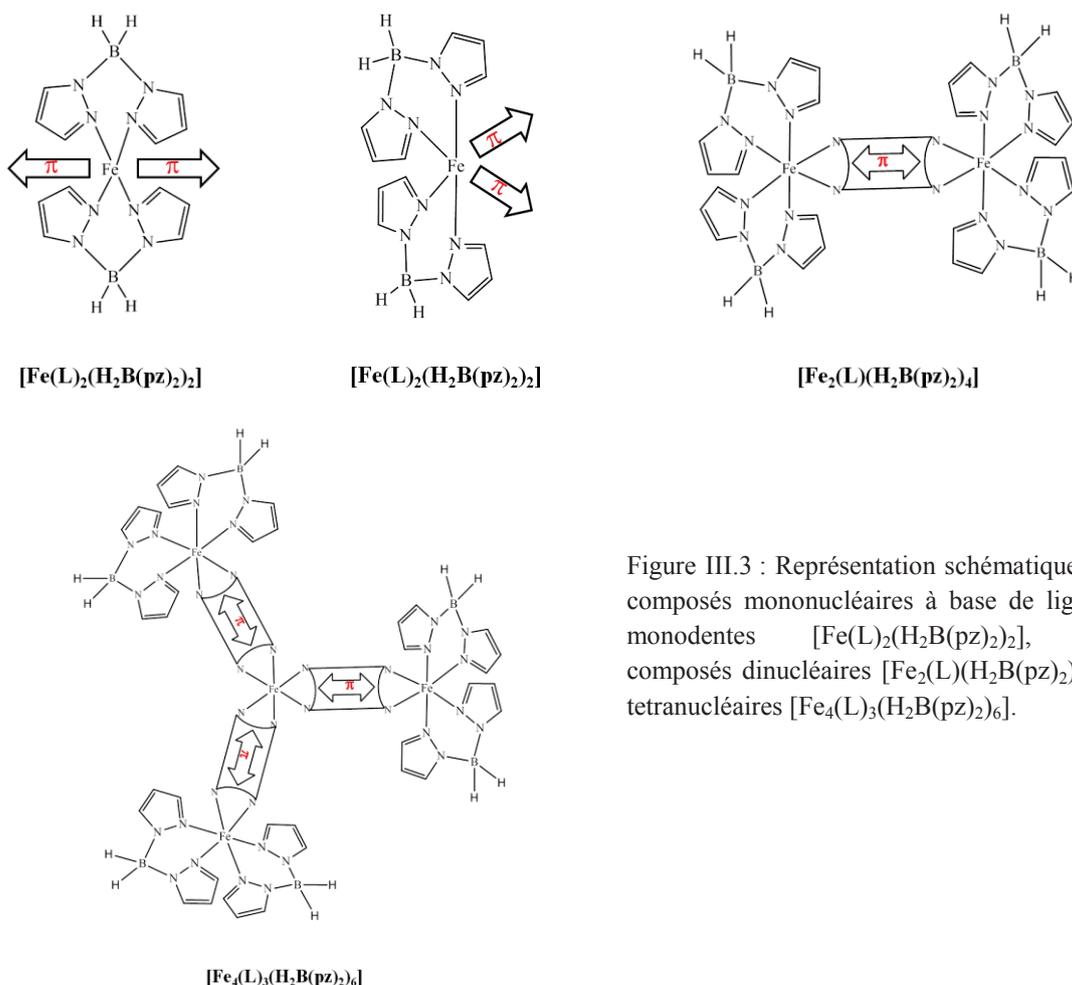


Figure III.3 : Représentation schématique des composés mononucléaires à base de ligands monodentes $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$, des composés dinucléaires $[Fe_2(L)(H_2B(pz)_2)_4]$ et tétranucléaires $[Fe_4(L)_3(H_2B(pz)_2)_6]$.

Chapitre III.2. Etat de l'art

A la base de la famille $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ sont les composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) (Figure III.2). La synthèse et les propriétés magnétiques et structurales de ces composés ont été décrites pour la première fois par Real et coll. en 1997 [1]. La Figure III.4 présente les propriétés magnétiques des complexes **8** et **9**. Le composé $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ est caractérisé par une transition de spin relativement abrupte ($T_{1/2} = 160$ K), tandis que $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ présente une transition de spin abrupte avec une hystérèse d'environ 4 K, centrée autour de 164 K ($T_{1/2\downarrow} = 161.8$ K et $T_{1/2\uparrow} = 165.6$ K). Dans le cas du complexe **9**, 70% de la transition de spin survient dans un intervalle de 6 K, ce qui indique une transition de spin très coopérative. Les mesures photomagnétiques réalisées en 2002 [2] ont donné des valeurs de $T(LIESST) = 52$ K pour **8** et 44 K pour **9**.

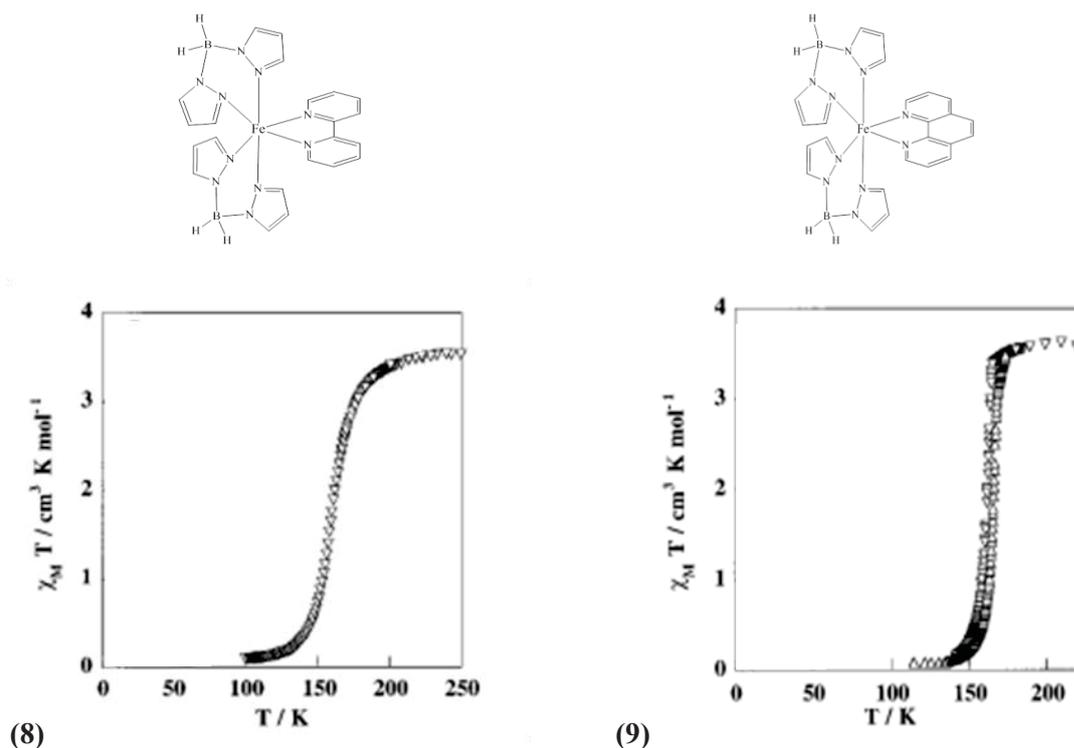


Figure III.4 : Propriétés magnétiques des composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**).
Reproduit à partir de la réf. [1].

Les structures cristallines de ces deux composés à température ambiante sont similaires [1]. La Figure III.5 présente les structures moléculaires des composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ avec un ion $Fe(II)$ en environnement quasi-octaédrique. Dans l'état HS ces composés cristallisent dans le système cristallin monoclinique, groupe d'espace $C2/c$. Dans l'état BS le composé $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ reste dans le système cristallin monoclinique et le même groupe d'espace $C2/c$ [1], alors que le composé $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ change de système cristallin, en passant du groupe d'espace monoclinique $C2/c$ au groupe d'espace triclinique $P-1$ [3]. Chaque atome de $Fe(II)$ est entouré par six atomes d'azote provenant de deux ligands $H_2B(pz)_2^-$ et un ligand bpy ou phen. Les deux ligands $H_2B(pz)_2^-$ sont en conformation *cis* l'un par rapport à l'autre. Le Tableau III.1 rapporte les distances de liaisons $Fe - N(B(pz)_2)$ et $Fe - N(bpy, phen)$ dans les différents états de spin, HS et BS, pour les composés **8** et **9**. Dans l'état HS, les distances $Fe - N(B(pz)_2)$ sont plus courtes que les distances $Fe - N(bpy, phen)$. Après la transition de spin les distances $Fe - N(B(pz)_2)$

et Fe – N(bpy, phen) sont réduites, respectivement, d'environ 0.13 et 0.20 Å. La diminution des distances Fe – N est plus grande pour les diimines que pour les pyrazoles.

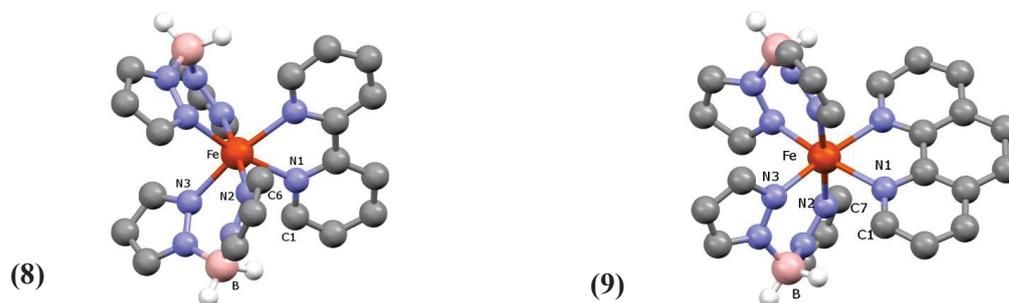


Figure III.5 : Structures moléculaires des composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (8) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (9).

	$[Fe(bpy)_2(NCS)_2]$ (8)		$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (9)	
	HS - 293 K	BS- 139 K	HS - 293 K	BS - 30 K
Fe-N ₁ (Å)	2.213(2)	2.013(2)	2.212(3)	1.978(3)
Fe-N ₂ (Å)	2.190(2)	2.046(2)	2.184(3)	2.024(3)
Fe-N ₃ (Å)	2.157(2)	2.039(2)	2.158(3)	2.007(4)

Tableau III.1 : Distances de liaisons Fe-N(Bpz₂) et Fe-N(bpy/phen) pour les composés 6 et 7 dans les états HS et BS [1]. La numérotation est donnée Figure III.5.

Au niveau intramoléculaire, les atomes de carbone C₇ (8) / C₆ (9) et l'atome de bore du ligand H₂B(pz)₂⁻ sont proches de l'atome C₁ du ligand bpy ou phen (Figure III.5). La distance de ces interactions est de 3.888 Å et 3.695 Å pour le composé $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ et de 3.661 Å et 3.688 Å pour $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ respectivement. La distance entre l'atome de Fe(II) et l'atome de bore du ligand H₂B(pz)₂⁻ est de 3.5 Å pour les deux composés. Pour les deux composés la cohésion du réseau est assurée par des interactions de type $\pi - \pi$ au niveau des ligands bpy et phen (Figure III.6). Les auteurs décrivent que dans le cas du composé $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ ces interactions sont symétriques dans l'état HS, avec $d_{C-C} = 3.886$ Å, et asymétriques dans l'état BS, avec $d_{C-C} = 3.640(7)$ Å et 3.507(7) Å (Figure III.6.b) ($a \neq b$).

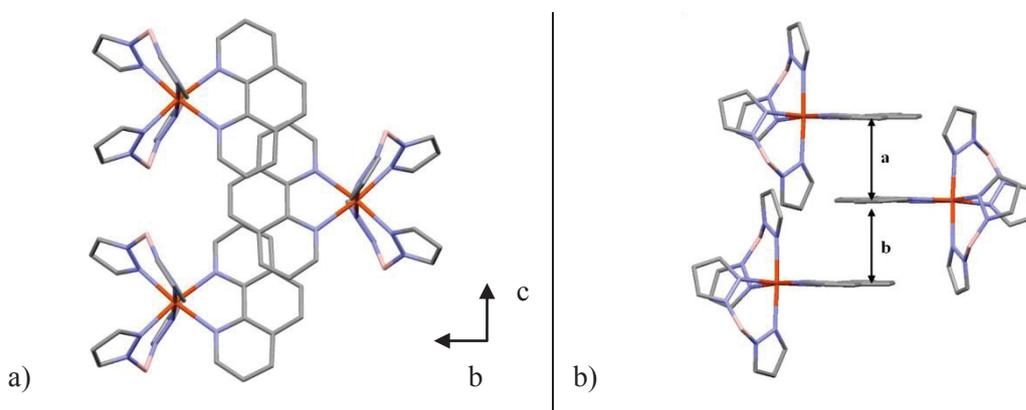
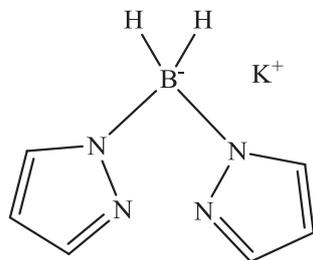


Figure III.6 : Interactions de type $\pi - \pi$ pour le composé $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (9) dans l'état HS a) selon l'axe cristallographique a et b) selon l'axe cristallographique c [3].

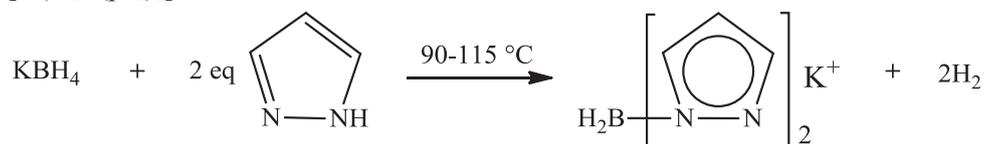
En résumé, le complexe $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ présente une transition plus coopérative que le $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$. L'étude cristallographique suggère des interactions intermoléculaires plus fortes pour le $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$. Nous allons ci-après étudier l'influence de l'élongation du ligand.

Chapitre III.3. Composés à base de ligands bidentes $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$

III.3.1. Synthèse du ligand bis(1-pyrazolyl)diborohydrure $[K(H_2B(pz)_2)]$

Schéma III.1 : Ligand $[K(H_2B(pz)_2)]$

Le ligand $[K(H_2B(pz)_2)]$ (Schéma III.1) a été synthétisé pour la première fois par Trofimenko en 1967 [4]. $[K(H_2B(pz)_2)]$ est un ligand bidente monoanionique. Le Schéma III.2 illustre la synthèse du ligand $[K(H_2B(pz)_2)]$.

Schéma III.2 : Synthèse du ligand $[K(H_2B(pz)_2)]$.

Le mélange solide de KBH_4 (0.16 mol) et de pyrazole (0.41 mol) est lentement chauffé à $90^\circ C$. Lorsque le contenu est suffisamment fondu pour permettre l'agitation magnétique, le mélange est agité et chauffé à une température n'excédant pas $115^\circ C$. Le tétraborohydrure de potassium se dissout et réagit lentement avec dégagement d'hydrogène. L'évolution de la réaction est monitorée par le dégagement d'hydrogène à l'aide d'un appareil de mesure de volume de gaz. Après le dégagement de 6.9 l d'hydrogène (2 mol, en environ 29h), le mélange fondu obtenu est versé dans du toluène (80 mL) et la suspension résultante est agitée jusqu'à refroidissement complet à température ambiante. Après filtration, le précipité blanc obtenu est lavé avec du toluène chaud (2×30 mL). Le produit est alors recristallisé dans l'anisole et des aiguilles blanches de $[K(H_2B(pz)_2)]$ sont obtenues. Le rendement par rapport à la quantité initiale de KBH_4 est d'environ 71 % (20 g).

Analyses élémentaires en % pour $C_6H_8N_4BK$ ($186.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : calculées C 38.73, H 4.33, N 30.11 ; expérimentales C 36.88, H 4.47, N 28.47.

III.3.2. Synthèse des précurseurs $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

Pour la synthèse des composés du type $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ deux voies sont possibles. La première voie consiste à synthétiser le précurseur $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ sous la forme d'une poudre (Schéma III.3). Puis, après redissolution dans le méthanol est ajoutée une solution d'un équivalent de ligand L dans du méthanol. La deuxième voie consiste à synthétiser directement dans du méthanol le précurseur $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (Schéma III.3) et ensuite d'ajouter un équivalent du ligand L dans le méthanol.

La synthèse des deux précurseurs $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ est effectuée en conditions anaérobies et tous les solvants utilisés sont préalablement distillés ou dégazés.

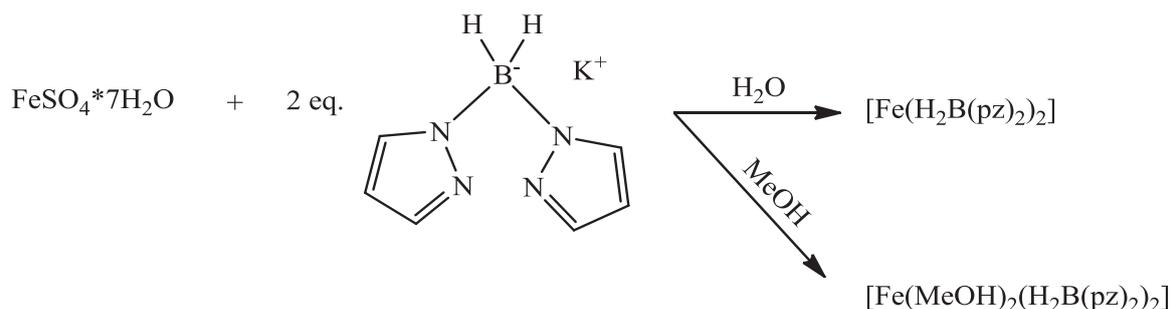


Schéma III.3 : Synthèse des précurseurs $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ non solvaté, voie 1, et solvaté $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$, voie 2.

La synthèse du $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ non solvaté (Schéma III.3) a été décrite par Trofimenko en 1967 [4]. L'atome Fe(II) est tétracoordiné, avec une géométrie tétraédrique. Cette voie de synthèse est simple : une solution aqueuse de sulfate de Fe(II) est ajoutée à une solution aqueuse de deux équivalents de ligand $[K(H_2B(pz)_2)]_2$. Le produit final $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]$ précipite en quelques minutes sous la forme d'une poudre grise. Ce complexe doit être conservé en boîte à gants sous argon, car il est excessivement sensible à l'air.

Pour la synthèse de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (Schéma III.3), nous avons légèrement adapté la synthèse décrite par Real et coll. en 1997 [1], la synthèse est réalisée dans du méthanol et nous obtenons la forme solvâtée $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

Pour cela, à une solution de $[K(H_2B(pz)_2)]_2$ (2 mol) dans le méthanol (10 mL) est ajoutée une solution de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 mol) dans le méthanol (5 mL). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 10 – 15 min. Ensuite, la solution qui contient le $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ est filtrée, afin d'éliminer le précipité de sulfate de potassium. Après lavage du précipité avec du méthanol (5 mL), le filtrat est utilisé directement en réaction avec un ligand. Nous l'avons aussi concentré puis placé au congélateur ($-5^\circ C$). Des premiers cristaux apparaissent au bout de 24 heures.

III.3.2.1 Structure cristalline de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

Les cristaux de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ sont de couleur vert pâle et forment des prismes. Afin d'éviter l'oxydation du Fe(II) et la décoordination du méthanol, le cristal a été immergé en boîte à gants dans de l'huile Paratone préalablement dégazée puis monté sur un cryo-loop. Après collecte de données à 120 K, la structure a été résolue et affinée, les principales données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau III.2.

Formule brute	$C_{14}H_{24}B_2FeN_8O_2$	$\alpha = \gamma$ ($^\circ$)	90.000
M ($g \cdot mol^{-1}$)	413.9	β ($^\circ$)	111.721(3)
T (K)	120	V (Å^3)	959.60(12)
Système cristallin	Monoclinique	g.o.f.	1.036
Groupe d'espace	$P2_1/n$	Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	1.432
Z	2	R_{obs} (all)	3.2
a (Å)	9.7372(1)	wR_{2obs} (all)	7.31
b (Å)	8.6191(1)	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0
c (Å)	12.3078(1)	$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}(e \cdot \text{Å}^{-3})$	0.488/-0.311

Tableau III.2 : Données cristallographiques du précurseur $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

La Figure III.7 représente la molécule de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$, avec seulement les labels des atomes constituant l'unité asymétrique. Le complexe $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ cristallise dans le système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome

de Fe(II) situé sur un centre de symétrie, un équivalent de $H_2B(pz)_2^-$ et une molécule de méthanol coordonnée à l'atome de Fer(II) par l'oxygène.

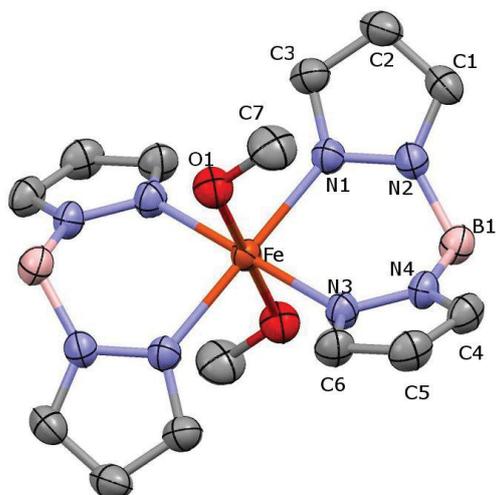


Figure III.7 : Structure de la molécule de précurseur $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ à 120 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté.

L'ion Fe(II) a une coordinence 6 et adopte une géométrie octaédrique. L'environnement de l'ion Fe(II) est constitué de quatre azotes et deux oxygènes appartenant au méthanol. Les deux molécules de méthanol et les anions $H_2B(pz)_2^-$ s'arrangent en conformation *trans* l'une par rapport à l'autre. Ces deux molécules de solvant sont labiles et peuvent être aisément substituées par les ligands L de type phénanthroline étendues. Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_4O_2 sont présentés dans le Tableau III.3. Les longueurs de liaisons sont comprises entre 2.138(1) Å – 2.1738(6) Å pour Fe-N et sont de 2.2176(8) Å pour Fe-O. L'octaèdre FeN_4O_2 est proche d'un octaèdre régulier avec les angles de liaison N-Fe-N et N-Fe-O proches de 90° (Tableau III.3) et la distorsion de l'octaèdre FeN_6 vaut $\Sigma = 31.52(1)^\circ$.

Distances Fe-N et Fe-O (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	2.138(1)	N ₁ -Fe-O ₁	87.36(3)
Fe-N ₃	2.1738(6)	N ₁ -Fe-N ₃	89.53(3)
Fe-O ₁	2.2176(8)	N ₃ -Fe-O ₁	94.77(3)
		O ₁ -Fe-N ₃	85.23(3)
		N ₃ -Fe-N ₁	90.47(3)
		O ₁ -Fe-N ₁	92.64(3)

Tableau III.3 : Distances de liaisons Fe-N, Fe-O et angles décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_4O_2 .

L'atome de bore se trouve dans un environnement presque tétraédrique. Les angles de liaison H-B-H, H-B-N et H-B-N ont des valeurs de 108.3(4)°, 110.0(3)° et 108.44(8)° respectivement. Les pyrazoles sont plans, avec des écarts des atomes constitutifs par rapport au plan moyen ne dépassent pas 0.003 Å. Les angles dièdres formés par les plans N_2N_4B et N_1N_3Fe avec le plan $N_1N_3N_4N_2$, (Schéma III.4) sont de 49.954(8)° et 15.167(4)°. Par rapport au plan $N_1N_3N_4N_2$ les atomes de bore et de fer se situent à une distance de 0.696 Å et 0.400 Å, respectivement. La distance entre l'atome de Fe(II) et l'atome de bore est de 3.417(1) Å.

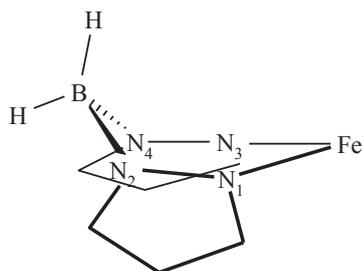


Schéma III.4 : Représentation schématique du ligand $H_2B(pz)_2^-$ lié à l'atome de $Fe(II)$.

La synthèse des composés $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**) et $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**11**) a été réalisée selon la méthode décrite par Real et coll. [1] pour l'obtention des dérivés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**). A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ dans le méthanol est ajoutée une solution d'un équivalent du ligand bidenté L (dpq ou dpp) dans le méthanol.

III.3.3. Synthèse et propriétés du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**)

III.3.3.1 Synthèse

Le Schéma III.5 illustre la synthèse du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$.

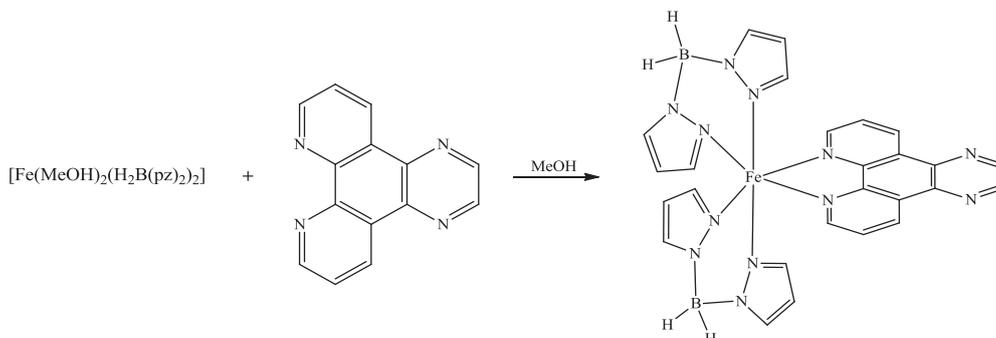


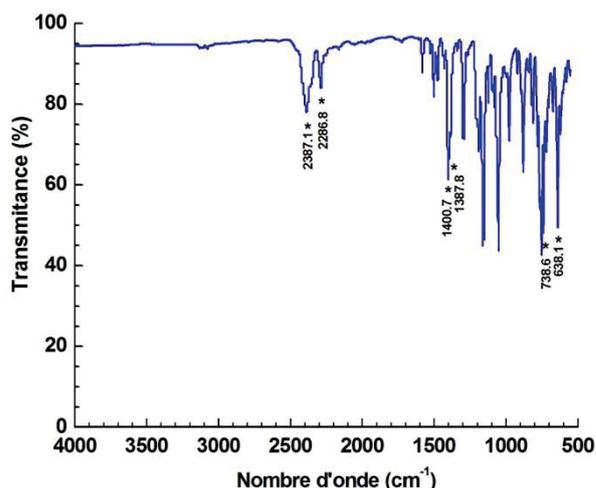
Schéma III.5 : Schéma réactionnel pour la préparation du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**).

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.29 mmol) dans le méthanol (10 mL) est ajoutée une solution de dpq (0.29 mmol) dans le méthanol (15 mL). L'addition est réalisée lentement (15-20 min.) et une coloration violette du milieu réactionnel est observée. Un précipité se forme ensuite et la suspension est laissée sous agitation pendant 14 heures. Après filtration, lavage avec du méthanol (2x5mL) préalablement dégazé, puis séchage sous vide, une poudre violette est recueillie. Le rendement par rapport à la quantité initiale de dpq est de 59% (100 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{26}H_{24}B_2FeN_{12}$ (582.02 $g \cdot mol^{-1}$): calculées C 53.65, H 4.16, N 28.88 ; expérimentales C 51.74, H 4.414, N 27.91.

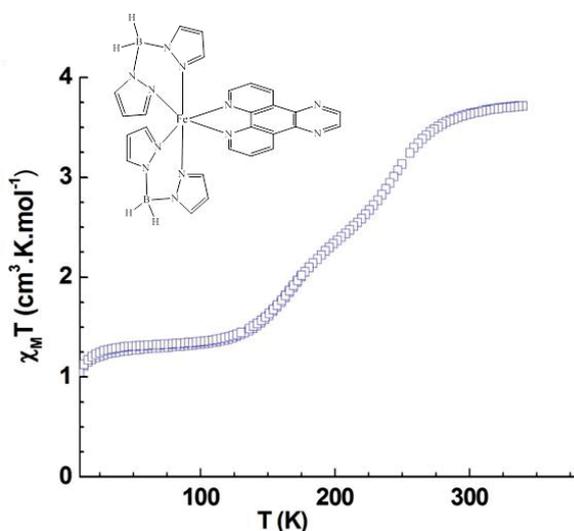
Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}): 2387 m et 2286.8 m (BH_2), 1400.7 s et 1387.8 s $\nu(C=C, C-N)$, 738.6 s ($=C-H$).

La Figure III.8 représente le spectre IR du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$. Nous observons clairement la présence de pics d'absorption dans les domaines de fréquences caractéristiques des ligands organiques (600-1700 cm^{-1}) et des ligands $H_2B(pz)_2^-$ (BH_2 autour de 2280-2420 cm^{-1} [4]).

Figure III.8 : Spectre Infra-rouge du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**)

III.3.3.2 Propriétés magnétiques

La Figure III.9 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ **10**. Les propriétés magnétiques du composé **10** ont été mesurées dans le domaine de température 10 – 340 K sous 10 kOe. A 340 K le produit $\chi_M T$ est égal à $3.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, en accord avec les valeurs attendues pour un ion $Fe(II)$ HS. En refroidissant, nous observons une transition incomplète HS–BS se produisant en deux étapes, avec des variations de $\chi_M T$ proches du tiers de la valeur observée à haute température. Les températures de transitions sont estimées à $T_{1/2} \approx 245 \text{ K}$ pour la première transition et $T_{1/2} \approx 168 \text{ K}$ pour la deuxième transition. Au chauffage, le même comportement est observé, aucune hystérèse thermique n'est observée. Le caractère incomplet de la transition pourrait être dû à la présence de plusieurs sites cristallographiques.

Figure III.9 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**).

III.3.3.3 Propriétés optiques du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**).

La Figure III.10 illustre la variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ **10** à 280, 210, 100 et 10 K (a) et l'évolution du signal réfléchi en fonction de la température (b). En-dessous de 700 nm, l'absorbance est proche de l'unité, en bon accord avec la couleur violette prononcée du composé. La bande d'absorption vers 800-850 nm correspond à la

transition d-d du Fe(II) HS alors que l'absorption autour de 750 nm peut être attribuée à la transition d-d et à la MLCT du Fe(II) BS. La diminution de la bande d'absorption autour de 850 nm, de la température ambiante jusqu'à 100 K, est associée à la transition de spin thermique ; son augmentation de 100 à 10 K est la signature d'un effet photo-induit à basse température. Suivant l'allure du signal réfléchi, la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite peuvent être suivies à la surface de l'échantillon (Figure III.10.b).

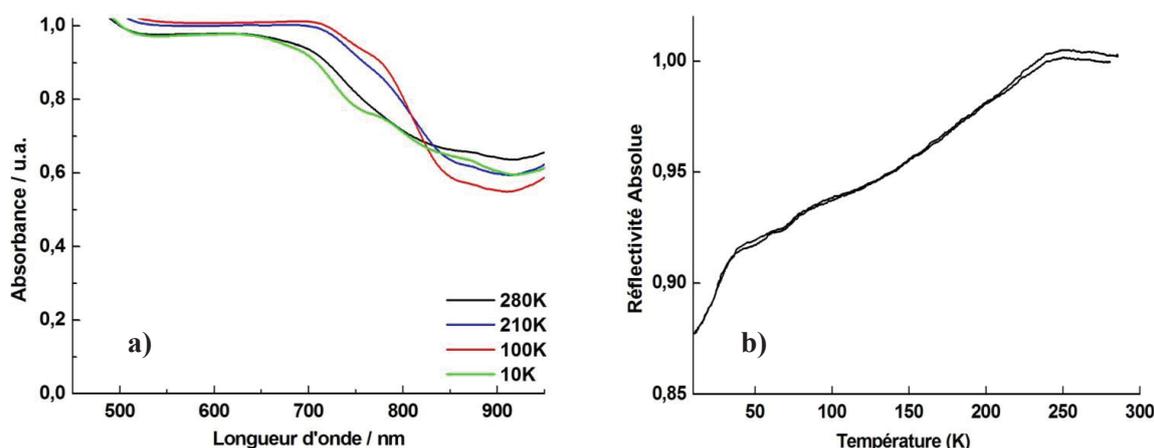


Figure III.10 : a) Variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**) à 280, 210, 100 et 10 K, b) Evolution du signal réfléchi en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**).

III.3.4. Synthèse et propriétés du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**)

III.3.4.1 Synthèse du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**).

Pour obtenir la structure du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$, plusieurs essais de cristallisation ont été réalisés. Chaque fois nous avons obtenu des cristaux trop petits pour être analysés sur notre diffractomètre. Seuls des cristaux du complexe $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ ont pu être obtenus. Le protocole expérimental est le suivant :

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.24 mmol) dans le méthanol (1 mL) est ajoutée une solution de 4 mL de $CH_2Cl_2/MeOH$ (50/50). Après 5 min d'agitation, une solution de ligand dpq (0.284 mmol) dans 3.2 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée goutte à goutte très lentement. Le mélange réactionnel prend une couleur violette. Pendant l'addition, des cristaux violets commencent à se former (après 1–2 min d'agitation le barreau aimanté doit être sorti du tube afin de protéger les cristaux qui se forment). Le tube qui contient le mélange réactionnel est ensuite laissé à température ambiante pendant une semaine.

III.3.4.2 Etudes cristallographiques du $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**).

a) $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$, état haut spin.

Les cristaux de $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ sont des prismes de couleur violette-noire. Il a été constaté que les cristaux se désolvatent très facilement une fois sortie de leur solution mère. Les cristaux recueillis sont donc placés immédiatement dans de l'huile Paratone. Ensuite, le cristal choisi est monté sur un cryo-loop. Dans un premier temps, la structure cristalline du composé **11** a été résolue à 260 K. Les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau III.4. Le composé **11** à 260 K cristallise dans le système cristallin triclinique, groupe d'espace $P-1$. La Figure III.11 représente l'unité asymétrique du composé

Partie III : Complexes à base de $\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}$

$[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$. La maille est constituée de deux entités. L'unité asymétrique est formée d'une molécule du complexe, une molécule de dichlorométhane et une molécule de méthanol. Les molécules de dichlorométhane et méthanol sont désordonnées (Figure III.11) et aucun modèle discret de désordre positionnel satisfaisant n'a pu être trouvé. L'atome de Fe(II) est entouré de six atomes d'azote, appartenant à deux ligands $H_2B(pz)_2^-$ et un ligand dpq. Les anions $H_2B(pz)_2^-$ sont en conformation *cis* un par rapport à l'autre. L'ion Fe(II) est placé dans une géométrie octaédrique et les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 sont regroupés dans le Tableau III.5.

Formule chimique	$C_{45}H_{30}FeN_{10}OS_7$	
T(K)	260	120
Etat de spin	Haut spin	Bas spin
Dimensions du cristal (mm ³)	0.200×0.200×0.150	0.200×0.200×0.150
Système	triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
a (Å)	10.614(5)	10.162(5)
b (Å)	11.028(5)	10.897(5)
c (Å)	15.725(5)	15.386(5)
α	107.416(5)	106.801(5)
β (°)	104.196(5)	102.200(5)
γ	100.766(5)	101.212(5)
Mosaïcité (°)	0.431(2)	1.506(3)
V (Å ³)	1633.8(12)	1533.6(11)
μ mm ⁻¹	0.669	0.713
h min/max	-13/13	-13/12
k min/max	-14/14	-14/14
l min/max	-20/20	-19/19
Réfl. collectées	12747	58670
Réfl. Indépendantes. (R_{int})	13283	11916
Réfl. Observées. ($I / \sigma(I) > 2$)	7436	7016
R_{obs} (all)	7.8	7.66
wR_{2obs} (all)	20.74	15.87
S	1.038	1.044
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.002
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e ⁻³)	1.23/-0.8	1.988/-0.949

Tableau III.4 : Données cristallographiques pour le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 260 K et 120 K.

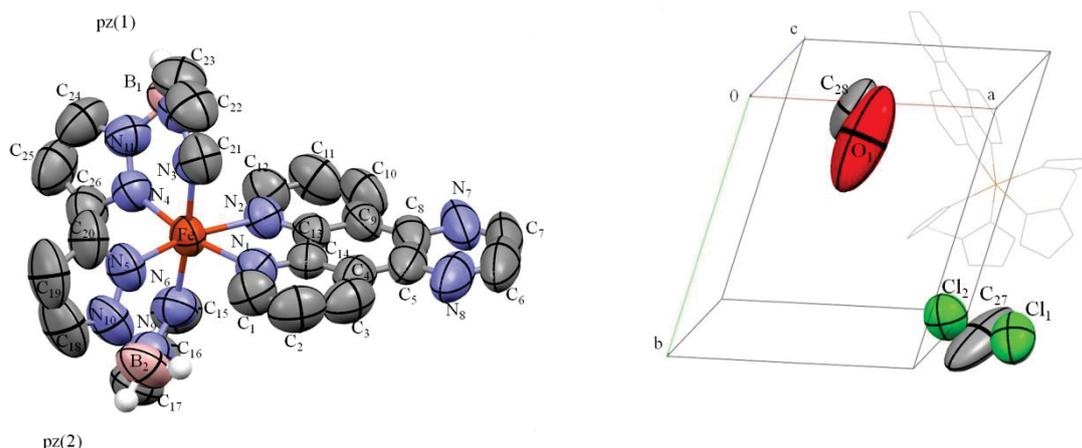


Figure III.11 : a) Unité asymétrique du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 260 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté. b) Représentation des molécules de méthanol et dichlorométhane désordonnées.

Les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes du ligand dpq sont de 2.223(3) Å et 2.237(3) Å, alors que les longueurs des liaisons impliquant les azotes des ligands $H_2B(pz)_2^-$ sont plus courtes et sont comprises entre 2.149(4) Å et 2.208(3) Å. La distance $\langle Fe-N \rangle$ moyenne est de 2.195(1) Å. Cette valeur est typique pour un ion Fe(II) dans l'état HS.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	2.223(3)	N ₂ -Fe-N ₁	73.8(1)
Fe-N ₂	2.237(3)	N ₁ -Fe-N ₅	92.4(1)
Fe-N ₃	2.208(3)	N ₅ -Fe-N ₄	95.4(1)
Fe-N ₄	2.159(3)	N ₄ -Fe-N ₂	97.0(1)
Fe-N ₅	2.149(4)	N ₃ -Fe-N ₁	86.7(1)
Fe-N ₆	2.194(3)	N ₁ -Fe-N ₆	97.6(1)
		N ₆ -Fe-N ₄	88.9(1)
		N ₄ -Fe-N ₃	87.1(1)
		N ₅ -Fe-N ₃	89.6(1)
		N ₃ -Fe-N ₂	94.3(1)
		N ₆ -Fe-N ₅	88.4(1)
		N ₆ -Fe-N ₂	88.4(1)

Tableau III.5 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 .

La géométrie du ligand dpq impose une réduction significative pour l'angle de morsure N_2-Fe-N_1 ($73.8(1)^\circ$ contre 90° pour un octaèdre parfait). L'octaèdre FeN_6 est un octaèdre distordu avec $\Sigma = 53.8(2)^\circ$. Le ligand dpq est plan. L'écart le plus important par rapport au plan moyen du noyau aromatique central, défini par les atomes $C_{13}C_{14}C_4C_5C_8C_9$, est de 0.074 Å (C_6). L'atome de bore se trouve dans un environnement proche d'un tétraèdre avec les angles H-B-H, H-B-N et N-B-N de $108.3(5)^\circ$, $109.9(4)^\circ$ et $109.2(3)^\circ$ respectivement. Les pyrazoles sont plans. Les écarts par rapport au plan moyen ne dépassent pas 0.007 Å. Par rapport au plan $N_5N_6N_9N_{10}$ et $N_3N_4N_{11}N_{12}$, les atomes de fer et de bore se placent à une distance de 0.436 Å et 0.678 Å, et de 0.477 Å et 0.651 Å respectivement. La distance entre l'atome de Fe(II) et l'atome de bore est de 3.444(5) Å et 3.484(5) Å.

La Figure III.12 illustre la projection de la structure du composé **11** selon l'axe cristallographique a . Le fer étant entouré de 3 ligands bidentes, il devient en fait stéréogène, et présente une chiralité de type hélicoïdale, avec deux énantiomères Δ et Λ . On constate que les molécules s'arrangent selon des colonnes isochirales (rouges Δ et bleues Λ) se développant selon l'axe

a, qui s'intercalent par deux en paires de chiralité opposées, avec les molécules de solvant, dichlorométhane et méthanol, qui occupent les espaces interstitiels résultants. Ces paires s'alignent avec les molécules de méthanol selon la direction [0 1 2] pour former des plans séparés par les molécules de dichlorométhane.

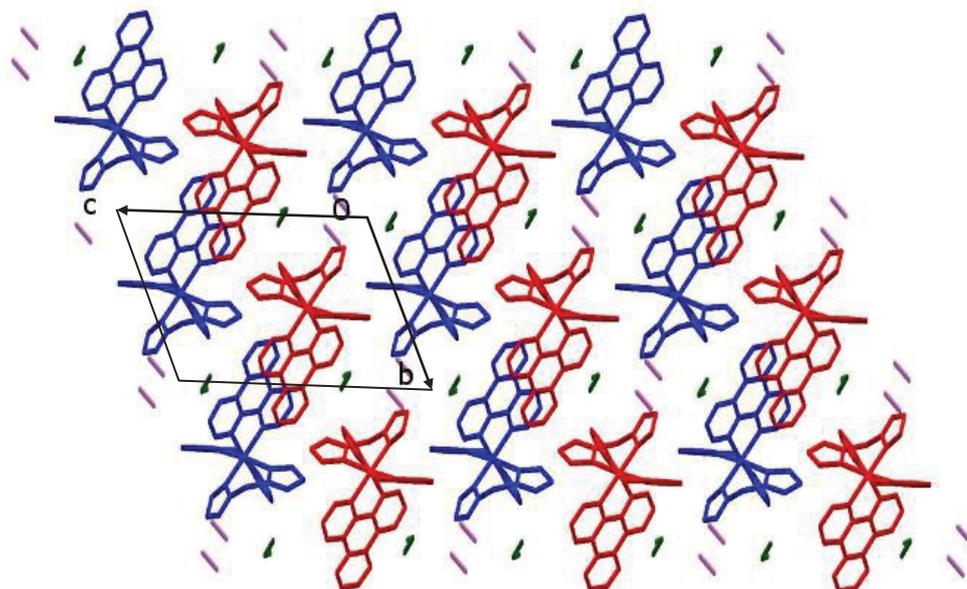


Figure III.12 : Empilement cristallin du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) en colonnes moléculaires iso-chirales (rouges Δ et bleues Λ) vues selon l'axe cristallographique *a*. Les molécules de méthanol et dichlorométhane sont représentées en violet et vert respectivement.

Deux types de contacts sont mis en évidence : intra- et inter-moléculaires. Les contacts intramoléculaires sont de 3.388(6) Å (C₁₅-C₂₆) à 3.655(8) Å (C₁₂-B₁) et sont regroupés dans le Tableau III.6.

Interactions intramoléculaires	Distances (Å)	Interactions CH ₂ Cl ₂	Distances (Å)
C ₁ -B ₂	3.637(5)	C ₂₇ -N ₆	3.62(2)
C ₁₂ -B ₁	3.655(8)	C ₂₇ -C ₁₅	3.52(1)
C ₁₅ -C ₂₆	3.388(6)	C ₂₇ -C ₁₆	3.58(1)
C ₁ -C ₂₁	3.550(6)	C ₂₇ -C ₁₇	3.69(1)
		Cl ₁ -C ₃	3.585(4)
		Cl ₂ -C ₂	3.902(4)

Tableau III.6 : Interactions intra- et intermoléculaires. Les interactions intermoléculaires de type hydrogène impliquent le solvant dichlorométhane.

La cohésion du réseau est assurée par des interactions de type π - π et par des liaisons de van der Waals :

- les interactions intermoléculaires de type C...C ont lieu au sein des paires au niveau des ligands dpq (Figure III.13). Entre deux groupements dpq adjacents, ces interactions (C...C) sont différentes ($a \neq b$, pour *b* deux contacts avec $d_{C...C} = 3.478(7)$ Å et pour *a* huit contacts avec $d_{C...C}$ de 3.441(7) Å à 3.711(6) Å ont été observés) et correspondent à des interactions de type π - π fortes.
- les molécules de dichlorométhane sont impliquées dans des interactions intermoléculaires de van der Waals entre les colonnes d'une paire (Figure III.14), avec des distances de 3.52(1) Å (C₂₇-C₁₅) à 3.902(4) Å (Cl₂-C₂) (Tableau III.6).

- des interactions intermoléculaires de type van der Waals entre les colonnes impliquant les ligands $H_2B(pz)_2^-$, avec des distances de 3.510(8) Å et 3.571(5) Å (2 contacts).

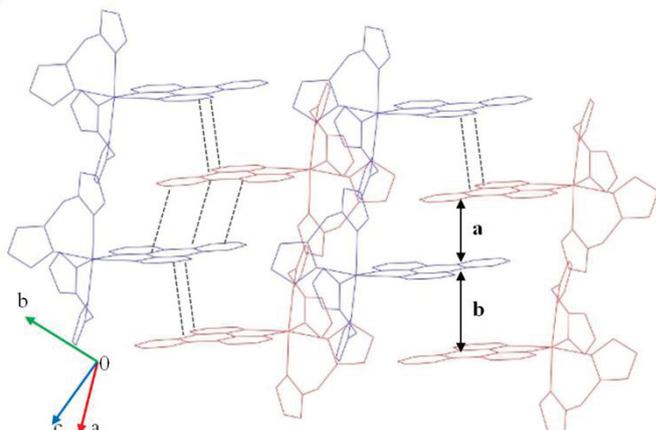


Figure III.13 : Interactions intermoléculaires de type C...C dans le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 260 K.

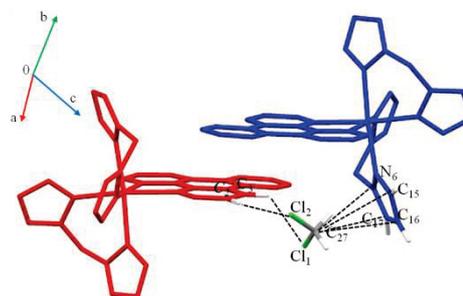


Figure III.14 : Interactions intermoléculaires impliquant le dichlorométhane.

b) Suivi des paramètres de maille.

Dans le cas du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$, le suivi des paramètres de maille a été réalisé sur le domaine de température 90 K – 260 K en descente et remontée en température, sur le même cristal. Le monocristal étudié a été refroidi à une vitesse de $1 \text{ K} \cdot \text{mn}^{-1}$, afin d'éviter tout phénomène de « trempe » de l'échantillon.

La Figure III.15 montre l'évolution en température des paramètres de la maille. Sur le domaine 90 K – 260 K, le paramètre a décroît de 0.458 Å soit -4.32 %. Dans l'intervalle de température 180 K – 260 K, la variation de a est quasi linéaire. Entre 170 K et 180 K, une diminution brusque est observée. En dessous de 160 K, l'évolution de a est moins prononcée et tend à redevenir linéaire. La variation initiale du paramètre b est moins forte: 0.156 Å soit -1.41 %. Ce paramètre décroît de façon continue sur les intervalles 180 K – 260 K et 90 K – 170 K, avec une faible discontinuité entre 170 K et 180 K. Le paramètre c diminue initialement de 0.374 Å soit -2.38 %, avec également une diminution brusque entre 170 K et 180 K. Lors du refroidissement, les angles α et γ varient faiblement, -0.64° (-0.6%) et $+0.4^\circ$ (+0.4%), alors que l'angle β diminue de 2.09° (-2%). L'évolution du volume en fonction de la température reflète l'évolution des paramètres précédents, avec une diminution initiale de 107.69 \AA^3 soit -6.6 %, puis une forte diminution entre 170 K et 180 K. Le phénomène observé est parfaitement réversible en descente et montée de température. On peut donc supposer que le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) présente une transition de spin abrupte autour de $T_{1/2} = 177 \text{ K}$.

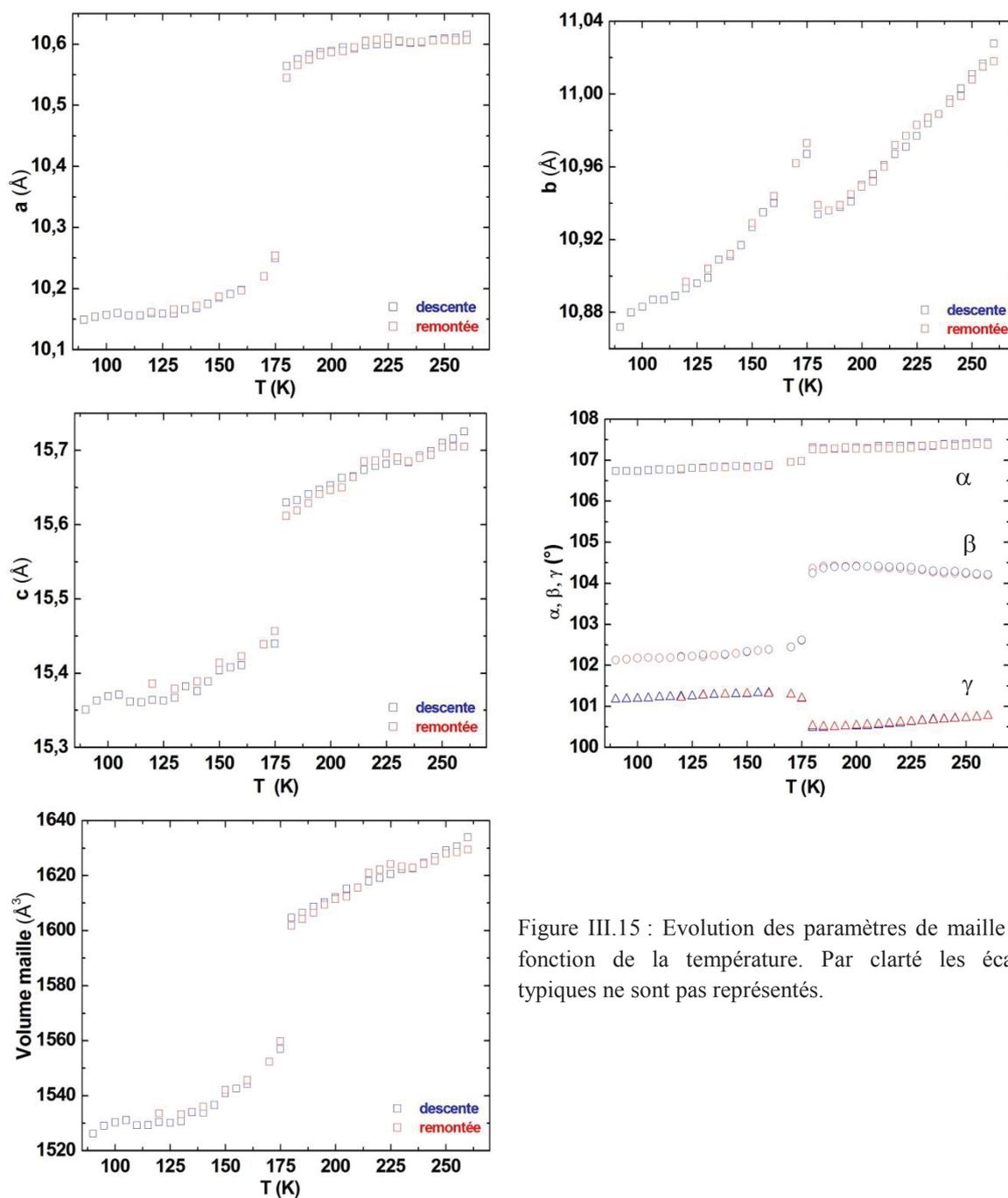


Figure III.15 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température. Par clarté les écarts typiques ne sont pas représentés.

c) $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$, état bas spin.

Le Tableau III.4. regroupe l'ensemble des données expérimentales liées à la résolution de la structure de $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 120 K. A 120 K le composé **11** cristallise dans le même système cristallin triclinique qu'à 260 K, groupe d'espace $P-1$. Les paramètres de maille trouvés sont en bon accord avec l'étude en température. A basse température, la conformation moléculaire reste inchangée. La Figure III.16 illustre la structure moléculaire du $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ à 120 K. Le désordre de la molécule de dichlorométhane a diminué (Figure III.16.b), cependant la molécule de méthanol reste désordonnée en raison de sa proximité d'un centre d'inversion. La molécule de méthanol a été modélisée par un désordre positionnel à deux sites d'occupation (70/30). Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 sont regroupés dans le Tableau III.7.

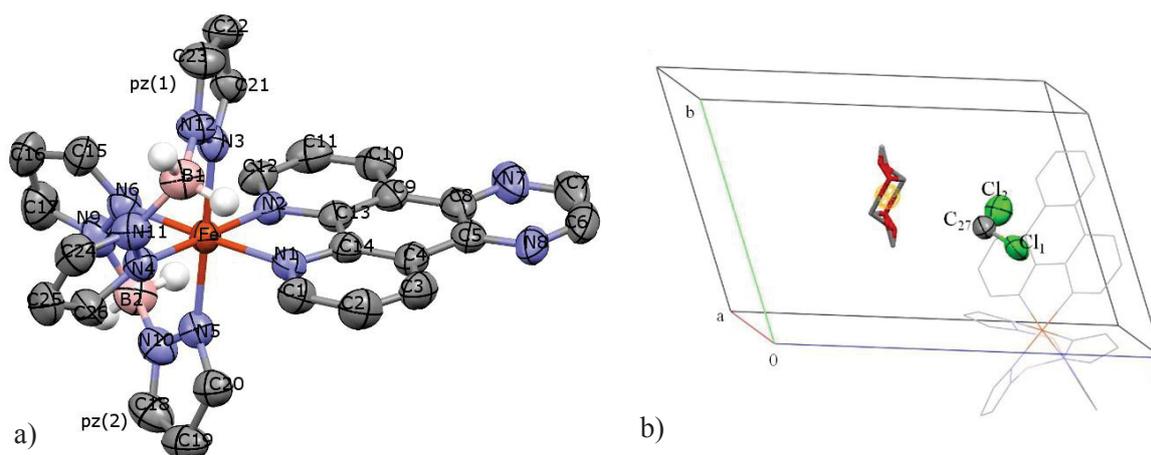


Figure III.16 : a) Unité asymétrique du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 120 K. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté. b) Molécules de méthanol désordonnée et dichlorométhane représentées au sein de la maille.

Distances Fe-N (Å)		Angles (°)	
Fe-N ₁	1.987(3)	N ₂ -Fe-N ₁	82.2(1)
Fe-N ₂	1.967(2)	N ₁ -Fe-N ₄	97.0(1)
Fe-N ₃	2.020(3)	N ₄ -Fe-N ₆	86.7(1)
Fe-N ₄	2.012(3)	N ₆ -Fe-N ₂	94.0(1)
Fe-N ₅	2.006(3)	N ₃ -Fe-N ₁	90.6(1)
Fe-N ₆	2.003(3)	N ₁ -Fe-N ₅	89.4(1)
		N ₅ -Fe-N ₆	91.6(1)
		N ₆ -Fe-N ₃	88.4(1)
		N ₃ -Fe-N ₂	87.5(1)
		N ₂ -Fe-N ₅	93.8(1)
		N ₅ -Fe-N ₄	87.5(1)
		N ₄ -Fe-N ₃	91.2(1)

Tableau III.7 : Distances de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 .

Par rapport à la structure à 260 K, les distances Fe-N se sont réduites. Ce renforcement des liaisons est fonction de la nature des ligands. Les liaisons Fe-N(dpq) sont réduites d'environ 0.253 Å, alors que les distances Fe-N impliquant les ligands $H_2B(pz)_2^-$ sont réduites d'environ 0.167 Å. Ceci conduit à une distribution plus homogène des distances Fe-N. La distance moyenne $\langle Fe-N \rangle$ de 1.999(1) Å est typique d'un ion Fe(II) dans l'état bas spin. Les angles de liaison N-Fe-N sont plus proches de 90°. L'angle de morsure N₁-Fe-N₂ augmente d'environ 8.4° : de 73.8(1)° (260 K) à

82.2(1)° (120 K). Ces modifications conduisent à une diminution de la distorsion de l'octaèdre FeN_6 . A 120 K, dans l'état bas spin l'octaèdre FeN_6 est proche d'un octaèdre régulier avec $\Sigma = 36.5(1)^\circ$.

Comme à 260 K, l'atome de bore se trouve dans un environnement proche d'un tétraèdre avec les angles H-B-H, H-B-N et N-B-N de 108.5(4)°, 110.2(4)° et 107.7(3)° respectivement. Les anneaux pyrazoles sont plans. Les écarts par rapport au plan moyen ne dépassent pas 0.003 Å. La distance entre l'atome de Fe(II) et l'atome de bore est similaire à 260 K (3.484(5)° et 3.444(5)°) et la valeur est de 3.409(5) Å et 3.399(5) Å. Les interactions intramoléculaires se sont renforcées et multipliées (Tableau III.8) (3.002(5) Å (N_2-C_{21}) ÷ 3.522(6) (N_1-B_1)). L'empilement moléculaire est identique à celui décrit pour la structure à 260 K. Egalement, la cohésion du réseau est assurée par les interactions de type $\pi-\pi$ et liaison van der Waals (Figure III.17 et Tableau III.8). Les contacts C...C correspondants aux interactions de type $\pi-\pi$ entre deux groupements dpq adjacents sont aussi différents ($a \neq b$), mais pour a se sont multipliés : 6 contacts entre 3.358(5) Å et 3.750(6) Å ; et pour b se sont réduits : 3 contacts entre 3.161(6) Å et 3.439(5) Å. Les liaisons van der Waals impliquant le dichlorométhane (Tableau III.8) se sont renforcées, entre 3.333(4) Å et 3.594(5) Å. Celles impliquant les ligands $H_2B(pz)_2^-$ sont également similaires, entre 3.464(6) Å et 3.607(4) Å.

Interactions intramoléculaires	Distances (Å)	Interactions intramoléculaires	Distances (Å)	Interactions CH_2Cl_2	Distances (Å)
C_1-C_{20}	3.361(5)	$C_{21}-C_{15}$	3.351(4)	Cl_1-C_{10}	3.524(3)
N_4-C_1	3.238(4)	N_2-C_{21}	3.002(5)	Cl_1-N_{10}	3.449(4)
C_1-B_1	3.421(6)	$C_{12}-C_{21}$	3.329(5)	Cl_1-C_{18}	3.33(4)
N_1-B_1	3.522(6)	$C_{12}-N_9$	3.393(3)	Cl_1-C_{19}	3.598(3)
$C_{20}-C_{26}$	3.329(5)	$C_{12}-B_2$	3.378(4)	$C_{27}-C_{19}$	3.594(5)
N_3-C_{15}	3.010(4)				

Tableau III.8 : Interactions intra- et inter-moléculaires de type hydrogène impliquant le solvant dichlorométhane.

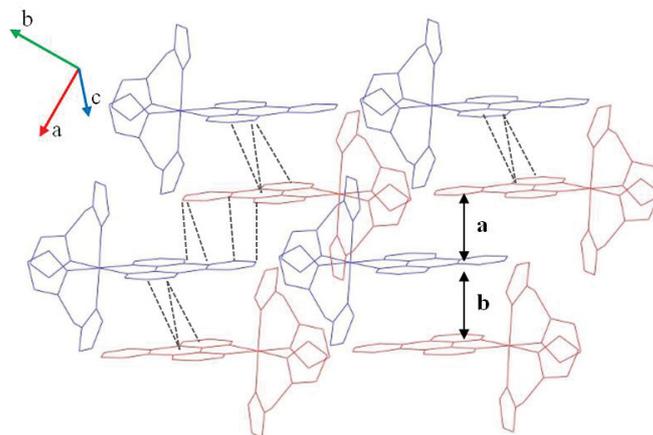


Figure III.17 : Interactions intermoléculaires de type C...C dans le composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) à 120 K.

d) Propriétés magnétiques.

Pour éviter la désolvatation du composé $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$, les mesures magnétiques ont dû être réalisées sur un échantillon cristallin en suspension dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3OH scellé dans une paille. Pour la correction diamagnétique nous avons considéré la masse de solvant utilisé pour la mesure (voir Partie VI.1 en annexe). La Figure III.18 représente le

produit $\chi_M T$ en fonction de la température. Les propriétés magnétiques du composé **11** ont été mesurées dans le domaine de température 10 K – 220 K à 10 kOe. La température n'a pas été augmentée au-delà de 220 K compte tenu des points d'ébullitions faibles des solvants (la paille étant quelque peu poreuse et placé sous vide primaire dans l'enceinte du SQUID). A 220 K, le produit $\chi_M T$ ($3.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) a une valeur typique d'un ion Fe(II) dans l'état HS. Avec la diminution de la température, la réponse magnétique décroît progressivement jusqu'à 178 K et ensuite brutalement pour prendre une valeur de $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 145 K. A 10 K, le produit $\chi_M T$ égal à $0.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspond à un ion Fe(II) dans l'état BS. En remontant la température, le même comportement est observé. On peut remarquer que le saut correspond à peu près à la température attendue de solidification du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Cependant l'accord observé avec les propriétés mesurées par diffraction de rayons X sur monocristal nous conduit à penser que le composé $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ présente une transition abrupte avec une température de transition $T_{1/2} = 177 \text{ K}$.

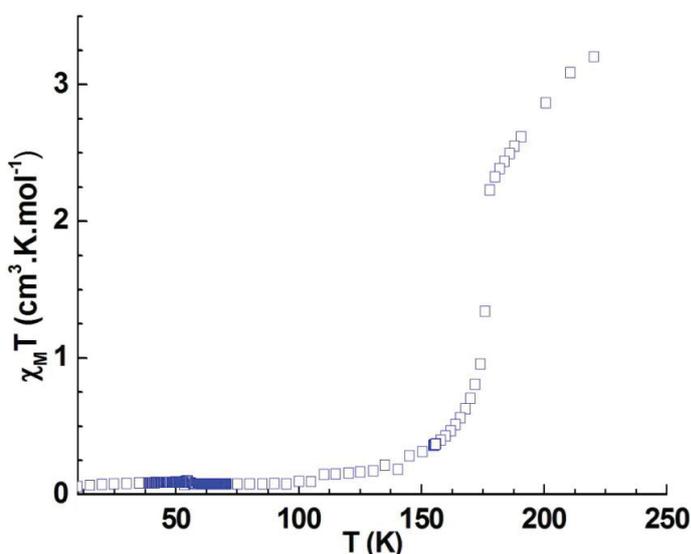


Figure III.18 : Évolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**11**).

e) Discussions.

La détermination des structures HS et BS et le suivi des paramètres de mailles des cristaux de $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Me-OH}$ montrent que dans le domaine 90 K – 260 K le groupe d'espace reste inchangé, triclinique *P*-1. L'évolution des paramètres de maille indique la présence d'une transition de spin abrupte à $T_{1/2} = 177 \text{ K}$, en très bon accord avec les mesures magnétiques réalisées. Le composé non solvate présente lui une transition de spin en deux étapes avec $T_{1/2} = 245 \text{ K}$ et $T_{1/2} = 168 \text{ K}$ (Encadré III.1) et un résidu HS important à basse température.

Les modifications structurales les plus importantes affectent la géométrie de la sphère de coordination FeN_6 et les interactions intra- et inter-moléculaires. A 260 K et 120 K le composé $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Me-OH}$ est dans l'état haut spin et bas spin, respectivement. A basse température une distribution plus homogène des distances Fe-N est observée, avec des angles N-Fe-N proches de 90° . L'octaèdre FeN_6 est donc proche d'un octaèdre régulier. L'empilement cristallin est semblable dans les deux états de spin : les molécules s'arrangent sous la forme de colonnes moléculaires selon l'axe cristallographique *a*. Les molécules de solvants, dichlorométhane et méthanol, occupent les espaces interstitiels entre les colonnes moléculaires. Pendant la transition HS \rightarrow BS, les interactions intra- et inter-moléculaires se multiplient et se renforcent.

Il est quelque peu évident que les molécules de dichlorométhane et méthanol jouent un rôle non négligeable dans l'empilement cristallin par rapport au composé non solvate $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir les monocristaux du composé non solvato pour pouvoir corréler les différences de propriétés observées avec les structures des composés solvato et non solvato.

III.3.5. Composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**).

III.3.5.1 Synthèse

Le Schéma III.6 illustre la synthèse du composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$.

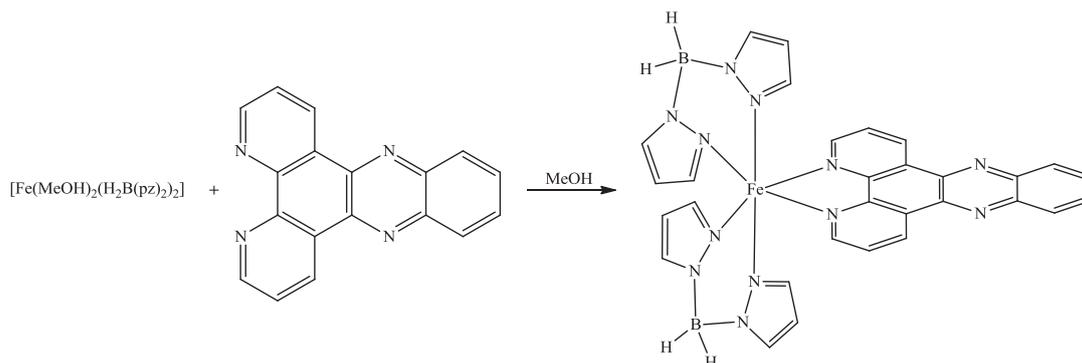


Schéma III.6 : Schéma réactionnel pour la préparation de composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**).

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.3 mmol) dans le méthanol (10 mL) est ajoutée lentement une solution de dpp (0.3 mmol) dans le méthanol (10 mL). La solution prend une couleur violette et la formation d'un précipité est observée. La suspension formée est laissée sous agitation pendant deux heures. Le précipité violet est ensuite filtré et lavé avec du méthanol (2x5 mL) dégazé, puis séché sous vide. Le rendement par rapport à la quantité initiale de dpp est de 42% (80 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{30}H_{26}B_2FeN_{12}$ ($632.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calculées C 57.01, H 4.15, N 26.559 ; expérimentales C 55.68, H 4.17, N 25.78.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}): 2412.3 m et 2285.1 m (BH_2), 1492.9 m et 1429.5 m, 1357.2 m v(C=C, C-N), 735.8 vs, 717.8 w (=C-H).

Le spectre IR du composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (Figure III.19) révèle la présence des vibrations des ligands organiques ($600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) et de ligands $H_2B(pz)_2^-$ ($2280\text{-}2420 \text{ cm}^{-1}$).

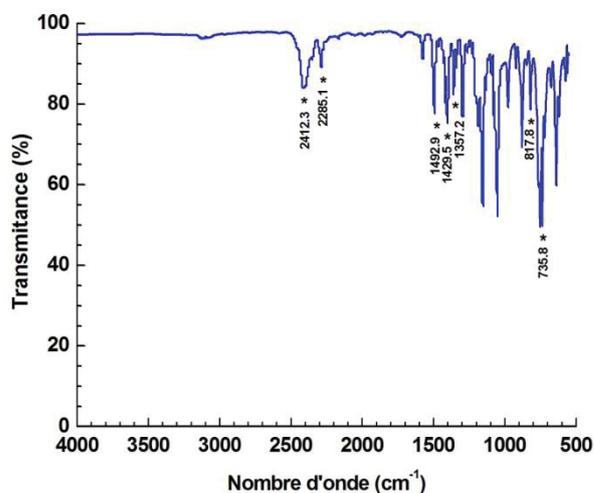


Figure III.19 : Spectre infra-rouge du composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**).

III.3.5.2 Propriétés magnétiques

La Figure III.20 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ **12**, dans le domaine de température 10 –340 K sous 10 kOe. A 340 K, $\chi_M T$ vaut $3.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) HS. Nous observons une transition incomplète HS-BS se produisant en deux étapes. Les températures de transition sont estimées à $T_{1/2} \approx 193 \text{ K}$ pour la première transition et $T_{1/2} \approx 118 \text{ K}$ pour la deuxième transition. A basse température (10 K), le produit $\chi_M T$ égale à $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspond à des ions Fe(II) majoritairement dans l'état BS. Ce caractère incomplet de la transition peut être là encore dû à la présence de plusieurs sites cristallographiques.

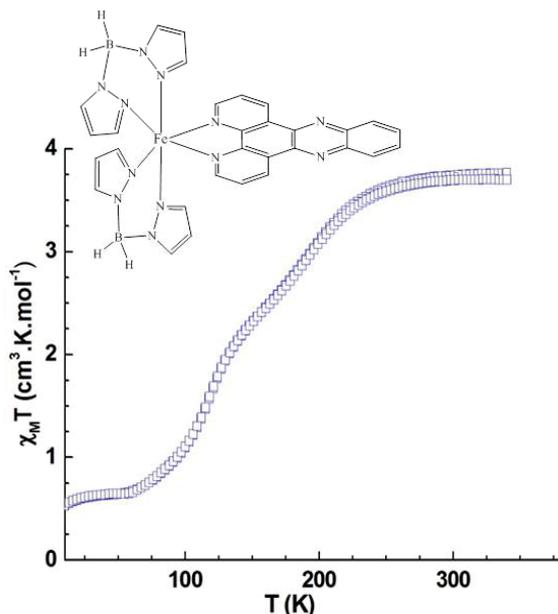


Figure III.20 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**).

III.3.5.3 Propriétés optiques

La Figure III.21.a illustre la variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ **12** à 280, 160, 60 et 10 K et la Figure III.21.b montre l'évolution du signal réfléchi à 830 nm en fonction de la température.

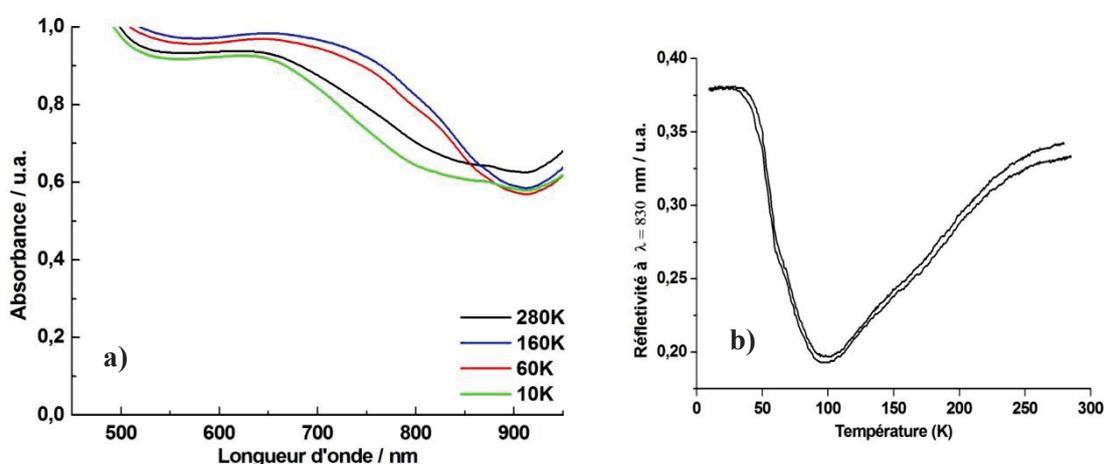


Figure III.21 : a) Variation du spectre d'absorption du composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**) à 280, 160, 60 et 10 K. b) Evolution du signal réfléchi à 830 nm en fonction de la température pour le composé $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**).

En-dessous de 650 nm, l'absorbance est proche de l'unité, en raison de la bande de transfert de charge Metal-Ligand (MLCT), responsable de la couleur violette du composé. L'augmentation de la bande d'absorption autour de 830 nm de la température ambiante jusqu'à 100 K est associée à la transition de spin thermique. La diminution de la bande d'absorption à la même longueur d'onde de 60 à 10 K est la signature d'un effet photo-induit à basse température. En suivant l'allure du signal réfléchi à 830 nm (Figure III.21.b), la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite sont respectivement détectées à la surface de l'échantillon.

III.3.6. Composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**).

III.3.6.1 Synthèse

Le Schéma III.7 illustre la synthèse du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$.

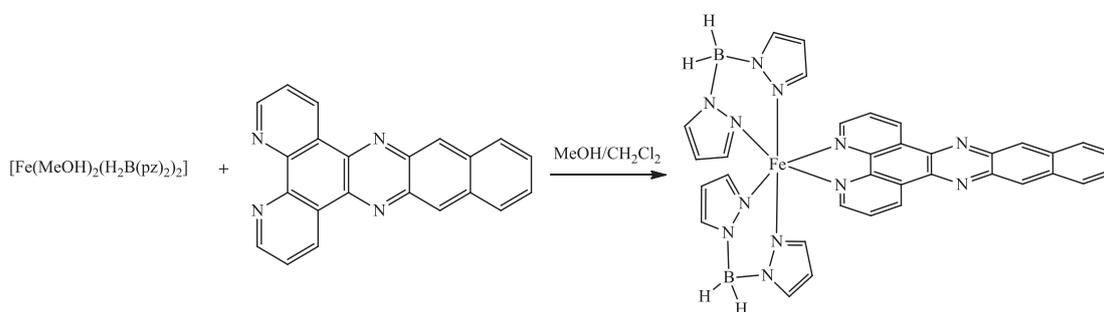
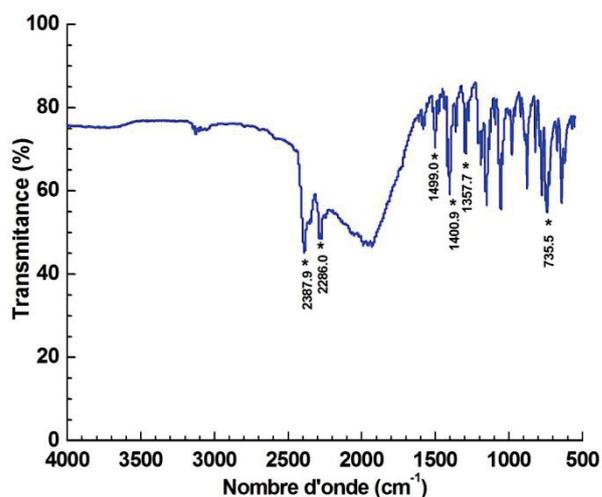


Schéma III.7 : Schéma réactionnel pour la préparation du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**).

Dans le cas de la synthèse du composé **13**, nous avons tenté directement une cristallisation par diffusion lente en couches dans un tube droit (0.6x8 cm). Une solution de bdppz (28 μ mol) dans un mélange dichlorométhane/méthanol (1/2 mL) est recouverte précautionneusement par une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (28 μ mol) dans le méthanol (2 mL). Le tube fermé est laissé au calme à température ambiante pendant deux semaines. Des cristaux noirs apparaissent après trois-quatre jours. Les cristaux formés sont récupérés par filtration à l'air et lavés avec un mélange MeOH/H₂O et de l'éther diéthylique préalablement dégazé. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bdppz est de 42% (8.1 mg).

Analyses élémentaires en % pour $C_{34}H_{28}B_2FeN_{12}$ (682.13 $g \cdot mol^{-1}$): calculées C 59.87, H 4.14, N 24.64 ; expérimentales C 59.05, H 4.017, N 23.80.

Spectroscopie IR (pastille KBr, cm^{-1}): 2387.9 s et 2286.0 s (BH_2), 1499.0 w et 1400.9 m, $\nu(C=C, C-N)$, 735.5 m ($=C-H$).

Figure III.22 : Spectre IR du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**)

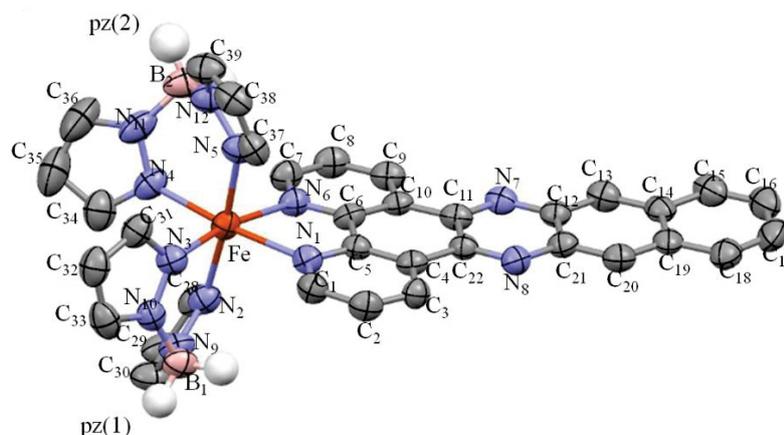
III.3.6.2 Structure cristalline du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**)

Les cristaux de $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ **13** sont de couleur rouge-noire et ont la forme de prismes. La structure cristalline du composé **13** a été résolue et affinée à 110 K. A cette température, le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ cristallise dans le système cristallin triclinique, groupe d'espace $P-1$. Les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau III.9.

Formule brute	$C_{34}H_{28}B_2FeN_{12}$	α (°)	75.904(2)
M (g.mol ⁻¹)	682.15	β (°)	82.752(2)
T (K)	110	γ (°)	87.326(2)
Système cristallin	Triclinique	Densité (g.cm ⁻³)	1.432
Groupe d'espace	$P-1$	R_{obs} (all)	7.1
Z	2	wR_{2obs} (all)	9.94
a (Å)	9.2655(4)	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.002
b (Å)	11.2089(3)	$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}(\bar{e} \text{ \AA}^{-3})$	0.347/-0.368
c (Å)	16.0957(7)		

Tableau III.9. : Données cristallographiques du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**)

La Figure III.23 représente l'unité asymétrique du composé **13**. L'unité asymétrique contient une molécule de complexe $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ et la maille est constituée de deux entités.

Figure III.23 : Unité asymétrique du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentées avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis par mesure de clarté.

La substitution des molécules de méthanol par le ligand bidente bdppz implique une forte réorganisation structurale au niveau des anions $H_2B(pz)_2^-$, qui se placent en conformation *cis*. L'ion Fe(II) est en géométrie octaédrique et est entouré de six atomes d'azote appartenant à deux ligands $H_2B(pz)_2^-$ et un ligand bdppz.

Les paramètres décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 sont regroupés dans le Tableau III.10. Les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes du ligand bdppz sont comprises entre 2.206(2) Å et 2.218(2) Å, alors que les longueurs de liaisons Fe-N impliquant les azotes des anions $H_2B(pz)_2^-$ sont plus courtes et sont comprises entre 2.159(2) Å et 2.210(2) Å. La distance $\langle Fe-N \rangle$ moyenne à 110 K est de 2.1915(3) Å, classique pour un ion Fe(II) dans l'état HS. On peut donc estimer que le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ **13** reste dans l'état HS sur la gamme de température 290 K – 110 K. La géométrie du ligand bdppz impose une réduction significative pour l'angle de morsure $N_6-Fe-N_1 = 74.62(6)^\circ$. Cette valeur est proche des valeurs trouvées pour les autres composés de la même famille $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ [1] (L=bpy, 73.21° ; L=phen, 75.03°). L'octaèdre FeN_6 est distordu, avec $\Sigma = 43.36(1)^\circ$.

Distances Fe-N (Å)		Angles N-Fe-N ($^\circ$)	
Fe-N ₁	2.218(2)	N ₆ -Fe-N ₁	74.62(6)
Fe-N ₂	2.190(2)	N ₁ -Fe-N ₃	93.77(6)
Fe-N ₃	2.159(2)	N ₃ -Fe-N ₄	90.75(7)
Fe-N ₄	2.165(2)	N ₄ -Fe-N ₅	90.10(6)
Fe-N ₅	2.210(2)	N ₁ -Fe-N ₅	86.59(6)
Fe-N ₆	2.206(2)	N ₆ -Fe-N ₅	94.87(6)
		N ₆ -Fe-N ₄	101.04(6)
		N ₅ -Fe-N ₃	87.54(6)
		N ₂ -Fe-N ₃	90.58(6)
		N ₆ -Fe-N ₂	87.81(6)
		N ₂ -Fe-N ₄	85.82(6)
		N ₁ -Fe-N ₂	97.63(6)

Tableau III.10 : Distances de liaisons Fe-N, et angles N-Fe-N décrivant la géométrie de l'octaèdre FeN_6 .

Par rapport aux autres composés de la même série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ [1], où les ligands bpy et phen sont plans, le ligand bdppz est tordu (Figure III.24). L'écart le plus important des atomes du ligand bdppz par rapport au plan du noyau aromatique central, défini par les atomes C₁₀, C₆, C₅, C₄, C₂₂, C₁₁ (Figure III.23), est de 0.308 Å (C₁₅) et 0.348 Å (C₁₆) (Tableau III.11).



Figure III.24 : Représentation du ligand bdppz.

Atomes définissant le plan (Å)		Autres atomes (Å)	
C ₁₀	0.026	N ₁	0.004
C ₆	0.018	C ₁₆	0.348
C ₅	0.006	C ₁	0.022
C ₄	0.019	C ₁₅	0.308
C ₂₂	0.010	C ₂	0.061
C ₁₁	0.012	C ₁₄	0.204
		C ₃	0.063
		C ₁₃	0.171
		N ₈	0.033
		C ₁₂	0.098
		C ₂₁	0.064
		N ₇	0.068
		C ₂₀	0.108
		C ₉	0.065
		C ₁₉	0.166
		C ₈	0.044
		C ₁₈	0.161
		C ₇	0.034
		C ₁₇	0.273
		N ₆	0.059

Tableau III.11 : Distances des atomes C et N du ligand bdppz avec le plan C₁₀, C₆, C₅, C₄, C₂₂, C₁₁.

L'atome de bore se trouve dans un environnement proche d'un tétraèdre, avec des angles H-B-H, H-B-N et N-B-N à 108.2(2) $^\circ$, 109.9(2) $^\circ$ et 109.2(2) $^\circ$ respectivement. Les pyrazoles sont plans, avec des écarts par rapport au plan moyen ne dépassant pas 0.005 Å. Les distances entre l'atome de Fe(II)

et les atomes de bore sont de 3.437(3) Å et 3.438(3) Å. Ces distances sont plus courtes que celles des composés avec bpy et phen estimées à 3.5 Å [1].

La Figure III.25 illustre la projection de la structure du composé **13** selon l'axe cristallographique a . On peut voir que les molécules s'empilent en colonnes selon l'axe a , et s'intercalent deux à deux (colonnes rouges et bleues sur la Figure III.25, voir aussi la Figure III.26). Ces paires à leur tour s'alignent régulièrement pour former des plans. A l'instar du complexe **11**, le fer est stéréogène, avec deux énantiomères Δ et Λ . On voit ici que les colonnes sont isochirales, et que l'intercalation correspond en fait à l'interaction des deux énantiomères. Sur la Figure III.25, les colonnes bleues correspondent à l'énantiomère Δ et les colonnes rouges à l'énantiomère Λ .

Deux types de contact sont mis en évidence : intra- et intermoléculaires. Les interactions intramoléculaires sont: $C_{37} - C_{31} = 3.287(3)$ Å, $C_{34} - C_{28} = 3.358(3)$ Å, $C_{34} - N_2 = 3.168(2)$ Å, $N_3 - C_1 = 3.332(2)$ Å, $C_{28} - C_7 = 3.550(3)$ Å, $C_{37} - C_1 = 3.547(3)$ Å.

Les interactions intermoléculaires peuvent être séparées en :

- interactions intermoléculaires (entre les colonnes moléculaires) impliquant les ligands bdppz, de type $\pi \dots \pi$ qui se développent le long de l'axe a (Figure III.26). Les distances correspondantes valent entre $d_{C \dots C} = 3.406(3)$ Å et $d_{C \dots C} = 3.587(3)$ Å, correspondant à des interactions de type $\pi - \pi$ fortes. Entre deux groupements bdppz adjacents ces contacts ($C \dots C$) sont similaires ($a \approx b$, pour b 11 contacts avec $d_{C \dots C}$ entre 3.434(3) Å et 3.587(3) Å et pour a 11 contacts avec $d_{C \dots C}$ entre 3.406(3) Å et 3.582(3) Å ont été observés).
- interactions intermoléculaires de type van der Waals (interne et entre les colonnes moléculaires) impliquant les ligands $H_2B(pz)_2^-$ avec des contacts entre 3.356(3) Å et 3.747(3) Å (10 contacts).

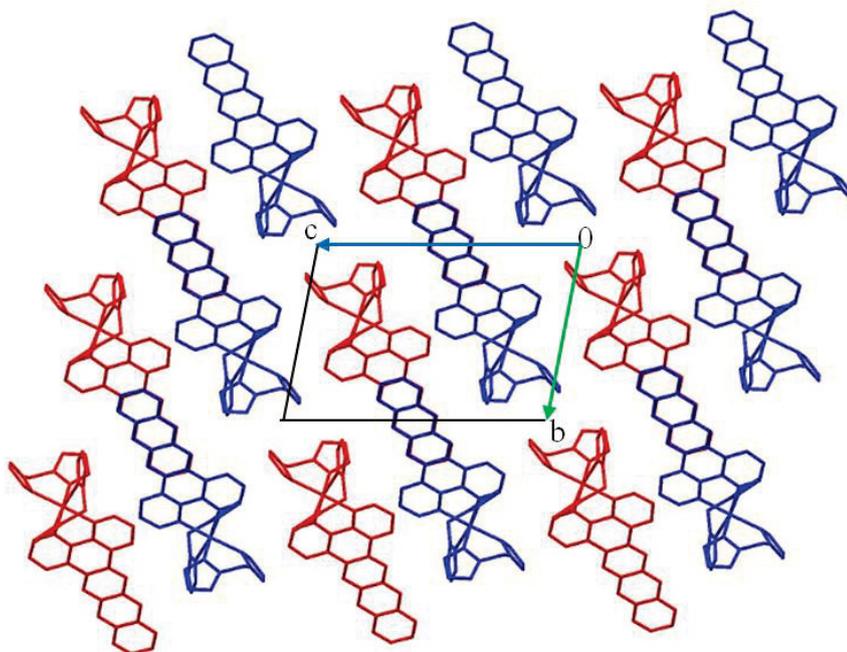


Figure III.25 : Empilement cristallin sous forme de colonnes moléculaires isochirales (rouges Δ et bleues Λ) du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) vues selon l'axe cristallographique a .

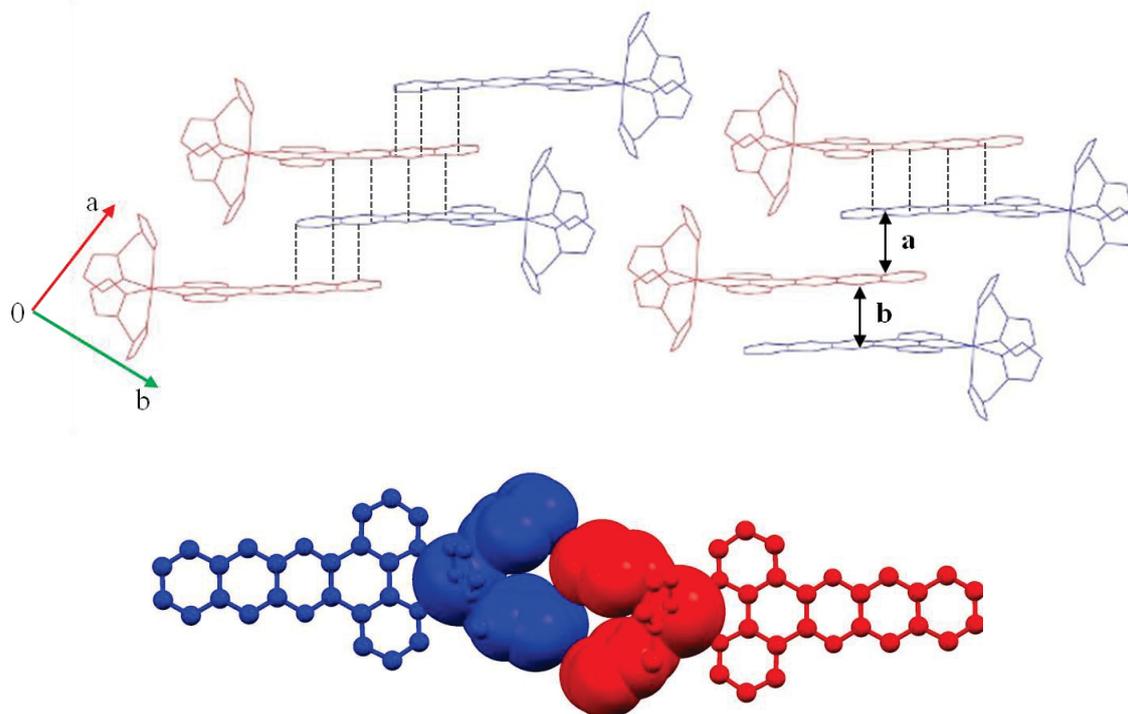


Figure III.26 : Interactions intermoléculaires dans le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) de type C...C (haut) et entre fragments $\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}$ (bas).

On voit clairement sur cette dernière figure d'une part l'empilement des plateaux aromatiques, et d'autre part l'enchevêtrement entre fragments $\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}$ facilité par l'hélicité opposée.

III.3.6.3 Propriétés magnétiques du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**).

Dans le cas du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ **13**, les propriétés magnétiques sont représentées sur la Figure III.27. Elles ont été mesurées sur un échantillon cristallin, dans le domaine de température 10 – 380 K sous 10 kOe.

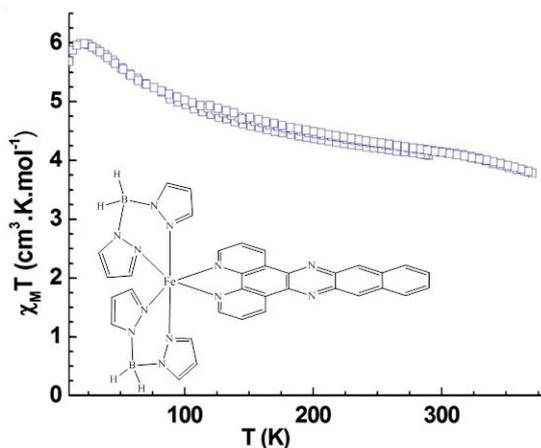
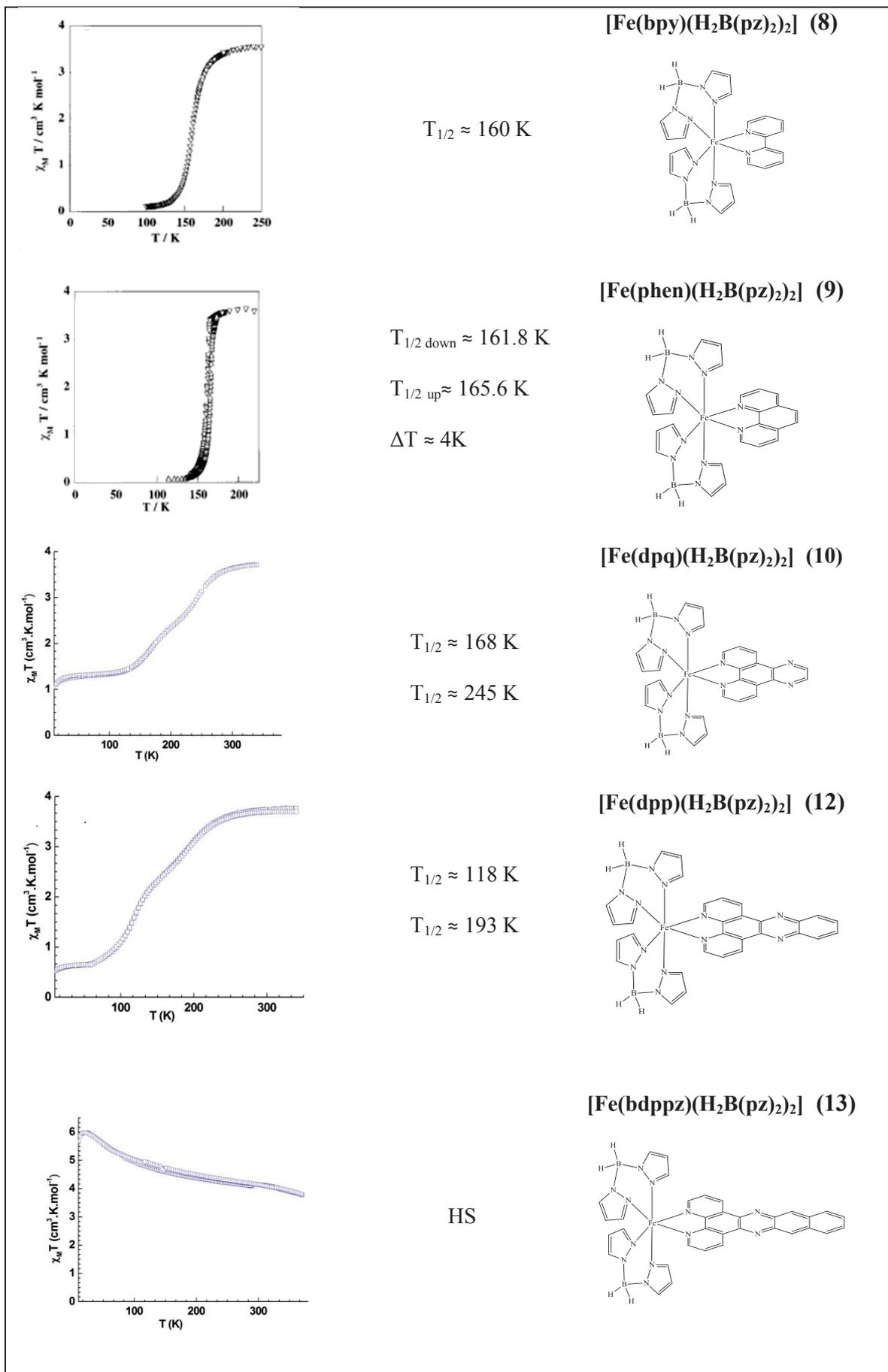


Figure III.27 : Evolution en fonction de la température du produit $\chi_M T$ à 10 kOe pour le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**).

A 380 K, le produit $\chi_M T$ ($3.78 cm^3.K.mol^{-1}$) correspond à un comportement paramagnétique. Quand la température diminue, $\chi_M T$ croît lentement et prend une valeur de $5.98 cm^3.K.mol^{-1}$ à 20 K. En dessous de 20 K, une chute du produit $\chi_M T$ intervient pour atteindre une valeur de $5.68 cm^3.K.mol^{-1}$ à 10 K. Un tel comportement du produit $\chi_M T$ peut être expliqué soit par des interactions ferromagnétiques entre les centres Fe(II), soit par l'orientation des cristaux avec le champ magnétique, l'anisotropie du Fe(II) pouvant alors expliquer la légère diminution en-dessous de 20 K.



Encadré III.1 : Propriétés magnétiques des composés (8) [1], (9) [1], (10), (12) et (13).

III.3.7. Bilan

D'après les propriétés magnétiques nous observons que l'élongation du ligand L a un rôle important sur la transition de spin de chaque composé de la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. En effet l'augmentation de la longueur du ligand aromatique a conduit à :

- des transitions en plusieurs étapes pour les composés **10** et **12**.
- la stabilisation de l'état HS à basse température avec l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température pour les composés **10** et **12** et le déplacement de la $T_{1/2}$ vers les basses températures.
- la perte de la transition dans le composé **13**.

Les transitions en plusieurs étapes peuvent être expliquées par la présence de plusieurs sites différents de Fe(II) dans la maille. Malgré de nombreux essais, nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour déterminer les structures cristallines des composés **10** et **12**. Dans l'Encadré III.1 sont regroupées les propriétés magnétiques des composés de la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. Le composé **8** montre une transition peu abrupte avec $T_{1/2} \approx 160$ K, ensuite **9** montre nettement une transition du premier ordre centré autour de 164 K. **10** présente une transition incomplète en deux étapes avec $T_{1/2} \approx 168$ K et $T_{1/2} \approx 245$ K. Le composé **12** montre lui aussi une transition incomplète en deux étapes, mais cette fois les températures de transition sont déplacées vers les plus basses températures $T_{1/2} \approx 118$ K et $T_{1/2} \approx 193$ K. Finalement, **13** reste dans l'état HS sur la gamme de températures 10 K – 380 K. L'élongation du ligand aromatique entraîne la perte de la transition dans le composé **13**. Avec l'élongation du ligand L dans la série de composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$, on stabilise l'état HS à basse température de la façon suivante : $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2] > [Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2] > [Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] > [Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2] \approx [Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$.

D'après les structures cristallines des composés **8**, **9** et **13** nous observons clairement que l'élongation du ligand aromatique s'effectue telle qu'anticipée dans une seule direction de l'espace. La conformation moléculaire et l'empilement cristallin de l'ensemble des composés sont en conséquence similaires. Seules les interactions intra et intermoléculaire sont différentes, étant plus fortes dans le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$. Pour d'identifier la raison d'interactions intramoléculaires plus fortes pour le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ par rapport aux composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$, nous allons maintenant comparer la géométrie des ligands $H_2B(pz)_2^-$, à partir des angles α et β , formés par le plan $N_xN_yN_zN_k$ avec les pyrazoles (Figure III.28), pour les composés **8** – **13** (Tableau III.12).

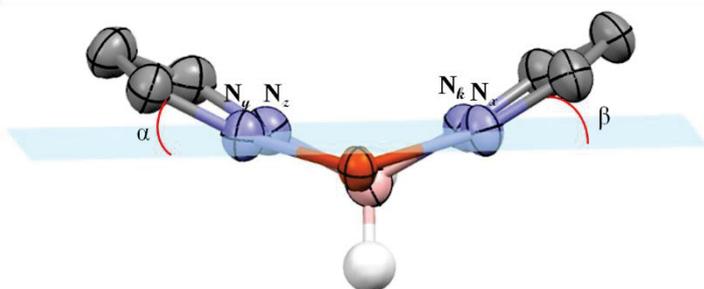


Figure III.28. : Représentation des angles dièdres α et β formés par le plan $N_xN_yN_zN_k$ avec les anneaux pyrazoles des ligands $(H_2B(pz)_2)^-$.

Composé	8	9	13	11
$\alpha^\circ / \beta^\circ$	25.3/22.5	26.4/18.7	29.88/28.15 36.92/33.70	28.95/28.15 28.00/27.53

Tableau III.12 : Angles dièdres α et β : composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) [1], $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) [1], $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) et $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**).

Ces angles sont différents pour les trois composés **8**, **9** et **13** (Tableau III.12). L'angle le plus grand est obtenu pour le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ **13**. Ceci indique que dans ce composé (**13**) les ligands $H_2B(pz)_2^-$ (au niveau des pyrazoles) sont plus fermés que dans les composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$. Les ligands $(H_2B(pz)_2)_2$ sont en conformation *cis* et dans une configuration plus fermée ; ceci fait que les pyrazoles sont plus proches les uns des autres et que les interactions intramoléculaires sont plus fortes dans le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ que dans les composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$.

Egalement, les interactions intermoléculaires sont plus fortes et plus importantes dans le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$. Ceci peut être expliqué par le fait qu'avec l'élongation du ligand L, la distance entre molécules dans la même colonne moléculaire d_{Fe-Fe} (Figure III.29 et Tableau III.13) diminue de la façon suivante $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2] > [Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2] > [Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$, conduisant à des systèmes de plus en plus compacts et coopératifs.

Le fait que le composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ **13** soit HS sur toute la gamme de température peut être expliqué par la conformation du ligand $H_2B(pz)_2^-$ et la longueur du ligand bdppz. Très probablement, le réseau cristallin du composé **13** est trop compact (rigide) pour permettre le réarrangement associé à la transition de spin. Le composé **13** reste en conséquence piégé dans l'état HS. Il semble donc que dans la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ la longueur du ligand L joue un rôle essentiel sur la compacité du réseau, sur la coopérativité dans l'empilement cristallin et sur les propriétés de la TS.

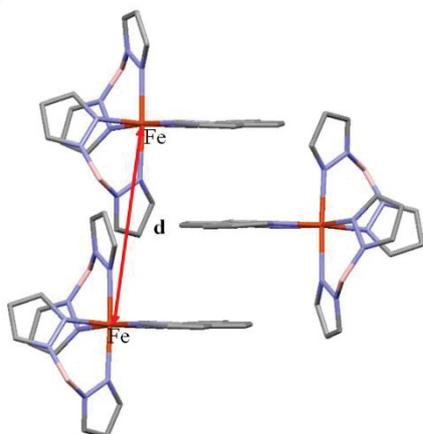


Figure III.29 : Distance intermoléculaire Fe...Fe selon l'axe *a* (en rouge).

Composé	8	9	13	11
d_{Fe-Fe} (Å) / HS	11.024(4)	10.611(2)	9.2655(6)	10.614(5)
d_{Fe-Fe} (Å) / BS	10.812(2)	10.565(1)	—	10.162(5)

Tableau III.13 Distances intermoléculaires Fe...Fe intracolonne selon l'axe cristallographique *a* pour les composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**), $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**), $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) et $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**).

L'étude du composé solvaté $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (**11**) montre que l'insertion de dichlorométhane et de méthanol dans le réseau cristallin conduit à un composé plus coopératif, en comparaison avec le composé nonsolvaté $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**), et qui présente une transition en une seule étape.

Pour le complexe (**11**) la distance entre les molécules des complexes dans une même colonne moléculaire dans l'état HS est similaire à celle du composé $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**). Les interactions intermoléculaires sont plus nombreuses pour le complexe (**11**) (Figure III.11) que pour le complexe (**9**) (Figure III.5), sans nul doute en raison de la présence des solvants. Cependant, en ligne avec la similarité des distances d_{Fe-Fe} , les transitions sont plus ou moins aussi coopératives pour l'un que pour l'autre.

Chapitre III.4. Synthèse de composés $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ et polynucléaires.

Comme nous l'avons préalablement indiqué, l'un des intérêts du ligand $(H_2B(pz)_2)_2^-$ est qu'il ne laisse que deux positions libres sur l'atome de Fe(II). En conséquence, pour compléter la coordination de l'atome Fe(II), nous ne pouvons utiliser que deux types de ligands, mono- ou bidentes. Dans la partie précédente, nous avons présenté la synthèse et l'étude de composés à base de ligands bidentes à larges plateaux aromatiques de formule $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de composés mononucléaires de formule $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ à base de ligands monodentes. Ensuite, en utilisant des ligands pontants nous escomptons synthétiser des composés di- et tétranucléaires. Nous avons tenté ce type de synthèse car à ce jour aucun composé de formule $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ ou polynucléaire à base de Fe(II) et de ligand $(H_2B(pz)_2)_2^-$ n'avaient été rapportés dans la littérature.

III.4.1. Composés à base de ligands monodentes $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$

La Figure III.30 représente une vue générale des divers composés mononucléaires $[Fe(py)_2(H_2B(pz)_2)_2]$, $[Fe(Me-py)_2(H_2B(pz)_2)_2]$, $[Fe(Me-isonic)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(Phpy)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ envisagés. Les ligands L sont représentés en position *cis* à titre indicatif, car il convient de souligner qu'avec des ligands monodentes conformations *cis* et *trans* (observée pour le précurseur $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$) peuvent être obtenues.

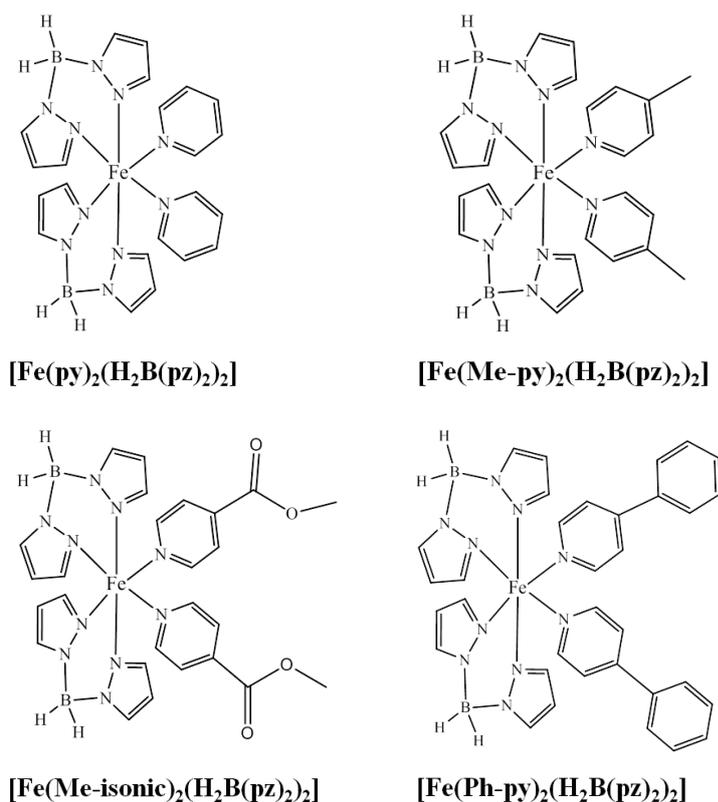


Figure III.30 : Composés mononucléaires $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ envisagés à base de ligands monodentes.

Le Schéma III.8 présente la démarche utilisée pour synthétiser les composés mononucléaires $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ à base de ligands monodentes. De façon générale, à une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ dans le méthanol est ajoutée une solution de deux équivalents de ligand L py, Me-py, Me-isonic ou Phpy (py = pyridine, Me-py = méthylpyridine, Me-isonic = Méthylisonicotinate, Phpy = Phenyl-pyridine) dans différents solvants.

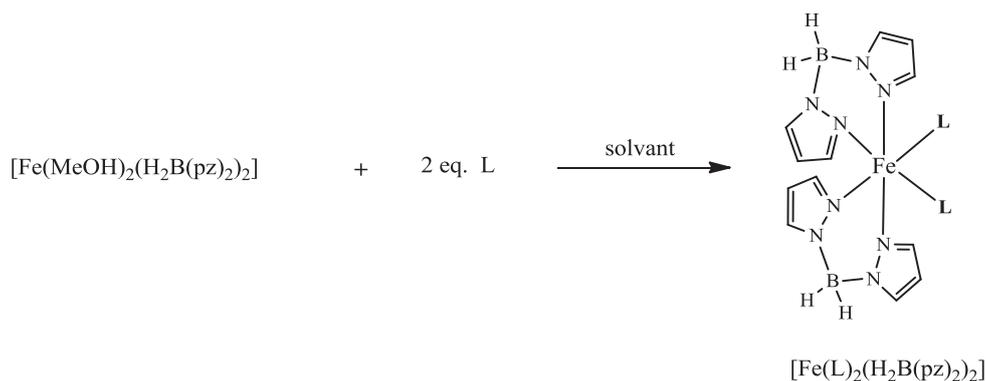


Schéma III.8 : Synthèse des composés de formule générale $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

III.4.1.1 Synthèse du composé $[Fe(py)_2(H_2B(pz)_2)_2]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.27 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajoutée la pyridine (2 mL) dégazée. Aucun changement de couleur n'est observé même après une nuit d'agitation à température ambiante. 13 mL d'éther diéthylique dégazé sont ensuite ajoutés pour forcer la précipitation d'un éventuel produit. Une poudre jaune verte est récupérée par filtration avant d'être lavée avec de l'éther diéthylique dégazé. La quantité de poudre obtenue (environ 1-2 mg) n'a malheureusement pas été suffisante pour effectuer des analyses. Devant cet échec, nous avons tenté de reproduire cette synthèse dans les mêmes conditions à plus haute température (une nuit à 70°C). Là encore aucun changement de couleur n'a été observé. L'addition d'éther diéthylique a également conduit à la formation d'une poudre jaune verte en quantité trop faible (1-2 mg) pour réaliser une éventuelle étude.

III.4.1.2 Synthèse du composé $[Fe(Me-py)_2(H_2B(pz)_2)_2]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.27 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajoutée la méthylpyridine (4 mL) dégazée. Après une nuit d'agitation le milieu réactionnel prend une couleur brun-claire. A l'instar de la synthèse précédente, pour forcer la précipitation 10 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. Malheureusement aucun précipité n'est observé. Cette synthèse a été par la suite reproduite en chauffant pendant une nuit à 70°C et le même résultat négatif a été obtenu.

III.4.1.3 Synthèse du composé $[Fe(Me-isonic)_2(H_2B(pz)_2)_2]$

La synthèse du composé $[Fe(Me-isonic)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ a été réalisée de la façon suivante. A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.24 mmol) dans le méthanol (3.3 mL) est ajoutée le méthylisonicotinate (0.48 mmol). La solution initialement vert-pâle prend rapidement une couleur orange. Après 12h d'agitation à 40°C la solution est concentrée à moitié et mise à 5°C. Des cristaux orange foncé apparaissent après 48h.

La Figure III.31 représente la structure de la molécule du composé $[Fe(Me-isonic)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ résolue et affinée à 100 K. Le complexe cristallise dans le système cristallin tétragonal, groupe d'espace $P4_2/n$. Nous observons que les molécules de méthanol ont été substituées par les ligands méthylisonicotinate en conservant la configuration *trans* l'un par rapport à l'autre. Les longueurs de liaisons Fe-N(Me-isonic) de 2.289(1) Å sont plus longues que les liaisons Fe-N($H_2B(pz)_2$) à 2.218(1) Å et 2.171(1) Å. La distance moyenne Fe-N de 2.226(1) Å indique un état HS du composé $[Fe(Me-py)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ à 100 K.

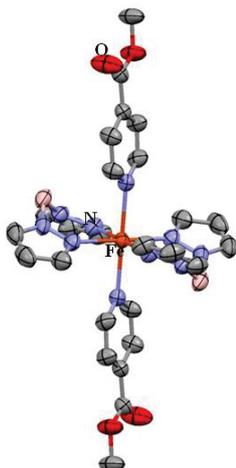


Figure III.31 : Structure du composé $[Fe(Me\text{-isonic})_2(H_2B(pz)_2)_2]$. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté. Tétraogonal $P4_2/n$, $T = 100$ K, $Z = 4$, $a = 16.3151(1)$, $c = 10.7802(5)$, $V = 2869.5(3) \text{ \AA}^3$, g.o.f. = 1.025, $R_{obs}(all) = 5.6$, $wR_{obs}(all) = 10.36$.

III.4.1.4 Synthèse du composé $[Fe(Phpy)_2(H_2B(pz)_2)_2]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.28 mmol) dans le méthanol (3.3 mL) est ajoutée une solution de 4-phénylpyridine (0.56 mmol) dans le dichlorométhane (2 mL). La solution initialement vert-pâle prend rapidement une couleur jaune. Après 12h d'agitation à 40°C la solution est concentrée à moitié et mise à 5°C. Des cristaux jaune-pâle apparaît après quelques jours.

L'analyse structurale de ces cristaux montre que le produit synthétisé est le $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2] \cdot 2Phpy$ (Figure III.32). Cette fois-ci les molécules de méthanol restent coordonnées sur l'atome de Fe(II) et les molécules de phénylpyridine forment un adduit par liaison hydrogène avec les molécules de méthanol. Les longueurs de liaisons Fe-N = 2.148(1) Å et 2.201(1) Å et Fe-O = 2.172(1) Å du composé $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2] \cdot 2Phpy$ sont similaires à celles du précurseur $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

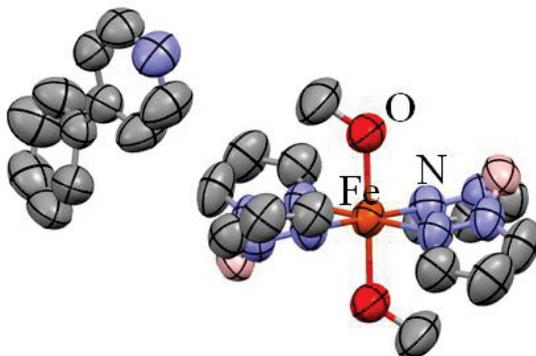


Figure III.32 : Structure du composé $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2] \cdot 2Phpy$. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis par clarté. Triclinique $P-1$, $T = 270$ K, $Z = 1$, $a = 9.266(3)$, $b = 9.617(3)$, $c = 12.115(3)$, $\alpha = 68.960(6)^\circ$, $\beta = 86.858(6)^\circ$, $\gamma = 67.238(6)^\circ$, $V = 924.6(4) \text{ \AA}^3$, g.o.f. = 1.03, $R_{obs}(all) = 4.74$, $wR_{obs}(all) = 10.38$.

III.4.1.5 Remarques et conclusions

Au cours de ce travail nous avons tenté de synthétiser divers composés mononucléaires en tentant de déplacer les molécules de méthanol du complexe $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$. Au bilan, seuls deux composés $[Fe(Me\text{-isonic})_2(H_2B(pz)_2)_2]$ et $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2] \cdot 2Phpy$ ont été isolés. Ceci montre la difficulté de coordonner les ligands monodentes comme py, Me-py, Phpy à l'atome de Fe(II) dans la série $[Fe(L)_2(H_2B(pz)_2)_2]$. En comparaison avec les ligands bidentes de la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$, les ligands monodentes (py, Me-py, Phpy) ont un champ de ligand beaucoup plus faibles, ne permettant pas, à l'exception du complexe $[Fe(Me\text{-isonic})_2(H_2B(pz)_2)_2]$, de déplacer les méthanol du composé $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$.

III.4.2. Synthèse de composés polynucléaires

L'objet de cette partie est d'obtenir des composés polynucléaires en utilisant plusieurs ligands pontants à large plateau aromatique : bpym, tpphz, tatpp et bdpz (bpym = 2,2'-bypirimidine, tpphz = tétrapyrido[3,2-a :2',3'-c :3'' :2''-h :2'''-j]phénazine, tatpp = 9,11,20,22-tétraazotétrapyrido [3,2-a :2',3'-c :3'',2''-i :2'''-n]pentacène, bdpz = dipyrido[3,2-a :2', 3'-c]phénazin-1,1'-yldipyrido[3,2-a :2',3'-c]phénazine). En fonction de la stœchiométrie des composants Fe(II), $H_2B(pz)_2^-$ et du ligand pontant L, nous avons envisagé deux types de composés di- et tétranucléaires (Figure III.33 et Figure III.36).

Parmi les ligands pontants sélectionnés, seul le ligand bpym est accessible commercialement. Dans un premier temps nous présenterons la synthèse des ligands tpphz, tatpp et bdpz et ensuite celle des composés di- et tétranucléaires. Il convient de mentionner en préambule que nous nous sommes heurtés à la difficulté de la faible solubilité des ligands tpphz, tatpp et bdpz dans les solvants organiques usuels.

III.4.2.1 Synthèse des ligands pontants tpphz, tatpp et bdpz

a) tpphz

Le ligand tpphz a été synthétisé suivant le protocole proposé par Bolger et coll. [5] (Schéma III.9).

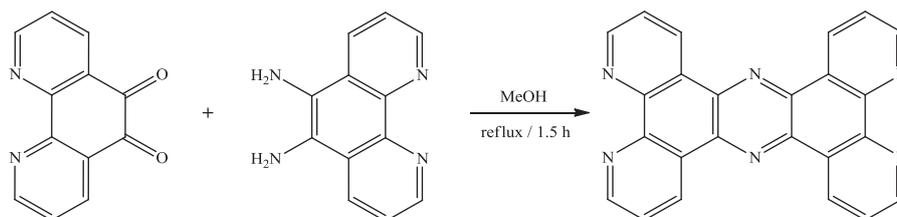


Schéma III.9 : Schéma réactionnel de préparation du tpphz.

A une solution chaude (50°C) de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (0.34 mmol) dans le méthanol (15 ml) est ajoutée sous la forme de poudre la 5,6-diamino-1,10-phénanthroline (0.34 mmol) synthétisée préalablement selon la procédure décrite par Bodige [6]. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1.5h. Le précipité brun formé est filtré à chaud et lavé avec du méthanol et de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 64 % (84 mg).

IR (cm^{-1}): 3063 (w, $\nu(=C-H)$), 1585 (m, $\nu(C=N)$), 1550, 1472 (m, $\nu(C=C)$), 1388, 1371 (s, $\nu(C-N)$), 1130, 1089 (m, $\nu(C-N)$), 812, 740 (s, $\gamma(=C-H)$).

RMN 1H (DMSO- d_6 , 400M Hz): δ (ppm) 10.23 (dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 4H), 9.47 (dd, $J = 5.1, 1.4$ Hz, 4H), 8.43 (dd, $J = 8.3, 5.1$ Hz, 4H).

b) tatpp

Pour la synthèse de ligand tatpp nous avons suivi le protocole décrit par Kim et coll. [7] (Schéma III.10).

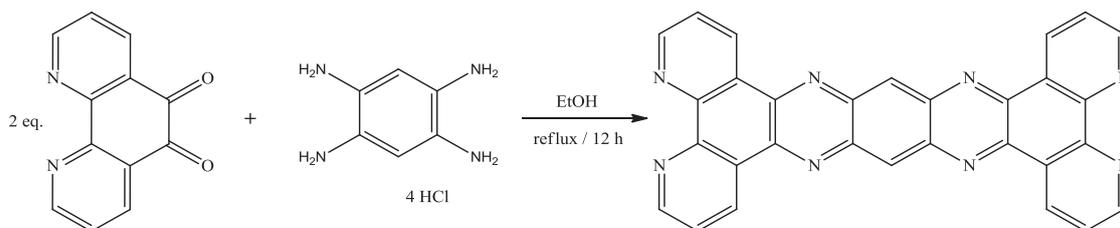


Schéma III.10 : Schéma réactionnel de préparation du tatpp.

Un mélange de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (2.4 mmol), de tétrachlorure de 1,2,4,5-tétraaminobenzène (1.19 mmol) et de K_2CO_3 (2.38 mmol) dans l'éthanol (15 mL) est porté à reflux (sous argon) pendant 12h. Après refroidissement à température ambiante, le précipité formé est filtré et lavé avec de l'eau chaude (3x15 mL) et d'éthanol à ébullition (3x10 mL). La poudre brune obtenue est sèche sous vide à 60°C. Le rendement par rapport à la quantité de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 60 % (347 mg).

IR (cm^{-1}): 3055 (w, $\nu(C-H)$), 1582 (m, $\nu(C=N)$), 1560, 1548, 1500, 1464, 1455, 1401 (m, $\nu(C=C)$), 1366, 1349 (m, $\nu(C-N)$), 1125, 1086 (w, $\nu(C-N)$), 739 (s, $\gamma(C-H)$).

RMN 1H (DMSO- d_6 400M Hz): δ (ppm) 9.06 (dd, $J = 2.8, 1.4$ Hz, 4H), 8.27 (s, 2H), 7.81 (dd, $J = 8.3, 4.5$ Hz, 4H), 7.46 (m, 4H).

c) bdpz

Le Schéma III.11 illustre la synthèse de bdpz suivant le protocole de Staffilani et coll. [8].

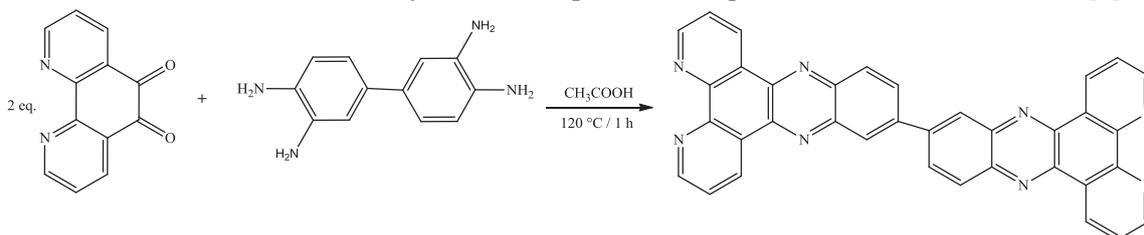


Schéma III.11 : Schéma réactionnel de préparation du bdpz.

Une suspension de 1,10-phénanthroline-5,6-dione (2 mmol), 3,3',4,4'-biphényltétraamine (1 mmol) et d'acide acétique (10 mL) est chauffée à 120°C pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, 100 mL d'eau sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité pendant environ 1h. La poudre jaune formée est filtrée, lavée avec de l'eau, ensuite avec une solution de $NaHCO_3$ à 10% et une deuxième fois à l'eau. Le précipité obtenu est séché sous vide à 50°C. Le rendement par rapport à la quantité de 1,10-phénanthroline-5,6-dione est de 85 % (478 mg). Le bdpz étant pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels, une analyse RMN n'a pas été possible.

IR (cm^{-1}): 3036 (w, $\nu(C-H)$), 1584 (m, $\nu(C=N)$), 1536, 1488 (m, $\nu(C=C)$), 1388, 1359, 1312 (m, $\nu(C-N)$), 1129, 1100, 1070, 1032 (m, $\nu(C-N)$), 805, 740 (s, $\gamma(C-H)$).

III.4.2.2 Composés dinucléaires à base de ligands pontants $\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-L)$

La Figure III.33 représente les complexes dinucléaires $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-bpym)]$, $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-tpphz)]$, $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-tatpp)]$ et $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-bdpz)]$ envisagés.

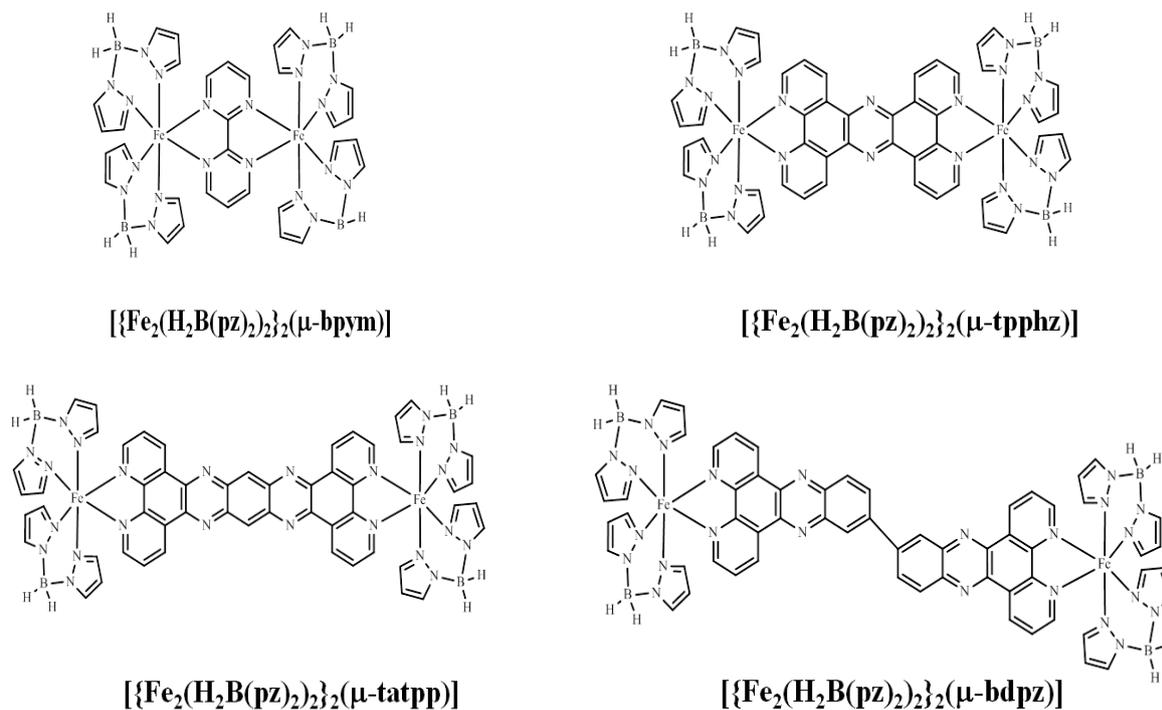


Figure III.33 : Composés dinucléaires $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]_2(\mu\text{-L})$ envisagés à base des ligands bpym, tpphz, tatpp, bdpz.

a) Synthèse

Le Schéma III.12 représente de façon générale la synthèse des composés dinucléaires $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]_2(\mu\text{-L})$. La synthèse de tous les composés dinucléaires a été réalisée à température ambiante. A une solution de deux équivalents de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_4]$ dans le méthanol est ajouté un équivalent de ligand pontant L. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant quelques jours.

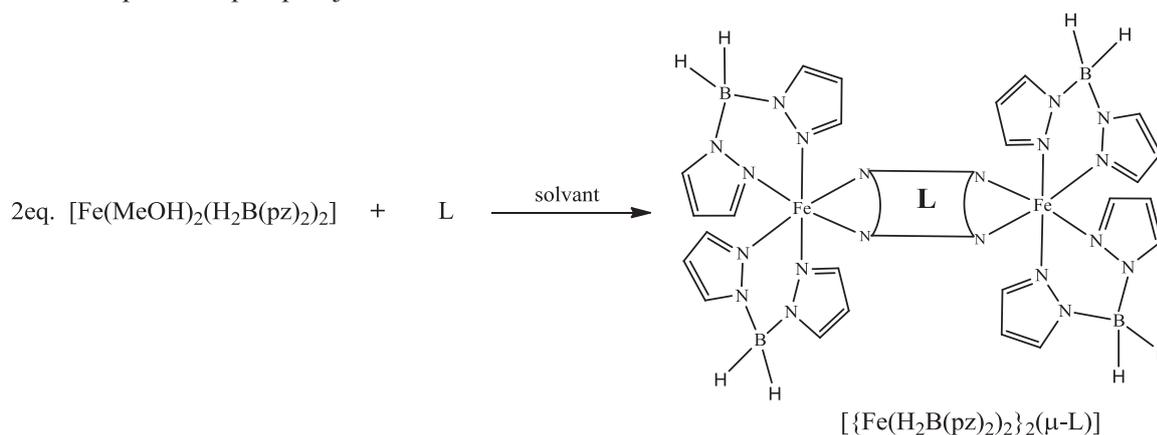


Schéma III.12 : Schéma général de synthèse des composés dinucléaires $[Fe(H_2B(pz)_2)_2]_2(\mu\text{-L})$.

b) $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2]_2(\mu\text{-bpym})$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.63 mmol) dans le méthanol (3 mL) est ajouté le ligand bpym (0.32 mmol) sous forme solide. La solution formée de couleur brune est laissée sous agitation à température ambiante pendant 48h, puis laissée pendant 24h à 5 °C. Le précipité brun

obtenu est filtré à l'air et lavé avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bpym est de 18% (56 mg).

c) $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tpphz})]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.21 mmol) dans le méthanol (3 mL) est ajouté le ligand tpphz (0.1 mmol) sous forme solide. Le tpphz étant pratiquement insoluble dans le méthanol, la suspension formée est laissée sous agitation pendant 48h. Le précipité vert foncé est récupéré par filtration à l'air et lavé avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de tpphz est de 52% (65 mg).

d) $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tatpp})]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.34 mmol) dans le méthanol (3 mL) est ajouté le ligand tatpp (0.17 mmol) sous forme solide. La suspension formée est laissée sous agitation pendant 24h, puis mise à 5°C pendant 48h. Le précipité brun obtenu est filtré à l'air et lavé avec de l'éther diéthylique (3x5 mL). Le rendement par rapport à la quantité initiale de tatpp est de 48% (105 mg).

e) $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bdpz})]$

A une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.29 mmol) dans le méthanol (8 mL) est ajouté le ligand bdpz (0.14 mmol) sous forme solide. Après 48h d'agitation, le précipité vert brun obtenu est recueilli par filtration à l'air, avant d'être lavé avec de l'éther diéthylique (3x5 mL). Le rendement par rapport à la quantité initiale de bdpz est de 62% (124 mg).

III.4.2.3 Caractérisation

Le Tableau III.14 regroupe l'ensemble des analyses élémentaires pour les composés dinucléaires synthétisés. Les analyses élémentaires des poudres obtenues sont peu satisfaisantes au regard des formules supposées pour les complexes dinucléaires attendus.

Composés	C	H	N
$[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bpym})]$			
<i>Calculé</i>	<i>44.81</i>	<i>4.47</i>	<i>32.66</i>
<i>Mesuré</i>	<i>36.17</i>	<i>3.84</i>	<i>23.05</i>
$[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tpphz})]$			
<i>Calculé</i>	<i>53.19</i>	<i>4.09</i>	<i>28.03</i>
<i>Mesuré</i>	<i>42.72</i>	<i>3.28</i>	<i>13.40</i>
$[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tatpp})]$			
<i>Calculé</i>	<i>54.68</i>	<i>3.91</i>	<i>28.34</i>
<i>Mesuré</i>	<i>49.29</i>	<i>3.2</i>	<i>14.94</i>
$[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bdpz})]$			
<i>Calculé</i>	<i>57.10</i>	<i>3.99</i>	<i>26.63</i>
<i>Mesuré</i>	<i>53.41</i>	<i>3.51</i>	<i>20.29</i>

Tableau III.14 : Analyses élémentaires des composés $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bpym})]$, $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tpphz})]$, $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-tatpp})]$ et $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bdpz})]$.

La Figure III.34 représente la superposition des spectre IR des ligands L, $KH_2B(pz)_2$ et des divers complexes. Seul le spectre IR du composé $[Fe_2(H_2B(pz)_2)_2(\mu\text{-bdpz})]$ semble confirmer la présence des ligands $H_2B(pz)_2^-$, caractérisé par des pics de vibration d'une intensité très faible autour de 2280-2400 cm^{-1} .

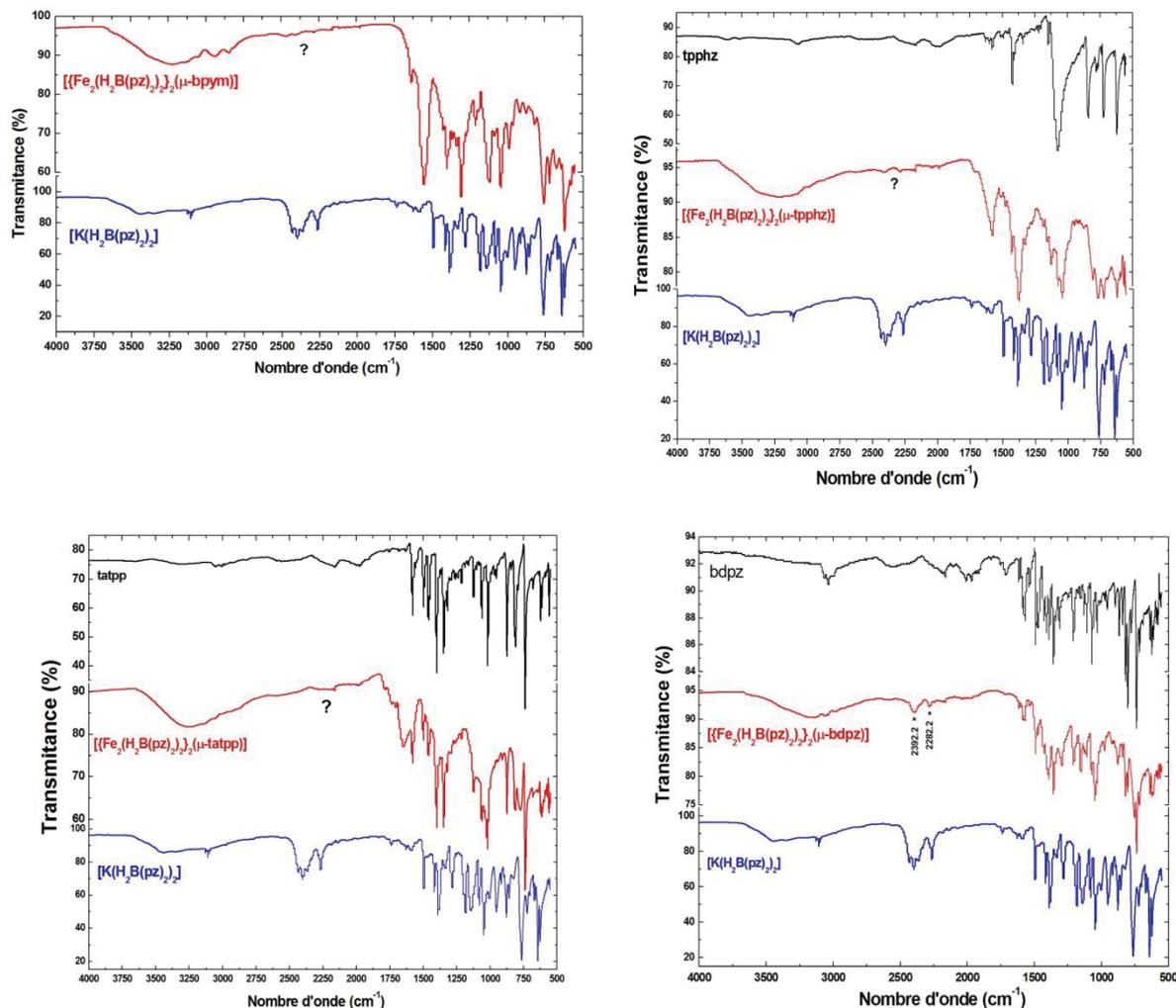


Figure III.34 : Spectres infra-rouge pour les composés $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-bpym})]$, $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-tpphz})]$, $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-tatpp})]$ et $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-bdpz})]$.

Sur la base des analyses élémentaires et des analyses IR, il est difficile de conclure sur la nature chimique des systèmes obtenus. Nous avons cependant décidé de mesurer quand même les propriétés magnétiques des systèmes $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-tatpp})]$ et $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-bdpz})]$ (Figure III.35). Nous avons traité les données en considérant pour le produit la masse molaire des composés dinucléaires attendus. Avec cette hypothèse, les deux complexes présentent à 380 K une valeur de $\chi_M T$ autour de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-tatpp})]$ et autour de $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $[\{\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\}_2(\mu\text{-bdpz})]$. Ces valeurs obtenues à haute température sont proches, quoiqu'inférieures, avec celle attendue pour deux atomes Fe(II) dans l'état HS ($6.5\text{-}7.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). La formulation exacte de ces deux complexes doit donc être proche des formules pour les complexes dinucléaires visés. Par contre, l'étude en température n'indique aucune transition de spin.

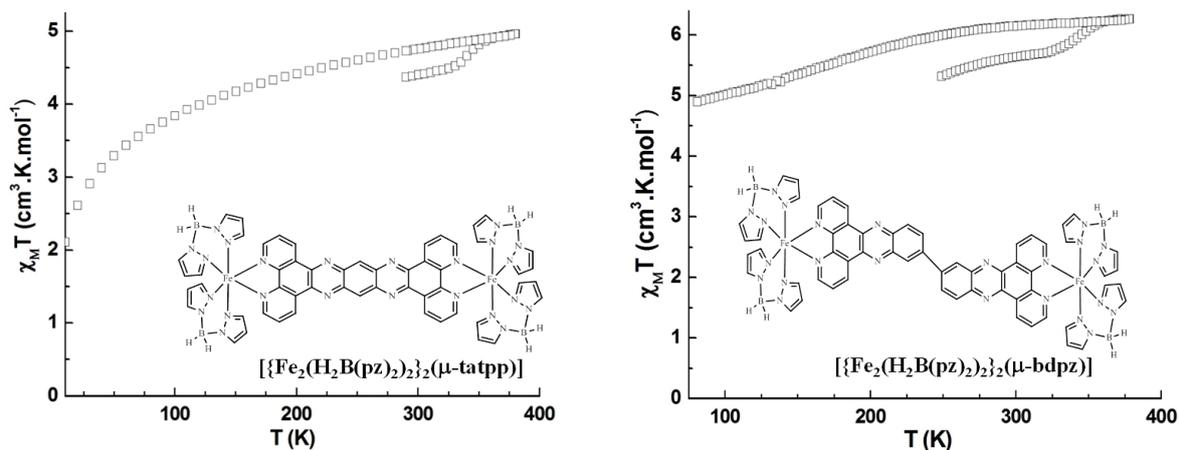


Figure III.35 : Propriétés magnétiques des composés $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-tatpp)]$ et $[\{Fe_2(H_2B(pz)_2)_2\}_2(\mu-bdpz)]$.

III.4.2.4 Composés tétranucléaires $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-L)_3]^{2+}$

La Figure III.36 illustre les composés tétranucléaires envisagés $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-bpym)_3]^{2+}$, $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-tpphz)_3]^{2+}$, $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-tatpp)_3]^{2+}$, et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-bdpz)_3]^{2+}$.

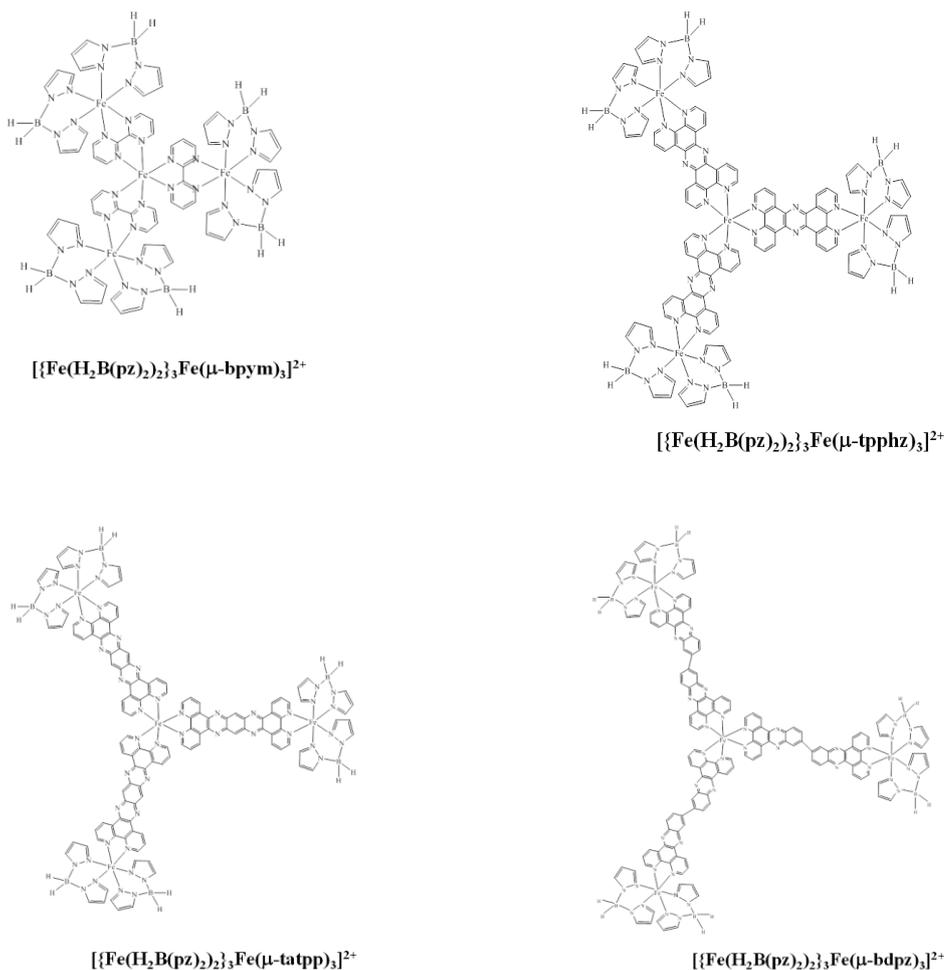


Figure III.36 : Composés tétranucléaires envisagés.

Le Schéma III.13 représente la synthèse de façon générale des composés tétranucléaires $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-L)_3]^{2+}$.

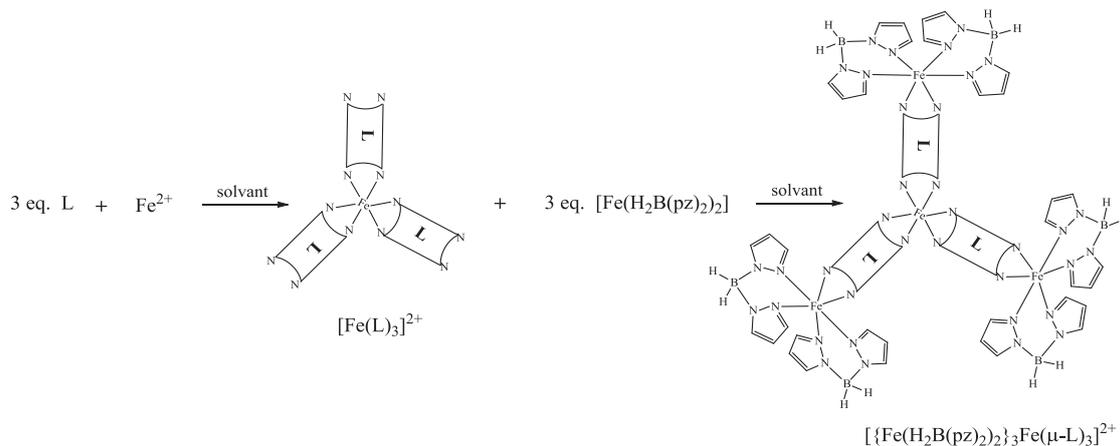


Schéma III.13 Schème général de synthèse des composés tétranucléaires.

La synthèse des composés tétranucléaires (Figure III.36) a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser le cœur $[Fe(\mu-L)_3]^{2+}$. Ensuite, à la solution de $[Fe(\mu-L)_3]^{2+}$ est ajoutée une solution de trois équivalents de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_4]$ dans le méthanol afin d'obtenir le composé $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-L)_3]^{2+}$. Toutes ces synthèses ont été réalisées à température ambiante.

a) $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-bpym)_3](BF_4)_2$

A une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.13 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajouté le ligand bpym (0.38 mmol) sous forme solide. La solution initialement vert-pâle prend une couleur rouge-bordeaux et la formation d'un précipité est observée. Après 6h d'agitation, une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.38 mmol) dans le méthanol (4 mL) est ajoutée. Le mélange obtenu est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h, puis mis à 5°C (24h). La poudre noire obtenue est filtrée et lavée avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bpym est de 40% (63 mg).

b) $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-tpphz)_3](BF_4)_2$

A une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajouté le ligand tpphz (0.06 mmol) sous forme solide. Le tpphz étant pratiquement insoluble dans le méthanol, la suspension formée est laissée sous agitation pendant 10h. Ensuite, une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.06 mmol) dans le méthanol (0.6 mL) est ajoutée et le tout laissé sous agitation pendant 24h. Le milieu réactionnel est ensuite placé à 5°C pendant 48h. La poudre brune obtenue est filtrée et lavée avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de tpphz est de 63% (15 mg).

c) $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu-tatpp)_3](BF_4)_2$

A une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.07 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajouté le ligand tatpp (0.21 mmol) sous forme solide. Le tatpp étant pratiquement insoluble le mélange formé est laissé sous agitation pendant 24h. Ensuite, une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.216 mmol) dans le méthanol est ajoutée et le tout laissé sous agitation durant 24h. Le précipité brun obtenu est recueilli

par filtration à l'air avant d'être lavé avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bpym est de 70% (130 mg).

d) $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$

A une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.06 mmol) dans le méthanol (2 mL) est ajouté le ligand bdpz (0.18 mmol) sous forme solide. Après une heure d'agitation, la formation d'un précipité orange est observée, sachant que le ligand bdpz est jaune. Après 12h une solution de $[Fe(MeOH)_2(H_2B(pz)_2)_2]$ (0.18 mmol) dans le méthanol (1.8 mL) est ajoutée et le tout laissé sous agitation pendant 12h. La poudre vert foncé obtenue est filtrée à l'air et lavée avec de l'éther diéthylique. Le rendement par rapport à la quantité initiale de bdpz est de 68% (121 mg).

e) Caractérisation

Les analyses élémentaires des divers complexes sont regroupées dans le Tableau III.15. Ces résultats divergent des formules supposées des complexes : $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$, $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tpphz})_3](BF_4)_2$, $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tatpp})_3](BF_4)_2$ et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$. Nous observons un décalage moins important entre les données mesurées et calculées pour les composés $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tatpp})_3](BF_4)_2$ et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$, les analyses restent cependant insatisfaisantes.

Composé	C	H	N
$[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ <i>Calculé</i> <i>Mesuré</i>	41.10 31.38	3.79 3.38	28.76 19.29
$[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tpphz})_3](BF_4)_2$ <i>Calculé</i> <i>Mesuré</i>	- -	- -	- -
$[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tatpp})_3](BF_4)_2$ <i>Calculé</i> <i>Mesuré</i>	55.27 51.26	3.31 2.95	24.55 18.32
$[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$ <i>Calculé</i> <i>Mesuré</i>	58.30 54.13	3.47 3.34	22.66 19.19

Tableau III.15 : Analyses élémentaires des composés tétranucléaires.

L'analyse spectrale IR (Figure III.37) a été réalisée pour les complexes $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$. Dans le cas du composé $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bdpz})_3](BF_4)_2$ le spectre IR confirme la présence de pics de faible intensité à 2397 et 2283 cm^{-1} caractéristique des ligands $H_2B(pz)_2^-$, tandis que pour le composé $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ ces fréquences caractéristiques ne sont pas observées.

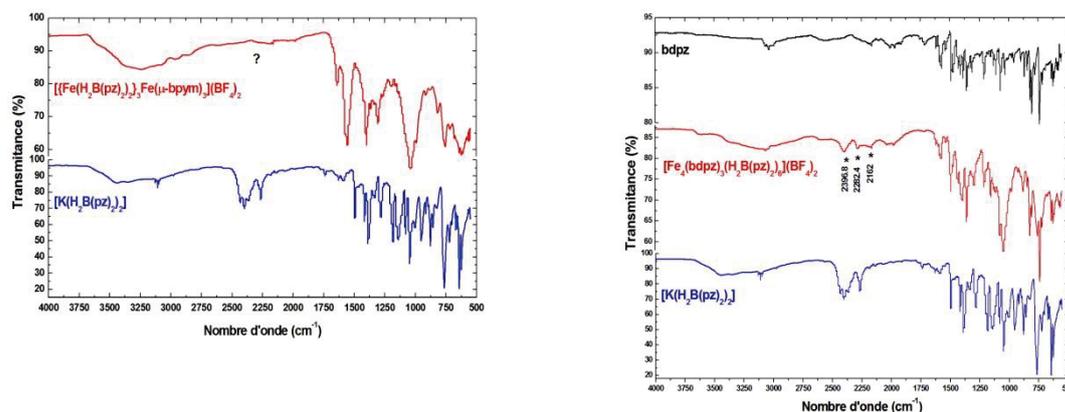


Figure III.37 : Spectre infra-rouge pour les composés $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ et $[Fe_4(bdpz)_3(H_2B(pz)_2)_6](BF_4)_2$.

La Figure III.38 représente les propriétés magnétiques des composés $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tatpp})_3](BF_4)_2$ mesurés dans le domaine 70 - 360 K à 10 kOe à l'aide d'une balance à fil de torsion. Là encore les données ont été traitées de manière approximative en supposant pour les produits les formules des composés tétranucléaires espérés. Avec cette hypothèse de départ, pour les deux complexes nous observons à 360 K une valeur de $\chi_M T$ autour de $8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si pour le composé $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ l'on considère que le cœur $[Fe(\text{bpym})_3]^{2+}$ est dans l'état BS, alors les trois atomes de Fe(II) périphériques du tétranucléaire seraient susceptibles de transiter. La valeur du produit $\chi_M T$ devrait alors tendre vers une valeur de 9.5 à $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à hautes températures. Les valeurs observées à 380 K, quoiqu'inférieures, sont relativement proches.

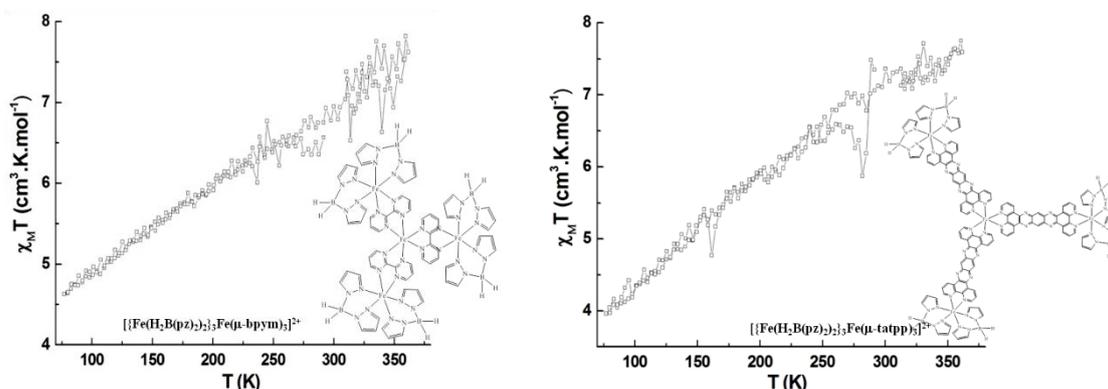


Figure III.38 : Propriétés magnétiques des composés $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-bpym})_3](BF_4)_2$ et $[\{Fe(H_2B(pz)_2)_2\}_3Fe(\mu\text{-tatpp})_3](BF_4)_2$.

En conclusion, les essais réalisés dans ce chapitre offrent de multiples perspectives. Certes, il s'agit de premiers essais et un effort important sera nécessaire pour isoler correctement, identifier et caractériser complètement les produits formés. Cependant, au vu de la difficulté à obtenir des composés polynucléaires à transition de spin, dont le nombre est très faible dans la littérature, les résultats obtenus ici pour ces composés di- et tétranucléaires sont encourageants. Les propriétés magnétiques mesurées sur certains de ces composés pourraient être compatibles avec les agencements visés de di- et tétranucléaires, malgré les analyses élémentaires insatisfaisantes. Ce sera à confirmer par une série de nouveaux travaux.

Chapitre III.5. Discussions et Conclusions

Dans cette partie, nous avons tout d'abord étudié la série de complexes mononucléaires $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. L'utilisation du ligand organique $H_2B(pz)_2^-$ nous a permis de coordonner systématiquement un seul équivalent de ligand L, de type phénanthroline étendue sur l'atome de Fe(II). L'objet était d'étudier l'influence de l'élongation du plateau aromatique sur l'organisation du réseau, la nature des interactions et les propriétés de TS, dans cinq composés : $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**10**) $[Fe(dpp)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**12**) $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**). Les complexes (**10**), (**12**) et (**13**) ont été obtenus et caractérisés pour la première fois dans cette thèse. L'étude des propriétés magnétiques de l'ensemble des composés **8** – **13** ont montré que l'élongation du ligand aromatique L entraîne une diminution de la température de la transition et la perte de la TS pour le complexe **13** qui reste dans l'état HS sur toute la gamme de température étudiée.

En fait, les études cristallographiques des complexes $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) et $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) semblent confirmer l'hypothèse que plus l'unité aromatique du ligand augmente plus les distances entre les molécules des complexes (d_{Fe-Fe}) diminuent et les interactions intra- et inter-moléculaires de type $\pi-\pi$ augmentent. De telle sorte que le réseau cristallin du $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**) est, peut être, tellement organisé que la TS est en quelque sorte bloquée.

L'étude du composé solvaté $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot Me-OH$ (**11**) dans la partie III.3.4. montre que l'insertion de dichlorométhane et méthanol conduit à un composé avec une transition complète en une seule étape. Le composé non solvaté présente lui une transition en deux étapes et un résidu HS à basse température.

Le Tableau III.16 regroupe certaines caractéristiques des composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. Pour les composés **8**, **9**, **11** et **13** aucune corrélation entre la température $T_{1/2}$, le caractère abrupt de la transition et la distance moyenne $\langle d_{Fe-N} \rangle$ n'est observée. Par exemple, les composés $[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**8**) et $[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**9**) ont des distances $\langle d_{Fe-N} \rangle$ identique et présentent un caractère abrupt de la transition de spin différent. Egalement, le complexe solvaté $[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot Me-OH$ (**11**) présente une distance moyenne $\langle d_{Fe-N} \rangle$ similaire à celle du composé $[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (**13**), mais ce dernier reste dans l'état HS sur toute la gamme de température étudiée. Par contre la distance d_{Fe-Fe} semble quelque peu corrélée avec la nature de la transition. En effet le complexe **8** avec d_{Fe-Fe} maximal montre la transition la plus graduelle, le complexe **13** avec d_{Fe-Fe} minimal reste bloqué dans l'état HS, et les complexes **9** et **11** avec une même valeur de d_{Fe-Fe} intermédiaire montrent des transitions de spin relativement abruptes.

Composés	$T_{1/2}$ K	Θ_{HS}	Θ_{BS}	$\Delta\Theta$	$\langle d_{Fe-N} \rangle$ HS	d_{Fe-Fe}
$[Fe(bpy)(H_2B(pz)_2)_2]$ (8)	160	130.38	77.66	52.72	2.186	11.024
$[Fe(phen)(H_2B(pz)_2)_2]$ (9)	164	112.16	63.19	48.97	2.185	10.611
$[Fe(bdppz)(H_2B(pz)_2)_2]$ (13)	HS	135.24	-	-	2.191	9.265
$[Fe(dpq)(H_2B(pz)_2)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ (11)	177	147.36	60.37	86.99	2.195	10.614

Tableau III.16 : Différents paramètres caractéristiques des composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. (Pour les composés (**8**) et (**9**) ces paramètres ont été calculés selon les structures les structures NEFTX01/NEFTX et NEFSUM/NEFSUM03 – base de données CSD).

Par contre, il est intéressant de constater sur la base des structures HS et BS des complexes **8**, **9** et **11** qu'à l'instar des composés $[Fe(PM-L)(NCS)_2]$ et $[Fe(L)(NCS)_2]$ une certaine corrélation existe entre $\Delta\Theta$ et la température de transition $T_{1/2}$. En effet un $\Delta\Theta$ plus important pour le complexe **11** correspond aussi à un $T_{1/2}$ plus élevé. En comparaison avec les composés $[Fe(PM-L)(NCS)_2]$ et $[Fe(L)(NCS)_2]$ pour lesquels plus le paramètre Θ dans l'état HS a des valeurs importantes plus la coopérativité du système augmente, dans la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ aucune tendance n'est observée (Figure III.39). Dans le même temps, nous observons que pour les composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ dans l'état HS, Θ prend des valeurs plus faibles que pour les autres deux séries de complexes. Ceci peut s'expliquer par le fait que selon les ligands utilisés ($H_2B(pz)_2^-$, NCS^- , L), les sphères de coordination ont une géométrie légèrement différente.

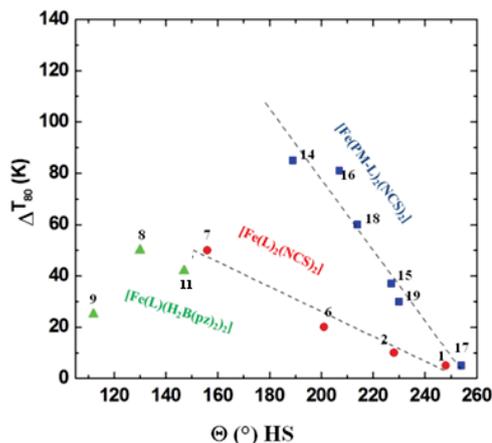


Figure III.39 : Evolution du paramètre ΔT_{80} en fonction de la distorsion trigonale Θ (HS) ■ correspond aux composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, ● correspond aux composés $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et ▲ correspond aux composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$

L'un des objectifs de cette thèse était d'étudier les deux séries de complexes $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ afin d'apporter des informations supplémentaires sur les caractéristiques de la transition de spin, également de vérifier si l'on est capable de prédire et/ou de contrôler le développement du réseau cristallin dans une série donnée de complexes selon l'élongation des ligands L, et enfin d'analyser les conséquences sur les interactions intermoléculaires. La Figure III.40 représente globalement, l'évolution du réseau cristallin selon l'élongation du ligand aromatique pour les séries $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ étudiées dans cette thèse et également pour la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ étudiée auparavant dans le groupe.

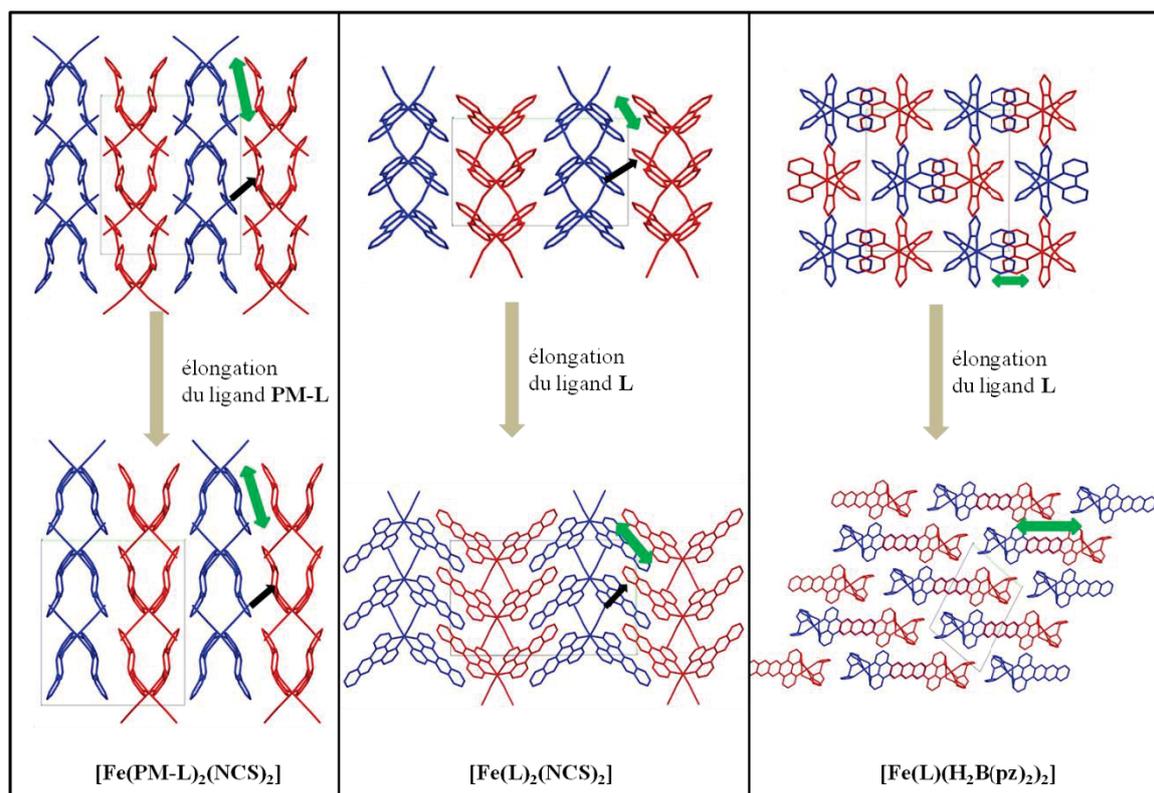


Figure III.40 : Evolution du réseau cristallin avec l'élongation des ligands PM-L et L pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$, $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$. Par clarté, les molécules de solvants ont été omises. Les flèches noires représentent les interactions S...H(C) et les flèches vertes les interactions π - π .

Il est intéressant de constater une similitude de l'empilement cristallin dans les séries $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$. Dans les deux cas, les molécules s'organisent sous la forme de colonnes moléculaires selon une direction donnée pour former des plans moléculaires selon cette même direction. En fonction de l'orientation des ligands NCS^- deux types de colonnes sont distinguables : l'une pour laquelle les NCS^- sont orientés vers le bas (rouge) et l'autre pour laquelle les NCS^- sont orientés vers le haut (bleu). Si nous observons l'orientation et le développement des ligands dans l'espace, l'angle d'orientation des ligands PM-L par rapport aux colonnes moléculaires est légèrement différent des ligands L, L'une des différences toutefois est que dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ l'ensemble des composés issus de ce travail présente des unités asymétriques localisées sur un élément de symétrie, tandis que dans la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ ce n'est pas le cas pour certains composés. Par contre pour les deux séries $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ il a été observé que l'élongation du ligand aromatique L peut favoriser l'insertion de molécules de solvant dans le réseau cristallin.

Dans la série $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ nous avons observé que l'élongation du ligand L entraîne une organisation du réseau différente. Similairement aux deux autres familles de composés, les molécules s'organisent sous la forme de colonnes moléculaires (rouge et bleu) selon une direction donnée. Seuls les composés contenant les ligands plus courts ont les molécules (les atomes de Fe(II)) alignées suivant un axe de symétrie d'ordre 2. L'élongation du ligand entraîne une diminution des distances entre les molécules dans une même colonne moléculaire avec la formation d'un réseau cristallin plus compact.

Par rapport aux interactions intermoléculaires, dans la partie II nous avons montré que pour les composés $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ ce type d'interactions est similaire. Plus précisément,

deux types d'interactions intermoléculaires ont été observés ; l'une implique les branches NCS^- de type S...H(C) et l'autre implique les cycles aromatiques de type $\pi-\pi$. Pour les composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$, les interactions intermoléculaires impliquent essentiellement les anions $H_2B(pz)_2^-$ et les cycles aromatiques de type $\pi-\pi$. Il a été par ailleurs constaté que plus le plateau aromatique était long, plus le nombre d'interactions était fortes. Pour les complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ nous avons observé qu'avec l'élongation des ligands PM-L et L, les réseaux cristallins deviennent de moins en moins compacts. Dans le cas des complexes issus de la famille $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$ la situation est opposée. Plus l'unité aromatique du ligand croît, plus la compacité de réseau augmente.

En ce qui concerne maintenant les propriétés de TS, dans la série de complexes $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ l'élongation du ligand PM-L et L a une influence totalement différente sur la TS. A savoir que dans la série $[Fe(PM-L)_2(NCS)_2]$ avec l'élongation des ligands PM-L, les composés restent dans l'état HS, alors que dans la série $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ l'élongation du ligand L entraîne la stabilisation de l'état BS avec un déplacement de la température de transition vers les hautes températures. Pour les composés $[Fe(L)(H_2B(pz)_2)_2]$, l'élongation des ligands L entraîne une stabilisation de l'état HS avec un déplacement de la $T_{1/2}$ vers les basses températures et même la perte de la transition.

Bibliographie

-
- [1] J.A. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3008.
- [2] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276.
- [3] A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet, M. C. Muñoz, *Chem. Commun.*, **2004**, 1390.
- [4] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3170.
- [5] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2937.
- [6] S. Bodije, F. M. MacDonnel, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, No. 47, 8159.
- [7] M. J. Kim, R. Konduri, H. Ye, F.M. MacDonnell, F. Puntorieta, S.Serroni, S. Campagna, T Holder, G. Kinsel, K. Rajeshwar, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2471.
- [8] M. Staffilani, P. Belser, L. De Cola, F. Hartl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 335.

Partie IV Mise en forme à l'échelle nanométrique

Chapitre IV.1. Elaboration de films minces par sublimation

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la réalisation de films minces des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** par *sublimation*. L'un des avantages de cette technique est qu'elle permet d'obtenir des objets propres et facilement identifiables sur une surface. L'épaisseur du film peut par ailleurs être ajustée en jouant avec la température et le temps de dépôt. Pour réaliser de tels films par sublimation, le composé à TS idéal doit posséder les caractéristiques suivantes : 1) masse molaire faible, 2) neutralité de charge 3) absence de molécules non coordonnées tels que des solvants, 4) un comportement à TS bien défini et une longue durée de vie de l'état photoexcité par la lumière à basse température (effet LIESST [1]) pour pouvoir envisager des études avec excitation par la lumière.

La difficulté est que la majorité des composés à TS à base de Fe(II) présente des entités non coordonnées dans le réseau cristallin comme des anions ou des molécules des solvants. Beaucoup sont basés sur des ligands lourds. Le point le plus critique parmi les caractéristiques évoquées ci-dessus est la neutralité: dans la plupart des composés à TS à base de Fe(II) la neutralité est assurée par des ligands anioniques tels que les thiocyanates NCS^- . Malheureusement, ces ligands peuvent s'avérer trop faiblement lié à l'ion métallique pour résister à la sublimation. Dans ce cas, la solution est d'utiliser des ligands chélatants anioniques.

Dans ce contexte, parmi les composés à TS connus dans la littérature, nous avons sélectionné les composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** ($\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 = \text{bis}(\text{hydrido})\text{bis}(1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{borate}$, bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 9,10-phénanthroline) (voir partie III.2.). Ces composés répondent à tous les critères énumérés ci-dessus : 1) une masse molaire faible : 505.96 g/mol pour **1** et 529.98 g/mol pour **2** ; 2) la charge +2 de l'ion Fe(II) est neutralisée par deux ligands organiques bidentes $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$ qui sont fortement liés au fer par effet chélate ; 3) ils n'ont pas de molécules de solvant non coordonnées dans le réseau cristallin ; 4) ils présentent une TS abrupte autour de 160 K pour **1** et abrupte avec une hystérèse de 4 K à 164 K pour **2**, déterminées par mesure magnétique [2], spectroscopie Mössbauer et mesure de capacité thermique [6], et présentent tous deux l'effet LIESST à basse température, avec $T(\text{LIESST}) = 52 \text{ K}$ pour **1** et $T(\text{LIESST}) = 44 \text{ K}$ pour **2** [6]. Nous allons maintenant présenter l'élaboration et l'étude de films minces et de sous-monocouches à partir des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** par sublimation sous haut et ultra-haut vide.

IV.1.1. Etat de l'art

Le cahier de charge très stricte imposé à un matériau à TS pour être sublimé explique qu'à ce jour très peu d'études existent sur ce sujet dans la littérature. La première élaboration de films mince par *sublimation* a été réalisée à partir du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [3] (cf partie I). Des résultats non publiés montrent la fragilité des films faits à partir de ce composé [4].

Plus récemment, Naggert et coll. [5] ont publié en 2011 (pendant la réalisation de ce manuscrit) des films des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** que nous avons sélectionnés, par sublimation à 10^{-2} mbar sur substrat froid, et cette fois les films sont stables à l'air. La Figure IV.1 montre des images AFM des films du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (480 nm sur verre) et du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (410 nm sur silicium). Ces films ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure IV.2) et montrent des TS moins coopératives que pour les composés massifs. Les études de l'effet LIESST réalisés sur ces films minces, après irradiation à 525 nm, montrent des photoconversions de 83% pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et de 85% pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$. Les températures $T(\text{LIESST})$ sont similaires à celles mesurées sur les composés massifs [6], 44 K pour $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et 51 K pour $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$.

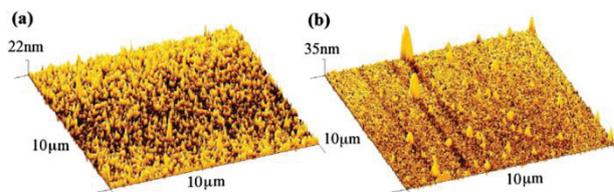


Figure IV.1 : Images AFM a) film de $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (480 nm sur verre) et b) film de $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (410 nm sur silicium).

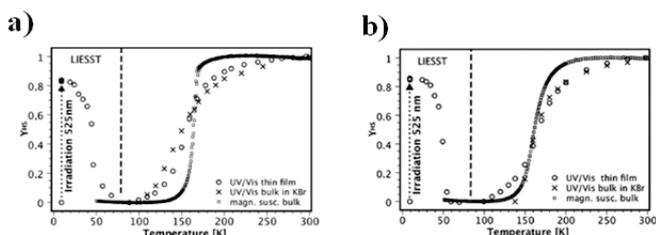


Figure IV.2 : Evolution de la fraction γ_{HS} en fonction de la température suivie par des mesures d'absorption UV-visible et magnétiques des composés a) $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et b) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$.

IV.1.2. Synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$

Une attention toute particulière a dû être accordée à la pureté des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** avant toute évaporation sous vide. En effet toute impureté peut aisément se retrouver sur la surface du substrat et rendre excessivement difficile une interprétation correcte de la densité électronique telle que vue par microscopie à effet tunnel. Pour cette raison, nous avons envisagé deux voies différentes de synthèse (Schéma IV.1). La voie A est une synthèse directe réalisée dans l'eau en rapport stœchiométrique des ligands $\text{KH}_2\text{B}(\text{pz})_2$ / bpy ou phen et sulfate de Fe(II). La synthèse par la voie B est réalisée dans un mélange méthanol/dichlorométhane en utilisant le précurseur $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ synthétisé et isolé préalablement (voir partie III.3.2.). En résultat de ces deux voies de synthèse nous obtenons les composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** sous forme de poudre violette.

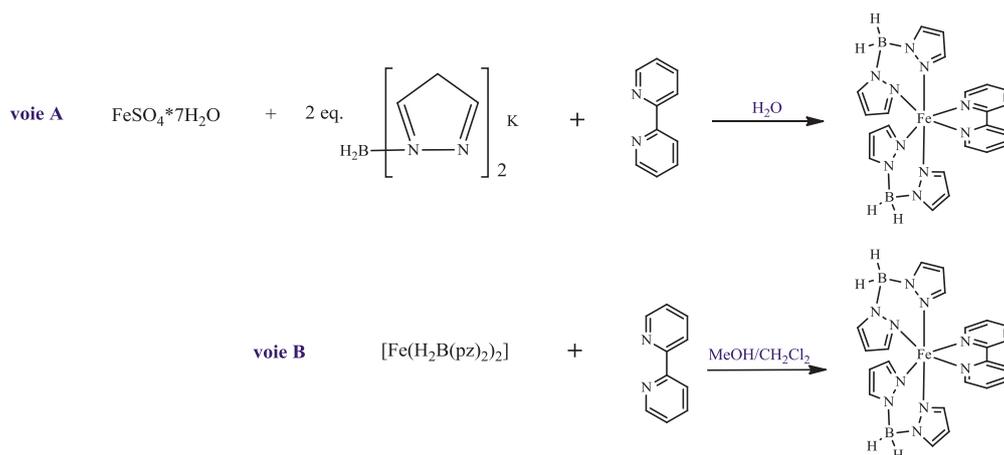


Schéma IV.1 : Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** : voie A et voie B. La synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** est similaire.

Une attention particulière a été accordée au ligand bis(1*H*-pyrazol-1-yl)diborohydure de potassium $\text{K}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2$, qui peut être facilement contaminé par une quantité importante de tétraborohydure de potassium et/ou tris(1*H*-pyrazol-1-yl)borohydure de potassium. Le premier va

réagir avec l'eau et former des borates de potassium solubles, et le second réagit facilement avec le Fe(II) pour donner le complexe $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$. Ce complexe répond à quasiment l'ensemble des critères que nous avons énoncé pour le choix de composés à sublimer. Cependant, il présente un comportement thermique compliqué [7], avec une absence totale d'état photoinduit à basse température, ce qui nous a conduit à ne pas le considérer comme un candidat potentiel, à la différence d'autres groupes de recherches [8]. Il se révèle donc un contaminant pour l'évaporation. Pour les études réalisées dans cette partie, comme dans la partie précédente (partie III), nous avons synthétisé le ligand $\text{K}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2$ et nous nous sommes assurés qu'il ne contenait pas de traces de $\text{KHB}(\text{pz})_3$.

Après un certain nombre d'essais, nous avons pu conclure que la meilleure approche consistait à utiliser la voie B pour obtenir des monocristaux des deux composés. Les paramètres de maille des cristaux obtenus à température ambiante pour les deux composés sont en parfait accord avec les données publiées précédemment [2]. Cependant, une observation attentive de ces cristaux au microscope montre la présence d'impuretés incolores sur certains cristaux. Nous avons donc sélectionné des cristaux « propres » au microscope (Figure IV.3).



Figure IV.3 : Cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** choisis au microscope.

Malgré le fait que les cristaux ont été choisis minutieusement au microscope les analyses centésimales se sont révélées encore insatisfaisantes. Par contre après un unique lavage à l'eau froide ces impuretés se solubilisent et les analyses des cristaux des composés **1** et **2** correspondent alors parfaitement au résultat désiré. Il faut souligner que si plus d'un lavage est effectué, les cristaux se dégradent visiblement.

Le Tableau IV.1 et le Tableau IV.2 regroupent les analyses centésimales des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** obtenus sous la forme de poudre et monocristaux. Ces analyses montrent que dans tous les cas seuls les monocristaux des composés **1** et **2** lavés à l'eau froide donnent des résultats satisfaisants.

	C	H	N	B	Fe
Calculé	52.22	4.78	27.68	4.27	11.04
Voie A	51.63	4.66	27.27	4.82	11.43
Voie A après la sublimation	51.63	4.78	26.94	4.27	11.04
Voie B	51.30	4.77	27.36	4.76	11.84
Voie B monocristaux choisis au microscope	51.72	4.99	27.29	*	*
Voie B monocristaux lavés avec l'eau froide	52.23	4.92	27.97	3.79	11.13

Tableau IV.1 : Analyses centésimales du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1**.

	C	H	N	B	Fe
Calculé	54.39	4.56	26.43	4.08	10.54
<i>Voie A</i>	48.91	4.40	30.05	*	*
<i>Voie B</i>	53.76	4.65	26.38	*	*
<i>Voie B monocristaux choisi au microscope</i>	48.56	4.49	20.32	*	*
Voie B monocristaux lavés avec l'eau froide	54.36	4.69	26.69	3.77	10.86

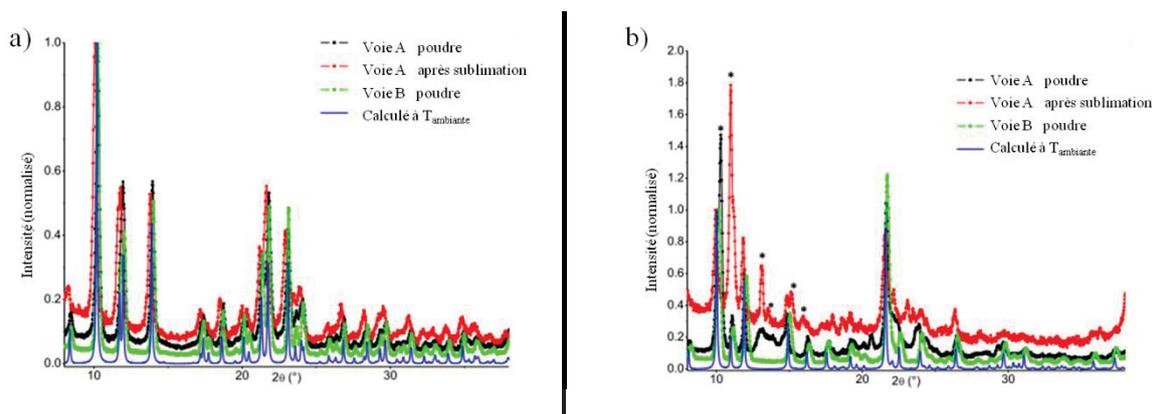
Tableau IV.2 : Analyses centésimales du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**.

IV.1.3. Evaporation des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** sous vide primaire (≈ 0.1 mbar).

Dans un premier temps, nous avons réalisé la sublimation de composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** dans les conditions standards du laboratoire, à l'aide d'un doigt refroidi par un flux d'eau glacée sous vide primaire (≈ 0.1 mbar), soit des conditions semblables à celles utilisées par Naggert et coll. [5]. La sublimation d'environ 20 mg de produit a été réalisée en 2–3 jours à une température de 120°C pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ et 130°C pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$. Les produits sublimés sont de couleur violet pâle. La sublimation des composés obtenus tant par la voie A que la voie B donne un résidu brun dans le tube de Schlenck utilisé comme creuset. Nous supposons que ce résidu brun est dû à des processus de décomposition, comme observé précédemment pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [4]. Cette hypothèse a été confirmée par le résultat des analyses centésimales et réflectivité d'absorption du résidu, qui ne correspondent pas aux composés de départ.

IV.1.3.1. Diffractogrammes des composés $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** massifs et sublimés sous vide primaire

Sur la Figure IV.4 sont reportés les diffractogrammes à température ambiante des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** obtenus par les deux voies de synthèses A et B et après la sublimation. Nous observons qu'ils sont en bon accord avec les diffractogrammes calculés à partir des structures cristallines des composés à température ambiante rapportées dans la littérature [2].

Figure IV.4 : Diffractogrammes des composés a) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et b) $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** à température ambiante, avant et après la sublimation. Les impuretés sont signalées par des étoiles noires.

Cette comparaison démontre également que la cristallinité des produits est conservée lors de la sublimation. Aucune différence n'est observée entre les voies A et B pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** (Figure IV.4.a). Pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** (Figure IV.4.b) les

diffractogrammes montrent un mélange de phases pour la voie A conservé lors de la sublimation, en accord avec les analyses centésimales insatisfaisantes (Tableau IV.2).

Le diffractogramme à température ambiante du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** a été calculé à partir de la structure NEFTEX01 (Cambridge Structural Database) et tous les diffractogrammes ont été normalisés par rapport au pic de Bragg (1 1 -1) à 10.18° . Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** le diffractogramme à température ambiante a été calculé à partir de la structure NEFSUM (Cambridge Structural Database) et tous les diffractogrammes ont été normalisés par rapport au pic de Bragg (1 1 -1) à 10.01° .

IV.1.3.2. Propriétés optiques des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** massifs et sublimés sous vide primaire

Les propriétés physiques des composés **1** et **2** avant et après sublimation ont été vérifiées par mesures optiques (Figure IV.5). En dessous de 650 nm, l'absorption est proche de l'unité (Figure IV.5.a et c). Ceci est en accord avec la couleur violette des produits. La diminution de la bande d'absorption autour de 830 nm (bande caractéristique de la transition d-d de l'état HS) est caractéristique d'une TS thermique et son augmentation à basse température est associée à la TS photoinduite. Les températures associées à la TS thermique et photoinduite sont de 155(5) K et 59(2) K pour $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et 160(5) K et 52(3) K pour $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** (Figure IV.5.b et d). Ces températures sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature [2,6].

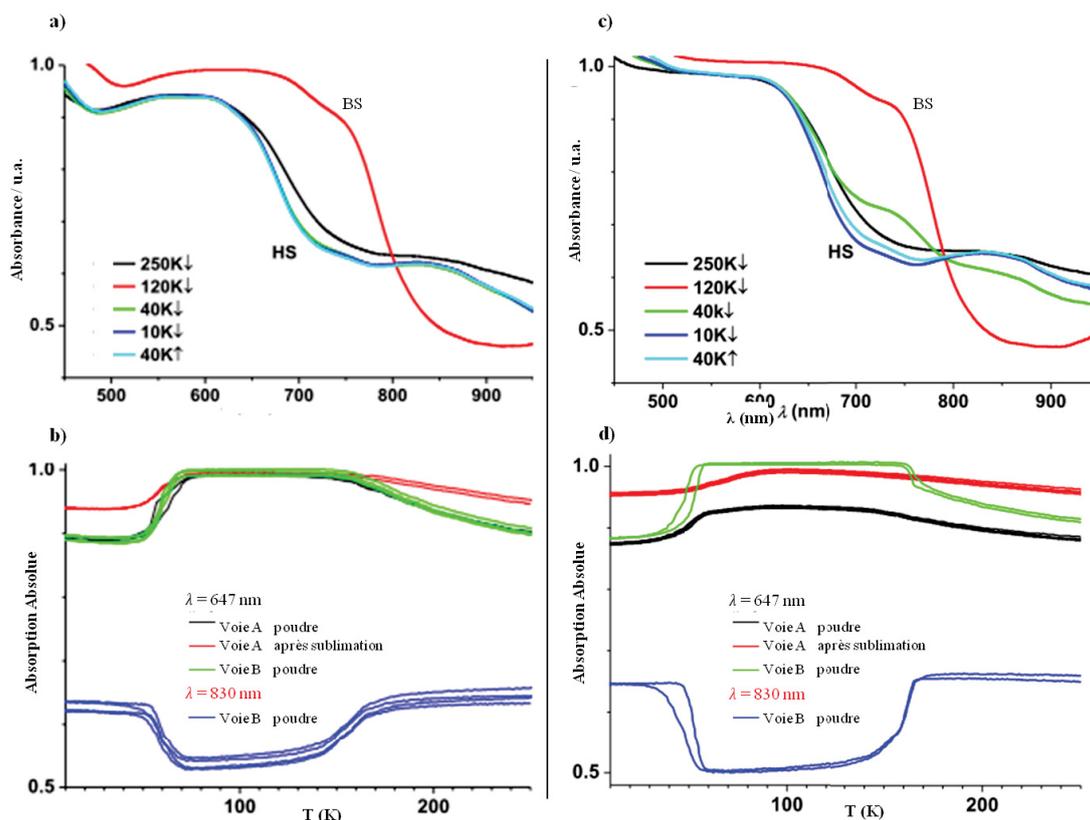


Figure IV.5 : Variation du spectre d'absorption du composé a) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et c) $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** à 250, 120, 40, 10 et 40 K et évolution des absorbances à 647 et 830 nm en fonction de la température pour le composé b) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et d) $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**.

Le résultat des analyses centésimales (Tableau IV.1 et Tableau IV.2), des diffractogrammes (Figure IV.4) et des mesures d'absorption (Figure IV.5) montre que dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1**, tant la voie A que la voie B donnent des résultats identiques et en accord avec

ceux rapportés précédemment dans la littérature. A l'opposé pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**, seule la voie B donne des résultats satisfaisants.

IV.1.4. Elaboration de films minces des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** par évaporation en UHV

L'élaboration des films minces des composés **1** et **2** sous haut vide a été réalisée par Jenny C. Oberg, (dans le cadre de son travail de doctorat) et par le Dr. Fadi El Hallak de l'University College of London, sous la direction du Dr. Cyrus F. Hirjibehedin. Pour cette étude, nous avons utilisé les poudres des composé **1** et **2** obtenues par la voie B. La sublimation des composés sous vide secondaire à haute température conduit à l'observation du même résidu brun. Seule l'utilisation des monocristaux lavés à l'eau froide sous ultra-haut vide à une température de 80°C permet d'éviter la formation de ce résidu. Les films des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** ont été réalisés à une pression de 5.10^{-7} mbar sur des substrats en verre, quartz, Cu, et Kapton. Les températures d'évaporation ont été de 130°C pour **1** et 160°C pour **2**, avec un taux de dépôt de 0.7 Å/s mesuré avec une balance à quartz. Les films réalisés ont une épaisseur de 355 nm pour **1** et 564 nm pour **2** [9].

Il a été observé que les films des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** déposés sur différents substrats montrent des topologies différentes. La Figure IV.6.a et la Figure IV.6.b montrent, respectivement, des images AFM du composé **1** évaporé sur une surface d'or et de quartz. La Figure IV.6.c montre une image AFM du composé **2** évaporé sur une surface d'or. On peut voir que le composé **1** forme des micro-cristallites dispersées sur la surface avec des tailles comprises entre 1.5 µm et 3 µm et une hauteur jusqu'à environ 160 nm. Alors que le composé **2** forme un film homogène sans formation de cristallites. Ce dernier point est en accord avec les résultats rapportés par Naggert et coll. précédemment [5], tandis que la formation de cristallites pour le composé **1** diffère de leurs résultats. Ceci peut être expliqué par le fait que, à la différence des travaux de Naggert et coll., dans notre cas les films n'ont pas été déposés sur un substrat refroidi, et ont été sublimés sous vide plus poussé. De plus aucune précision n'est apportée par Naggert et coll. sur la pureté des produits avant sublimation, alors que comme nous l'avons vu celle-ci n'est en aucun cas assurée même avec des monocristaux.

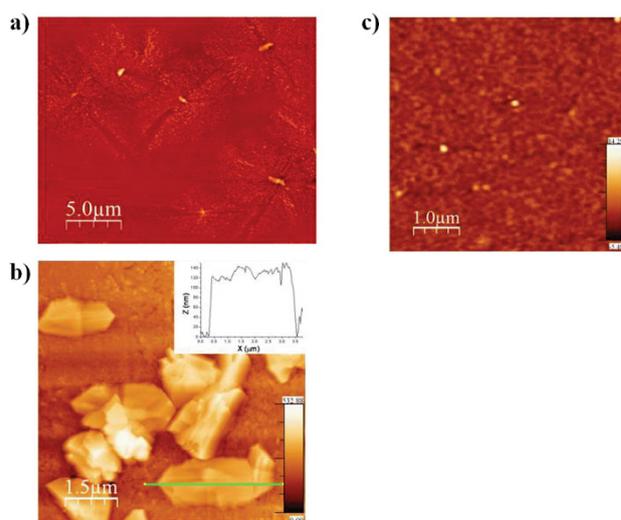


Figure IV.6 : a) Image AFM du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** déposé sur un substrat d'or et b) sur un substrat en quartz ;c) Image AFM d'un film de $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** déposé sur un substrat d'or.

IV.1.4.1. Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été mesurés par Michele Serri, dans le cadre de son travail de doctorat, sous la direction du Dr. Sandrine Heutz, à l'Imperial College de Londres. Dans un premier temps, les spectres Raman ont été enregistrés à températures ambiante à partir des composés massifs $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** en poudre (Figure IV.7.a et Figure IV.8.a) dans le domaine $100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences au-dessus de 650 cm^{-1} sont attribuées à des modes de vibrations des ligands $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$, bpy et phen, les fréquences entre 100 et 650 cm^{-1} sont attribuées à des modes de vibration du noyau octaédrique FeN_6 . Pour ces dernières, il est connu qu'ils passent à des fréquences inférieures selon la transition de l'état HS vers l'état BS [6]. Le spectre Raman du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** à température ambiante est en très bon accord avec le spectre rapporté précédemment dans la littérature [6] (Tableau IV.3).

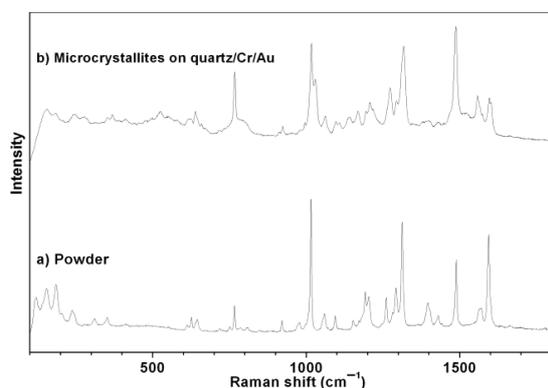


Figure IV.7 : Spectres Raman du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** à température ambiante a) composé massif et b) film sur un substrat en or.

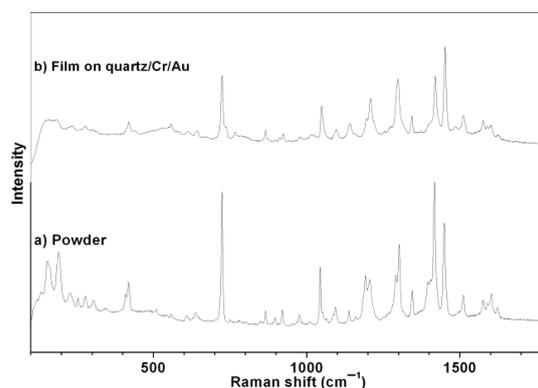


Figure IV.8 : Spectres Raman du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** à température ambiante a) composé massif et b) film sur un substrat en or.

La Figure IV.7.b montre le spectre Raman du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** évaporé sur un substrat en or à température ambiante dans le domaine $100-1800 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences caractéristiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ mesurées sur la poudre se retrouvent sur toute la gamme de fréquences du spectre mesuré sur le composé évaporé sur le substrat en or. Ceci indique non seulement que l'intégrité des molécules a été préservée après le dépôt, mais également l'état HS du composé après dépôt (Tableau IV.3).

Le spectre Raman réalisé sur le film du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** déposé sur le substrat en or présente la plupart des fréquences caractéristiques observées pour le composé à l'état de poudre (Figure IV.8.b. et Tableau IV.3). Malgré le fait que les pics aux basses fréquences soient relativement peu résolus par manque de sensibilité, nous observons suffisamment de pics pour démontrer la conservation de l'intégrité des molécules et l'état HS du matériau déposé sur le substrat en or (Tableau IV.3).

Composé 1 (poudre)	Composé 1 film mince	Composé 2 (poudre)	Composé 2 film mince	Littérature [6]
120		133		
154	155	154	156	
185	185	189	185	189
204		229	231	231
237	239	254		253
311				258
	277	278	278	277
351	351	305		308
612	612	343		
626	626	409		410
645	645	418		418
718		508		503
752		569	557	
767	767			589
785		607	613	607
810	811	638	642	638
848				703
921	921	723	723	724
978			766	
1015	1017	865	865	865
1059	1061	897	897	899
1094	1095	920	923	920
1152		977	978	977
1171		1009		
1192	1195		1016	
1204	1207	1043	1048	1044
1261		1094	1094	1095
	1271	1137	1140	1137
1291	1293	1159	1160	
1312	1315	1192	1195	1193
1396	1396	1204	1207	1207
1429	1429	1294	1296	1292
1488	1489	1302		1303
1567				1317
1597	1595	1344	1346	1346
		1396		1398
		1417	1418	1419
		1449	1450	1451
		1512	1512	1514
		1576	1576	1578
		1602	1602	1605
		1622	1622	1626

Tableau IV.3 : Fréquences Raman à température ambiante des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** en poudre et en films minces. Fréquences Raman à 300 K du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** publiées [6].

IV.1.4.2. Diffraction de rayons X

Ces mesures ont été réalisées tant à l'Imperial College de Londres qu'à l'ICMCB. La Figure IV.9 représente les diffractogrammes du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** déposé sur des substrats de Cu et de verre. Aucun pic à angle plus élevé n'a été observé. Les angles 2θ calculés pour les trois pics

observés en utilisant l'indexation de la structure à température ambiante (NEFTEX01 dans la Cambridge Structural Database) sont de 10.18° , 11.96° et 13.91° . D'après ces données les pics observés sur les films du composé **1** déposés sur Cu et sur verre correspondent aux pics de Bragg (1 1 -1), (2 0 0) et (1 1 1). Ceci confirme l'arrangement microcristallin à la surface et montre a priori une différence d'orientation des molécules entre les films sur Cu et sur verre.

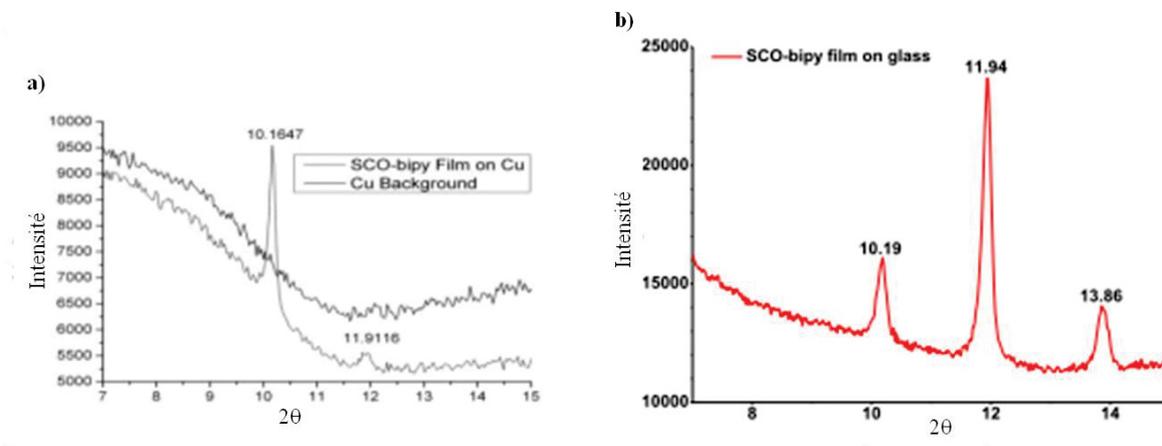


Figure IV.9 : Diffractogrammes du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** déposé sur un substrat a) en Cu et b) en verre.

Dans le cas du film déposé sur le substrat en verre, le pic de Bragg ($2\theta = 11.94^\circ$) correspondant au plan (2 0 0) présente une intensité plus forte par comparaison au composé massif (Figure IV.10). Ceci peut laisser supposer une orientation préférentielle du composé **1** sur le substrat en verre selon (2 0 0).

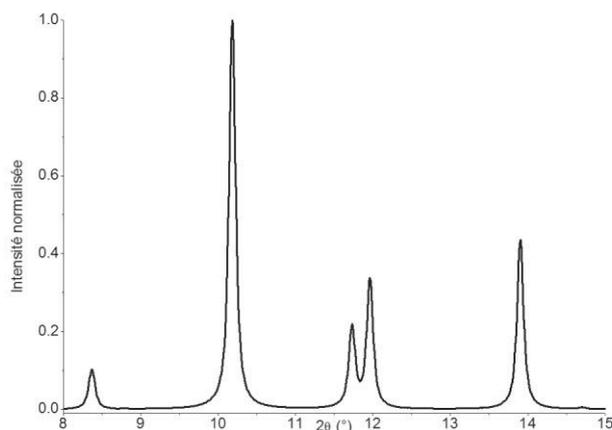


Figure IV.10 : Détail du diffractogramme simulé du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** à température ambiante.

Dans l'empilement cristallin (NEFTEX01) les molécules de $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** forment des colonnes selon c liées par des interactions de type π - π à travers les cycles aromatiques des ligands bpy (Figure IV.11.a). Ceci fait qu'une orientation préférentielle selon (2 0 0) telle qu'apparemment observée sur le substrat en verre est tout à fait naturelle.

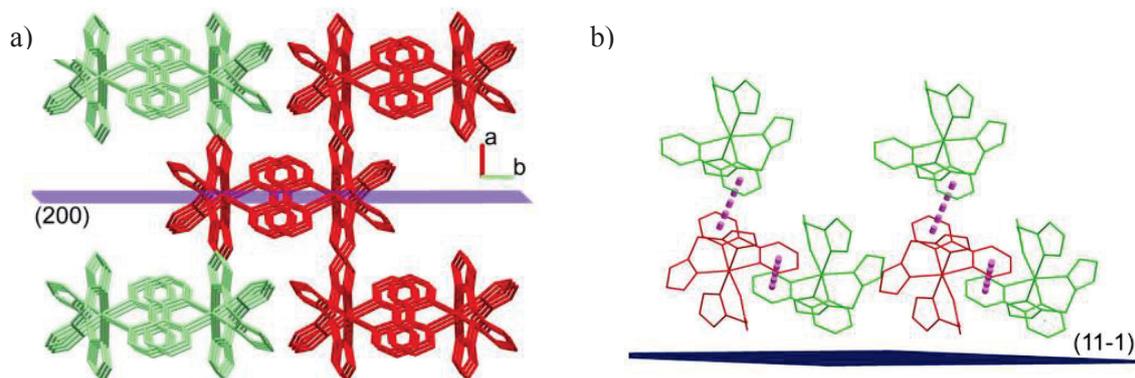


Figure IV.11 : Possibles orientations des molécules du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** a) sur un substrat en verre selon (2 0 0) et b) sur un substrat en Cu selon (1 1 -1). Les pointillés violets représentent les interactions intermoléculaires de type π - π .

Sur la Figure IV.4.a qui représente les diffractogrammes du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1**, nous observons nettement que le pic de Bragg (1 1 -1) à $2\theta \approx 10^\circ$ est le plus intense et nous nous attendons qu'il soit le plus intense, donc le plus facilement observé sur les films. Si nous considérons l'empilement du composé **1** avec une orientation préférentielle des molécules sur le substrat selon (1 1 -1) (Figure IV.11.b) les ligands bpy seraient inclinés par rapport à la surface d'environ 45° . Dans ce cas, les colonnes représentées en verts ont un cycle pyridine du ligand bpy et un fragment $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ disponible pour se lier à la surface. On pourrait d'après le diffractogramme reporté Figure IV.9.a avoir cette orientation des molécules de $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** sur le substrat de Cu.

Le diffractogramme du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** déposé sur un substrat en Cu (Figure IV.12) indique un seul pic, d'une intensité faible à $2\theta = 10.9^\circ$. Le même film déposé sur un substrat en verre ne montre en revanche aucun pic. Le pic de Bragg observé pour le film sur substrat de Cu correspond au plan (0 2 0) calculé en utilisant l'indexation de la structure à température ambiante (NEFSUM dans la Cambridge Structural Database), à savoir celui dont l'intensité est la plus importante dans le diffractogramme calculé. Néanmoins, on peut supposer une orientation préférentielle des molécules du composé **2** perpendiculaire au substrat (Figure IV.13), similaire à celle observée pour le composé **1** déposé sur verre.

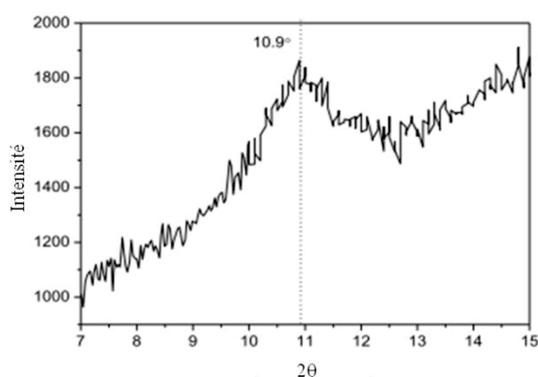


Figure IV.12 : Diffractogramme du film mince du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** déposé sur un substrat en Cu.

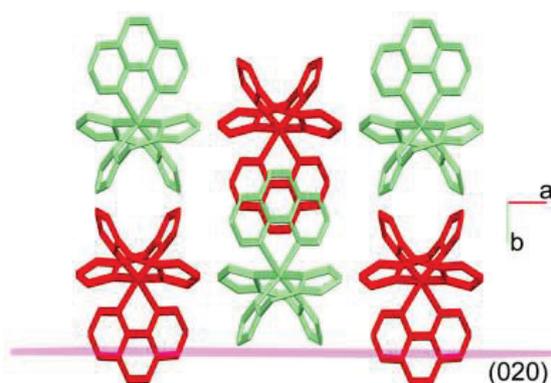


Figure IV.13 : Orientation envisagée pour les molécules du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** sur un substrat en Cu selon (0 2 0).

Les diffractogrammes présentés ci-dessus montrent une meilleure cristallinité des films de composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** par rapport aux films du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**. Ceci est

en bon accord avec la différence de morphologie entre les films de deux composés observée sur les images AFM (Figure IV.6).

IV.1.4.3. Propriétés magnétiques et photomagnétiques des films

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'ICMCB à partir de films évaporés à Londres sur des feuilles de Kapton. Les films ont été déposés sous la forme d'un ruban mince (90x3 mm) sur une feuille de Kapton souple. Cette feuille a ensuite été roulée sur elle-même et placée dans une paille de mesure, permettant ainsi de s'affranchir de la contribution diamagnétique du Kapton et des problèmes de centrage. La Figure IV.14 regroupe les données magnétiques mesurées sur les composés massifs précurseurs et les films minces des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**. Dans les deux cas, le comportement magnétique des composés massifs est identique à celui décrit précédemment dans la littérature [2]. La TS thermique est également observée pour les composés évaporés sur le substrat de Kapton. Par rapport aux composés massifs, les composés évaporés montrent cependant une température de transition légèrement déplacée vers les basses températures, à 153 K pour $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** (Figure IV.14.a) et 151 K pour $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** (Figure IV.14.b). Ceci représente une diminution des températures de transitions de 7 K pour **1** et de 13 K pour **2** par rapport aux composés massifs. Il faut signaler qu'une telle diminution des températures de transitions pour les composés évaporés n'a pas été rapportée dans l'étude de Naggert et coll. [5]. Le plus intéressant est que le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** sublimé sur le substrat de Kapton montre une hystérèse apparente de 4 K (Figure IV.14.a) qui n'a pas été observé jusqu'à présent ni sur le composé massif ni sur monocristal. Nous observons dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** une transition avec une hystérèse de 6 K (Figure IV.14.b). Par rapport aux composés massifs, les propriétés magnétiques des films du composé **1** et **2** diffèrent à basse température, avec un résidu HS de 4% pour **1** et de 10% pour **2**. La fraction HS à basse température mesurée par spectroscopie Mössbauer sur les composés massifs a été déterminée comme étant négligeable [6].

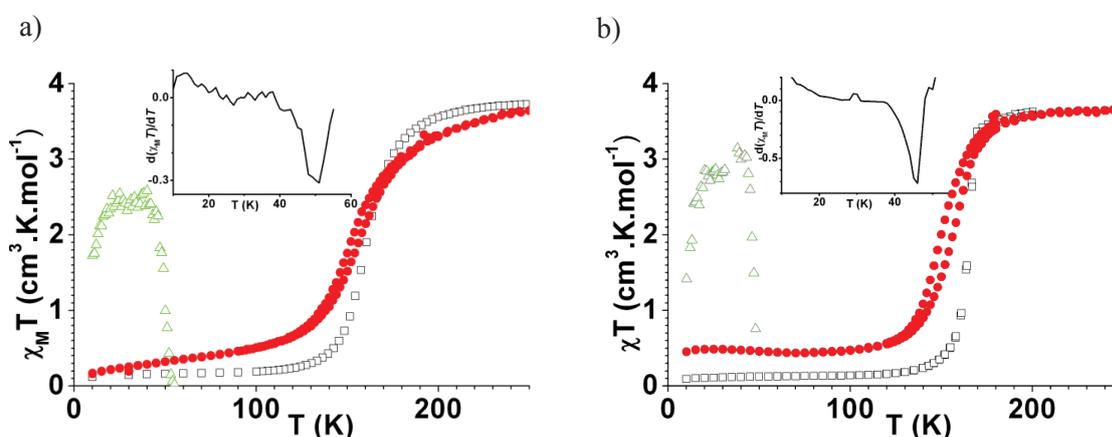


Figure IV.14 : Evolution du produit $\chi_M T$ pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bpy})]$ **1** (a) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ **2** (b) ; \square composé massif à 10 kOe, \bullet films minces sur Kapton à 1 T, \triangle films minces sur Kapton après irradiation à 50 kOe (676 nm, 5 mW.cm⁻²). Inserts : dérivées $d(\chi_M T)/dT$ après irradiation.

Des mesures photomagnétiques ont aussi été réalisées en découpant un carré de Kapton d'environ 3.5 mm de côté. Les films de composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** ont été irradiés à 10 K sous 50 kOe à une longueur d'onde de 532 nm ou 676 nm. A ces deux longueurs d'ondes, l'irradiation induit une photoconversion de l'état BS vers l'état HS métastable (Figure IV.14). Dans le cas du composé **1**, la photoconversion est atteinte en moins de 1 min. Le taux de photo-conversion a été estimé à 60%. Ce chiffre est très approximatif, en tenant compte de

l'incertitude sur l'épaisseur du film [9] et la difficulté de mesurer des quantités aussi petites (moins de 10 nmol d'un composé paramagnétique) avec un magnétomètre SQUID, même sous un champ de 50 kOe. Il a été tenu compte d'une fraction BS à haute température non nulle [6]. Dans le cas du composé **2** la photo-conversion a lieu en moins de 1 min pour le film sur Kapton. Le taux de photo-conversion a été estimé à 85%, avec les mêmes réserves que pour le composé **1**.

Les études antérieures réalisées sur les films de composé **1** et **2** ont montré une photo conversion de 85% après 5 min d'irradiation [5] et plus d'une heure pour une fine couche de poudre microcristalline utilisées dans les mesures photomagnétiques classiques [6]. Ce fait est en bon accord avec l'étude de l'effet LIESST sur des films Langmuir-Blodgett, à savoir une meilleure photoconversion dans le cas du film mince par rapport au composé massif. Ceci est dû à la faible épaisseur du film ainsi qu'à une meilleure qualité optique. Les températures T(LIESST) déterminées dans le cas des films étudiés dans ce chapitre ont été estimées à 51 ± 1 K pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et 46 ± 1 K pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2**. Elles sont en bon accord avec les températures T(LIESST) trouvées pour les composés massifs (52 K pour **1** et 44 K pour **2**) [6]. Ce bon accord conforte les conclusions issues de la basse de données T(LIESST)/ $T_{1/2}$, à savoir que les facteurs qui régissent le processus de relaxation dépendent peu de l'environnement. Dans cet esprit, la comparaison des propriétés photomagnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]$ (bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine) incorporé à un film de Nafion avec le matériau en poudre avait conduit à la même conclusion [10]. Cet ensemble de données suggère que l'observation d'effets photoinduits devrait être possible à l'échelle d'une molécule unique.

IV.1.5. Imagerie par microscopie à effet tunnel de molécules isolées de $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1**

Ce travail a été entièrement réalisé à Londres. Pour les mesures STM, des monocouches incomplètes sur une surface en Cu(111) ont été préparés par évaporation à 70°C sous une pression de $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, en partant des cristaux lavés à l'eau froide du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1**. La Figure IV.15 représente l'image STM obtenue. L'image a été réalisée à une température de 10 K et une pression de $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar dans la chambre STM. Sur cette image, nous observons deux types d'objets (notés ci-après type 1 et type 2) de caractéristiques différentes sur la surface et quelques impuretés.

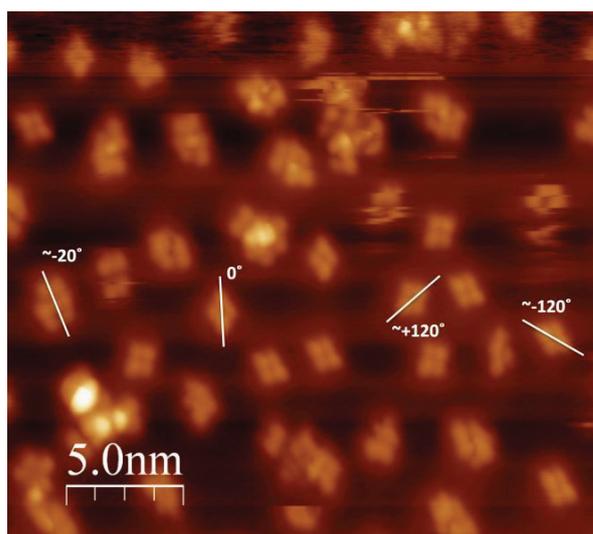


Figure IV.15 : a) Image STM du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** évaporé sur un substrat en Cu(111), $25 \times 25 \text{ nm}^2$ à courant tunnel constant (100 pA) sous -1 V de différence de tension.

On peut voir sur la Figure IV.15 que les objets de type 1 présentent trois orientations séparées de 120° , respectant ainsi la symétrie trigonale de la surface de Cu(111). Les objets de type 2 sont

décalés d'environ 20° par rapport aux objets de type 1, et apparaissent avec une fréquence cinq fois inférieure.

La Figure IV.16 illustre des images à résolution moléculaire de ces deux types d'objets. Les dimensions de ces objets ont été estimées à $16 \times 18 \text{ \AA}$ et $13 \times 14.7 \text{ \AA}$. Ces dimensions sont comparables aux dimensions de la molécule du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** avec deux orientations différentes. Quoique non dépourvue d'ambiguïté, ces superpositions supportent l'identification des objets de type 1 et 2 comme des molécules isolées du composé **1** sur la surface.

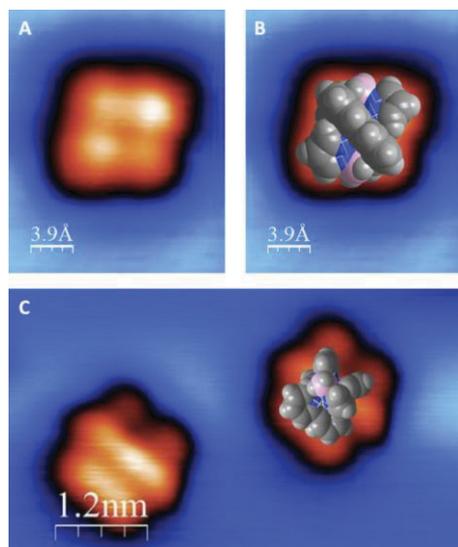


Figure IV.16 Résolution moléculaire de l'image STM réalisée à 10 K, représentant les deux possibles orientations des molécules du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** évaporé sur un substrat en Cu(111). **A** et **B** représentent une molécule de *type 1* sans et avec une superposition d'une configuration possible du composé **1**. **C** montre deux molécules de *type 2* dans la même orientation sans et avec une superposition d'une configuration possible de composé **1**.

Pour la Figure IV.16 nous avons utilisé la structure moléculaire du composé résolue à 30 K dans l'état BS [11] (. Les molécules ont été représentées en mode "space filling" avec les rayons van der Waals standard, l'échelle étant ajustée pour correspondre à l'échelle de l'image STM, et l'orientation de la molécule ajustée visuellement par rapport à l'image STM. La structure moléculaire du composé à 30 K dans l'état HS photoinduit (NEFTEX05) donne tout autant satisfaction. La Spectroscopie Tunnel à Balayage, ou des techniques d'absorption X (XAS/XMCD), en présence de champ magnétique, devront être utilisées pour déterminer l'état de spin de ces molécules et éventuellement caractériser leur commutation photoinduite.

IV.1.6. Conclusions.

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps la synthèse des composés $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **1** et $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **2** avec une attention particulière sur la pureté des matériaux. Le dépôt de ces composés sur différents substrats par évaporation sous vide poussé a permis la formation de films microcristallins pour **1** et uniformes pour **2**. L'étude par spectroscopie Raman de ces films a confirmé la conservation de l'intégrité des molécules. L'étude par diffraction X indique que la cristallinité du composé **1** avant et après dépôt est similaire, tandis que celle du composé **2** sous forme de film est fortement diminuée. L'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des films minces montrent des caractéristiques proches de celles des composés massifs. Enfin, les premières mesures réalisées par microscopie à effet tunnel sur des sous-monocouches du composé **1** sur du Cu(111) ont permis de mettre en évidence des objets dont la forme et les dimensions sont en très bon accord avec des molécules isolées de **1** sur la surface.

Chapitre IV.2. Synthèse de clusters tri-, penta et heptanucléaire en microémulsion

IV.2.1. Travaux antérieurs

L'objet de ce chapitre IV.2 est de synthétiser des clusters à transitions de spin de taille nanométrique de façon contrôlée. Rappelons qu'il existe à ce jour deux approches : la synthèse dite bottom-up dite "étape par étape" et la synthèse dans un milieu confiné. Il faut mentionner tout d'abord que les premières démarches autour de ce sujet ont été réalisées pendant la thèse de Thibaut Forestier [12]. L'idée est de réaliser une synthèse en microémulsion (d'AOT/n-heptane/eau) et d'utiliser l'énergie stabilisante du nanoréacteur pour confiner la réactivité chimique et orienter la forme finale de l'objet.

Une microémulsion est une dispersion thermodynamiquement stable de deux liquides immiscibles, stabilisée par un ou plusieurs tensioactifs, et est en général transparente. La synthèse en microémulsion consiste en la croissance d'un complexe / d'un oligomère / d'un réseau (par exemple Fe_xL_y) au sein des nano-réacteurs (Figure IV.17.a). La stabilisation des nanoparticules dans le solvant est assurée, soit par la présence de charges de surface créant des interactions électrostatiques répulsives, soit par stabilisation stérique par un agent dispersant (tensioactif ou macromolécules) adsorbé ou greffé à la surface. Dans notre cas, les nano-réacteurs sont des micelles inverses constituées de nano-gouttelettes d'eaux stabilisées dans l'heptane par l'ajout de surfactant AOT (Figure IV.17.b) (sodium bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate).

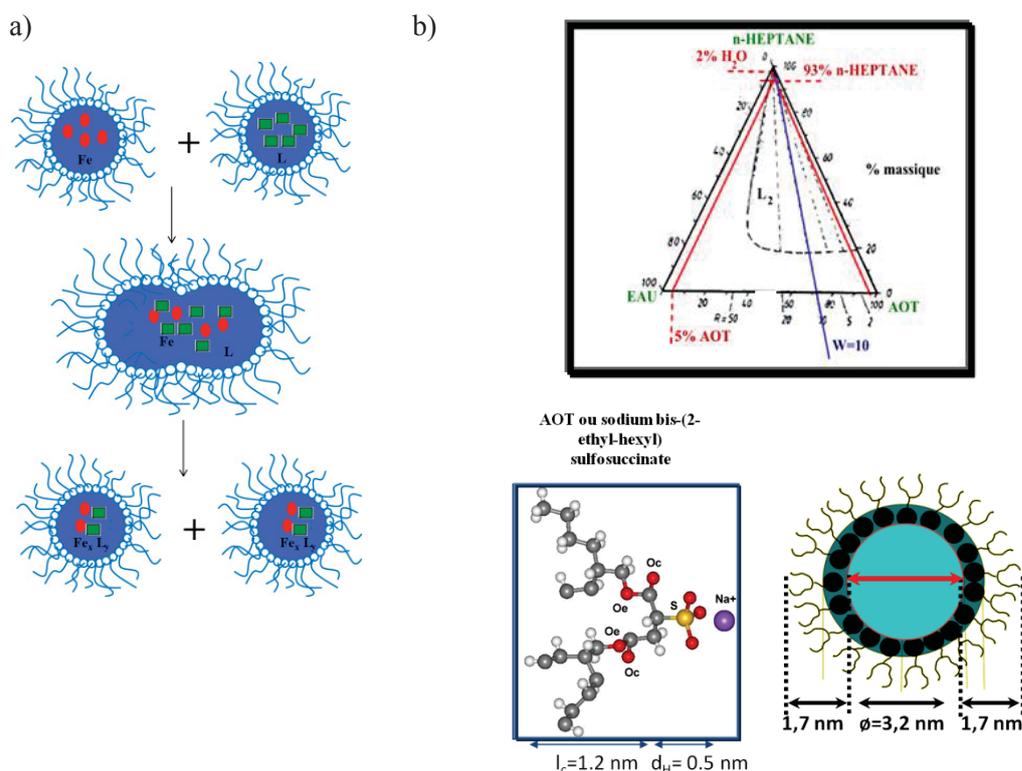


Figure IV.17 : a) Schéma des échanges micellaires. b) Diagramme de phase du mélange ternaire eau/AOT/n-heptane, formule développée de la molécule d'AOT et représentation schématique d'une micelle inverse d'AOT. La taille du nano-réacteur a été déterminée par diffusion Hyper Rayleigh (étude réalisée pendant la thèse de T. F. [12]). 1.7 nm – la taille du tensioactif [13], 3.2 nm – le diamètre de goutte obtenu par calcul théorique [12].

Grâce à la tête hydrophile sulfonate, l'AOT se place à la surface des gouttelettes et il stabilise les nano-gouttelettes d'eau dans l'heptane grâce à sa longue chaîne carbonée hydrophobe. Dans une microémulsion, les micelles se déplacent par mouvement Brownien et subissent des collisions (Figure IV.17.a). Pendant les chocs, il y a coalescence entre les micelles, ce qui entraîne un échange des cœurs aqueux, suivi par une séparation et une reconstitution des micelles. On peut tirer avantage de ce processus d'échange intermicellaire pour utiliser les micelles inverses comme des « nanoréacteurs », c'est-à-dire de réaliser des réactions dans le cœur aqueux de ces micelles. Par exemple, on peut imaginer réaliser des réactions chimiques tout simplement en mélangeant deux solutions micellaires : une contenant par exemple un réactif (par exemple un sel de Fe(II)) et l'autre contenant un autre réactif (par exemple un ligand L), à condition que les deux réactifs soient solubles dans l'eau. Les paramètres principaux qui influent sur la stabilité du milieu sont la taille des gouttelettes, le rapport entre la quantité d'eau et la quantité de surfactant $W_0 = \text{eau}/\text{AOT}$, et la concentration en AOT dans l'heptane [14]. Dans notre cas, nous utilisons le même système ternaire qui a été utilisé pendant la thèse de Thibaut Forestier [12] : 2% eau, 5% AOT et 93% n-heptane. Un tel système forme des microémulsions thermodynamiquement stables et des tailles de goutte d'environ 3 nm [15].

La première vérification qu'il convenait de réaliser était de déterminer la taille des gouttelettes d'eau utilisées comme nano réacteur. Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de T. Forestier [12]. Une mesure par diffusion Hyper Rayleigh réalisée en collaboration avec le Dr. Eric Freysz du LOMA a confirmé que la taille des gouttelettes d'eau était de 3.4 nm [12], et cela indépendamment de l'addition de sel de fer et/ou de ligand. Cet élément est primordial car l'observation d'une quelconque évolution de la taille du nanoréacteur au cours de la synthèse aurait rendu caduque toute stratégie d'utiliser l'enveloppe (à savoir l'énergie interfaciale) d'une micelle pour contrôler une réaction chimique.

Tenant compte de la forme (sphérique) et de la taille des nanoréacteurs, nous pouvons envisager de synthétiser de façon contrôlée des clusters tri-, penta- et heptanucléaire à base de Fe(II) et de ligand $\text{NH}_2\text{-trz}$ ($\text{NH}_2\text{-trz}$ = 4-amino-1,2,4-triazole) (Figure IV.18). Le ligand $\text{NH}_2\text{-trz}$ a été choisi pour son excellente solubilité dans l'eau. Par ailleurs, les complexes polymériques à base de $\text{NH}_2\text{-trz}$ sont connus pour présenter des hystérèses thermiques autour de la température ambiante (partie I).

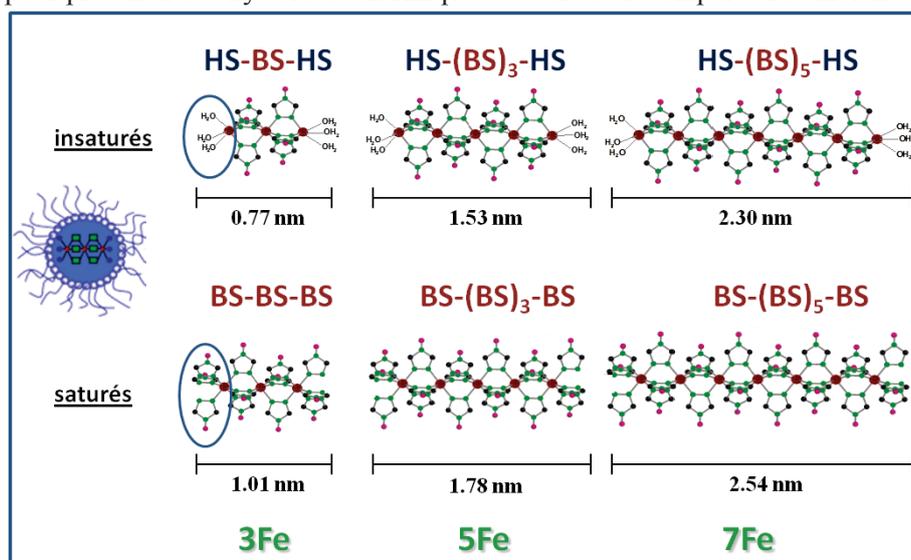


Figure IV.18 : Représentation des oligomères insaturés et saturés à 3, 5 et 7 atomes de Fe(II).

Selon la Figure IV.18, en fonction de la stœchiométrie des composants nous envisageons l'obtention de deux types d'oligomères : *insaturés* et *saturés*. Nous définissons comme oligomères

insaturés les complexes oligomériques dont les ions Fe(II) en bout de chaîne sont coordonnés par des molécules d'eau et comme oligomères *saturés* ceux coordonnés en bout de chaîne par des triazoles.

Sur la base des structures du composé trinuéculaire $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ [16], et surtout au vu de la structure linéaire du polymère $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ résolue récemment [17], il est raisonnable de considérer des oligomères linéaires de longueur différente selon le nombre d'ions Fe(II) présents. Une modélisation *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base simple 6-31G, réalisée par le Dr. S. Matar dans le cadre de la thèse de T. Forestier [12], a permis de calculer la taille théorique des différents oligomères insaturés et saturés. Il a été trouvé que les oligomères insaturés (Figure IV.18) de 3, 5 et 7 ions Fe(II) ont des longueurs de 0.77 nm, 1.53 nm et 2.30 nm, respectivement. Les oligomères saturés (Figure IV.18) ont eux des longueurs de 1.01 nm, 1.78 nm et 2.54 nm, respectivement. Ces dimensions trouvées sont donc compatibles avec la taille du nanoréacteur d'eau de 3.4 nm. Par ailleurs, pour le composé $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ il avait été montré que seul l'atome de Fe(II) central lié aux six ligands etrz de coordination FeN_6 présentait une TS, tandis que les ions Fe(II) externes liés aux trois ligands etrz et trois molécules d'eau, de coordination FeN_3O_3 , restaient HS. Sur la base de ce raisonnement, nous pouvons anticiper que les deux ions Fe(II) en bout des chaînes *insaturées* vont présenter un état HS, qui sera caractérisé par une bande d'absorption d- d_{HS} à 830 nm (cf. le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), et que les ions Fe(II) à l'intérieur des chaînes sont susceptibles de présenter une transition de spin. A l'inverse, dans le cas des oligomères *saturés*, dont l'ensemble des ions Fe(II) sont en environnement FeN_6 nous envisageons pour tous une transition de spin. D'après ce raisonnement, nous nous attendons à température ambiante à un enchaînement par exemple du type HS-BS-HS pour un oligomère à trois ions Fe(II) insaturé ou BS-BS-BS pour un oligomère à trois ions Fe(II) saturé (Figure IV.18).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons repris les études réalisées par T. Forestier dans le but d'améliorer la méthodologie de synthèse et conforter la caractérisation de ces oligomères. En effet T. Forestier a observé la présence de turbidité au cours de la synthèse, et par ailleurs que l'extraction de ces oligomères de la phase micellaire ne permettait pas de préserver leur agencement et conduisait à un changement drastique du matériau final. Par exemple, après extraction un échange ionique entre l'anion Br^- et la fonction sulfonate du tensioactif AOT a été observé. L'analyse centésimale et les propriétés magnétiques des matériaux obtenus après extraction ont montré une polymérisation partielle des oligomères pour donner le matériau macroscopique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{AOT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.2. Oligomères insaturés

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, les oligomères insaturés (Figure IV.18) représentent des chaînes à 3, 5 et 7 ions Fe(II) avec des Fe(II) internes liés à six ligands NH_2trz en coordination FeN_6 , et deux Fe(II) externes liés par trois ligands NH_2trz et trois molécules d'eau en coordination FeN_3O_3 . Ceci conduit à des formules générales $[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$, $[\text{Fe}_5(\text{L})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$ et $[\text{Fe}_7(\text{L})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$ ($\text{L} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$, $\text{X} = \text{anion}$). Le Tableau IV.4 regroupe l'ensemble des données expérimentales pour la synthèse de ces oligomères et le nombre d'ions Fe(II) par goutte d'eau selon la quantité de sel de FeBr_2 utilisé. Un léger excès de sel de FeBr_2 et de ligand L a été utilisé afin de réduire les éventuelles pertes au cours des étapes de synthèse.

	$[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$	$[\text{Fe}_5(\text{L})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$	$[\text{Fe}_7(\text{L})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$
FeBr ₂ (mg)	35	58	81
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
L (mg)	27	54	81
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
AOT (g)	0.8	0.8	0.8
n-heptane (mL)	23	23	23
Nombre d'ions Fe(II) par goutte d'eau	3.1	5.13	7.17

Tableau IV.4 : Données expérimentales pour la synthèse des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II) et le nombre d'ions Fe(II) par goutte calculée selon la quantité de FeBr₂. Les quantités d'AOT et de n-heptane sont pour chaque microémulsion.

Dans ce raisonnement, il est important de déterminer pour chaque oligomère la quantité de réactifs nécessaires pour la synthèse. Pour cela, dans un premier temps le nombre de gouttelettes d'eau a été calculé à partir de leur diamètre (3.4 nm) et de la quantité d'eau utilisée (Tableau IV.5). La densité de l'eau est prise égale à 1, l'erreur résultante étant inférieure à 0.5% aux températures du laboratoire. La quantité de sel de Fe(II) peut être alors calculée en fonction du nombre d'ions Fe(II) par gouttelette désiré.

$V_{\text{goutte}} = 4/3\pi R_w^3$, $R_w = 1.7 \text{ nm}$ $\rightarrow V_{\text{goutte}} = 20.6 \text{ nm}^3$ ou $= 20.6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ $V_{\text{eau}} = 0.324 \text{ cm}^3$ 2 = 0.648 cm^3 (0.324 cm ³ représentent les 2% d'eau dans la microémulsion)
Nombre de gouttes d'eau (de 3.4 nm) = $V_{\text{eau}}/V_{\text{goutte}} = 3.15 \cdot 10^{19}$
Nombre d'ions Fe(II) pour un oligomère trinuécléaire (3 Fe) $= 3.15 \cdot 10^{19} \times 3 = 9.45 \cdot 10^{19}$ atomes
$M(\text{FeBr}_2) = 215.67 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$ et $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ $\rightarrow m(\text{FeBr}_2) = (215.67 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1} \times 9.45 \cdot 10^{19}) / N_A = 33.86 \text{ mg}$

Tableau IV.5 : Calcul théorique d'estimation du nombre d'ions Fe(II) par goutte et de la quantité de FeBr₂ pour un oligomère à 3 ions Fe(II).

IV.2.2.1. Synthèse des oligomères insaturés

La synthèse des oligomères $[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$, $[\text{Fe}_5(\text{L})_{15}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$ et $[\text{Fe}_7(\text{L})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$ est effectuée selon le protocole suivant (Figure IV.19) :

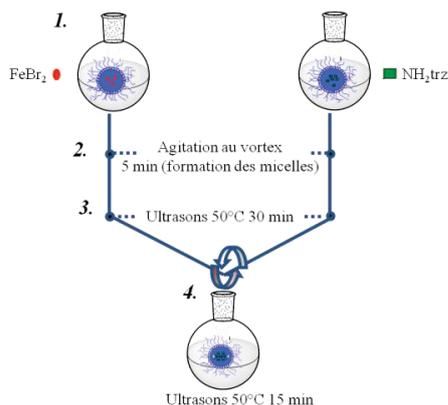


Figure IV.19 : Représentation schématique de la synthèse des oligomères en microémulsion.

1. Dans un ballon, le sel de Fe(II) FeBr_2 est dissous dans de l'eau déminéralisée en présence d'acide ascorbique (environ 10 mg). Dans un autre ballon est dissous le ligand L (4-amino-1,2,4-triazole) également dans l'eau. Après la solubilisation des divers produits, dans chacun des ballons est ajoutée la solution d'AOT dans le n-heptane.

2. Les deux solutions sont placées sous agitation au vortex pendant 5 min afin de former les micelles.

3. Les deux solutions micellaires sont ensuite placées dans un bain à ultrason thermostaté à 50°C pendant 30 min.

4. La solution micellaire du ligand L est ajoutée à la solution micellaire de FeBr_2 et le milieu réactionnel obtenu, qui est incolore, est placé sous ultrasons pendant 15 min à 50°C . L'objet de cette étape est de favoriser l'échange micellaire des réactifs.

A l'issue, le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pendant 2 à 5 jours selon l'oligomère. Au cours du refroidissement, la solution initialement incolore à 50°C (Figure IV.20, **A**) prend une couleur rose (**B**). Nous notons également pendant cette étape de refroidissement la formation d'un résidu blanc qui se dépose en bas du ballon **B**. Après centrifugation de cette solution **B** est obtenue la microémulsion rose **C**, translucide et stable thermodynamiquement. Deux remarques peuvent être formulées à propos du précipité blanc. La première est que la quantité est très faible au regard des réactifs en jeu. La seconde est que le précipité reste blanc indépendamment de la température, suggérant l'absence de composés Fe(II)-triazole à transition de spin.

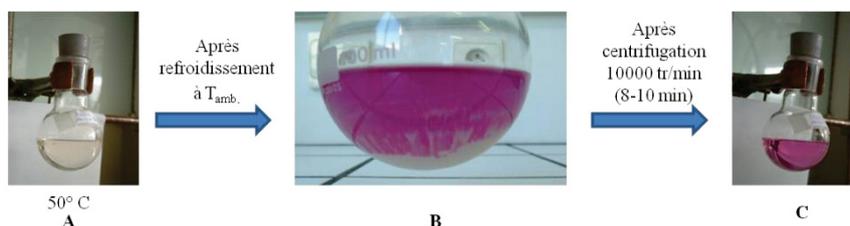


Figure IV.20 : **A** solution micellaire des oligomères à 50°C , **B** solution micellaire après refroidissement à température ambiante – précipitation de la poudre blanche, **C** solution micellaire des oligomères après centrifugation.

Le Tableau IV.6 regroupe la concentration de Fe(II) déterminée par ICP pour chaque oligomère insaturé obtenu. L'accord entre les données expérimentales et théoriques est relativement satisfaisant. Le décalage conséquent (10%) entre les concentrations calculées et mesurées peut provenir de l'incertitude de la mesure liée de l'hydrolyse acide des micelles en vue de la mesure ICP. A savoir que les solutions micellaires sont plus ou moins visqueuses (selon l'oligomère) et il est difficile de déterminer avec précision leur masse. En effet, au cours des travaux de thèse de Thibaut Forestier, il avait été remarqué une augmentation de la viscosité des solutions avec la longueur des oligomères de la façon suivante : $2.4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, $2.8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s et $5.8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s pour les oligomères à 3, 5 et 7 ions Fe(II) respectivement [12], soit des viscosités comparables à celle de l'eau à 20°C . Le fait que l'oligomère le plus long présente une viscosité plus importante a été attribué à une éventuelle interaction entre l'oligomère et la couche hydrophile du tensioactif.

	Fe / ppm	
	Calculé	Mesuré
$[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$	274	300
$[\text{Fe}_5(\text{L})_{15}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$	444	504
$[\text{Fe}_7(\text{L})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$	616	684

Tableau IV.6 : Concentration de Fe(II) trouvée par analyse ICP pour les oligomères insaturés.

IV.2.2.2. Propriétés optiques des oligomères insaturés en fonction de la température.

La Figure IV.21 montre les solutions micellaires des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II) obtenues après centrifugation. Nous observons que selon l'oligomère la couleur de la microémulsion obtenue devient de plus en plus prononcée. Comme nous l'avons décrit au début de cette partie, dans le cas des oligomères insaturés nous nous attendons à température ambiante à un enchaînement du type HS-BS-HS, HS-(BS)₃-HS et HS-(BS)₅-HS respectivement pour les chaînes à 3, 5 et 7 ions Fe(II) (Figure IV.18). La coloration de plus en plus prononcée s'explique alors par le fait que, lors du passage d'un oligomère trinuécléaire à un pentanucléaire ou à un heptanucléaire, le nombre et donc la concentration d'ions Fe(II) dans l'état BS croissent. Dans un premier temps, ceci a été confirmé par l'étude des propriétés optiques par spectroscopie d'absorption électronique dans le domaine 400 – 800 nm à température ambiante réalisées sur l'ensemble des oligomères insaturés (Figure IV.21.a). Comme attendu, ces trois spectres d'absorption montrent un maximum d'intensité à 540 nm, caractéristique de la transition d-d ¹A₁→¹T₁ de l'ion Fe(II) dans son état BS. Il convient de souligner que l'absence de transition MLCT en général sur les complexes de Fe(II)-triazole fait de la spectroscopie UV-Vis un instrument de choix pour le suivi de la transition de spin, les transitions d-d étant alors parfaitement visibles.

Nous observons que selon l'oligomère, l'intensité de la bande à 540 nm est de plus en plus importante. Sur la Figure IV.21.b nous avons représenté l'évolution du maximum d'absorption à 540 nm en fonction du nombre d'ions Fe(II) dans l'état BS pour chaque oligomère insaturé. Nous observons une évolution linéaire, en adéquation avec le nombre d'ions Fe(II) (d'espèces) dans l'état BS. Il semble ainsi possible de contrôler la taille de l'oligomère.

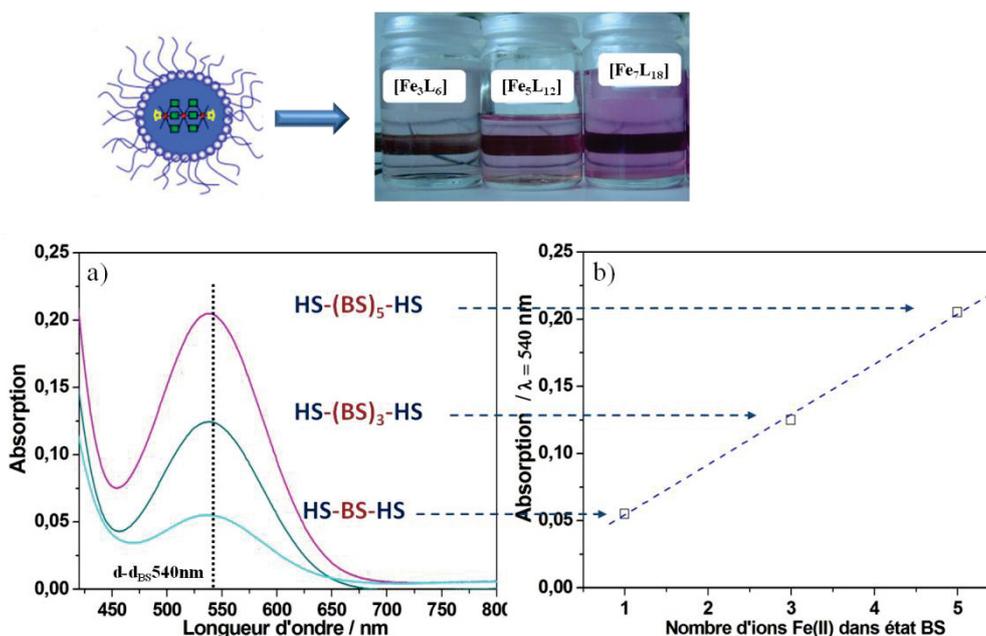


Figure IV.21 : a) Spectre UV-Visible dans le domaine 400 – 800 nm des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II) (à température ambiante) ; b) Evolution de l'absorption à 540 nm en fonction du nombre d'ions Fe(II) dans l'état BS.

Comme nous l'avons mentionné au cours de la synthèse, nous avons constaté une évolution de la couleur de la solution micellaire de l'incolore à rose en refroidissant de 50°C à température ambiante. Nous avons réalisé un suivi de l'absorption entre 400 et 800 nm en fonction de la température (295 K – 320 K – 295 K) au sein de notre équipe avec l'aide d'Olivier Nguyen. L'évaporation éventuelle de l'heptane a été limitée en réalisant l'étude dans des cuves fermées. La Figure IV.22 représente l'évolution des spectres d'absorption dans le domaine de température 295 K – 319 K (en mode chauffage à gauche) et 319 K – 295 K (en mode refroidissement à droite) pour un oligomère à 7 ions Fe(II) insaturé. Lors du chauffage l'intensité de la bande d'absorption à 540 nm décroît alors que celle aux alentours de 800 nm croît. En mode refroidissement, le phénomène inverse est observé. La bande d'absorption à 540 nm est caractéristique de la transition d-d $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ de l'état BS alors que celle autour de 800 nm est associée à la transition d-d $^5T_2 \rightarrow ^5E$ de l'état HS.

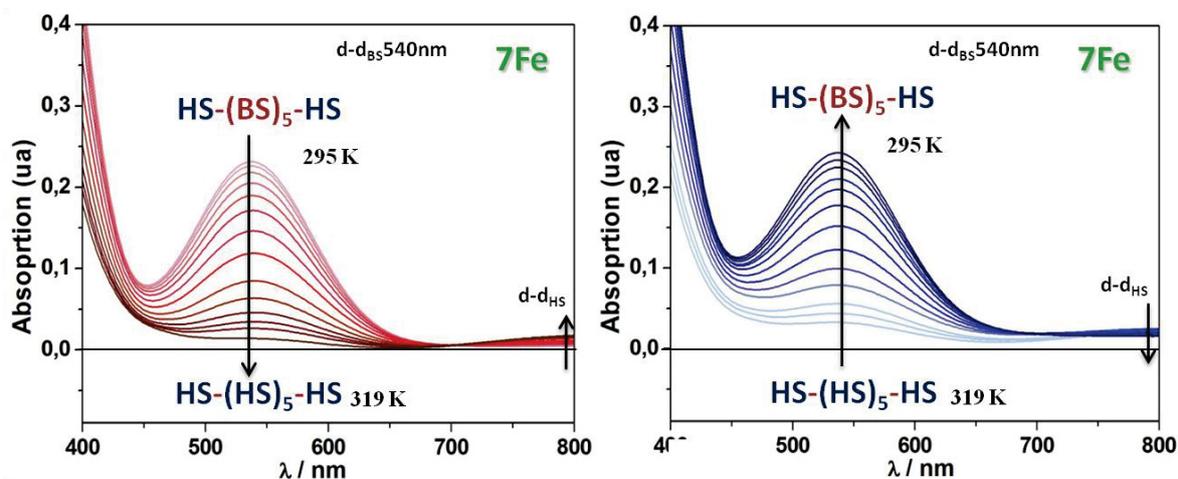


Figure IV.22 : Spectre d'absorption 400 – 800 nm en fonction de la température (gauche 295 K – 319 K, droite 295 K – 319 K) pour l'oligomère insaturé heptanucléaire.

La Figure IV.23 regroupe l'évolution du maximum de la bande d'absorption à 540 nm en fonction de la température dans le domaine 295 K – 319 K pour les oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II). Dans les trois cas, nous observons clairement une TS graduelle avec une température $T_{1/2}$ aux alentours de 305– 307 K. La proportionnalité des absorptions à 540 nm observées est en bon accord à température ambiante avec l'agencement des oligomères proposé HS-BS-HS, HS-(BS)₃-HS et HS-(BS)₅-HS respectivement. A haute température elle prouve également le passage des atomes centraux de l'état BS à l'état HS pour conduire à des agencements totalement dans l'état HS. Ceci est reflété visuellement par l'observation du changement de couleur des solutions micellaires du rose, avec une coloration plus prononcée en fonction du nombre de Fe(II) internes, à incolore.

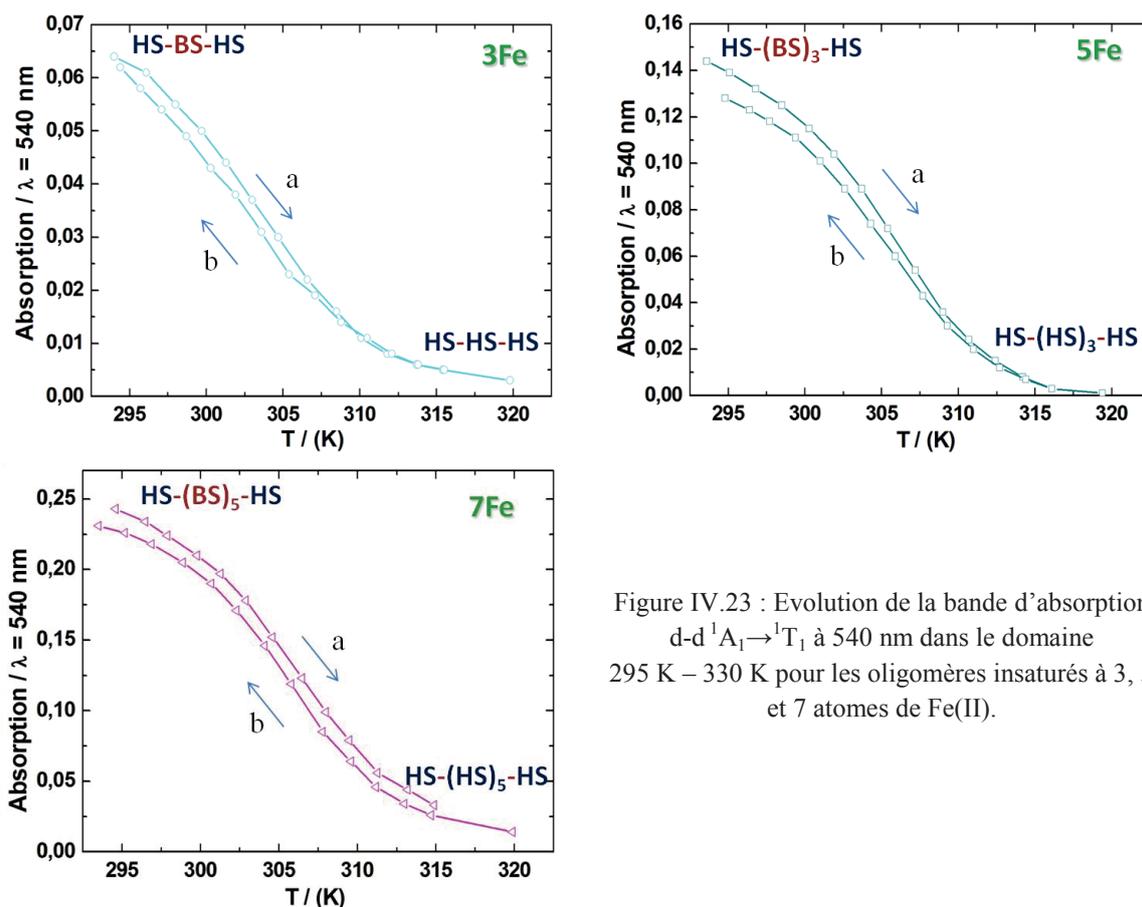


Figure IV.23 : Evolution de la bande d'absorption d-d $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ à 540 nm dans le domaine 295 K – 330 K pour les oligomères insaturés à 3, 5 et 7 atomes de Fe(II).

IV.2.2.3. Propriétés magnétiques

Dans un premier temps, il faut mentionner les grandes difficultés rencontrées pour la réalisation de mesures magnétiques selon la température :

1. Sachant que l'extraction des oligomères de la phase micellaire ne permet pas de conserver leur agacement moléculaire, les mesures magnétiques ont donc dû être réalisées directement sur les microémulsions.
2. Il faut tenir compte d'une éventuelle évaporation des solvants, en fonction de la température et du vide présent dans l'enceinte du SQUID.
3. Les microémulsions se sont révélées trop agressives pour pouvoir utiliser une simple paille scellée. Les mesures magnétiques ont donc dû être réalisées dans un tube en verre (partie VI.1.), avec une contribution diamagnétique du porte-échantillon non seulement importante (≈ 4 fois le signal dans le cas le plus favorable) mais aussi et surtout décentrée par rapport à l'échantillon.
4. La quantité de Fe(II) présent dans les échantillons est très faible, et le signal à mesurer paramagnétique à haute température. Le Tableau IV.8 regroupe la quantité de Fe(II) des échantillons utilisés pour la mesure magnétique des oligomères insaturés. En revanche, la contribution des solvants et du surfactant est prépondérante (≈ 8 fois le signal dans le cas le plus favorable !) mais cette fois-ci centrée par rapport à l'échantillon. Elle rend l'utilisation de champs plus élevés que 10 ou 20 kOe inutile.

Le Tableau IV.7 regroupe les quantités de Fe(II), présentes dans les solutions micellaires utilisées pour les mesures magnétiques, calculées et dérivées de la mesure ICP des concentrations.

$[\text{Fe}_3\text{L}_{12}]\text{X}_6$	$[\text{Fe}_5\text{L}_{18}]\text{X}_{10}$	$[\text{Fe}_7\text{L}_{24}]\text{X}_{14}$
$3.803 \cdot 10^{-5}$ g	$6.173 \cdot 10^{-5}$ g	$8.631 \cdot 10^{-5}$ g

Tableau IV.7 : Quantité de Fe(II) présent dans les microémulsions d'oligomères insaturés utilisées pour mesurer les propriétés magnétiques.

	ρ (g/L)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg/L) calculé/mesuré	$[\text{Zn}^{2+}]$ (mg/L) calculé/mesuré
$[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$	0.692	1.87/2.27	
$[\text{Fe}_5\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$	0.700	3.16/3.58	
$[\text{Fe}_7\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$	0.704	4.33/4.81	
$[\text{Zn}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$	0.706		2.24/2.30
$[\text{Zn}_5\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$	0.705		3.68/3.70
$[\text{Zn}_7\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$	0.710		5.12/4.33

Tableau IV.8 : Densités mesurées et concentrations de cation métallique calculées et mesurées dans les microémulsions utilisées pour les mesures magnétiques sur les oligomères insaturés.

Pour pouvoir procéder de manière rigoureuse à la correction des contributions diamagnétiques, nous avons synthétisé et mesuré les propriétés magnétiques des oligomères à 3, 5 et 7 atomes de Zn (cf partie VI.1.). Les solutions micellaires des oligomères insaturés à base de Zn à température ambiante sont incolores et translucides, et, comme attendu, lors du chauffage et refroidissement ne changent pas de couleur. Dans un premier temps, nous avons aussi utilisé la procédure de "background subtraction" disponible dans le programme d'exploitation du SQUID. Cette procédure permet d'enregistrer le signal du porte-échantillon vide et de procéder à la soustraction de celui-ci du signal de l'échantillon avant le fit par un modèle dipolaire donnant le moment magnétique désiré. Cette procédure permettrait ainsi a priori de compenser la différence de centrage des deux signaux. A posteriori, nous avons constaté que le traitement des données que nous utilisons a rendu cette procédure coûteuse en temps inutile, de plus Quantum Design nous a communiqué son inadéquation pour le traitement de signaux aussi faibles.

Malgré toutes nos précautions, au final la faiblesse du rapport signal/contributions diamagnétiques fait que nous avons dû nous contenter d'analyser la variation de moment magnétique en fonction de la température, présenté sous forme de $\Delta\chi_{\text{M}}T$ Figure IV.24. Celle-ci regroupe les propriétés magnétiques des oligomères insaturés mesurées dans le domaine 280 K - 330 K à 20 kOe. Par clarté, ce produit $\Delta\chi_{\text{M}}T$, calculé à partir des quantités expérimentales de Fe^{2+} mesurées par ICP (Tableau IV.7), est multiplié au préalable par le nombre d'ions Fe(II) selon l'oligomère.

Dans un premier temps, nous observons que les trois oligomères insaturés montrent une TS graduelle autour de 305 K – 308 K. La Figure IV.24 nous permet d'accéder directement et quantitativement à la variation du moment magnétique $\Delta\chi_{\text{M}}T$ selon la TS pour chaque oligomère insaturé. Ceci devrait permettre d'en déduire le nombre des ions Fe(II) susceptibles de transiter de l'état BS vers l'état HS. Pour ces oligomères, les valeurs $\Delta\chi_{\text{M}}T$ trouvés à hautes températures sont de $3.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$, $10.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $[\text{Fe}_5\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10}$ et $17.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $[\text{Fe}_7\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14}$. Nous constatons que les valeurs $\Delta\chi_{\text{M}}T$ trouvées évoluent de façon linéaire, et correspondent bien à la TS d'un seul atome de Fe(II) pour l'oligomère trinuécléaire insaturé, à la TS de trois atomes de Fe(II) pour l'oligomère pentanucléaire insaturé et à la TS de cinq ions Fe(II) pour le heptanucléaire. La valeur moyenne d'environ $3.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ par ion Fe(II) dans l'état HS est en excellent accord avec les valeurs usuelles pour cet ion $3d^6$.

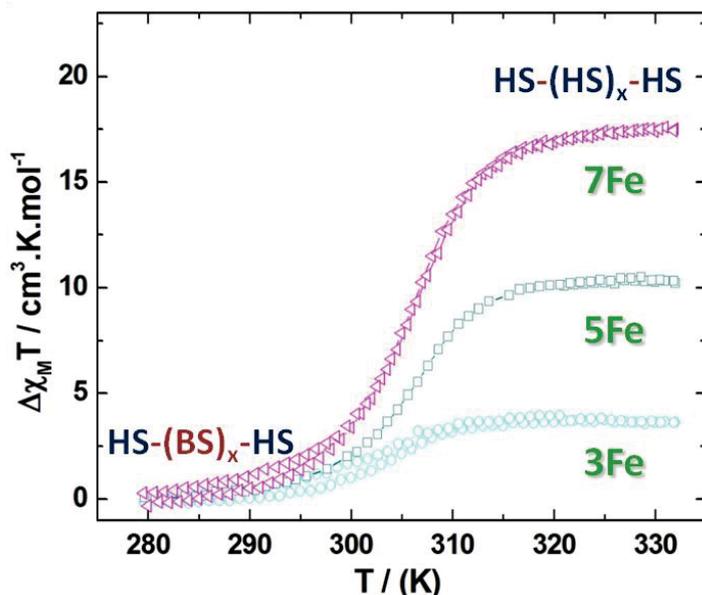


Figure IV.24 : Propriétés magnétiques des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II) réalisées dans le domaine 280 K - 330 K à 20 kOe.

Malheureusement, à cause de la faiblesse du rapport signal/contributions diamagnétiques, nous ne pouvons pas déterminer et discuter de façon précise l'existence ou non d'un résidu HS à basses températures.

IV.2.3. Oligomères saturés

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse en milieu confiné des oligomères à 3, 5 et 7 ions Fe(II) saturés (Figure IV.18). Rappelons que les oligomères saturés diffèrent des insaturés par les deux ions Fe(II) à l'extrémité des chaînes qui sont liés à des ligands NH₂trz et non des molécules d'eau. Dans ce cas, l'ensemble des ions Fe(II) des oligomères saturés est en environnement FeN₆. Les oligomères saturés ont une formule générale : [Fe₃(L)₁₂]X₆, [Fe₅(L)₁₈]X₁₀ et [Fe₇(L)₂₄]X₁₄ respectivement (L = 4-amino-1,2,4-triazole, X = anion). Pour ces oligomères nous nous attendons à température ambiante à un enchaînement du type BS-(BS)-BS, BS-(BS)₃-BS et BS-(BS)₅-BS pour 3, 5 et 7 ions Fe(II) respectivement.

IV.2.3.1. Synthèse

Pour la synthèse des oligomères saturés nous avons suivi le même mode opératoire que pour les oligomères insaturés (Figure IV.19). Le seul paramètre modifié est la quantité de ligand L (L = NH₂trz). Le Tableau IV.9 regroupe l'ensemble des données expérimentales utilisées pour la synthèse des oligomères saturés.

	[Fe ₃ (L) ₁₂]X ₆	[Fe ₅ (L) ₁₈]X ₁₀	[Fe ₇ (L) ₂₄]X ₁₄
FeBr ₂ (mg)	35	58	81
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
L (mg)	54	81	108
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
AOT (g)	0.8	0.8	0.8
n-heptane (mL)	23	23	23
Nombre d'ions Fe(II) par goutte d'eau)	3.1	5.13	7.17

Tableau IV.9 : Données expérimentales pour la synthèse des oligomères saturés et le nombre d'ions Fe(II) par goutte calculé selon la quantité de sel FeBr₂.

Comme dans le cas des oligomères insaturés, nous observons au refroidissement de la solution micellaire des oligomères saturés un changement de couleur, d'incolore à 50°C à rose plus ou moins foncé selon l'oligomère à température ambiante. Par contre, pour les oligomères saturés les concentrations en ions Fe(II) calculées et mesurées par analyse ICP sont en très bon accord (Tableau IV.10).

Il est intéressant de noter que les oligomères saturés sont beaucoup plus visqueux que les oligomères insaturés. La viscosité des oligomères saturés augmente selon la longueur des chaînes de la façon suivante : 0.1 Pa.s, 1.3 Pa.s et 10.4 Pa.s pour les chaînes à 3, 5 et 7 ions Fe(II), respectivement [12]. Dans le cas des oligomères saturés les molécules d'eau en bout de chaîne ont été substituées par les ligands NH₂trz de type aromatique qui influent différemment sur les interactions et le degré d'affinité des oligomères avec le milieu. Dans le cas de l'oligomère à 7 ions, l'augmentation importante de la viscosité (comparable à celle du miel ou du sang !) a été attribuée à la taille de l'oligomère qui tend vers la limite du nanoréacteur. Plus on augmente la taille des oligomères plus les oligomères commencent à interagir avec le milieu externe : à savoir la couronne de tensioactif (AOT) et/ou les autres gouttelettes. Ce type d'interactions peut être regardé comme un gel physique dans lequel les gouttelettes sont des nodules rigides assurant la cohésion du milieu. Ceci explique le fait que la viscosité augmente selon la longueur des oligomères.

	Fe / ppm	
	Calculé	Mesuré
[Fe ₃ (L) ₁₂]X ₆	267	278
[Fe ₅ (L) ₁₈]X ₁₀	437	442
[Fe ₇ (L) ₂₄]X ₁₄	683	692

Tableau IV.10 : Concentrations de Fe(II) trouvées par analyse ICP pour les oligomères saturés.

IV.2.3.2. Propriétés optiques des oligomères saturés en fonction de la température.

Sur la Figure IV.25 sont représentées les solutions micellaires des oligomères saturés et insaturés à température ambiante après centrifugation. En comparaison avec les oligomères insaturés, les oligomères saturés ont une coloration rose beaucoup plus foncée : la couleur rose d'un oligomère à trois ions Fe(II) saturé est plus foncée que celle d'un oligomère à trois ions Fe(II) insaturé. De même, l'oligomère à 5 Fe(II) saturé est plus foncé que celui à 5 Fe(II) insaturé et l'oligomère à 7 Fe(II) saturé est plus foncé que celui à 7 Fe(II) insaturé.

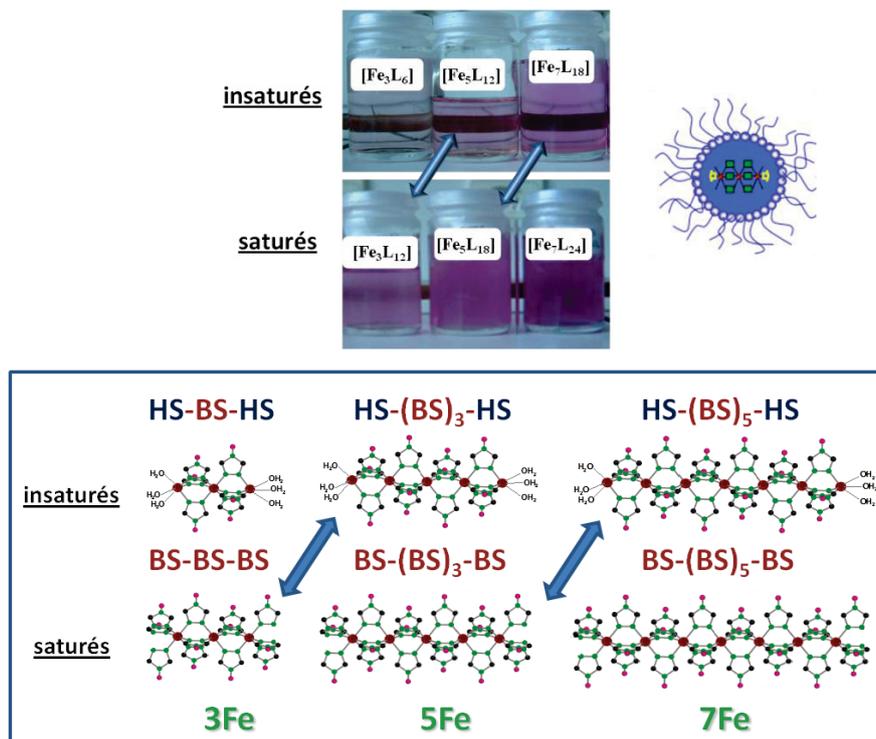


Figure IV.25 : Solutions micellaires des oligomères insaturés et saturés obtenues après centrifugation.

Dans le même temps, il est intéressant de constater que l'intensité de la couleur rose d'un oligomère à 5 Fe(II) insaturé est similaire à un oligomère à 3 Fe(II) saturé, et respectivement celle d'un oligomère à 7 Fe(II) insaturé est proche d'un oligomère à 5 Fe(II) saturé. Ceci semble confirmer l'enchaînement supposé au début de cette partie pour les deux types d'oligomères à température ambiante (Figure IV.25). Par exemple, un oligomère pentanucléaire insaturé a un enchaînement du type HS-(BS)₃-HS. Ceci est similaire à l'oligomère trinucléaire saturé qui présente un enchaînement BS-(BS)-BS. Le même raisonnement peut être reproduit avec l'oligomère insaturé 7 dans son état HS-(BS)₅-HS et l'oligomère 5 saturé BS-(BS)₃-BS.

Ce raisonnement qualitatif, réalisé ci-dessus visuellement, est confirmé quantitativement par l'étude des spectres d'absorption à température ambiante pour l'ensemble des oligomères insaturés et saturés à 3, 5 et 7 atomes de Fe (II) (Figure IV.26.a). L'ensemble des spectres d'absorption présente un maximum d'intensité d'absorption de la bande d-d_{BS} $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ à 540 nm. Nous observons que l'intensité d'absorption de l'oligomère trinucléaire saturé est similaire au pentanucléaire insaturé, et que l'oligomère pentanucléaire saturé est similaire à l'heptanucléaire insaturé. La Figure IV.26.b représente l'évolution de l'intensité du maximum d'absorption à 540 nm en fonction du nombre d'ions Fe(II) dans l'état BS pour chaque oligomère insaturé et saturé. L'évolution linéaire observée est en excellent accord avec le nombre estimé d'ions Fe(II) dans l'état BS :

- les oligomères insaturés présentent un agencement moléculaire de 3, 5 et 7 ions Fe(II) avec 1, 3 et 5 ions dans l'état BS à basse température.
- les oligomères saturés présentent un agencement moléculaire de 3, 5 et 7 ions Fe(II) avec 3, 5 et 7 ions dans l'état BS à basse température.

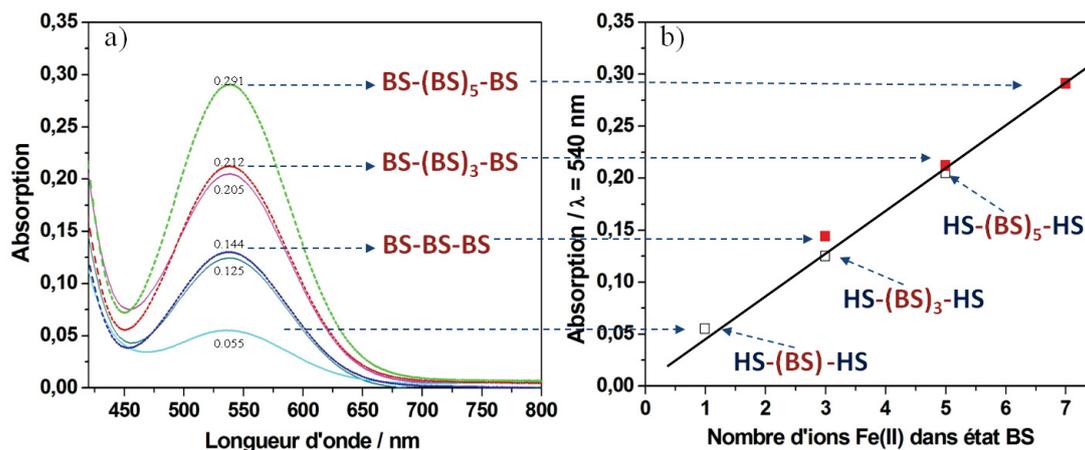


Figure IV.26 : a) ensemble des spectres UV-Visible dans le domaine 400 – 800 nm des oligomères insaturés (traits pleins) et saturés (pointillés) à 3, 5 et 7 ions Fe(II) ; b) évolution linéaire de la bande d-d_{BS} $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ à 540 nm en fonction du nombre d'ions Fe(II) dans l'état BS (à température ambiante).

Comme nous l'avons préalablement mentionné, les solutions micellaires des oligomères saturés et insaturés changent de couleur lors du chauffage et du refroidissement : de rose vers incolore et vice-versa. Ceci suggère la présence d'une transition de spin aux alentours de la température ambiante. La Figure IV.27 rapporte l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la température dans le domaine 295 K – 320 K pour la solution micellaire de l'oligomère saturé à 7 ions Fe(II). L'évolution de la bande d'absorption à 540 nm reflète la transition d-d_{BS} $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ de l'état BS, et celle vers 800 nm la transition d-d_{HS} $^5T_2 \rightarrow ^5E$ de l'état HS.

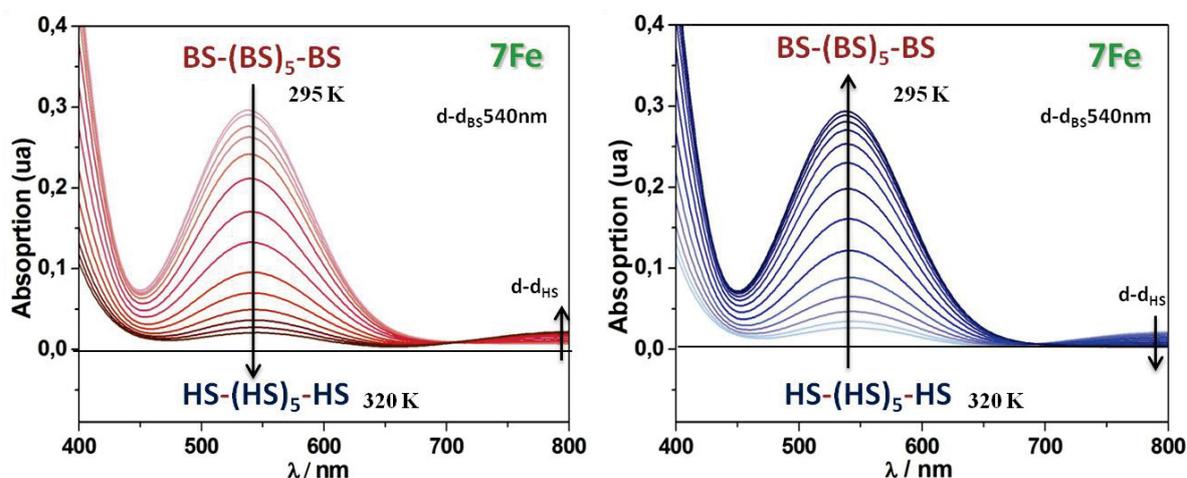


Figure IV.27 : Spectres d'absorption 400 – 800 nm en fonction de la température 295 K – 320 K (gauche), 320 K – 295 K (droite) pour l'oligomère saturé heptanucléaire.

La Figure IV.28 rapporte l'évolution de l'absorption à 540 nm (bande d-d_{BS}) en fonction de la température dans le domaine 295 K – 320 K pour les solutions micellaires à 3, 5 et 7 ions Fe(II) saturés. Ces trois oligomères présentent une TS graduelle avec une température de transition $T_{1/2}$ autour de 305-308 K. Ces transitions montrent le passage des ions Fe(II) de l'état BS à basse température à l'état HS à haute température.

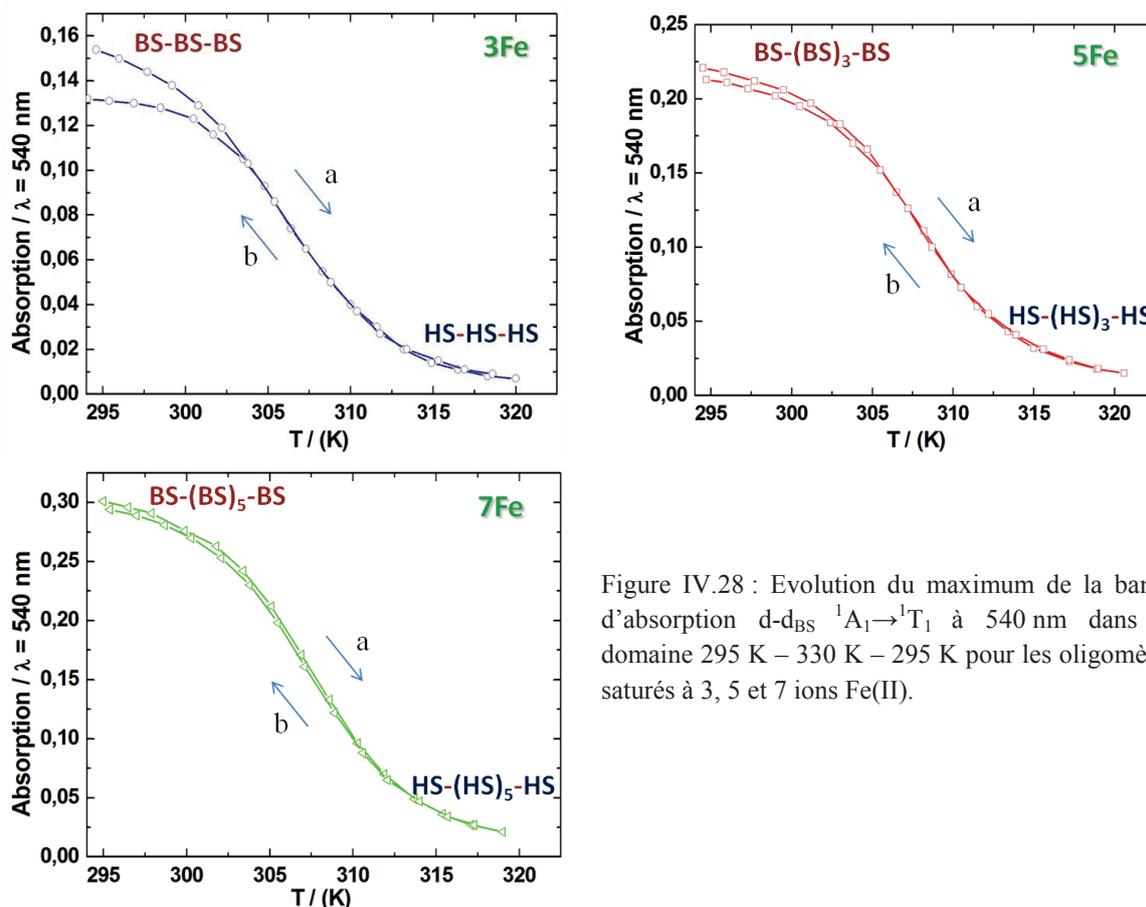


Figure IV.28 : Evolution du maximum de la bande d'absorption d-d_{BS} $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ à 540 nm dans le domaine 295 K – 330 K – 295 K pour les oligomères saturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II).

IV.2.3.3. Propriétés magnétiques

La mesure des propriétés magnétiques des divers oligomères saturés a été réalisée selon le même protocole suivi pour les oligomères insaturés. Le Tableau IV.11 regroupe les quantités de Fe(II) présentes dans les solutions micellaires utilisées pour les mesures magnétiques. Pour les corrections diamagnétiques nous avons synthétisé et mesuré les propriétés magnétiques des oligomères saturés à base de Zn. Le Tableau IV.12 regroupe la quantité de Fe(II) et de Zn(II) dans les échantillons mesurés.

[Fe ₃ L ₁₂]X ₆	[Fe ₅ L ₁₈]X ₁₀	[Fe ₇ L ₂₄]X ₁₄
3.452·10 ⁻⁵ g	5.405·10 ⁻⁵ g	7.909·10 ⁻⁵ g

Tableau IV.11 : Quantité de Fe(II) présent dans les microémulsions d'oligomères saturés utilisées pour mesurer les propriétés magnétiques.

	ρ (g/L)	[Fe ²⁺] (mg/L) calculé/mesuré	[Zn ²⁺] (mg/L) calculé/mesuré
[Fe ₃ L ₆]X ₆	0.705	1.761/1.836	
[Fe ₅ L ₁₂]X ₁₀	0.713	2.725/2.76	
[Fe ₇ L ₁₈]X ₁₄	0.637	4.214/4.630	
[Zn ₃ L ₆]X ₆	0.708		2.183/2.365
[Zn ₅ L ₁₂]X ₁₀	0.697		3.513/3.525
[Zn ₇ L ₁₈]X ₁₄	0.681		5.080/4.944

Tableau IV.12 : Densités mesurées et concentrations de cation métallique calculées et mesurées dans les microémulsions utilisées pour les mesures magnétiques sur les oligomères saturés.

Les mesures magnétiques sur les oligomères saturés (Figure IV.29) ont été réalisées dans le domaine 280 K - 330 K à 20 kOe. L'ensemble des oligomères saturés présente une TS aux alentours de 308 – 310 K. La variation du moment magnétique $\Delta\chi_M T$ selon la température est de $10.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le trinuécléaire saturé, $18.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le pentanucléaire saturé et de $21.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'heptanucléaire saturé. Pour les oligomères tri- et pentanucléaires saturés $\Delta\chi_M T$ correspond bien à une TS de 3 et 5 ions Fe(II), avec une valeur moyenne d'environ $3.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ par ion Fe(II) dans l'état HS en ligne avec la valeur trouvée pour les oligomères insaturés. Seule la valeur de $\Delta\chi_M T$ pour l'heptanucléaire s'avère plus faible qu'attendue, et proche de la valeur attendue pour six ions Fe(II) dans l'état HS.

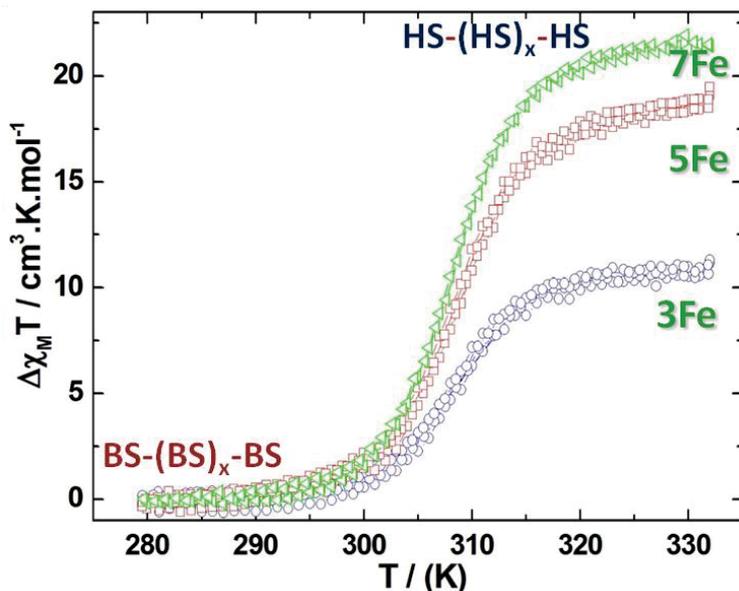


Figure IV.29 : Propriétés magnétiques des oligomères saturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II) mesurées dans le domaine 280 K - 330 K à 20 kOe.

IV.2.4. Discussions et perspectives.

IV.2.4.1. Comportement en température

Dans cette partie, nous avons tenté par l'utilisation du milieu micellaire de contrôler la taille d'un oligomère. L'idée a été d'utiliser l'énergie interfaciale d'une micelle pour contrôler la réaction de polymérisation du complexe de coordination $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_n$. Les divers résultats que nous avons obtenus semblent démontrer la pertinence de cette démarche. La Figure IV.30 regroupe l'évolution du maximum de la bande d'absorption d- d_{BS} à 540 nm en fonction de la température pour l'ensemble des oligomères insaturés et saturés. Nous observons nettement que l'allure et l'évolution de l'intensité pour un oligomère insaturé pentanucléaire est similaire à celle d'un oligomère saturé trinuécléaire, et également que l'évolution d'un oligomère heptanucléaire insaturé est similaire à celle d'un oligomère pentanucléaire saturé. Autrement dit, deux matériaux de compositions chimiques différentes présentent des propriétés d'absorption similaires : $[\text{Fe}_5\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{10} \approx [\text{Fe}_3\text{L}_{12}]\text{X}_6$ et $[\text{Fe}_7\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_{14} \approx [\text{Fe}_5\text{L}_{18}]\text{X}_{10}$.

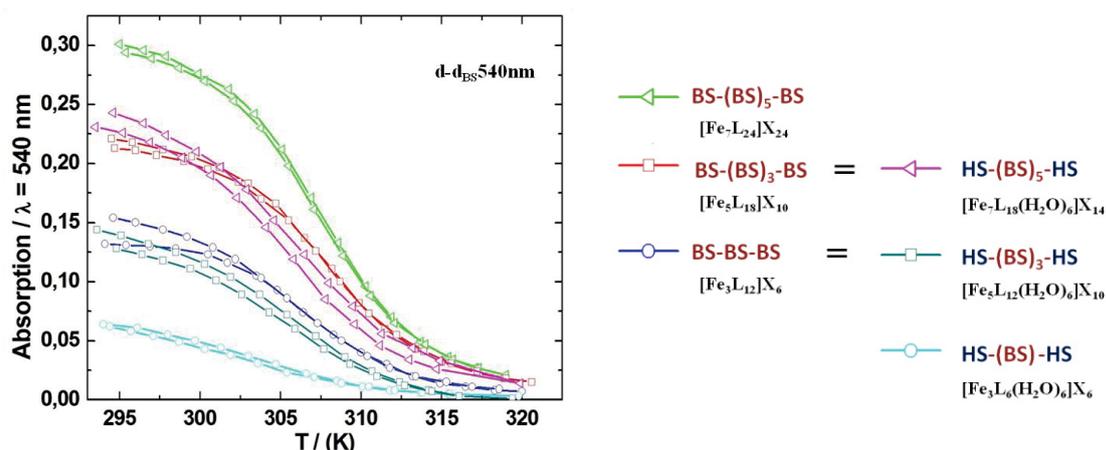


Figure IV.30 : Evolution de la bande d'absorption $d-d_{BS} \ ^1A_1 \rightarrow \ ^1T_1$ à 540 nm selon la température pour l'ensemble des oligomères insaturés et saturés.

Le Tableau IV.13 rassemble les coefficients d'extinction molaire ϵ correspondants calculés à 295 K. Pour l'ensemble des oligomères étudiés, à 540 nm ϵ de l'état BS vaut entre $38.6 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $57.0 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec celle estimée, $\epsilon = 27.5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pour la transition $d-d_{BS} \ ^1A_1 \rightarrow \ ^1T_1$ du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à 549 nm [18].

Oligomères insaturés	$\epsilon \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mol/l}$	$[\text{Fe}^{2+}]_{BS} \text{ mol/l}$	Oligomères saturés	$\epsilon \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mol/l}$	$[\text{Fe}^{2+}]_{BS} \text{ mol/l}$
$[\text{Fe}_3(\text{L})_6]\text{X}_6$	57.0	$3.37 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Fe}_3(\text{L})_{12}]\text{X}_6$	45.7	$3.37 \cdot 10^{-3}$	$3.37 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Fe}_5(\text{L})_{12}]\text{X}_{10}$	43.0	$5.57 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Fe}_5(\text{L})_{18}]\text{X}_{10}$	39.6	$5.58 \cdot 10^{-3}$	$5.58 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Fe}_7(\text{L})_{18}]\text{X}_{14}$	43.7	$7.77 \cdot 10^{-3}$	$5.55 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Fe}_7(\text{L})_{24}]\text{X}_{14}$	38.6	$7.79 \cdot 10^{-3}$	$7.79 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.13 : Coefficient d'extinction molaire de la bande $d-d_{BS}$ à 540 nm à $T = 295 \text{ K}$, concentration $[\text{Fe}^{2+}]$ totale et concentrations $[\text{Fe}^{2+}]_{BS}$ des ions BS pour les solutions micellaires des oligomères insaturés et saturés ($\epsilon = A/l \cdot c$, $l = 1 \text{ cm}$).

Tous les oligomères synthétisés montrent des transitions de spin graduelles aux alentours de 305 – 310 K et aucune hystérèse thermique n'a été observée (Figure IV.31). En ce qui concerne l'agencement moléculaire, les mesures magnétiques réalisées pour l'ensemble des oligomères insaturés et saturés ont permis de déterminer le nombre d'ions Fe(II) engagés dans le phénomène de TS (Figure IV.31). Tout ceci confirme l'agencement moléculaire des oligomères insaturés et des oligomères saturés proposé au début de cette partie : $\text{HS}-(\text{BS})_x-\text{HS}$ et $\text{BS}-(\text{BS})_x-\text{BS}$ pour les oligomères insaturés et saturés respectivement à température ambiante ; un enchaînement $\text{HS}-(\text{HS})_x-\text{HS}$ pour tous les oligomères à haute température.

Certes nous avons constaté que l'oligomère heptanucléaire saturé présente une TS qui impliquerait uniquement six ions Fe(II). Différentes hypothèses peuvent être avancées. D'une part, la mesure $\Delta\chi_M T$ traduit peut être la présence d'une fraction résiduelle HS beaucoup plus importante pour ce matériau, hypothèse cependant en désaccord avec la mesure d'absorption électronique. Une autre hypothèse est un mauvais contrôle de la synthèse en raison de la viscosité.

Globalement, les études initiées par Thibaut Forestier [12] et celles réalisées au cours de cette thèse prouvent la possibilité d'utiliser une gouttelette d'eau de 3.4 nm comme un nano-réacteur pour synthétiser de façon raisonnée différents oligomères insaturés et saturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II). Ces oligomères, d'une taille de 0.77 à 2.54 nm, montrent une TS graduelle avec $T_{1/2}$ autour de 305-310 K. Ceci peut être comparé au polymère hydraté $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{Infralan})$, avec des objets

mesurant de 30 à 50 nm synthétisés dans une émulsion d'eau/infralan par Forestier et coll. [12,19] . Ces objets montrent une TS avec une hystérèse de 3 K ($T_{1/2\downarrow} = 307$ K et $T_{1/2\uparrow} = 310$ K pour les objets de 50 nm / $T_{1/2\downarrow} = 309$ K et $T_{1/2\uparrow} = 312$ K pour les objets de 30 nm).

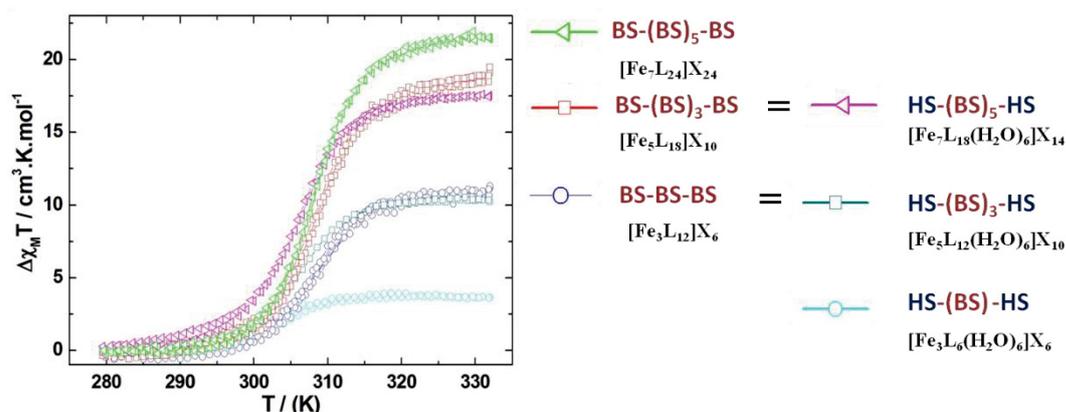


Figure IV.31 : Propriétés magnétiques des oligomères insaturés et saturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II).

IV.2.4.2. Réactivité chimique

Une preuve supplémentaire de l'agencement des oligomères concerne la différence de stabilité chimique observée entre les oligomères saturés et insaturés. Les oligomères saturés s'avèrent être stables pendant plusieurs mois après la synthèse, tandis que les oligomères insaturés ne restent stables que pendant 2 à 3 semaines (à température ambiante). En effet les solutions micellaires des oligomères insaturés au cours du temps changent progressivement de couleur du rose à l'orange. Cette observation est en accord avec la présence d'une sphère de coordination FeN_3O_3 avec trois molécules d'eau pour les oligomères insaturés. Ces ions Fe(II) sont en conséquence plus sensibles à l'oxydation. Les oligomères saturés quant à eux, avec aux extrémités des ions Fe(II) liés aux ligands NH_2trz sont certainement plus stables chimiquement.

La synthèse de l'ensemble des oligomères insaturés et saturés décrits jusqu'à présent a été réalisée en une seule étape, en jouant sur la stœchiométrie des réactifs de départ. Notre idée a été de vérifier si l'on pouvait utiliser le nanoréacteur pour « construire » de façon raisonnée un oligomère en plusieurs étapes, sous forme de « Lego moléculaire » avec les équivalents de Fe(II) et de ligand NH_2trz comme composants. En termes de « Lego moléculaire », les oligomères insaturés et saturés (Figure IV.18) peuvent être en principe élaborés de deux façons différentes : *voie 1* – directement (sous-chapitre précédent) et *voie 2* – en deux étapes, à savoir synthétiser d'abord les oligomères insaturés et ensuite compléter par six équivalents de ligand L (Figure IV.32).

A titre d'exemple, dans le cas d'un oligomère à 3 ions Fe(II) saturé on synthétise dans un premier temps dans le milieu micellaire l'oligomère $[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{X})_6$ insaturé et ensuite on ajoute les six équivalents de ligands L pour obtenir l'oligomère $[\text{Fe}_3(\text{L})_{12}](\text{X})_6$ saturé

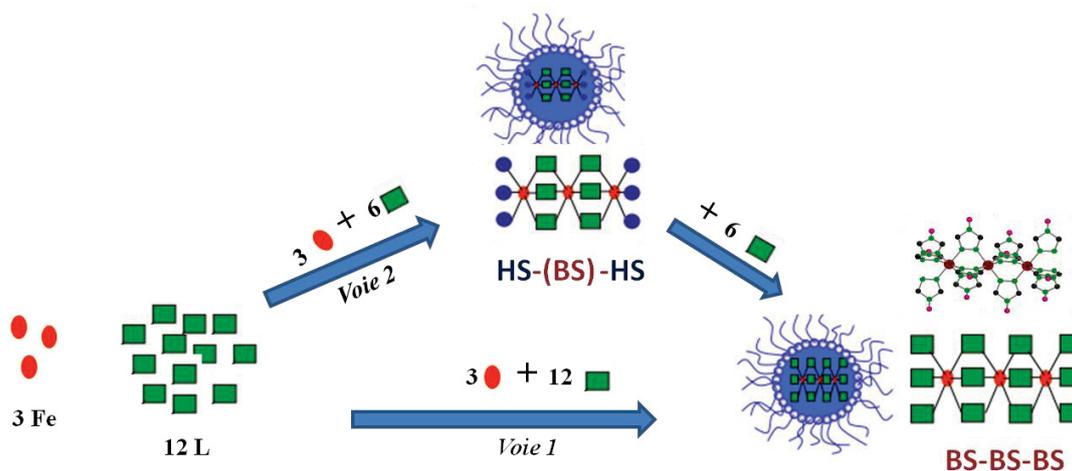


Figure IV.32 : « Lego moléculaire » dans un nano-réacteur de 3.4 nm / Représentation schématique de la synthèse d'oligomère trinocléaire saturé par deux voies différentes.

Expérimentalement, nous avons d'abord synthétisé les oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Fe(II), puis nous avons ajouté 6 équivalents de ligands L (NH_2trz) sous forme de poudre. Le système micellaire est ensuite laissé sous agitation dans le bain à ultrason thermostaté à 50°C pendant 10 min. La Figure IV.33 regroupe les spectres d'absorption entre 400 et 800 nm à température ambiante des solutions micellaires issues de cette voie de synthèse, ainsi que des oligomères saturés obtenus directement par la *voie 1*. Pour toutes les solutions micellaires nous observons la présence de la bande d'absorption à 540 nm. Les bandes d'absorption des oligomères issus des deux voies de synthèse sont similaires pour les systèmes à 3, 5 et 7 ions Fe(II). Ceci confirme que les deux voies de synthèse conduisent aux mêmes structures oligomériques saturées et qu'une approche de type « Lego moléculaire » peut être utilisée.

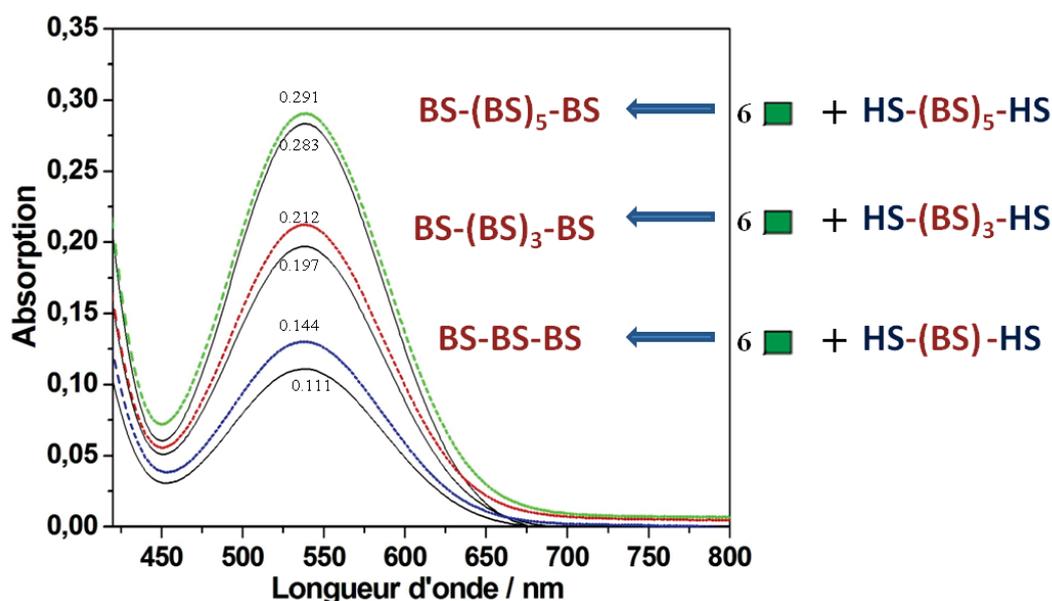


Figure IV.33 : Spectres d'absorption entre 400 et 800 nm à température ambiante des oligomères saturés issus de : *voie 1* – directe (en couleur) et *voie 2* – par échange moléculaire (en noir).

A ce titre, rappelons que Thibaut Forestier [12] avait démontré que l'échange moléculaire était possible dans le cas des oligomères insaturés. Il a ainsi observé que l'échange moléculaire d'un oligomère à trois ions Fe(II) insaturé (rose à température ambiante) avec six équivalents de ligand

pyridine (Figure IV.34 1) conduisait à un changement de couleur du rose au jaune à température ambiante. Le même essai réalisé avec l'oligomère à trois ions Fe(II) saturé (Figure IV.34 2) ne montrait pas de changement de couleur, restant rose à température ambiante. Ceci est une preuve directe que l'échange de ligand eau/pyridine se produit dans le cas de la chaîne trinuécléaire insaturée. En effet la couleur jaune observé pour l'oligomère insaturé est caractéristique de la présence de la bande MLCT à 580 nm [20] due à la complexation du ligand pyridine au Fe(II). Alors que dans le cas de l'oligomère saturé, la pyridine est un ligand trop faible pour substituer le ligand NH₂trz coordonné aux ions Fe(II) en bout de chaîne et le milieu micellaire reste rose. De façon similaire, au cours de l'échange moléculaire d'un oligomère insaturé pentanucléaire avec le ligand btre (btre = 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)éthane) (Figure IV.34 3) il a été observé une augmentation importante de la viscosité du milieu micellaire avec la formation d'un gel. L'apparition de ce gel physique a été interprétée comme une signature de l'augmentation de la taille de l'oligomère formée, sachant que le ligand btre a une longueur plus importante que le ligand NH₂trz. Par cette augmentation de la taille des oligomères, on favorise les interactions entre la gouttelette et le milieu externe et l'on favorise la formation d'un gel physique.

Toutes les essais réalisés ci-dessus sont une preuve supplémentaire de l'architecture des deux types d'oligomères insaturés et saturés et prouvent la possibilité de réaliser un échange moléculaire dans le milieu confiné.

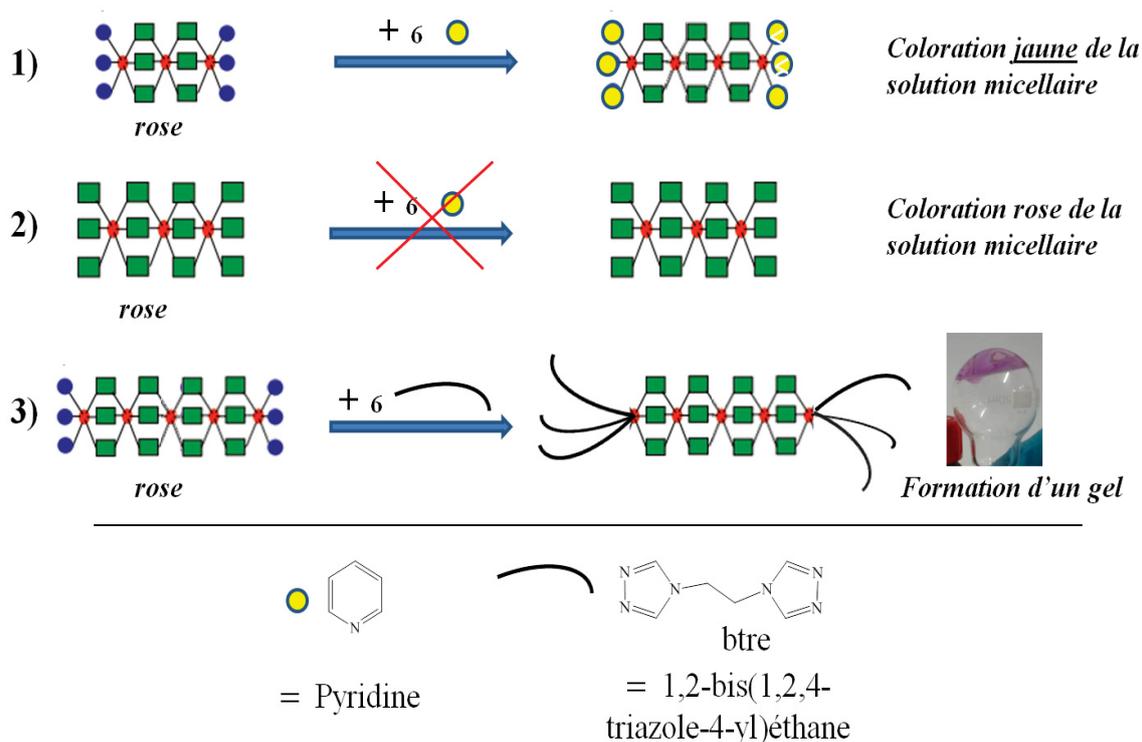


Figure IV.34 : Réactivité chimique des oligomères / échange moléculaire réalisé dans le milieu confiné. (essais réalisés par Thibaut Forestier [12]).

IV.2.5. Nouvelles tentatives d'isoler les oligomères du milieu confiné.

En préambule à ce travail, nous avons rappelé les travaux de T. Forestier concernant, l'extraction des oligomères du milieu confiné qui conduisait invariablement à une polymérisation des oligomères avec la formation du matériau macroscopique [Fe(NH₂trz)₃](AOT)₂·3H₂O [12]. Dans cette thèse, nous avons tenté une nouvelle stratégie, à savoir isoler les oligomères de la microémulsion par

enrobage avec de la silice, en utilisant la réaction d'hydrolyse et la condensation du TEOS (tétraéthoxysilane) (Schéma IV.2) avec l'eau des nanoréacteurs. L'idée est d'enrober l'oligomère bistable avec une coque solide (Figure IV.35) de façon à pouvoir isoler les oligomères enrobés par précipitation. Il faut mentionner que les essais que nous allons présenter ne sont que des premières tentatives.

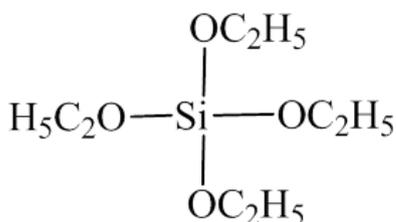


Schéma IV.2 : Tetraéthoxysilane (TEOS).

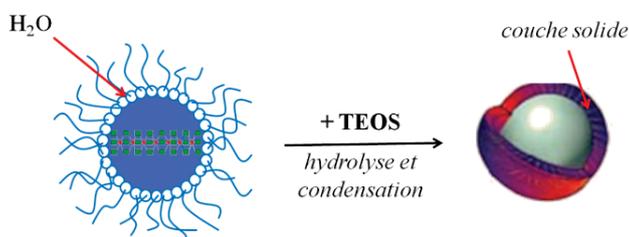


Figure IV.35 : Approche envisagée pour l'enrobage des oligomères à TS avec du TEOS.

La Figure IV.36 représente schématiquement le premier essai tenté avec un oligomère heptanucléaire saturé. La quantité de TEOS a été calculée par rapport à la quantité d'eau présente dans la microémulsion. Pour cet essai nous avons pris un rapport eau : TEOS de 1 : 2.1. A la solution micellaire d'oligomère saturé à 7 ions Fe(II) (Figure IV.36 A) est ajoutée le TEOS (98%, 9.8 g) à température ambiante. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation. Après une semaine, une poudre rose pâle (Figure IV.36 B) commence à précipiter et le milieu réactionnel s'éclaircit. Après deux semaines d'agitation, la poudre formée est filtrée, lavée avec de l'éther diéthylique et laissée à sécher à température ambiante pendant plusieurs jours (Figure IV.36 C). Cette poudre sous l'effet d'une augmentation de la température change de couleur de rose pâle à blanc, suggérant la présence d'une transition de spin.

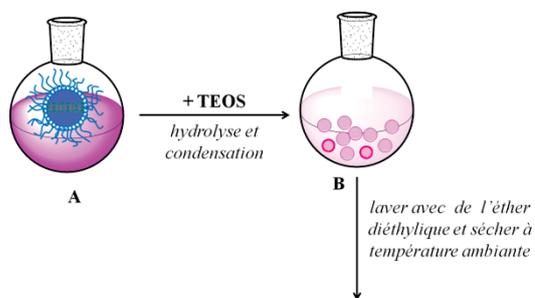


Figure IV.36 : Représentation schématique de l'enrobage d'un oligomère heptanucléaire saturé. **A** solution micellaire de l'oligomère heptanucléaire après centrifugation ; **B** précipitation des particules rose-pâle après 1 semaine d'agitation à température ambiante ; **C** poudre obtenue après filtration et lavage avec de l'éther diéthylique.



La Figure IV.37 représente les clichés MET du matériau précipité. Les clichés révèlent des particules de morphologie sphérique d'une taille d'environ 30 nm qui ont tendance à s'agglomérer. Egalement, nous observons un contraste homogène sur l'ensemble des particules, ne permettant pas de conclure de façon précise sur l'enrobage des nanoparticules avec du TEOS.

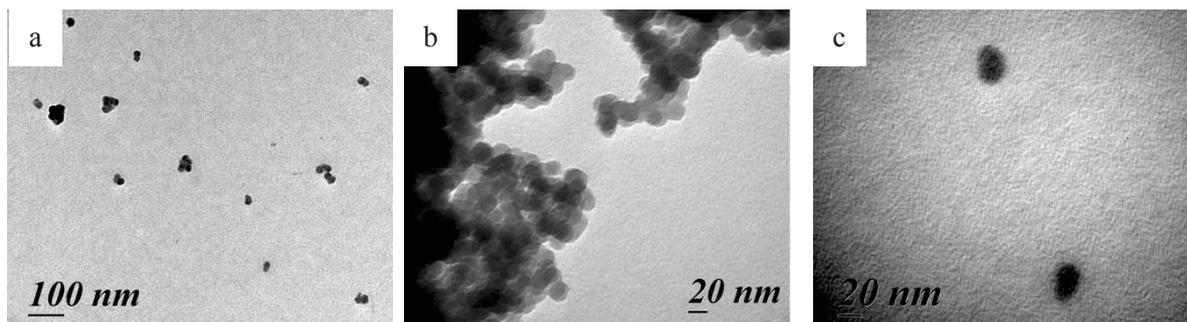


Figure IV.37 : Image MET du matériau enrobé avec du TEOS.

La Figure IV.38 illustre la réflectivité totale de cette poudre C mesurée dans le domaine 150 K - 360 K. Pour le premier cycle de chauffage (Figure IV.38 bleu), nous observons une transition graduelle avec $T_{1/2} = 295$ K. Les cycles ultérieurs de chauffage et refroidissement ne suivent pas le même chemin et nous estimons qu'une éventuelle désolvation du composé lors du premier chauffage à 360 K est probable. Après cette éventuelle désolvation la température de transition est déplacée vers les basses températures et est estimée à 270 K environ. Dans le cas du matériau polymérique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{AOT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu après extraction des oligomères (Figure IV.39) nous observons également une possible désolvation du composé lors du premier cycle du chauffage. Les températures de transition sont estimées à 320 K avant et 300 K après le premier cycle de chauffage.

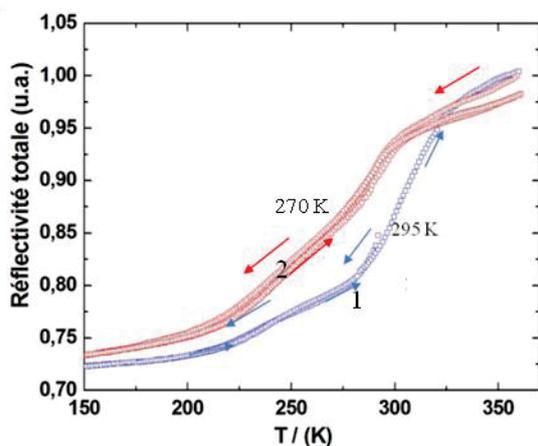


Figure IV.38 : Réflectivité totale du matériau enrobé avec du TEOS. bleu –premier cycle 295 K \rightarrow 150 K \rightarrow 360 K et rouge cycles suivants 360 K \rightarrow 150 K \rightarrow 360 K \rightarrow 150 K \rightarrow 290 K.

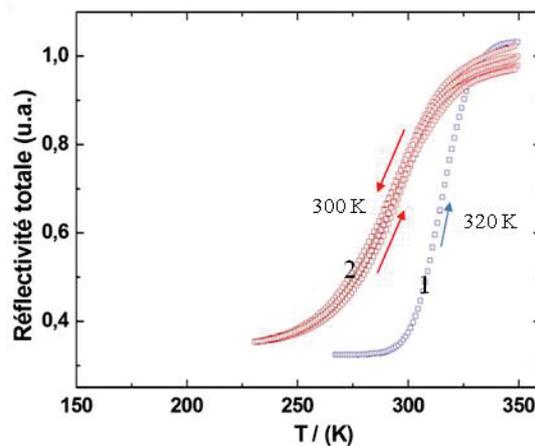


Figure IV.39 : Réflectivité totale du matériau polymérique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{AOT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu après extraction bleu –premier chauffage 295 K – 350 K et rouge – cycles ultérieurs 350 K \rightarrow 230 K \rightarrow 350 K \rightarrow 240 K \rightarrow 350 K \rightarrow 295 K.

La Figure IV.40 regroupe les propriétés magnétiques de la poudre C isolée par précipitation avec du TEOS et du matériau polymérique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{AOT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu par extraction. Pour cette mesure, le produit a été introduit dans le SQUID à température ambiante et la température a été élevée à 360 K pour favoriser la désolvation. L'allure de la transition et les températures de transitions dans les deux cas est similaire, suggérant que la poudre C soit le composé polymérique $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{AOT})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La température de transition de la poudre C est différente de celle de l'oligomère à 7 atomes de Fe(II) saturé mesurée en microémulsion (Figure IV.40), à savoir une transition à environ 310 K pour l'oligomère à 7 atomes de Fe(II) saturé et 280 K pour la poudre C

recupère. Tout cela démontre l'évolution du matériau au cours de la réaction du TEOS avec le milieu micellaire.

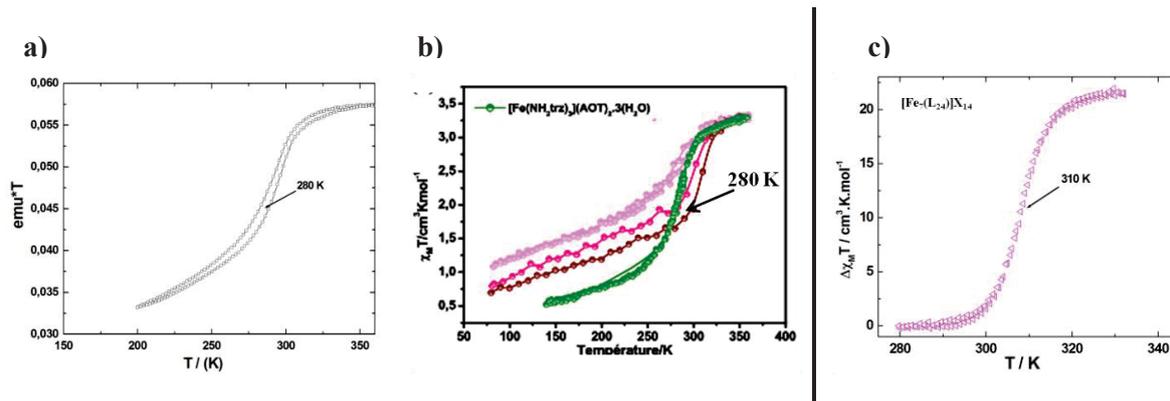


Figure IV.40 : Propriétés magnétiques a) de la poudre C isolée avec du TEOS, b) du matériau obtenu par extraction [12] et c) de l'oligomère à 7 atomes de Fe(II) saturé mesuré en microémulsion.

La Figure IV.41 représente l'évolution de la température $T_{1/2}$ selon la taille des objets pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03(\text{Infralan})$ [12,19]. Nous observons nettement que la largeur d'hystérèse et la température de transition diminuent avec la réduction de la taille des objets. Pour des objets de 50 nm et 30 nm, il a été observé une température de transition aux environs de 307 et 312 K et une largeur d'hystérèse de 3 K. Cette observation est en accord avec les données obtenues dans notre cas pour l'oligomères à 7 atomes Fe(II) avec une taille d'environ 3 nm dont la température de transition est autour de 310 K et l'allure de la transition est graduelle.

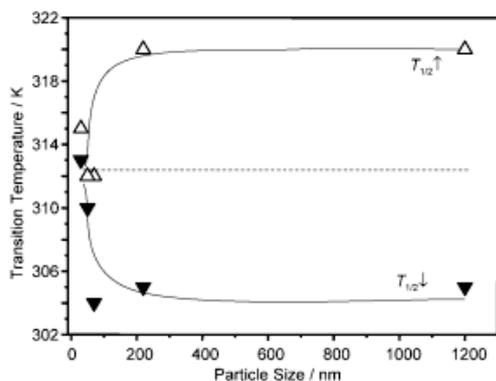


Figure IV.41 : Evolution de la température de transition selon la taille des objets pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{Infralan})$ [19].

IV.2.6. Conclusions.

Dans cette partie, nous avons montré dans un premier temps l'intérêt d'utiliser l'ingénierie moléculaire dans un milieu confiné, en combinant les approches bottom-up et la synthèse en microémulsion dans un nanoréacteur. Sur la base des études initiées par T. Forestier, nous avons été en mesure d'obtenir des clusters polynucléaires, d'une architecture linéaire à 3, 5 et 7 ions Fe(II) à TS de façon contrôlée, alors qu'une synthèse traditionnelle conduit à la polymérisation de ce système.

Les mesures optiques et magnétiques ont mis en évidence l'agencement des oligomères dits *insaturés* dont la sphère de coordination des ions Fe(II) en bout de chaînes est complétée par des molécules d'eau et des oligomères dits *saturés* dont la sphère de coordination des ions Fe(II) en bout de chaînes est complétée par des ligands NH_2trz . L'ensemble de ces mesures est en bon accord et montre des TS graduelles aux alentours de 305 – 310 K pour chaque oligomère *insaturé* et *saturé*. En accord avec la taille de notre nanoréacteur (estimé par DHL autour de 3.4 nm) il semblerait que

l'agencement à 7 ions Fe(II) (avec des ligands NH₂trz) représente la taille limite pour le milieu micellaire utilisé.

Enfin, nous avons réalisé une nouvelle tentative pour isoler ces oligomères de la phase micellaire. Les propriétés du matériau recueilli suggère la formation du polymère, en accord avec les résultats observés par T. Forestier au cours de sa thèse. Tout cela montre la difficulté d'isoler ces oligomères du milieu micellaire en gardant leur agencement moléculaire.

Bibliographie

- [1] a) J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1982**, 906 ; b) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1 ; c) A. Hauser, P. Gütllich, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4245 ; d) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *111*, 275 ; e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 17.
- [2] J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus and X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3008.
- [3] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 040330.
- [4] M. Bernien, *X-Ray Absorption Spectroscopy of Fe Complexes on Surfaces: Electronic Interactions and Tailoring of the Magnetic Coupling*, Ph. D. Thesis, Freie Universität Berlin, Germany, **2009**.
- [5] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton. Trans.*, **2011**, *40*, 6364.
- [6] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Munoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchaques, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276.
- [7] L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, P. Oulié, M. Etienne, T. Mahfoud, P. Demont, A. Eguchi, H. Watanabe, K. Tanaka, A. Bousseksou, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1283.
- [8] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieut, P. Demont, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **99**, **2011**, 053307.
- [9] T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. E. Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Seri, S. Heutz, J. F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.*, sous presse.
- [10] J.-F. Létard, J. S. Costa, S. Marcen, C. Carbonera, C. Desplanches, A. Kobayashi, N. Daro, P. Guionneau, *J. Phys.: Conference Series*, **2005**, *21*, 23
- [11] A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet and M. C. Muñoz, *Chem. Commun.*, **2004**, 1390.
- [12] T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2008**.
- [13] A. Stéphane *Micelles inverses d'AOT et de C12E4: Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire*, Thèse Université de Paris VI « Pierre et Marie Curie », **2007**.194p.
- [14] P. Monnoyer, *Colloids and Surfaces A*, **1995**, *100*, 233.
- [15] B. H. Robinson, J. Eastoe, A. J. W. G. Visser, D. C. Steytler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 1899.
- [16] a) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1682; b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2905.
- [17] A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1 2382.
- [18] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 2741-2748.
- [19] a) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, **2008**, 4327. ; b) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freys, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6122.
- [20] E. Ioachim; G. S. Hanan, *Can. J. Chem.*, **2005**, *83*, 1114.

Conclusion générale

Ce manuscrit avait pour objectif principal d'étudier si dans une série donnée de composés nous étions capables de contrôler, voire de prédire le développement du réseau cristallin avec l'élongation de ligands aromatiques de type phénanthroline étendue, ainsi que les interactions intermoléculaires et leur influence sur les propriétés de transition de spin. Cette étude a été réalisée autour de deux sphères de coordination $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$.

Pour l'ensemble des composés étudiés dans ce manuscrit, comme pour les complexes $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ précédemment étudiés dans le groupe, il a été observée que l'organisation du réseau cristallin est fortement lié à la réorganisation moléculaire du composé. Pour les composés $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ pour lesquels l'agencement moléculaire est similaire, l'élongation des ligands aromatiques se réalise dans deux directions de l'espace et entraîne la formation de réseaux cristallins où l'insertion de molécules de solvants devient possible. A l'opposé, la série $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ caractérisée par un agencement moléculaire différent présente une élongation des ligands dans une seule direction de l'espace, ce qui génère la formation de réseaux cristallins avec un empilement des plateaux aromatiques de plus en plus efficace et donc de plus en plus compact.

Malgré l'agencement moléculaire similaire, l'élongation des ligands aromatiques dans la série $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ entraîne la stabilisation de l'état BS avec un déplacement de la température de transition vers les hautes températures, alors que dans la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ les composés restent dans l'état HS. Pour les composés $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$, l'élongation des ligands L entraîne une stabilisation de l'état HS avec un déplacement de la $T_{1/2}$ vers les basses températures et même la perte de la transition.

Pour les composés $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$, les interactions intermoléculaires impliquent les branches NCS^- et les différents ligands aromatiques, à savoir de type $\text{S}\dots\text{H}(\text{C})$ et de type π - π . Dans la série $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$, les interactions intermoléculaires impliquent les ligands $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$ et les ligands aromatiques. En ce qui concerne l'influence des interactions intermoléculaires sur la coopérativité des systèmes étudiés, il est difficile de conclure. Pour certains composés, il a été observé que, plus les interactions sont fortes, plus la transition est coopérative. Cependant, pour d'autres composés, une situation inverse a été notée, à savoir que la température de transition et la coopérativité ne dépendent pas uniquement des interactions intermoléculaires. D'autres paramètres structuraux, liés à la sphère de coordination FeN_6 , semblent tout aussi importants. Par exemple, la température de transition $T_{1/2}$ dépend de la distorsion de l'octaèdre Fe-N_6 notée $\Delta\Theta$. Ainsi, plus l'octaèdre Fe-N_6 se déforme lors de la transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$, plus la température de transition $T_{1/2}$ est déplacée vers les hautes températures. Il est intéressant que, globalement, la coopérativité des systèmes mesurée par le paramètre ΔT_{80} dépend considérablement de la distorsion de l'octaèdre Fe-N_6 dans l'état HS notée Θ_{HS} . Plus l'octaèdre est distordu dans l'état HS, plus la transition est coopérative.

Dans la série $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ il a été observé que l'insertion de solvants aromatiques dans le réseau cristallin est une stratégie intéressante pour obtenir des composés coopératifs. A l'inverse dans la série $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ il avait été montré que l'insertion de solvants entraînait la formation de composés qui restaient HS sur toute la gamme de température.

En somme, au regard des travaux réalisés dans ce manuscrit il est difficile de conclure. Il semblerait toutefois exister des similitudes dans l'organisation des réseaux cristallins. Nous pensons ainsi être en mesure dans les trois familles de composés $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$ et

[Fe(L)(H₂B(pz)₂)₂] de prédire, voire de contrôler l'organisation du réseau cristallin. Par contre, à ce jour nous ne pouvons pas encore contrôler les interactions intermoléculaires et leur impact sur les propriétés de la transition comme la température de transition et la coopérativité.

L'ensemble de ces efforts doit être poursuivi. Par exemple, il serait intéressant d'étudier l'impact de l'insertion de molécules de solvants aromatiques dans la série [Fe(PM-L)₂(NCS)₂]. A savoir que dans la série [Fe(L)₂(NCS)₂] l'insertion de pyridine a conduit à un composé très coopératif.

Au cours de ce manuscrit, nous avons également tenté d'élaborer des nouveaux composés polynucléaires, qui ouvrent de nouvelles perspectives. Il en est de même de la dernière partie de ce manuscrit, dont l'objet est d'étudier l'effet de la réduction de la taille des objets sur les propriétés de transition. Nous avons présenté la préparation de films minces de composés [Fe(bpy)(H₂B(pz)₂)₂] et [Fe(phen)(H₂B(pz)₂)₂] par *sublimation*. Les études réalisées sur ces films déposés sur différents substrats semblent confirmer l'intégrité chimique et la conservation de certaines caractéristiques de la transition de spin après *sublimation*. Enfin, par ingénierie moléculaire dans un milieu confiné en combinant deux approches bottom-up et synthèse en microémulsion dans un nanoréacteur, nous avons été en mesure de décrire la synthèse de clusters polynucléaires à TS de taille contrôlée.

Au travers de ce manuscrit est exprimé le paradoxe entre le phénomène physique de transition de spin, qui est aujourd'hui parfaitement appréhendé et la difficulté pour le chimiste de maîtriser les paramètres permettant de contrôler, voire de prédire la présence d'une bistabilité pour un complexe à base de Fe(II). Il est indispensable de poursuivre ce type de comparaison systématique autour de l'élongation des ligands et leur impact sur les propriétés.

VI Annexes

VI.1. Partie expérimentale

➤ Analyses élémentaires

- **Analyse centésimale CHNS**

Les analyses élémentaires C, H, N, S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA™ 1112 de ThermoFisher Scientific. L'échantillon (1 à 2 mg) est conditionné minutieusement dans les capsules d'étain ultrapur, puis placé dans un four à 900°C sous oxygène. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800°C pendant quelques secondes. A cette température élevée les composés organiques et inorganiques sont convertis en un mélange de gaz de combustion, qui sont convertis par oxydation/réduction en N₂, CO₂, H₂O et SO₂. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible.

- **ICP-OES : Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy**

L'ICP est une méthode d'analyse chimique permettant de doser de nombreux éléments. Une préparation préalable de l'échantillon est nécessaire.

Dissolution en milieu acide :

L'échantillon (prise d'essai de l'ordre de 2 à 10 mg) est pesé avec précision à l'aide d'une microbalance METTLER TOLEDO MX5. 2 à 3 mL d'acide HNO₃ sont ensuite ajoutés afin de dissoudre complètement le produit (une quantité équivalente de HCl est éventuellement ajoutée pour les cas difficiles). La solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau déminéralisée. Un calibrage adapté de l'appareil est réalisé avec 3 étalons + 1 blanc en fonction de la concentration en élément à analyser. De nombreux métaux peuvent être analysés, ainsi que des éléments légers tels que B ou K. La gamme d'analyse de l'appareil va de ~ 30 ppb à 100 ppm.

Principe de fonctionnement :

La solution est injectée dans l'appareil vers une chambre de nébulisation. Un aérosol (mélange de gaz et de gouttes) est formé sous une pression d'argon de 0.7 bar. Les gouttes se subdivisent en gouttelettes en entrant en collision avec la paroi de la chambre. Ce même aérosol, finement divisé, est envoyé vers une torche à plasma (plasma d'argon formé par induction d'un champ magnétique oscillant haute fréquence). Sous l'action du plasma, les composés se retrouvent à l'état d'ions excités isolés. L'excès d'énergie est libéré sous forme de photons aux longueurs d'onde caractéristiques de l'élément. Ces photons sont collectés puis analysés grâce à un réseau polychromateur. L'intensité d'émission pour l'élément recherché est alors comparée à la gamme étalon préalablement préparée.

Mesures ICP des microémulsions:



La mesure ICP a été réalisée dans le but de déterminer la masse de métal Fe ou Zn dans les microémulsions étudiées. Par clarté, nous présenterons la préparation de microémulsion pour la mesure ICP et la détermination de la concentration théorique du métal sur l'exemple d'une microémulsion à 3 atomes de Fe(II) insaturé. Nous ne connaissons que la concentration de Fe(II) théorique dans la

microémulsion. Pour la mesure ICP nous devons calculer la concentration de Fe(II) à partir de la masse de microémulsion utilisée pour la mesure. La difficulté est que nous ne connaissons pas la densité de la microémulsion.

Etape 1 : détermination de la densité de la microémulsion : $\rho = m/V$

La densité de la microémulsion est déterminée à l'aide d'une micropipette de 1000 μl et de la microbalance MX5. Pour calculer plus précisément la densité, nous pesons trois ou quatre fois 1000 μl de microémulsion.

$m_1 = 639.5 \text{ mg}$ $m_2 = 636.4 \text{ mg}$ $m_3 = 635 \text{ mg}$ $m = 637.0(16) \text{ mg}$ $\rho = 0.637 \text{ g/mL}$

Une fois la densité connue, nous pouvons facilement calculer le volume de la microémulsion prélevée pour la mesure ICP. Le volume occupé par **616.8 mg** de microémulsion est de **0.9682 mL**.

La concentration théorique de Fe(II) dans la microémulsion est $[\text{Fe}^{2+}] = 3.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ceci donne pour le volume prélevé $0.9682 \times 0.00337 = \mathbf{3.2628 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}$ de Fe(II). Nous avons donc $55.845 \times 3.2628 \cdot 10^{-6} = \mathbf{182.2 \mu\text{g}}$ de Fe(II) dans cet échantillon de microémulsion.

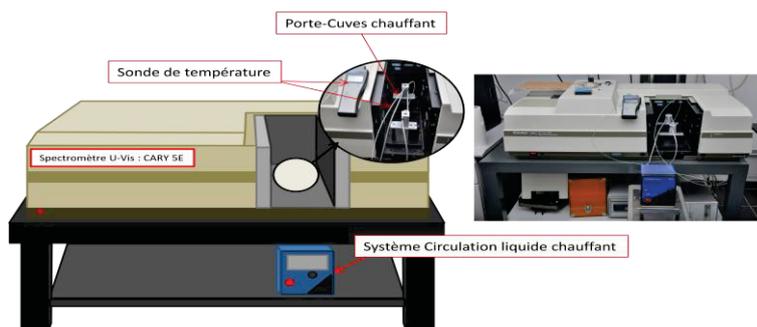
Pour la mesure ICP il faut considérer la concentration de fer dans la solution finale, ajustée en fiole jaugée de 100 mL, soit **1.822 mg/L**. Cette concentration théorique est utilisée pour ajuster la calibration de l'appareil afin de toujours travailler en interpolation. La concentration expérimentale est alors utilisée selon le cheminement inverse pour calculer la concentration de Fe(II) effective dans la microémulsion.

➤ Spectroscopie Infrarouge

Les spectres Infrarouges des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet 6700.

➤ Spectroscopie UV-Visible

Les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre UV-Vis-nIR VARIAN « CARY 5 », en utilisant des cuves en Quartz. Les mesures d'absorption en température ont été réalisées par O. Nguyen (ICMCB). Les deux cuves qui contiennent la solution de référence et la solution analysée sont placées dans des porte-cuves chauffants. Le contrôle de la température se fait par un système de circulation d'huile siliconée dans les porte-cuves. Une sonde thermocouple de type K est plongée dans la solution afin de contrôler la température de la solution à mesurer.



➤ **RMN : Résonance Magnétique Nucléaire**

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL 400. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tétraméthylsilane).

➤ **MET : Microscopie Electronique en Transmission**

Les images MET ont été réalisées par N. Daro (ICMCB) à l'aide d'un microscope Hitachi H7650 60 kV (filament en tungstène). Ce MET est optimisé pour obtenir des images digitales avec un fort contraste à faible dose d'électrons et une haute sensibilité avec la caméra CCD intégrée. La résolution de l'appareil est de 2 à 3 nm.

➤ **Diffractions de Rayons X sur poudre**

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en θ avec un pas de 0.02° et une acquisition de 1 ou 10 secondes.

➤ **Diffractions de Rayons X sur monocristal**

Les données cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie K_{α} du Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les programmes Denzo-SMN [1] sont utilisés pour l'intégration des données et Scalepack [1] pour les corrections de polarisation et de Lorentz, ainsi que pour une correction empirique de l'absorption. Les structures ont été résolues par des méthodes directes à l'aide du programme SHELXS [2], puis affinées par une méthode de moindres carrés sur F^2 à l'aide du programme SHELXL [2], à l'aide de la suite de programmes WINGX [3]. Les représentations moléculaires ont été réalisées à l'aide du programme MERCURY [4].

➤ **Mesures optiques par Réflectivité**

• **Réflectivité Hélium**

L'appareil de réflectivité, mis au point à l'ICMCB, est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501) équipé d'un filtre passe bande centré à 530 nm cm^{-1} . L'échantillon, placé dans une nacelle en quartz, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène. L'appareil est équipé d'un spectromètre SM240 (Opton Laser International) et couplé à un système cryogénique à hélium. Cet équipement permet d'enregistrer simultanément les spectres d'absorption diffuse entre 450 et 950 nm à une température donnée mais aussi l'évolution en fonction de la température (10–290 K) du signal réfléchi. La vitesse de balayage est de 3K/min. Le spectre de la lumière réfléchie a été calibré avec du noir de charbon comme standard noir et du sulfate de Baryum (BaSO_4) comme standard blanc.

• **Réflectivité Azote**

[1]W. Minor, " Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode ", Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, p.307-326, 1997,C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press.

[2]G. M. Sheldrick, Acta Cryst A, 2008, A64, 112-122.

[3] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 1999, 32, 837-838.

[4]I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, Acta Crystallogr., B58, 2002, 389-39

L'étude peut se réaliser entre 150 et 395 K. Elle est complémentaire de l'expérience de réflectivité hélium et permet d'analyser les propriétés thermochromes sur une gamme en température la plus large possible. Seule la réflectivité totale de l'échantillon est obtenue à partir d'un faisceau issu d'une lampe halogène de 100 W. Le signal reçu est sondé à un gradient de température de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La température est ajustée par deux pôles de résistance *via* un système cryogénique à l'azote liquide.

➤ **Mesures magnétiques**

• ***Susceptomètre azote (balance à fil de torsion)***

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'une balance à fil de torsion Bruker. L'échantillon (environ 20 mg) est placé dans une nacelle en verre puis placé entre deux électro-aimants. La réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide, $77 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$) pour un champ magnétique appliqué fixé à 10 kOe. Cette mesure nous permet d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité moléculaire en fonction de la température.

• ***Susceptomètre hautes températures (balance FOUR)***

Ces mesures ont été réalisées par O. Nguyen (ICMCB). Cet appareil permet de mesurer la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température aux températures très élevées. L'échantillon est placé dans une nacelle en or entre deux électro-aimants, et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation par un four de 290 à 800 K) pour un champ magnétique appliqué à 10 kOe. Cette mesure permet d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité en fonction de la température.

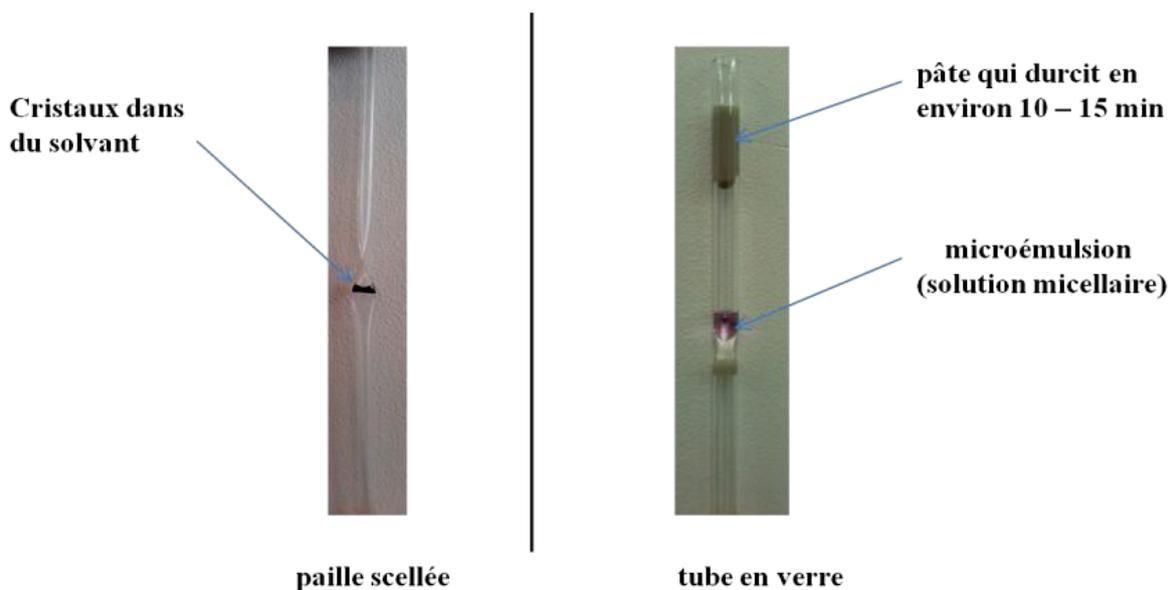
• ***SQUID***

Les propriétés magnétiques ont été enregistrés à l'aide de magnétomètres à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5 S et MPMS-7. Les mesures peuvent être effectuées entre 1.8 et 400 K pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 50 kOe (70 kOe pour le MPMS-7). Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Les températures inférieures à 4.2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium. Les échantillons solides massifs ont été mesurés dans des sacs scellés réalisés à l'aide de film mince de polyéthylène ou polypropylène haute pureté de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La contribution magnétique des sacs est ensuite retirée du moment magnétique mesuré par une somme d'une contribution diamagnétique et d'une faible queue de Curie, déterminées sur un échantillon massif de film.

➤ **Mesures magnétiques en solution**

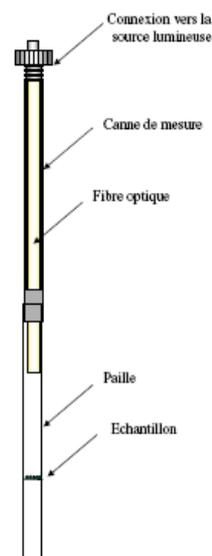
Pour éviter la désolvatation des composés, certaines mesures magnétiques présentées parties II et III ont dû être réalisées dans une paille scellée ou dans un tube en verre.

En paille scellée aucune correction n'est nécessaire autre que la prise en compte de la contribution du solvant. Avec les tubes en verre pour les mesures magnétiques des microémulsions d'oligomères insaturés et saturés, la correction diamagnétique a été effectuée en retranchant au moment magnétique mesuré sur la microémulsion de Fe le moment magnétique mesuré sur la microémulsion correspondante de Zn, en appliquant un facteur correctif (rapport des masses de microémulsions). Les concentrations effectives $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Zn}^{2+}]$ sont suffisamment proches des valeurs attendues pour ne pas devoir être considérées, les microémulsions étant préparées avec des concentrations égales.



➤ Mesures photomagnétiques

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID couplé à une source lumineuse, qui peut être soit un laser à gaz (Ar^+/Kr^+) aux longueurs d'ondes 514.5 nm, (501.7-472.2 nm) et 647 nm (676.4-752.5 nm), soit une diode laser qui émet à 830 nm. La canne porte-échantillon du SQUID permet le passage d'une fibre optique qui guide le faisceau vers l'échantillon dans une paille fixée à l'extrémité de la canne. Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0.1 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille (voir figure ci-dessous). Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (20 kOe) et ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse m pesée exactement. L'intensité de l'irradiation est établie autour de 5 mW/cm^2 afin de minimiser les effets de chauffage de l'échantillon. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé.



Annexes

	[Zn₃(L)₆(H₂O)₆]X₆	[Zn₅(L)₁₂(H₂O)₆]X₁₀	[Zn₇(L)₁₈(H₂O)₆]X₁₄
FeBr ₂ (mg)	36.55	60.57	84.58
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
L (mg)	27	54	81
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
AOT (g)	0.8	0.8	0.8
n-heptane (mL)	23	23	23

Données expérimentales pour la synthèse des oligomères insaturés à 3, 5 et 7 ions Zn (II). Les quantités d'AOT et de n-heptane sont pour chaque microémulsion.

	[Zn₃(L)₆(H₂O)₆]X₆	[Zn₅(L)₁₂(H₂O)₆]X₁₀	[Zn₇(L)₁₈(H₂O)₆]X₁₄
FeBr ₂ (mg)	36.55	60.57	84.58
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
L (mg)	54	81	107
H ₂ O (g)	0.324	0.324	0.324
AOT (g)	0.8	0.8	0.8
n-heptane (mL)	23	23	23

Données expérimentales pour la synthèse des oligomères saturés à 3, 5 et 7 ions Zn (II). Les quantités d'AOT et de n-heptane sont pour chaque microémulsion.

VI.2. Publications

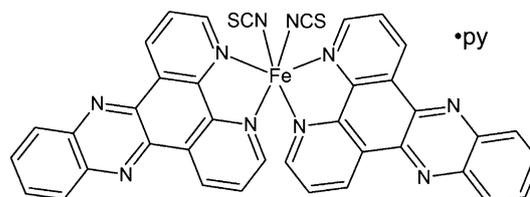
Antagonism between Extreme Negative Linear Compression and Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^{**}$

Helena J. Shepherd, Tatiana Palamarciuc, Patrick Rosa, Philippe Guionneau,* Gábor Molnár,* Jean-François Létard, and Azzedine Bousseksou

In memory of Andrés E. Goeta

Although most materials contract under pressure, occasionally a reduction in volume of a material can be achieved by expanding the material in one direction. So-called negative linear compression (NLC)^[1] has been previously characterized only in rather simple inorganic^[2,3] or organic compounds.^[4] NLC is a highly unusual thermodynamic property of a material; to date, only one molecular NLC material has been reported.^[4] NLC is the result of specific bonding motifs that may also be responsible for the conceptually related property of negative thermal expansion (NTE).^[3,5] As previously noted,^[3] NLC has potential applications in composite materials as well as in the development of pressure sensors with very high sensitivity, where the range of applications is vast (such as piezoelectrics). We used high-pressure single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy to study a functional molecular material that shows bistability in the form of spin crossover (SCO) between high-spin (HS) and low-spin (LS) states. Intriguingly, a single geometrical mechanism is responsible not only for the strongest NLC behavior yet observed in a molecular material, combined with NTE and extreme positive linear compressibility, but also for the high cooperativity of the SCO in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ (Scheme 1; dpp = dipyrido[3,2-*a*:2'3'-*c*]phenazine and py = pyridine). The scissor-like motion of individual molecules is propagated through the lattice via the physical intercalation of ligands and is also responsible for suppressing the expected HS→LS SCO under pressure.

Central to the understanding of both NLC and SCO is rationalizing how structural changes affect properties. Cooperative SCO, where the material shows hysteretic thermal



Scheme 1. Structural formula of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ (1; dpp = dipyrido[3,2-*a*:2'3'-*c*]phenazine and py = pyridine).

spin transitions, is important for many applications^[6] and is structural in origin,^[7] although the exact link between cooperativity and specific solid state interactions, especially in molecular materials, has often been difficult to rationalize.^[8,9] Changes in molecular shape between HS and LS forms and the ability of the crystal lattice to accommodate these changes (elastic properties of the lattice) determine not only the degree of cooperativity, but may also influence whether or not SCO occurs at all.^[8] In the field of NLC, extensive efforts have been made towards the rationalization of specific structural and geometric mechanisms that produce this unexpected property, as well as how they can be improved. For example, so-called “lattice-fence” or “wine-rack” motifs^[5,10] have been identified to describe the way in which some frameworks form a connected series of hinges that promote this highly anisotropic structural distortion.

$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ shows purely thermal SCO with a hysteresis of 40 K ($T_c\downarrow \approx 123$ K, $T_c\uparrow \approx 163$ K),^[11] as shown in Figure 1 a. The very abrupt spin transition is accompanied by an isostructural crystallographic phase transition.^[12] From HS to LS there is very little decrease in the volume of the unit cell (0.1 %) resulting from the thermal spin transition, in stark contrast to the usual values of between 2 and 10 %;^[13] this has been attributed to the anisotropy of the structural rearrangement that accompanies the spin transition.^[12] Characteristic cyano stretching ($\nu\text{-CN}$) modes of the thiocyanate ligand were used to identify the spin state (HS ≈ 2061 cm^{-1} and LS ≈ 2105 cm^{-1}) from pressure-dependent Raman spectra of the material measured at room temperature, as shown in Figure 1. The difference in Raman shift of these characteristic modes between the HS and LS state is the result of the weaker σ bonding and stronger π backbonding on the strength of the CN bond in the HS, as opposed to the LS, state. Such differences are typical for SCO systems and have been suggested to be one of the most convenient probes monitor the spin state in such materials.^[14]

[*] Dr. H. J. Shepherd, Dr. G. Molnár, Dr. A. Bousseksou
Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR-8241
and
Université de Toulouse, UPS, INP, Toulouse (France)
E-mail: gabor.molnar@lcc-toulouse.fr

Dr. H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, Dr. P. Rosa, Prof. P. Guionneau,
Dr. J.-F. Létard
CNRS, ICMCB, UPR 9048, 33600 Pessac (France)
and
Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 33600 Pessac (France)
E-mail: guio@icmcb-bordeau.cnrs.fr

[**] Financial support was provided by the ANR Project SCOOP (ANR-08-JCJC-0049-01) We are grateful to A. Filhol for the FORTRAN source code of the DEFORM program. dpp = dipyrido[3,2-*a*:2'3'-*c*]phenazine.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201108919>.

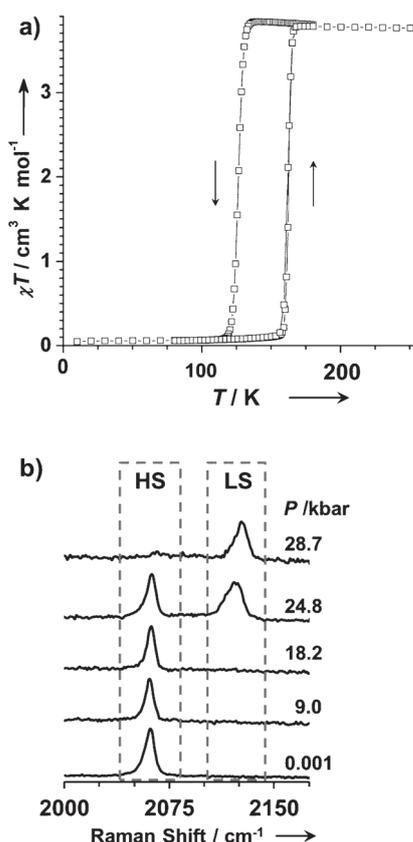


Figure 1. a) Molar magnetic susceptibility in **1** as a function of temperature on cooling and warming, showing spin crossover between HS and LS states. b) Selected normalized Raman spectra of **1** in the CN stretching region between ambient pressure and 28.7 kbar. Additional spectra at intermediate pressures are given in the Supporting Information, Figure S1 c.

Up to and including 18.2 kbar there is no indication of any conversion to the LS state. At 24.8 kbar there is a partial HS→LS conversion, and at 28.7 kbar the crystal has undergone a full SCO to the LS state at room temperature. This is exceptionally high when compared to the related $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ complexes^[15] in which the room-temperature SCO is complete below 10 kbar.^[16] Raman spectra show significant structural differences between the HS state and both the low-temperature and the high-pressure LS states (LS_T and LS_P; Supporting Information). On decompression from both 24.8 and 28.7 kbar, the initial HS state returns. High-pressure single-crystal X-ray diffraction was used to rationalize the origin of the very high pressure required to induce the low-spin state.

It is worth starting the discussion of the compressibility of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ by revisiting the opposing structural effects of cooling and the spin transition on the structure of the HS phase (see the Supporting Information).^[12] On cooling the HS state of **1**, the *b* axis and the volume strongly decrease in magnitude. The corresponding thermal expansion coefficients are clearly in excess of the $100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ threshold suggested for the term “colossal positive thermal expansion”:^[5] $\alpha_b = +225(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (the *b* axis being by symmetry an eigenvector of the thermal expansion tensor) and $\alpha_v =$

$162(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (see the Supporting Information for derivation and discussion of those values). On the other hand the large increase of the *a* axis shows the presence of NTE behavior. The corresponding eigenvector lies very close to the *a* axis (9°), with an eigenvalue $\alpha_3 = -86 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ that is comparable with the largest reported NTE behavior of between -120 and $-130 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.^[5] In stark contrast, the subsequent phase transition accompanying SCO below 150 K causes a significant decrease in *a* (3.5%), and also a striking increase in the *b* axis (13.9%). Upon thermal SCO from HS to LS, the crystal lattice accommodates a drastic change in geometry of the molecule, resulting in a more regular FeN_6 coordination octahedron in the LS phase, as expected.^[13] Included in this transition is the large decrease (ca. -15%) of the plane-to-plane angle ψ between the mean planes defined by the atoms of the two dpp ligands towards 90° in the LS_T state.^[12]

It is the same geometrical mechanism, a scissor-like opening and closing motion, that accounts for both the highly anisotropic thermal expansion of the HS state (opening) and the structural modifications of the HS→LS phase transition (closing). The orientation of the molecule relative to the unit-cell axes is shown in Figure 2 a, and the resultant scissor-like motion is illustrated in Figure 2 b, which highlights the relationship between the lattice parameters and molecular geometry, as well as how these change during NLC and SCO. At the molecular scale, the opening mechanism observed on cooling the HS state is the same as that on increasing pressure; the geometrical response of the HS molecule to both of these stimuli is the same, albeit with different magnitudes (Supporting Information, Figure S4). This opening mechanism is quantified at the molecular level (in Table 1) by examination of the angle ψ as a function of pressure, derived from single-crystal X-ray structures.^[27] The $+12\%$ change in ψ demonstrates a strong geometric distortion of the molecule caused by pressure compared to the relatively small distortion caused by cooling of $+2\%$. As pressure increases, ψ increases significantly (Table 1), demonstrating the conflict between the opening induced by pressure ($\psi \approx +12\%$) and closing required for HS→LS_T SCO ($\psi \approx -15\%$). Thus the higher-than-expected pressure required to induce spin crossover can be explained by this mechanism.

The scissor-like opening of the molecule under pressure results in the extreme NLC of the *a* axis shown in Figure 2. This geometrical mechanism is reminiscent of the “wine-rack” motion^[5,10] responsible for the NTE and NLC properties observed in other materials. It has been suggested that while there is no thermodynamic necessity for materials with NTE behavior to also show NLC, in practice it is often the case.^[5] Indeed, in the present case of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$, both of these highly unusual properties are observed and are attributed to the same mechanism. For the sake of comparison, the very few molecular compounds that show NLC (including those not explicitly reported as having NLC properties) are presented in the Supporting Information. For these compounds we report both the isothermal volume and minimum linear compressibility, defined as the derivative of either cell volume or a cell dimension *l* with respect to

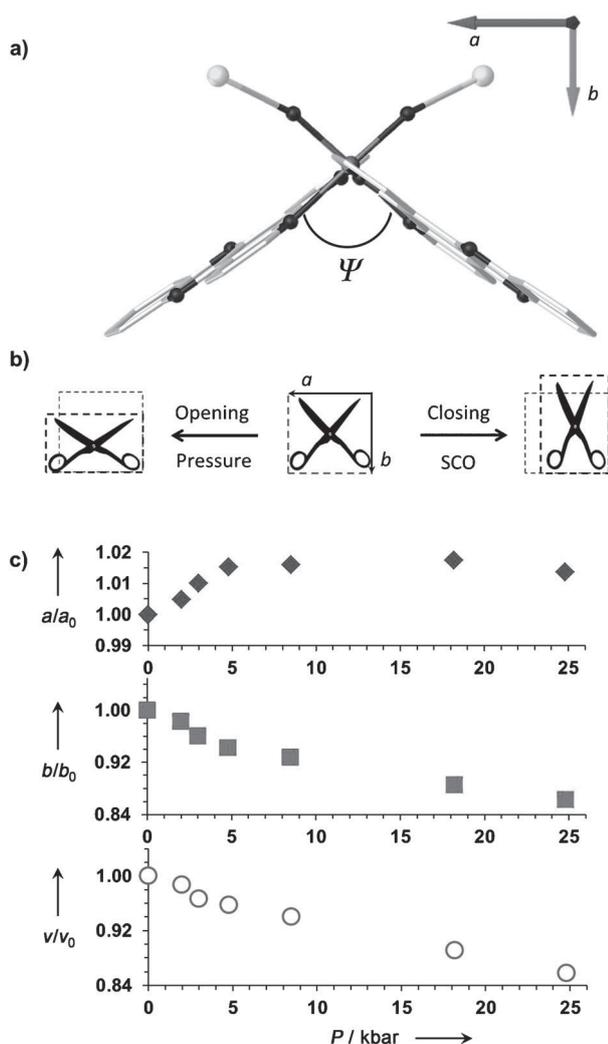


Figure 2. a) View in the ab plane of **1** at ambient pressure and temperature showing the relative orientation of the molecule to the unit cell axes and indicating the angle ψ presented in Table 1. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. b) Illustration of the “scissor-like” geometric mechanism in the HS state and its effect on the a and b parameters. Opening is observed upon increasing pressure; closing is associated with a HS \rightarrow LS phase transition (SCO = spin crossover). c) Relative variation of the a, b axes and unit cell volume of **1** as a function of pressure, showing extreme positive and negative compressibility. Data are derived from high-pressure single-crystal diffraction on two different crystals. Errors on all of the values are contained within the points.

pressure at constant temperature, $K_i = -(\delta l / \delta p)_T$. Those isothermal compressibilities can also be directly derived from reported elastic stiffness data.^[17] Molecular materials with NLC are found to have values of K_i between -2.5 and

-20 TPa^{-1} ; for a third of these materials, NLC is seen after a pressure-induced phase transition (Supporting Information, Tables S1, S2).

The isothermal compressibility calculated along the a axis is $K_a = -30(4) \text{ TPa}^{-1}$. Considering the monoclinic symmetry, the compressibility tensor can be fully determined following the procedure outlined by Filhol et al. (see Supporting Information for details).^[18] One strongly negative eigenvalue $K_1 = -41 \text{ TPa}^{-1}$ is found with the corresponding eigenvector ca. 26° from the a axis.

This tendency becomes less pronounced, though still clearly apparent on further increasing pressure to 18.2 kbar, making the effect significant over a larger range of pressure than previously observed for molecular materials. Another remarkable point is the extreme positive compressibility along b up to 4.8 kbar, which we estimated in the same way to be $K_b = +116(13) \text{ TPa}^{-1}$. Despite the substantial NLC, the overall positive volume compressibility of the sample is very high, corresponding to a value of $+94(14) \text{ TPa}^{-1}$. These highly unusual mechanical properties are the result of the opening motion of the molecule that manifests itself in extreme positive and negative responses of the crystal to pressure. This motion at the molecular level also has strong implications for the cooperative nature of the SCO observed in this material.

Physical intercalation of the large, planar dpp ligands with those on adjacent molecules produces a highly cooperative spin transition, rather than π - π stacking interactions as previously suggested.^[8,15] The closing motion of one molecule during the spin transition necessitates a complimentary motion in adjacent molecules to accommodate the steric demands of the LS molecule within the lattice. The scissor-like anisotropic distortion of the molecule coupled to physical intercalation of the large dpp ligands is the origin of the highly cooperative interactions observed, as well as for NLC and NTE behavior. The ability of the lattice to accommodate the opposing change in shape of the molecule during the spin transition is what governs whether or not the magnetic HS \rightarrow LS_T transition can occur. This is essentially an elastic property of the lattice; as the volume of the HS cell contracts by 2% on cooling from 275 to 150 K, the lattice can accommodate the change in shape required for SCO to occur. The same contraction, but with a much greater magnitude (15%) occurs on pressurization up to 18 kbar and the lattice is no longer capable of accommodating the change in geometry. The HS \rightarrow LS_T transition is thus suppressed but eventually under the application of further pressure a spin transition occurs to LS_P. In all examples of molecular SCO where both the HS and LS structures are known, the HS state is always more distorted than in the LS case.^[8,13] We believe that it is because NLC exaggerates this HS distortion in this material that the HS \rightarrow

Table 1: Structural parameters for **1** as a function of pressure and in the thermal LS state for comparison.^[a]

	Thermal LS ^[b]	HS ^[c]	Pressure [kbar]						Decompressed from 24.8 kbar
			2.0	3.0	4.8	8.5	18.2	24.8	
ψ [°]	92.4(1)	107.22(5)	109.0(1)	111.7(2)	113.0(2)	114.8(2)	118.1(3)	120.1(3)	107.19(7)

[a] For definitions of parameters, see the text and Figure 2 a. [b] At 90 K. [c] At ambient temperature and pressure.

LS transition is suppressed, rather than ligand field effects, as demonstrated by the fact that very similar complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(btz)₂(NCS)₂]^[15] undergo SCO at much lower pressures, resulting from the absence of this distortion. As stated above, this scissor-like mechanism resembles the well described^[5,10] wine-rack mechanism for NLC, which when extended to consider the supramolecular intercalation of the ligands, connects individual scissors into this type of larger network. The use of supramolecular interactions represents an important tool in the endeavor to design NLC materials with increasingly desirable properties.

In summary, for the first time we have unambiguously shown the microscopic origin of cooperative interactions in a molecular spin-crossover material using a high-pressure structural investigation. Furthermore we have illustrated the antagonistic structural effects of SCO and high pressure on [Fe(dpp)₂(NCS)₂]-py. These are produced by the same scissor-like geometrical mechanism responsible for both the largest NTE and NCL properties yet reported in a molecular material (along the *a* axis), and the very high positive thermal expansion and linear compressibility (along the *b* axis). The combination of such diverse properties in the same transparent molecular material may be of interest for future optical applications.^[1,2,19]

Finally, it is worth highlighting that high-pressure structural investigations of SCO materials are rare,^[16,20] but clearly can provide fascinating insights into such molecular materials, in which mechanical properties are often overlooked. These studies provide a formidable tool for uncovering elastic properties in these typically low-symmetry systems, properties which we expect to become increasingly important in the field.

Experimental Section

All of the diffraction data for **1** were collected at room temperature using graphite monochromated Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) on an Oxford Diffraction Gemini diffractometer equipped with an EoS detector. Data were processed using CrysAlisPro.^[21] Basic models derived from the ambient pressure phase were used as a starting point for refinement of structural parameters against high-pressure data on *F*² using SHELXL-97^[22] and Olex2.^[23] An absorption correction for the DAC and shadowing from the gasket was applied with Absorb6.1.^[24]

Pressure was generated using a diamond anvil cell (DAC) equipped with conical cut diamonds^[25] with 800 μm culets. A 250 μm stainless steel gasket with a 350 μm hole was used to form a sample chamber and filled with a silicon oil pressure-transmitting medium. In general, a single crystal of [Fe(bbp)₂(NCS)₂]-py was loaded inside the chamber along with several small ruby chips. Pressure determination inside the cell was carried out using the ruby fluorescence method.^[26] Errors on values of pressure are estimated to be ± 0.5 kbar. For diffraction experiments the DAC was mounted on a standard goniometer head. High-pressure diffraction data presented in Figure 2a are from two separate crystals. Further details are given in the Supporting Information.

High-pressure Raman and ruby fluorescence spectra were acquired using a LabramHR (Horiba Jobin-Yvon) microspectrometer. A HeNe laser (632.8 nm) was used as an excitation source; the beam was focused on a spot of approximately 2 μm by a 50 \times long-working-distance objective. Rayleigh scattering was removed by a holographic notch filter; Raman spectra of the sample were

recorded between 200 and 2200 cm^{-1} using a 600 grooves per mm grating with a spectral resolution of about 3 cm^{-1} . The ruby fluorescence spectra were recorded between 687 and 700 nm using the same setup but an 1800 grooves/mm grating, for a spectral resolution of about 1 cm^{-1} .

Magnetic measurements were performed on a polycrystalline sample sealed in a 30 μm -thick polypropylene bag (film courtesy of EXBANOR) on a Quantum Design MPSM-5S SQUID magnetometer. Data measured under 10 kOe were corrected for the sample and the film diamagnetism using tabulated Pascal constants and a previous measurement of the lone film.

Received: December 18, 2011

Revised: February 6, 2012

Published online: March 8, 2012

Keywords: iron · mechanical properties · molecular materials · N ligands · spin crossover

- [1] R. H. Baughman, S. Stafström, C. Cui, S. O. Dantas, *Science* **1998**, 279, 1522–1524.
- [2] A. L. Goodwin, D. A. Keen, M. G. Tucker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18708–18713.
- [3] A. B. Cairns, A. L. Thompson, M. G. Tucker, J. Haines, A. L. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI: 10.1021/ja204908m.
- [4] A. D. Fortes, E. Suard, K. S. Knight, *Science* **2011**, 331, 742–746.
- [5] A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conterio, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters, M. G. Tucker, *Science* **2008**, 319, 794–797.
- [6] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3313–3335.
- [7] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 184106.
- [8] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119–4142.
- [9] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4689–4695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4589–4594.
- [10] J. N. Grima, D. Attard, R. Gatt, *Science* **2011**, 331, 687–688.
- [11] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 327–328.
- [12] J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Gütllich, *Z. Kristallogr.* **2011**, 226, 576–584.
- [13] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau in *Topics in Current Chemistry: Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Vol. 234 (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Heidelberg, **2004**, pp. 97–128.
- [14] J.-P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey, F. Varret in *Topics in Current Chemistry: Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Vol. 235 (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Heidelberg, **2004**, pp. 85–103.
- [15] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121–141.
- [16] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5305–5312.
- [17] J. F. Nye in *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford University Press, Oxford, **1985**, chap. 5, 6 & 8.
- [18] A. Meresse, Y. Haget, A. Filhol, N. B. Chanh, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, 12, 603–604; N. B. Chanh, J. Clastre, J. Gaultier, Y. Haget, A. Meresse, J. Lajzerowicz, A. Filhol, M. Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 10–14.
- [19] J. Sapriel, R. Hierle, J. Zyss, M. Boissier, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 2594–2596.
- [20] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **2001**, 4, 161–171; P. Guionneau, M. Marchivie, Y.

- Garcia, J. A. K. Howard, D. Chasseau, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 214408; V. Legrand, F. Le Gac, P. Guionneau, J.-F. Létard, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 637; H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 144107.
- [21] CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [23] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [24] R. J. Angel, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 486–492.
- [25] R. Boehler, K. De Hantsetters, *High Pressure Res.* **2004**, *24*, 391–397.
- [26] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Foremann, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- [27] CCDC 858081–858089 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. For further details, see the Supporting Information.
-

Supporting Information for:

**Antagonism between Extreme Negative Linear
Compression and Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$**

Helena J. Shepherd,^{a,b} Tatiana Palamarciuc,^b Patrick Rosa,^b Philippe Guionneau,^{b*} Gábor Molnár,^{a*}

Jean-François Létard^b and Azzedine Bousseksou^a

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR-8241, and Université de Toulouse, UPS, INP, Toulouse, France

^b CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France. Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France.

Raman Spectroscopy

A Raman spectrum (excitation 785 nm) of the thermal LS phase was obtained at 100 K using the same spectrometer and a Linkam THMS 600 cryostat to control temperature. A comparison between HS and LS_T Raman spectra is given in Figure S1(a) and a comparison between the LS_T and LS_P states (as defined in the main text) is shown in Figure S1(b).

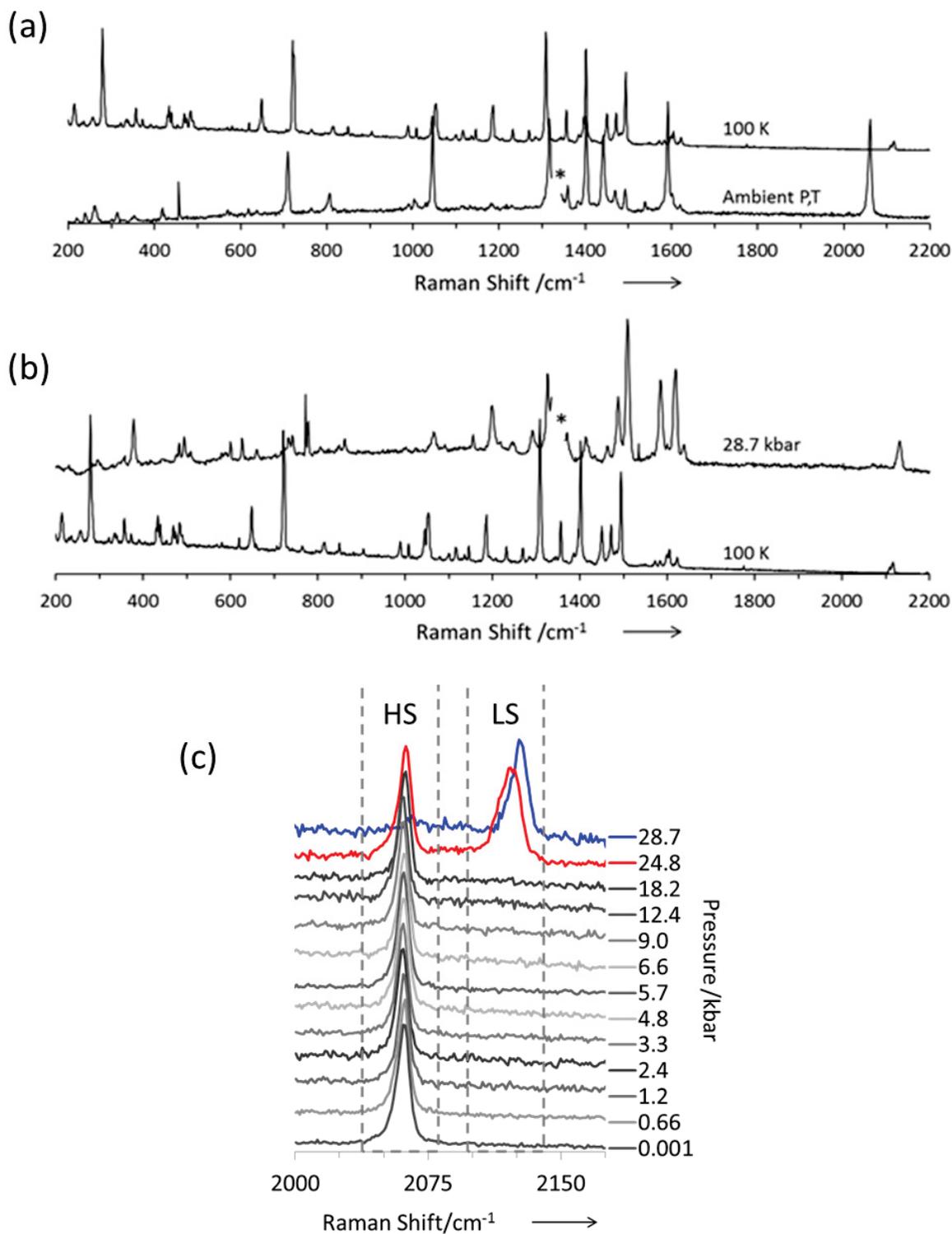


Figure S1. Normalised Raman spectra of 1 (a) at 100 K (LS_T state) and at ambient temperature and pressure (HS state) and (b) at 28.7 kbar (in the LT_P state) and 100 K (LS_T state) for comparison. The * indicates the region of the spectra obscured by a strong diamond peak. (c) normalised Raman spectra of $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$ in the CN stretching region between ambient pressure and 28.7 kbar.

Thermal Properties of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

There is a significant negative thermal expansion (NTE) property of the a -axis in the HS state, with an increase of *ca.* 1% on cooling from room temperature to 140 K.^[1] This corresponds to a uniaxial thermal expansion coefficient (α_a) *c.a.* -84 MK^{-1} for the HS state, comparable with the largest reported NTE behaviour of between -120 and -130 MK^{-1} .^[2] There is a slight ($<0.1\%$) decrease in the c -axis and β angle, and a substantial decrease for the b -axis and volume of the cell (*ca.* 3% and 2% respectively). This gives positive thermal expansion coefficients at 275 K of $\alpha_c = +19.4(2) \text{ MK}^{-1}$ (within the expected range of $0 - 20 \text{ MK}^{-1}$ for most crystalline materials),^[2] $\alpha_b = +221(2) \text{ MK}^{-1}$ and $\alpha_v = 162(1) \text{ MK}^{-1}$ (calculated from [1]) both of which are clearly in excess of the 100 MK^{-1} threshold suggested for the term “colossal positive thermal expansion”.^[2] The β angle changes by less than 0.1° across the investigated temperature range. The effect of cooling from 275 to 150 K on the cell parameters of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ in the HS state are presented in Figure S2 and show the same overall trends as those on increasing pressure (*i.e.* a increases strongly, b and volume decrease strongly, c and β decrease weakly).

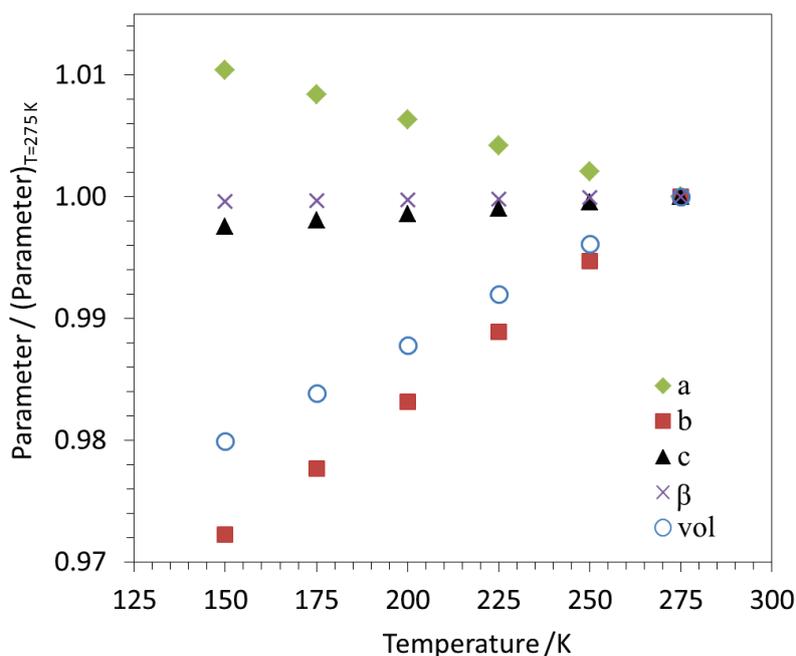


Figure S2. Thermal variation of unit cell parameters for the High Spin state of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$, calculated from [1]

The contrary effects of thermal expansion of the HS state and the spin crossover on the a - and b -axes are shown in Figure S3. In the HS state the a -axis expands and the b -axis contracts – equivalent to the *opening* scissor-like motion. During the spin transition the a -axis contracts and the b -axis expands – *closing* scissor-like motion, illustrated in Figure 2(iii) of the main text.

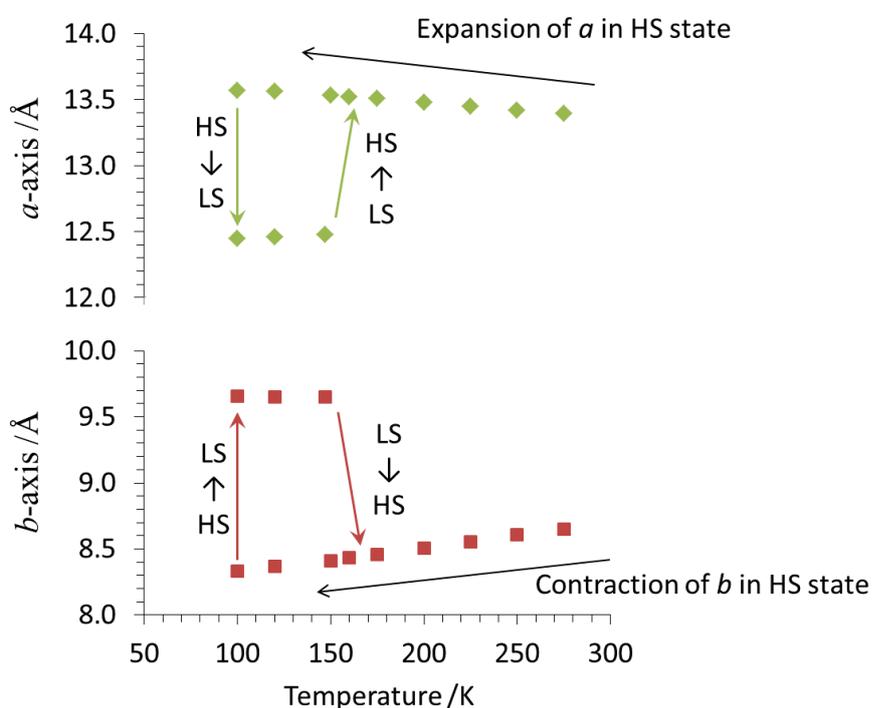


Figure S3. Contrary effects of thermal expansion of the HS state and HS \rightarrow LS spin crossover on the a - and b -axes. Values as reported in reference [1]. The a -axis increases on cooling and decreases on HS \rightarrow LS SCO. The b -axis decreases on cooling and increases on HS \rightarrow LS SCO

The scissor-like opening motion may be quantified at the molecular level by inspection of the Ψ angle as a function of pressure as shown in Table 1 of the main text, and through comparison with those values on cooling. Cooling from 275 to 150 K has the same *opening* effect on the molecule but with much smaller magnitude, as shown in Figure S4.

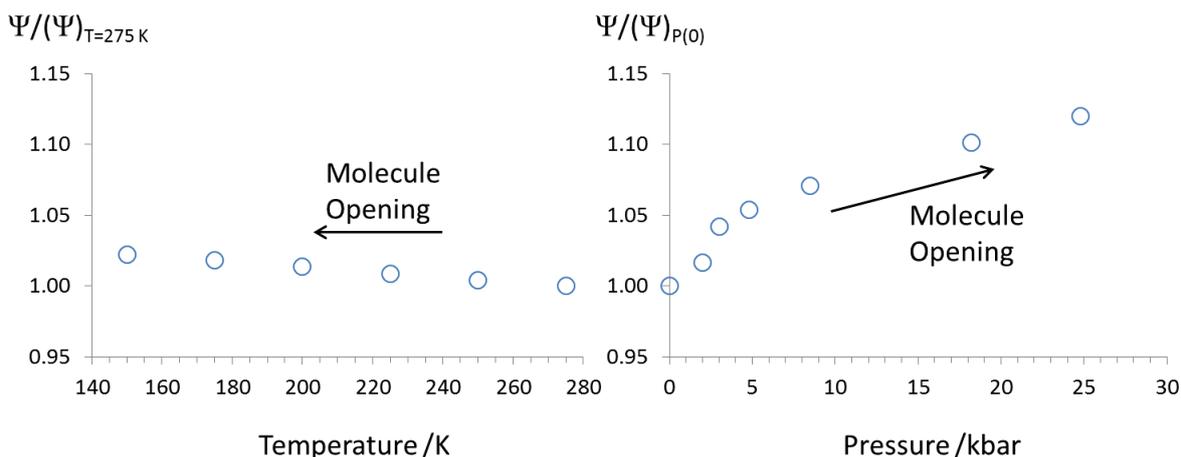


Figure S4. Variation of Ψ as a function of temperature (Calculated from Ref [1]) and pressure (this work). The magnitude of opening is much greater under pressure than on cooling

Table S1. Inorganic compounds showing the NLC effect.

For reported $K_L(\text{min}) = -(\delta L/L\delta p)_T$, axis L is given between brackets when determined. $K_V = -(\delta V/V\delta p)_T$ is reported as published or calculated as indicated.

Crystal phase	K_V / TPa^{-1}	$K_L(\text{min}) / \text{TPa}^{-1}$	Pressure range / kbar	[Ref.]
<i>Trigonal</i>				
Selenium	50(2)	-1.2 to -14.3 [c]	0-70	3,4,5
Tellurium		[c]	0	5
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	154(7)	-76(9) [c]	0-1.9	4
$\text{KMn}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$		-12.0(8) [c]	0-22	6
<i>Tetragonal</i>				
Hg_2I_2		[c]	0	5
Hg_2Br_2		[c]	0	5
NiF_2		-1.8 [b]	18-32	7
BPO_4	8(2)	-3 [c]	150-350	8, calculated
BaSO_4	11.6(7)	-2 [c]	75-370	8,3, calculated
<i>Orthorhombic</i>				
α' - NaV_2O_5	42(5)	-1.6(3) [b]	0-130	9, calculated
TeO_2		[b]	8-89	10
<i>Monoclinic</i>				
LaNbO_4		-0.2 [210]	0	3
CsH_2PO_4			0	5
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	85(5)	-5.3(3) [\approx c]	2-76	4

Table S2. Molecular compounds showing the NLC effect.

Crystal phase	K_V / TPa^{-1}	$K_{\text{NLC}} / \text{TPa}^{-1}$	Pressure range / kbar	Method	[Ref.]
<i>Trigonal</i>					
[{Co(CO) ₂ (AsPh ₃) ₂ }]	96(17)	-2.5(5) [c]	3-27	GOGJAN04-06	¹¹ , calculated
[{Co(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ }]	63(3)	-12.6(5) [c]	13-26	CEDBUJ07-08	¹² , calculated
<i>Orthorhombic</i>					
3-methyl 4-nitropyridine <i>N</i> -oxide C ₆ H ₆ N ₂ O ₃	259	-112 [b]	0	elastic	^{13,5}
Cd(COOH) ₂	53	-14 [a]	0	elastic	^{14,5}
Ca(COOH) ₂	48	-8 [a]	0	elastic	^{15,5}
resorcinol C ₆ H ₄ (OH) ₂	122	-23 [b]	0	elastic	^{16,5}
α phase (low T)	91(25)	none (>+30)	0-40	X-ray	¹⁷
β phase (high T)	91(25)	none (>+15)	0-40	X-ray	¹⁷
Cesium biphthalate C ₈ H ₅ O ₄ Cs			0	elastic	⁵
tris-sarcosine calcium chloride (C ₃ H ₇ NO ₂) ₃ CaCl ₂	55	+9 [b]	0	elastic	^{18,5}
tetrakis(guanidinium) bis (μ ₂ - citrate)-dicopper(II) dihydrate 4(CH ₆ N ₃),2(H ₂ O),(C ₆ H ₄ O ₇) ₂ Cu ₂	104(18)	-15(3) [c]	0-22	PIGQUS01-04	¹⁹ , calculated
CD ₃ OD.D ₂ O	264(2)	-3.8(5) [b]	0-6		²⁰
C ₂₃ H ₄₈ R _I phase	831	-1110	0-0.0035		^{21,22}
C ₂₁ H ₄₄ R _I phase	814	-1200	0-0.0035		^{21,22}
<i>Monoclinic</i>					
ethylene diamine tartrate	42	-9 [a]	0	elastic	^{23,5}
1,3-cyclohexanedione C ₆ H ₈ O ₂	94(45)	-20(10) [c]	1.1-5.2	FACRIK	²⁴ , calculated
Cl ₂ CHCOOH	+21(9)	-20(7) [a] -18(7) [b]	7-9	YIQGAH01-02	²⁵ , calculated
bisthiaselenazolyl radical dimer C ₆ H ₈ N ₆ S ₄ Se ₄	+98(8)	-10.2(8) [b]	18.6-27.6	NEBGUX01,05	²⁶ , calculated

Compounds were identified either through published reports or through using the “pressure” field code in the Cambridge Structural Database.^[27] 706 structures were thus identified, which were further reduced to 633 structures, corresponding to 180 different compounds studied under pressures higher than ambient conditions.

For structures of orthorhombic symmetry and higher, crystallographic axes are eigenvectors of the compressibility tensors, and K_{NLC} values reported below are true minimum eigenvalues of the latter along the axis reported between brackets. For monoclinic symmetry, K_{NLC} values were simply calculated along the axis between brackets. When values were not published, we calculated them either from published elastic stiffness data^[28] or cell parameters variation under pressure (cf tag in the

Method column). For diffraction data under pressure, systematic errors of 0.5 kbar were considered for error propagation calculations.

Contrary to what stated in reference [5], using the elastic data published in reference [18], we do not find that tris-sarcosine calcium chloride shows NLC.

Compressibilities calculated for 3-methyl 4-nitropyridine N-oxide are suspiciously high. Volume compressibility is similar to the soft CD₃OD.D₂O mixture, and only a quarter of water compressibility in ambient conditions. We chose not to consider it (though decreasing elastic stiffness homogeneously by a factor of 10 yields compressibilities that are in normal ranges).

In the case of resorcinol, elastic stiffness data indicated a relatively high NLC effect.^[16,5] However, subsequent high pressure XRD studies revealed that no NLC was observed.^[17] This is a further demonstration of a situation in which x-ray diffraction under pressure was crucial in determining the correct piezo-behaviour of a material.

Diffraction Protocol

A single crystal of **1** was mounted on a glass fibre and X-ray diffraction data were collected at room temperature using graphite monochromated Mo-K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) on an Oxford Diffraction Gemini diffractometer equipped with an EoS detector. Data processing was carried out with CrysAlisPro.^[29] Sufficient data were collected to provide a starting model for subsequent high pressure diffraction experiments and to allow direct comparison between structural models determined from high pressure data and those from ambient conditions. This same crystal was used for the acquisition of Raman spectra (up to 24.8 kbar) and X-ray diffraction experiments at 4.8, 18.2 and 24.8 kbar, as well as at ambient pressure after decompression from 24.8 kbar. The diffraction pattern at ambient conditions was collected for a second crystal, which was subsequently used for X-ray diffraction experiments at 2.0, 3.0 and 8.5 kbar. A third crystal was used for the acquisition of the Raman spectrum at 28.7 kbar. An attempt was made to determine the structure at 29.8 kbar in the fully LS_p state. However, the diffraction data were so poor that even unit cell determination was not possible. The crystal also did not diffract on decompression and so it is not clear whether the lack of

diffraction at 29.8 kbar is a result of strain caused by the spin transition, the LS_P phase being amorphous, or a result of a non-hydrostatic environment. It is however worth noting here that the crystals often do not survive the phase transition associated with the HS \rightarrow LS transition on cooling due to the strain caused purely as a result of the significant structural rearrangement at ambient pressure.^[1]

The single crystal structure of **1** in the space group $P2/n$ has been reported previously at ambient pressure and 275 K^[1] but was redetermined here at room temperature for both crystals to allow direct comparison between ambient and elevated pressure structures originating from the same crystal, at the same temperature. The structures are similar to that already reported, refinement details and selected crystallographic parameters are presented in Table S3 (crystal 1) and Table S4 (crystal 2), along with those for all other structures.

The fraction of the LS_P phase observed in the Raman spectrum at 24.8 kbar is not observed in the diffraction data at this pressure. The quality of diffraction from the crystal at 24.8 kbar was poorer than at 18.2 kbar, revealing a loss of long-range order. This could be either a result of crystal damage due to inhomogeneous pressure gradients or could be attributed to an amorphisation process associated with the spin transition. In the former case one would expect the crystal to present substantial damage after decompression, which was not observed in this case. However, at 28.7 kbar (in the fully LS_P state) no diffraction was observed, and this was also the case after decompression from this pressure; the question of LS_P being a truly amorphous phase therefore remains open.

The Fe – N bond lengths decrease slightly between ambient conditions and 18.2 kbar, however, rather than being indicative of a change in the spin state these values may easily be the result of the constraints imposed by the highly distorted molecular geometry. Indeed all of these values are still within expected ranges for molecules of this general type in the HS state.

Table S3. Selected crystallographic parameters for crystal 1

Pressure	Ambient (outside DAC)	4.8 kbar	18.2 kbar	24.8 kbar	Ambient (decompressed, from 24.8 kbar)
Space group	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n
a / Å	13.379(2)	13.585(7)	13.614(7)	13.562(9)	13.386(5)
b / Å	8.7384(12)	8.236(3)	7.741(4)	7.541(6)	8.762(4)
c / Å	16.3583(19)	16.306(5)	16.059(6)	15.878(8)	16.255(5)
β /°	104.247(15)	103.30(4)	102.55(5)	101.57(6)	104.10(3)
Volume / Å ³	1853.7(5)	1775.5(13)	1651.9(14)	1590.9(19)	1849.0(13)
Z / Z'	2 / 0.5	2 / 0.5	2 / 0.5	2 / 0.5	2 / 0.5
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.461	1.528	1.640	1.703	1.465
Goodness-of-fit on F ²	1.031	1.179	1.106	1.846	1.019
Final R indexes [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0507 wR ₂ = 0.1144	R ₁ = 0.0835 wR ₂ = 0.1488	R ₁ = 0.0934, wR ₂ = 0.2129	R ₁ = 0.1173 wR ₂ = 0.2780	R ₁ = 0.0665 wR ₂ = 0.1331
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0791 wR ₂ = 0.1317	R ₁ = 0.1331 wR ₂ = 0.1747	R ₁ = 0.1420 wR ₂ = 0.2517	R ₁ = 0.1598 wR ₂ = 0.3169	R ₁ = 0.1270 wR ₂ = 0.1610
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.528/-0.405	0.291/-0.301	0.382/-0.434	0.517/-0.490	0.476/-0.426
CCDC number	858081	858082	858083	858084	858085

Table S4. Selected crystallographic parameters for crystal 2

Pressure	Ambient (outside DAC)	2.0 kbar	3.0 kbar	8.5 kbar
Space group	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n
a / Å	13.3756(12)	13.440(2)	13.511(3)	13.590(12)
b / Å	8.6951(7)	8.548(2)	8.349(3)	8.070(5)
c / Å	16.3247(10)	16.2728(19)	16.230(2)	16.21(2)
β /°	104.261(8)	103.800(13)	103.663(16)	103.33(9)
Volume / Å ³	1840.1(2)	1815.5(6)	1779.2(8)	1730(3)
Z / Z'	2 / 0.5	2 / 0.5	2 / 0.5	2 / 0.5
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.472	1.492	1.523	1.566
Goodness-of-fit on F ²	0.955	1.140	1.056	1.081
Final R indexes [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0595 wR ₂ = 0.1483	R ₁ = 0.0918 wR ₂ = 0.2124	R ₁ = 0.0883 wR ₂ = 0.2108	R ₁ = 0.1006 wR ₂ = 0.2193
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1053 wR ₂ = 0.1885	R ₁ = 0.1450 wR ₂ = 0.2626	R ₁ = 0.1460 wR ₂ = 0.2571	R ₁ = 0.1496 wR ₂ = 0.2538
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.518/-0.427	0.360/-0.691	0.469/-0.376	0.359/-0.377
CCDC number	858086	858087	858088	858089

Thermal expansion and isothermal compressibility tensors calculations

Thermal expansion α and isothermal compressibility K are defined by the following relationships:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P \text{ and } K_l = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_T \text{ with } l \text{ an arbitrary direction, or in vector notation}$$

$$\alpha_l = \vec{L}^t \alpha \vec{L} \text{ and } K_l = -\vec{L}^t K \vec{L}$$

α and K are 2nd-order symmetric tensors,^[28] the coefficients of which can be determined by the microscopic variations of a crystal cell parameters as determined by X-ray diffraction experiments. We used the FORTRAN program written by A. Filhol^[30] Cell parameters are least-squares fitted by a polynomial of a chosen order. Derivatives are then estimated through the polynomial function at the points of interest, giving the tensor coefficients. The resulting matrix is then diagonalized yielding eigenvalues and the corresponding eigenvectors. We report below the numerical results of those calculations, performed on the data from Kusz et al.^[1] for the thermal expansion tensor, and on our data for the isothermal compressibility tensor. Linear fits gave χ^2 and root-mean-square errors better than parabola functions.

α Parameters of the fitted curve $L = a_1 + a_2 T$ (6 points, 150-275 K range)

	a ₁	a ₂	root-mean-square error
a	13.7000(18)	-0.11197(90)E-02	0.779E-03
b	8.1183(35)	0.1946(17)E-02	0.144E-02
c	16.21319(65)	0.3171(32)E-03	0.309E-03
Alpha	90.000		
Beta	104.0065(77)	0.337(38)E-03	0.301E-02
Gamma	90.000		
Vol.	1750.78(41)	0.29651(201)	0.163

eigenvalues $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	eigenvectors/reference frames					
	Orthonormal axes (cosine)			Cell axes(Å)		
	X	Y	Z	u	v	w
0.22491E-03	0	1	0	0	1	0
0.20402E-04	0.15099	0	-0.98853	-0.97296E-01	0	-1.0192
-0.86033E-04	-0.98853	0	-0.15099	-1.0265	0	-0.15568

The orthonormal frame is the standard crystallographic one, here X//a, Y//b, Z//c*.

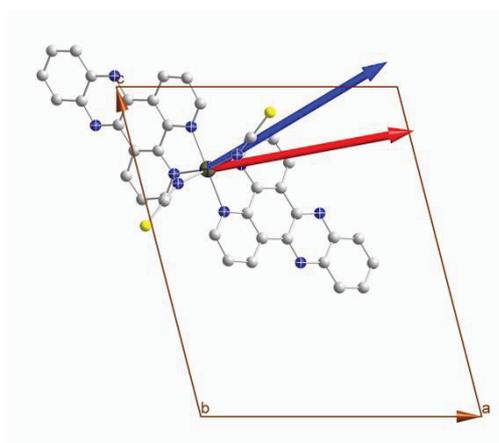
K Parameters of the fitted curve $L = a_1 + a_2P$ (4 points, 1MPa-0.48GPa range)

	a_1	a_2	root-mean-square error
a	13.3753(79)	0.397(53)E-09	0.207E-01
b	8.718(13)	-0.1020(98)E-08	0.509E-01
c	16.338(18)	-0.29(10)E-09	0.768E-01
Alpha	90.000		
Beta	104.248(21)	-0.205(12)E-08	0.425E-01
Gamma	90.000		
Vol.	1846.8(41)	-0.178(28)E-06	14.5

eigenvalues K_1, K_2, K_3	eigenvectors/reference frames					
	Orthonormal axes (cosine)			Cell axes(Å)		
	X	Y	Z	u	v	w
-0.412E-10	0.90134	0	0.43310	1.0113	0	0.44685
0.200E-10	0.43310	0	-0.90134	0.20423	0	-0.92995
0.117E-09	0	1	0	0	1	0

Values for 200, 300 and 480 MPa corresponding to crystal 1 and 2 were chosen as data. Values for 0.1MPa were averaged. It was checked that values calculated only on either crystal 1 or 2 did not differ significantly.

The directions of NTE and NLC are seen to be non-colinear, with an angle of 17.0° between them. They are represented in the figure below (red NTE, blue NLC) with the molecule and the cell seen along the b -axis.



Error propagation calculations is not straightforward. First of all, the least-squares fit is monivariate, and doesn't consider the error in the "excitation" variable, that is temperature and pressure. Though the corresponding uncertainty is small for temperature (on the order of 1%), it is not for pressure (up to 25%). The cell parameters are fitted with polynomial functions, but both the differentiation respective to either temperature or pressure and the diagonalization of the resulting tensor matrices,

being non-linear processes respective to the fitted parameters, are not easily amenable to analytical error propagation.³¹

The error in the predictor value, be it homo- or heteroscedastic, could be accounted for with bivariate least-squares fitting procedures (either total variance or effective variance methods),³² or by a Monte Carlo error modelization. The diagonalization step can be accounted for only with the latter. We intend to modify the Fortran procedures used to implement such a Monte Carlo error study, and will report in due course a complete study of the evolution of the compressibility tensor with pressure for compound [Fe(NCS)₂(dpp)₂].py. We have thus reported the values issued from the diagonalization procedure without an esd. Nevertheless, for the crystallographic axes (*b* being eigenvector by symmetry) and the volume an approximate error value can be calculated.

The confidence interval on a predicted \hat{y}_0 value from the linear fit $y_i = a_1 + a_2 x_i + e_i$ on data $(x_i, y_i, \sigma y_i)_{i=1,n}$ is given by

$$\hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\hat{\sigma} \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

where \bar{x} is the average of x_i , $t_{\alpha/2, n-2}$ is the Student's t-distribution value for a (100- α)% level of confidence, and $\hat{\sigma} = \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} = \frac{\sum_i e_i^2}{n-2}$ is the root-mean-square error of the fit. If we consider then the square-root value as the esd on predicted values, and if we approximate the error on $\partial x / \partial y$ by σa_2 , then we have

$$\sigma^2 \left(\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} \right) \approx \left(\frac{1}{\hat{y}} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x} \right) \left[\left(\frac{\sigma \hat{y}}{\hat{y}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma a_2}{a_2} \right)^2 \right]$$

This formula was used for esds cited in the text. We consider that though not analytically accurate, it gives a good estimate of the error on determined values. For example the compressibility along the *a*-axis gives $K_a = -30(4) \text{ TPa}^{-1}$. It can also be calculated considering the worst case scenario (*a*-axis length $\pm 2\sigma$, pressure at 480 MPa being instead 580 MPa), yielding a value of -25 TPa^{-1} , in good agreement with the cited value, and in any case less than the corresponding eigenvalue.

References

- ¹ J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch & P. Gütllich, *Z. Kristallogr.* **2011**, *226*, 576-584
- ² A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conterio, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters, M. G. Tucker, *Science*, **2008**, *319*, 794-797.
- ³ D. R. McCann, L. Cartz, R. E. Schmunk, Y. D. Harker, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 1432-1436.
- ⁴ A. L. Goodwin, D. A. Keen, M. G. Tucker, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 18708-18713.
- ⁵ R. H. Baughman, S. Stafström, C. Cui, S. O. Dantas, *Science*, **1998**, *279*, 1522-1524.
- ⁶ A. B. Cairns, A. L. Thompson, M. G. Tucker, J. Haines, A. L. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.* dx.doi.org/10.1021/ja204908m.
- ⁷ J. D. Jorgensen, T. G. Worlton, J. C. Jamieson, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 2212-2214.
K_{NLC} estimated graphically.
- ⁸ J. Haines, O. Cambon, R. Astier, P. Fertey, C. Chateau, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 015503-1-4.
K_V values calculated from B₀ and B₀[′], K_L estimated graphically.
- ⁹ I. Loa, K. Syassen, R. K. Kremer, U. Shwarz, M. Hanfland, *Phys. Rev B*, **1999**, *60*, R6945-R6948.
K_L calculated at 7 kbar.
- ¹⁰ E. F. Skelton, J. L. Feldman, C. Y. Liu, I. L. Spain, *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 2605-2613.
- ¹¹ N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4446-4457.
- ¹² N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7736-7739.
- ¹³ J. Sapriel, R. Hierle, J. Zyss, M. Boissier, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2594-2596.
- ¹⁴ H. M. Ledbetter, R. D. Kriz, *Phys. Status Solidi b* **1982**, *114*, 475-480.
- ¹⁵ S. Haussühl, W. Chmielewski *Acta Cryst. A*, **1981**, *37*, 361-364.
- ¹⁶ G. M. Day, S. L. Price, M. Leslie, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 13-27.
- ¹⁷ S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, P. Bilski, J. Wąsicki, W. Nawrocik, A. Medek, B. C. Hancock, E. V. Lukin, C. Lathe, L. S. Dubrovinsky, B. N. Savenko, *J. Mol. Struct.*, **2011**, *1006*, 337-343.
- ¹⁸ C. Prieto, R. Ramirez, J. A. Gonzalo, W. Windsch, *Phys. Status Solidi a* **1988**, *108*, K9-K13.
- ¹⁹ K. W. Galloway, S. A. Moggach, P. Parois, A. R. Lennie, J. E. Warren, E. K. Brechin, R. D. Peacock, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, S. Parsons and M. Murrie *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *12*, 2516-2519.
- ²⁰ A. D. Fortes, E. Suard, K. S. Knight, *Science*, **2011**, *311*, 742-746.
- ²¹ E. B. Sirota, H. E. King, *Science*, **1998**, *281*, 143.
- ²² E. B. Sirota, D. M. Singer, H. E. King, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 1542-1551.
- ²³ W. P. Mason, *Proc. IRE*, **1947**, *35*, 1005-1012.
Data were estimated visually at 20 °C.
- ²⁴ A. Katrusiak, *Acta Crystallogr. B*, **1990**, *46*, 246-256.
- ²⁵ Gajda, R., Katrusiak, A. *Acta Crystallogr. B*, **2007**, *63*, 896-902.
This compound shows negative area compressibility, with K_c = +59(21) TPa⁻¹.
- ²⁶ Tse, J. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4876-4886 (2010).
- ²⁷ Cambridge Structural Database version 5.32, update 5 November 2011.
- ²⁸ J. F. Nye in *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford Univ. Press, Oxford, **1985**, Ch. 5, 6 & 8).
- ²⁹ CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66
- ³⁰ A. Meresse, Y. Haget, A. Filhol, N. B. Chanh *J. Appl. Cryst.*, **1979**, *12*, 603-604; N. B. Chanh, J. Clastre, J. Gaultier, Y. Haget, A. Meresse, J. Lajzerowicz, A. Filhol, M. Thomas *J. Appl. Cryst.*, **1988**, *21*, 10-14.
- ³¹ J. Tellinghuisen *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 3917-3921.
- ³² J. Tellinghuisen *Analyst*, **2010**, *135*, 1961-1969; J. Tellinghuisen *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2010**, *103*, 160-169.

Spin crossover materials evaporated under clean high vacuum and ultra-high vacuum conditions: from thin films to single molecules†

Tatiana Palamarciuc,^a Jenny C. Oberg,^{bc} Fadi El Hallak,^{*b} Cyrus F. Hirjibehedin,^{bcd} Michele Serri,^e Sandrine Heutz,^e Jean-François Létard^a and Patrick Rosa^{*a}

Received 9th October 2011, Accepted 8th March 2012

DOI: 10.1039/c2jm15094h

We report clean evaporation under ultra-high vacuum conditions of two spin crossover materials, yielding either microcrystallites or homogeneous thin films. Magnetic and photomagnetic studies show that thermal and light-induced spin crossover properties are preserved. Preliminary STM imaging of sub-monolayers indicates that the deposited molecules remain intact on the surface.

There is substantial interest in spin crossover (SCO)¹ molecular materials because of their potential use in nanoscale devices.² Desirable models for such systems would be thin films, ranging from multilayers down to isolated single molecules on a surface, and there has been progress in this area with the fabrication of SCO thin films^{3,4} and nanoparticles.⁵ Recent studies of the electrical properties of thin films and nanocrystals have shown promisingly large changes in conductivity upon thermal SCO⁶ and with illumination after voltage poling.⁷ Indeed the possible modulation of electrical properties by light, temperature, magnetic field or even mechanical stress⁸ makes thin films and even isolated molecules very attractive for organic electronics. One of the present challenges in the field is therefore to understand the microscopic phenomena that govern SCO behaviour in thin films, such as cooperative effects that can lead to larger hysteresis loops,² and remarkable quantum efficiency in photo-induced phenomena.⁹

To that end, *in situ* high vacuum (HV) and ultra-high vacuum (UHV) deposition is an ideal method for obtaining clean, easily identifiable objects on the surface. Such deposition also has the advantage that the thickness of the film can be fine-tuned by, for example, modulating the deposition temperature and time. However, molecular metal complexes are not always well suited for sublimation techniques. The ideal candidates should meet

a stringent list of requirements including (1) low molecular weight, (2) neutrality, and (3) lack of collateral molecules such as solvents. This must be combined with the requirement that the film displays a well-defined SCO behaviour, with a long-lived photoexcited state at low temperature according to the Light-Induced Excited Spin-State Trapping (LIESST) effect.¹⁰

Most interesting SCO complexes are based on Fe(II), insuring crossover from the low-spin (LS) $S = 0$ diamagnetic states at low temperature to the high-spin (HS) $S = 2$ paramagnetic states at higher temperatures or under irradiation. The majority of those complexes though are ion-pairs, show solvent molecules in their crystal structures, or are based on complicated heavy ligands. The most critical point in the above list of requirements is neutrality: neutral complexes are usually obtained through complexation with anionic ligands such as cyanates. But those monodentate ligands may prove too weakly linked to the metal ion to withstand sublimation. The logical answer is then to use chelating anionic ligands.

With all those aspects in mind we selected complexes [Fe(H₂B(pz)₂)₂(bipy)] **1** and [Fe(H₂B(pz)₂)₂(phen)] **2**,¹¹ where H₂B(pz)₂ = bis(hydrido)bis(1*H*-pyrazol-1-yl)borate, bipy = 2,2'-bipyridine and phen = 9,10-phenanthroline (Scheme 1). These compounds show an abrupt SCO centred at 164 K for **2**, with a small 4 K hysteresis, and a more gradual SCO centred at 160 K for **1**, as determined by magnetic,¹¹ Mössbauer and heat capacity

^aCNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr. A. Schweitzer, Pessac, F-33608, France. E-mail: rosa@icmcb-bordeaux.cnrs.fr; Fax: +33 540002679; Tel: +33 540002544

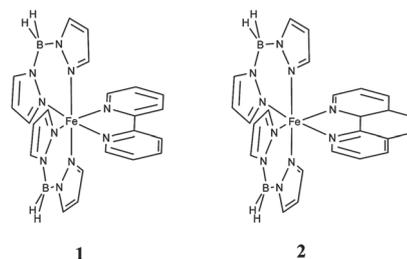
^bLondon Centre for Nanotechnology, UCL, 17-19 Gordon Street, London WC1H 0AH, UK. E-mail: f.hallak@ucl.ac.uk; Fax: +44 (0)207679 0595; Tel: +44 (0)207679 0623

^cDepartment of Physics & Astronomy, UCL, Gower Street, London WC1E 6BT, UK

^dDepartment of Chemistry, UCL, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK

^eDepartment of Materials and London Centre for Nanotechnology, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2jm15094h



Scheme 1

measurements.¹² Contrary to the more easily available [Fe(HB(pz)₃)₂] compound, both complexes showed the LIESST effect at low temperature, with corresponding *T*(LIESST) temperatures¹³ of 52 K for compound **1** and 44 K for compound **2**.¹² Furthermore, full structural studies allow access to both HS¹¹ and LS and photoinduced HS structures.¹⁴

The difficulties in finding SCO compounds that can be sublimated explain why only a study on [Fe(phen)₂(NCS)₂] had been reported when we undertook this work.¹⁵ There is also unpublished work on the same complex, showing substantial degradation, and on a SCO ionic complex, showing loss of the counteranion and dipolar interactions with the conducting gold surface.¹⁶ While preparing this manuscript, a communication was made by another group on the preparation and characterization of thin films by evaporation under low vacuum (10⁻² mbar) on a cooled substrate of the same complexes that we were working on.¹⁷ Our study will focus on obtaining films from these compounds in high vacuum for the creation of 100–1000 nm thick films for physical characterizations. To achieve such films cleanly is of utmost importance when intending to go to the sub-monolayer regime in UHV (~10⁻¹⁰ mbar). We first report the magnetic and photomagnetic characterizations of those films, demonstrating that they retain the cooperative behaviour observed in the bulk. Following this, we report preliminary STM imaging of isolated molecules evaporated on a copper substrate; these results suggest that the individual molecules remain intact when evaporated onto the surface and conform to the local surface symmetry.

Experimental section

Reagents and solvents used in this study are commercially available. [Fe(H₂B(pz)₂)₂] was synthesized following Trofimenko's procedure¹⁸ from potassium bis(hydrido)bis(1*H*-pyrazol-1-yl)borate and iron(II) sulfate in water. The pale green, very air-sensitive solid was stored and used in a glovebox under argon. All further syntheses were carried out in carefully deoxygenated solvents under an inert atmosphere of argon gas. All physical characterization details are reported in the ESI†.

Synthesis of complexes **1** and **2**

Complexes **1** and **2** were either synthesized by reaction in water of stoichiometric amounts of FeSO₄·7H₂O, KH₂B(pz)₂ and respective ligand (process A), or by reacting a methanol solution of [Fe(H₂B(pz)₂)₂] with a dichloromethane–methanol solution of the ligand (process B). In either case red–violet microcrystalline powder was collected by filtration and carefully washed with cold aliquots of the mother solvent. Well-formed elongated violet single-crystals were obtained after a few days of diffusion of a methanol solution of [Fe(H₂B(pz)₂)₂] in a dichloromethane–methanol solution of the ligand. Crystals were hand-picked under the binocular or washed with cold water.

Preparation of films

Thin films of both compounds were grown using a Kurt J. Lesker Spectros organic molecular beam deposition (OMBD) system at a base pressure of *ca.* 5 × 10⁻⁷ mbar on glass, quartz, copper, and Kapton substrates. All substrates were placed 50 cm above the

evaporation source. The evaporation temperatures were 130 °C and 160 °C for compounds **1** and **2** respectively, at a nominal deposition rate of 0.7 Å s⁻¹, which was measured with a quartz crystal balance near the crucibles. The films were grown to the following nominal thicknesses:¹⁹ 355 nm (**1**) and 564 nm (**2**) over 5 nm Cr (wetting layer) plus 100 nm Au layers on thick quartz substrates for Raman spectroscopy, over Kapton or Cu for SQUID measurements. For the STM measurements, sub-monolayers were evaporated at 70 °C with a base pressure of 4 × 10⁻¹⁰ mbar on an atomically flat Cu(111) crystal face.

Results and discussion

Synthesis of the precursors

Particular attention was paid towards obtaining clean compounds **1** and **2** prior to any evaporation under HV. Two different processes were thus attempted for the synthesis of complexes **1** and **2**. Process A is based on a direct synthesis in water between stoichiometric amounts of the two ligands and iron sulfate and process B used previously isolated [Fe(H₂B(pz)₂)₂] in a mixture of dichloromethane and methanol. However, when considering elemental analyses and powder diffractograms neither process was satisfactory, even after sublimation under primary vacuum on a cold finger as done by Naggert *et al.*¹⁷ (For additional details, see ESI† and physical characterizations: Table S1† gives elemental analyses; Fig. S2† compares X-ray powder diffractograms with the pattern calculated from atomic positions available in the corresponding structures at room temperature in the Cambridge Structural Database.)²⁰ Additionally, special attention was focused on the purity of the starting potassium bis(hydrido)bis(1*H*-pyrazol-1-yl)borate which can easily be contaminated by significant amounts of potassium borohydride and/or potassium hydridotris(1*H*-pyrazol-1-yl) borate. While the former will usually react with water and form potassium borates that will remain in the aqueous phase, the latter reacts with Fe(II) to give the [Fe(HB(pz)₃)₂] complex. This species is stable, light-weight and neutral, and is thus a contamination issue for evaporation purposes. In the present study, we used a batch of KH₂B(pz)₂ that we had synthesized and had no traces of KHB(pz)₃. Eventually, we found that the best approach consisted in using process B to obtain nice elongated violet single-crystals of both compounds. Close observation under the microscope showed some colourless impurities, though measured room temperature cell parameters agreed perfectly with the published data. Handpicking those crystals did not lead to satisfactory analyses, but a single washing with cold water removed the impurities and yielded the desired result.

Physical properties of both compounds **1** and **2** were further ascertained by systematic diffuse absorbance measurements (see details in the ESI and optical spectra in Fig. S3 and S4†). In agreement with elemental analyses and powder X-ray diffraction, for compound **1** both processes yielded properties identical to those previously reported, while for compound **2** only process B gave satisfactory results.

Thin films physical characterization and imaging

The deposited films of **1** and **2** have different topologies. When investigated under an optical microscope, the films of compound

1 deposited on different substrates seem to form small microcrystallites dispersed over the surface. Further investigation with atomic force microscopy (AFM) shows clearly those microcrystallites with sizes ranging between 1.5 μm and 3 μm and heights up to ~ 160 nm (Fig. 1). This is significantly less than the thickness inferred by using the crystal balance. It is also likely that the substrate is covered by a more homogeneous film of non-negligible thickness, with those microcrystallites growing through some seeding mechanism (Fig. S5 in the ESI \dagger). On the other hand, compound **2** forms a homogeneous film with no formation of crystallites (Fig. S6 in the ESI \dagger). This latter observation is in agreement with the results reported by Naggert *et al.*, while the formation of crystallites for compound **1** differs from their results.¹⁷ The fact that we did not use a cooled substrate may account for that latter difference.

Raman spectra between 100 and 1800 cm^{-1} were recorded on powder samples of both compounds at room temperature.²¹ The lines above 650 cm^{-1} are attributed to vibrational modes of the phen, $\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}^-$, and bipyridine ligands, features between 100 and 650 cm^{-1} are assigned to vibrational modes of the FeN_6 pseudo-octahedral core. These modes are known to shift to lower frequencies upon the transition from HS to LS state.¹²

The Raman spectrum taken at room temperature on the micro-crystallites of compound **1** deposited on gold shows identical features to those observed on powder over the whole frequency range.²² This clearly indicates the integrity of the molecules after deposition and the HS spin state nature (see details and spectra in Fig. S7 in the ESI \dagger). X-ray diffractograms of compound **1** deposited on either Cu or glass show peaks corresponding to the (11 $\bar{1}$), (200) and (111) Bragg peaks calculated from the room temperature crystalline structure atomic positions, confirming the microcrystalline arrangement on the surface, though some difference of orientation is seen between films on Cu and glass (see details in Fig. S9 in the ESI \dagger).

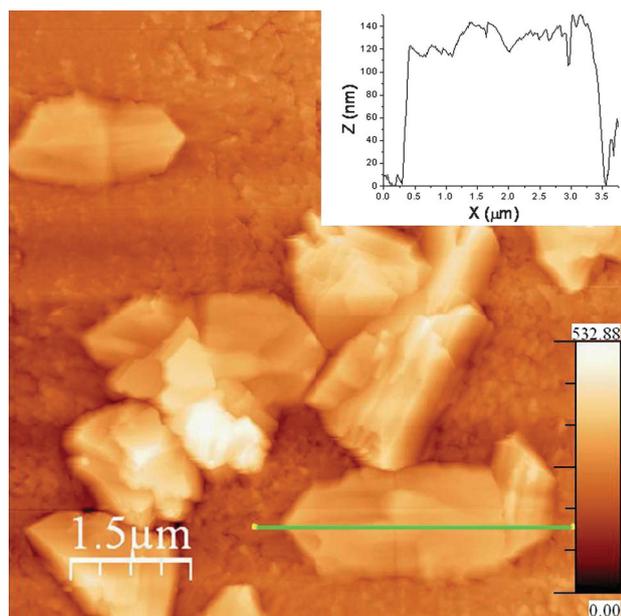


Fig. 1 AFM image of compound **1** evaporated on quartz. Inset corresponds to the green linescan.

The Raman spectrum on the deposited film of compound **2** on gold shows most of the features observed in the powder sample. The weakest lines are absent due to lack of sensitivity, but enough lines are observed to demonstrate the high spin nature of the molecules in the thin film form (see details and spectra in Fig. S8 in the ESI \dagger). The X-ray diffractogram of compound **2** deposited on Cu shows a very weak feature at $2\theta \approx 10.9^\circ$ (Fig. S10 in the ESI \dagger), and no feature at all for compound **2** deposited on glass. The former feature corresponds to diffraction from plane (020), using the indexation from the room temperature crystal structure, and supports some preferential orientation of the molecules of compound **2** relative to the surface, with the phenanthroline ligand normal to the substrate (see Fig. S10 in the ESI \dagger). This is in contrast to the case of compound **1**. Such differences might account for the contrasting morphologies between films. The low crystallinity of compound **2** films is in agreement with the smooth topography observed by AFM.

Both compounds were deposited on glass, SiO_2 and copper, and they showed similar optical properties after deposition. The sticking coefficient and the homogeneity of the deposited films vary between the different substrates.

Thin films magnetic and photomagnetic characterization

Since our goal is to have molecules evaporated on a surface keep the thermal and light-induced SCO behaviour seen in the bulk, we checked the magnetic and photomagnetic properties of compounds **1** and **2** evaporated on Kapton tape. This substrate is the easiest one for measurement of thin films: a long strip can be made and then rolling the tape into a cylinder will allow measurement of the film without the diamagnetic contribution of the Kapton.²³ A significant drawback of the Kapton substrate in the present context is that its flexibility makes an independent confirmation of the film thickness by AFM or mechanical or optical profilometry difficult and tedious. AFM measurements on rigid substrates (copper, gold) showed that actual thicknesses, needed to determine the quantity of molecules in the films, are smaller than those derived from the quartz crystal balance measurements. For photomagnetic measurements, cutting small squares of films deposited on either Kapton or thin Cu tape allows one to measure magnetic properties upon irradiation. Fig. 2 top and bottom report $\chi_{\text{M}}T$ (T) for compounds **1** and **2** respectively, for the bulk precursors and after evaporation on Kapton. The bulk compounds show the same behaviour previously reported.¹¹ Once evaporated, the high-temperature values calculated from the nominal thicknesses agree quite well with the bulk. Decreasing those nominal thicknesses by as little as 17% for compound **1** and 27% for compound **2** yields the $\chi_{\text{M}}T$ values in line with 250 K bulk values.²⁴ It must be stressed that Mössbauer spectroscopy showed that the HS proportion at 250 K was only 90% and 85% for bulk compounds **1** and **2** respectively,¹² a fact that was not taken into account by previous studies.¹⁷

Thermal SCO is observed for both evaporated compounds. The transition temperature is slightly lowered, to 153 K for compound **1** and 151 K for compound **2**; this is a decrease of 7 and 13 K respectively from the reported values for the bulk.¹¹ Some variation of the transition temperature was observed but not pointed out in the studies by Naggert *et al.* on the same

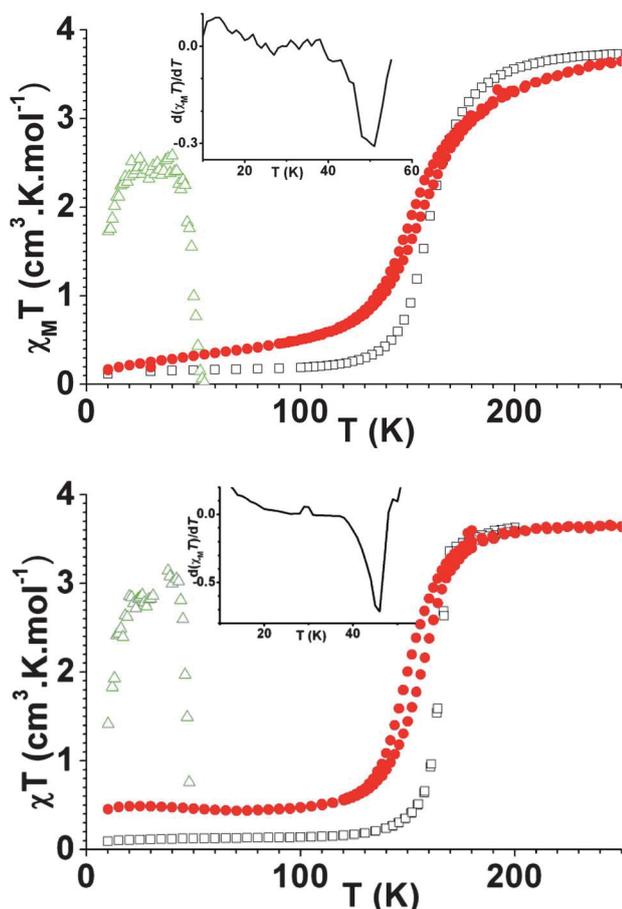


Fig. 2 Temperature dependence of the product $\chi_M T$ at 1 T for compound **1** (top) and **2** (bottom): bulk at 1 T (black squares), thin film over Kapton at 1 T (red filled circles), and after irradiation at 5 T (green triangles). Insets: derivative $d(\chi_M T)/dT$ after irradiation (676 nm, 5 mW cm⁻²).

compounds,¹⁷ and not observed at all by Shi *et al.* on another compound.¹⁵ On the other hand both those studies report thermal SCO in their films that are markedly more gradual than the bulk compounds, which show quite abrupt transitions. We observed that the evaporated compound **1** not only shows a SCO almost as sharp as the bulk but also apparent hysteretic behaviour ($\Delta T = 4$ K), which is very surprising since it has not been observed so far for the bulk, either as powder or as single crystal. Slow temperature sweep rates of about 0.5 K min⁻¹ make kinetic or thermalization effects unlikely. For compound **2** both the sharpness of the transition and the hysteretic behaviour ($\Delta T = 6$ K) are preserved. Compounds **1** and **2** differ at low temperatures, where SCO is 96% complete for compound **1** as observed in the bulk, while for compound **2** there appears to be some 10% of residual HS complexes,²⁵ significantly more than for the bulk compound.

Irradiation of films of compounds **1** and **2** evaporated on copper or Kapton tapes at 10 K by *cw* laser light (532 nm or 676 nm, see Fig. 2) induces photoconversion to the HS state. Compound **1** is photoexcited to the metastable HS state in less than 1 min, either on Cu or on Kapton. A conversion of about 60% is achieved.²⁶ Compound **2** converts to some 85% in less than 1 min on Kapton, but converts on Cu slightly more slowly

(see Fig. S11 in the ESI†). Previous studies reported a photoconversion of about 85% for both compounds after 5 min irradiation of thin films,¹⁷ and after more than 1 h on fine layers of microcrystalline powder as used in traditional photomagnetic measurements.¹² This is in agreement with the conclusion drawn from the study that evidenced the LIESST effect in a Langmuir–Blodgett film^{3a} of a better efficiency of the photoswitching process in films than in bulk powder, due to the smaller thickness as well as higher optical quality. The $T(\text{LIESST})$ temperatures determined on our films, 51 ± 1 K for compound **1** and 46 ± 1 K for compound **2**, agree well with reported values for the bulk study (respectively 52 K and 44 K).^{12,17} This agreement is a strong indication that factors that govern the relaxation process of those compounds do not depend much on their surroundings.²⁷ A similar result was found previously by comparing the photomagnetic properties of a [Fe(bpp)₂] complex (bpp = 2,6-bis-(pyrazol-3-yl)pyridine) in a Nafion film and in powder form.²⁸ This behaviour extrapolated down to the single molecule should allow the observation of photoinduced effects at that level.

STM imaging of isolated molecules of compound **1**

Having ensured that the molecules preserve their magnetic and photomagnetic properties after evaporation on a surface, we prepared a submonolayer of compound **1** on a Cu(111) substrate. The copper substrate was sputtered with Argon and annealed up to 600 °C prior to deposition. The molecules were evaporated at 70 °C under a base pressure of 4×10^{-10} mbar while the substrate was kept at room temperature. The STM images were taken at 10 K and the base pressure was $<1 \times 10^{-10}$ mbar in the STM chamber.

Fig. 3 shows a 25×25 nm constant current image at a gap voltage of -1 V and tunneling current of 100 pA. Two main features, which we refer to as type 1 and type 2, were observed repeatedly on the surface, with features of type 1 appearing approximately five times more frequently than those of type 2; additional impurities were also observed. Fig. 4A and C show

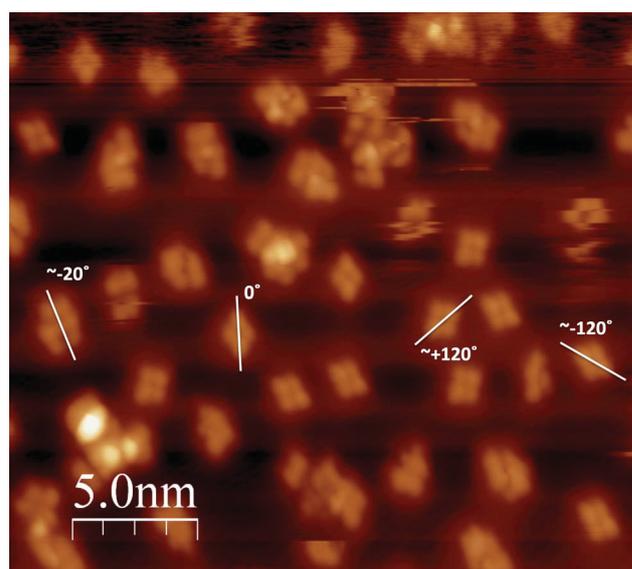


Fig. 3 STM imaging of compound **1** evaporated on Cu(111) at 10 K.

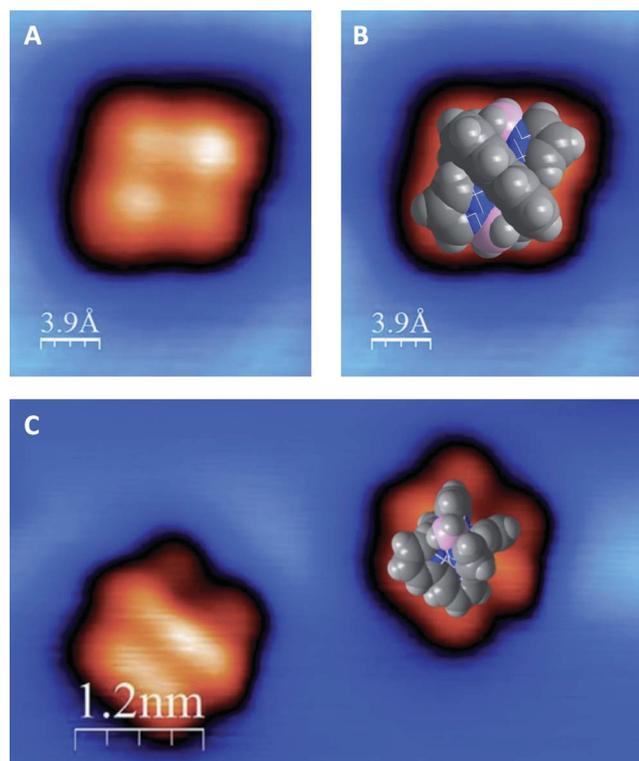


Fig. 4 Molecular resolution STM imaging of the observed two possible orientations of molecules of compound **1** evaporated on Cu(111) at 10 K. Panels A and B show a molecule of type 1 without and with an overlay of a possible configuration of **1**. Panel C shows two molecules of type 2 in the same orientation, without and with the possible configuration of **1**.

high-resolution images of features of each class. The features of type 1 and type 2 have dimensions of $16 \times 18 \text{ \AA}$ and $13 \times 14.7 \text{ \AA}$ respectively. These are comparable to a single molecule of compound **1** with two different orientations on the surface, so we assign the features accordingly.

Determining the precise binding geometry for a complex three-dimensional molecule like compound **1** requires detailed comparison with theoretical predictions of the expected STM images. Here, for an initial estimate to guide such studies in the future, we overlay suggestive orientations of the molecule that are similar to the observed STM images (Fig. 4B and C). Structural images were generated from the 30 K LS X-ray data¹¹ (reference NEFTEX04 in the Cambridge Structural Database) using the Diamond 3.2 visualisation software (space-filling mode with standard van der Waals radii) and were scaled to conform to the STM images.

In addition, we observe that the molecular binding conforms to the symmetry of the Cu(111) surface. As seen in Fig. 3, we clearly observe molecules of type 1 at three binding angles that are separated by $\sim 120^\circ$. Similar results are observed for molecules of type 2. Molecules of type 1 and type 2 have apparent symmetry axes (as viewed from the top) that are rotated by $\sim 20^\circ$ with respect to each other.

Conclusions

To conclude, we have shown that complexes **1** and **2** can be obtained with a high degree of purity. Starting from those

complexes evaporation under high vacuum conditions leads to the formation of either microcrystalline (**1**) or smooth (**2**) films on a variety of substrates, without apparent destruction of the molecular structure of the complexes. The thin deposits thus obtained were characterized by AFM and optical imaging. Raman spectroscopy demonstrates that the complexes retain their chemical structure in the deposits, while X-ray diffraction shows that the films adopt the same structure as in the bulk (**1**) or are poorly crystalline (**2**). Magnetic and photomagnetic measurements showed that both thermal and light-induced SCO occur with similar features to the bulk compounds. Preliminary STM imaging at low temperature of isolated objects obtained through evaporating sub-monolayer coverages of compound **1** shows dimensions that are consistent with the molecules landing on the surface intact. While not definitive, the overlay with molecular models derived from low-temperature X-ray data is consistent with two different molecular orientations, at a 5 : 1 ratio. Both orientations are seen to conform to the local trigonal symmetry of the Cu(111) surface. These results demonstrate that we are able to evaporate individual molecules of these compounds and pave the way towards further investigating the individual magnetic properties of these molecules using STM-based spectroscopy.

Acknowledgements

The authors wish to thank CNRS, ANR, Région Aquitaine (T. P., J.-F. L., P. R.), EPSRC Grants EP/D063604/1 and EP/H002367/1 (J. C. O., F. E. H., C. F. H.) and EP/H002022/1 (M. S., S. H.) for funding.

Notes and references

- (a) See for general reviews: Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III, *Top. Curr. Chem.*, ed. P. Gütllich and H. A. Goodwin, Springer Verlag, Vienna, 2004, vol. 233–235; (b) P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2024; (c) P. Gütllich, Y. Garcia and T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219–221**, 839.
- (a) O. Kahn and C. Jay-Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44; (b) J.-F. Létard, P. Guionneau and L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **235**, 221.
- (a) J. F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3020; (b) J. A. Kitchen, N. G. White, C. Gandolfi, M. Albrecht, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon and S. Brooker, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6464; (c) M. Matsuda and H. Tajima, *Chem. Lett.*, 2007, 700.
- (a) S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real and A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1996, **45**, 5786; (b) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3313; (c) G. Félix, K. Abdulkader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár and A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15342.
- (a) J.-F. Létard, N. Daro and O. Nguyen, *FR Pat.*, 0512476, 2005-08-12; (b) J.-F. Létard, N. Daro and O. Nguyen, *WO Pat.*, 2007/065996, 2007-06-14; (c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1359; (d) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, 2008, 4327; (e) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 6584; (f) I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibáñez, V. Ksenofontov, P. Bhattacharjee and J. A. Real, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6433; (g) J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 8236; (h) T. Forestier, A. Kaiba,

- S. Péchev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 6122.
- 6 T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont and A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 053307.
- 7 (a) C. Etrillard, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, J.-F. Létard and B. Doudin, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9663; (b) J.-F. Létard, C. Etrillard, B. Doudin, V. Faramarzi and J.-F. Dayen, *FR Pat.*, 2011/11 50949, 2011-02-07.
- 8 J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruña and D. C. Ralph, *Science*, 2010, **328**, 1370, Please note that $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$ complexes with L a terpyridine related ligand are usually Co(II) SCO complex, see H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 23.
- 9 (a) A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 2741; (b) Y. Ogawa, S. Koshihara, T. Ogawa, C. Urano and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 3181; (c) C. Enachescu, U. Oetliker and A. Hauser, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2003, **5**, 267; (d) E. Collet, M. Buron-Le Comte and H. Cailleau, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006, **75**, 011002.
- 10 (a) J. J. McGarvey and I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 906; (b) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1; (c) A. Hauser, P. Gütllich and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4245; (d) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111**, 275; (e) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, 1995, **17**, 17; (f) A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 155; (g) A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas and N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1642.
- 11 J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3008.
- 12 N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel and J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 4276.
- 13 (a) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **313**, 115; (b) S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin and J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **358**, 87; (c) J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie and L. Capes, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 4582; (d) J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2550.
- 14 A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet and M. C. Muñoz, *Chem. Commun.*, 2004, 1390.
- 15 S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker and D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 043303.
- 16 M. Bernien, X-Ray Absorption Spectroscopy of Fe Complexes on Surfaces: Electronic Interactions and Tailoring of the Magnetic Coupling, PhD thesis, Freie Universität Berlin, Germany, 2009.
- 17 H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt and F. Tuczek, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6364.
- 18 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3170.
- 19 The nominal thickness was calculated from the tooling factors determined with compounds forming smooth continuous films with a sticking coefficient close to unity that have been extensively calibrated using microscopy and spectroscopy-based techniques. Using the density of compounds **1** and **2** accounts for the differences in materials here. The resulting uncertainty remains quite large, as AFM measurements proved later with thicknesses overestimated.
- 20 References NEFTEX01 for compound **1**, NEFSUM for compound **2** from ref. 11 were used since the more accurate structural determinations of ref. 14 were done at lower temperatures.
- 21 Raman spectra of compound **2** at 300 K and 100 K were reported in ref. 12, at the same excitation wavelength. Our spectra agree perfectly with the 300 K reported one as shown in Fig. S8 in the ESI†. Peaks for the previously unreported spectrum of compound **1** are detailed in Fig. S7 of the ESI†.
- 22 However features below 200 cm^{-1} in the films are not as sharp as those seen in the powder spectra.
- 23 S. Heutz, C. Mitra, W. Wu, A. J. Fisher, A. Kerridge, M. Stoneham, T. H. Harker, J. Gardner, T. Hsiang-Han, T. S. Jones, C. Renner and G. Aeppli, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3618.
- 24 Those corrected values were used for subsequent calculations, and for Fig. 2. Note that possible orientation effects which could change the high temperature χ_{MT} value were neglected, no magnetic data on compound **1** and **2** single crystals being available. Overall the correction to be applied to the films nominal thicknesses seems reasonable in the light of the AFM measurements.
- 25 High-temperature residual LS fractions as measured by Mössbauer spectroscopy were taken into account.
- 26 This figure is quite tentative given the uncertainty on the nominal thickness and the inherent difficulties of measuring such little quantities (less than 10 nmol) with a SQUID magnetometre. Again the high-temperature residual LS were taken into account.
- 27 This is in line with current understanding that cooperative behaviours such as thermal hysteresis and LITH are governed by long-range interactions, which depend heavily on the compound physical form, while relaxation processes of metastable states are governed by molecular geometry.
- 28 J.-F. Létard, J. S. Costa, S. Marcén, C. Carbonera, C. Desplanches, A. Kobayashi, N. Daro and P. Guionneau, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2005, **21**, 23.

Spin crossover materials evaporated in clean high vacuum and ultra-high vacuum conditions: from thin films to single molecules

Tatiana Palamarciuc, Jenny C. Oberg, Fadi El Hallak, Cyrus F. Hirjibehedin, Michele Serri, Sandrine Heutz, Jean-François Létard and Patrick Rosa

Contents

Sublimation under primary vacuum.....	2
Physical characterization details	2
Table S1 : Elemental analyses results for complexes 1 and 2	4
Figure S2 : X-ray powder diffractograms for compound 1 and 2.....	5
Variable temperature optical characterization of compounds 1 and 2	7
Figure S3 : variable temperature optical spectra of compound 1	7
Figure S4 : variable temperature optical spectra for compound 2	9
Figure S5 : AFM image of compound 1 evaporated on Gold	10
Figure S6 : AFM image of compound 2 evaporated on Gold	11
Figure S7 : Raman spectra of compound 1.....	12
Figure S8 : Raman spectra of compound 2.....	13
Figure S9 : X-ray diffraction of compound 1 thin film on Cu and glass	15
Figure S10 : X-ray diffraction of compound 2 thin film on Cu and glass	17
Figure S11 : Magnetic monitoring of compound 1 and 2 thin films upon irradiation	18

Sublimation under primary vacuum

For both compounds **1** and **2** prior to using the HV facilities we checked sublimation in standard laboratory conditions using an ice-cold finger under primary vacuum (≈ 0.1 mbar) that is in similar conditions to those used by Naggert *et al.* in their previous work¹. After complete sublimation (2-3 days at 120 °C for compound **1** and 130 °C for compound **2**) the pale violet condensates were scratched from the glass and analysed chemically and physically (see further down). Powder materials from both processes A and B yielded some brown residue left over in the crucible. Elemental analysis of this residue showed no surviving compound (CHNS) diffuse reflectance measurements in this brown residue. A similar brown residue was observed later on during sublimation in UHV with high temperatures. This brown residue is likely to be due to some decomposition process as observed previously for the phenyl NCS₂ complex² we found that this residue was not formed if we evaporated single crystals in UHV conditions and at temperatures below 100 °C.

Physical characterization details

Elemental analyses

Elemental analyses were performed by the Pregl-Dumas method on a ThermoFischer Flash EA1112 (C/H/N) and by ICP-OES on an Varian 20-ES (B/Ce).

X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction data were recorded using a PANalytical X'Pert MPD diffractometer with Bragg-Brentano geometry, Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056$ Å) and a backscattering graphite 370 monochromator, using either standard Al sample holders or low background Si wafers. Single crystals cell parameters were measured at room temperature on a Bruker-Nonius κ -CCD diffractometer, using graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). X-Ray Diffraction on thin films were recorded with a Panalytical X-pert Powder diffractometer, with Bragg-Brentano geometry, Cu K α radiation and a nickel filter to remove K β radiation, using low background Si wafers as sample holders. The measurements were performed at room temperature.

Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded using a Renishaw Raman microscope, at an excitation wavelength of 785 nm. All measurements were taken at room temperature and the Raman Shift was measured from 100 cm⁻¹ to 1800 cm⁻¹.

Variable temperature reflectance spectroscopy

Reflectance was investigated by using a home-built set-up coupled with a SM240 spectrometer (Opton Laser International), which allows both the reflectance spectrum to be collected in the range of $\lambda = 450$ -950 nm at a given temperature and the temperature dependence of the signal at a selected wavelength (± 2.5 nm) between 5 and 290 K to be followed. Samples were irradiated with light over the entire temperature range. The diffuse reflected signal was calibrated by activated charcoal (Merck) as a black standard and barium sulfate (BaSO₄, DIN50533, Merck) as a white standard. The instrument is also equipped with an optical detector, which collects the entire reflected intensity and gives the total reflectivity signal as a function of temperature. Analyses were performed on thin layers of the samples without any dispersion in a matrix.

Magnetic and photomagnetic measurements

Magnetic measurements were performed with MPMS-7 and MPMS-5 Quantum Design SQUID magnetometers. Bulk measurements were performed over the temperature range 10-250 K using the RSO probe under a 1 T field, on powder samples sealed in 30 μ m-thick polyethylene bags and accurately weighed with a Mettler MX5 microbalance. Thin films (90x3 mm strips) on Kapton sheets (10x10 cm) were rolled as tight cylinders and inserted in SQUID straws. Photomagnetic measurements were performed by using a Spectrum Physics Series 2025 Ar⁺/Kr⁺ laser ($\lambda = 532$ or 676 nm) coupled by means of an optical fiber to the cavity of the SQUID magnetometer, the power at the sample surface being adjusted at 5 mW.cm⁻², with the DC probe under a 5 T field. Small squares ($\approx 3 \times 3$ mm) of Cu tape or Kapton sheet supporting the thin films were placed on top of a sample holder made of a drinking straw cut in half, with one half covered with some wrapping polyethylene film, then both

¹ H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt and F. Tuczek, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6364.

² M. Bernien, *X-Ray Absorption Spectroscopy of Fe Complexes on Surfaces: Electronic Interactions and Tailoring of the Magnetic Coupling*, Ph. D. Thesis, Freie Universität Berlin, Germany, **2009**.

ends were inserted in the SQUID straw. Samples were slowly cooled to 10 K to avoid thermal trapping of Li^{II} species, then irradiated and the change in magnetic moment monitored. Upon saturation light was switched off and magnetic moment measured with temperature increased at a rate of $0.3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ to determine the $T(\text{LI}^{\text{II}}\text{SST})$ value. Strips and squares macroscopic dimensions were carefully measured with a juniper and/or an optical microscope, then the corresponding calculated volume was divided by the reported room-temperature crystal volume cell and multiplied by the 4 molecules per cell to yield the molarity of the samples. Data treatment used thicknesses as measured by the quartz crystal balance adjusted to fit bulk high temperature values $\square 355 \text{ nm}$ for compound **1** was corrected to 296 nm , and 564 nm for compound **2** was corrected to 404 nm .

Raw data were treated to correct for spurious scans, centring drift and sample size and inhomogeneities. A magnetic multipolar model was used,^{3,4} using a multipole expansion described previously.^{5,6} A standard Levenberg-Marquardt least-squares fit, based on the 7th order multipole expansion described by equation (15) of ref 6, yields the total magnetic moment⁷ as the dipolar contribution (the only one directly proportionate to the volume magnetization, see ref 5). We found empirically this method to be much less sensitive to sample shape, centring errors and sample holder off-centre contributions, especially so when measuring very small signals. It is applied in the Cryogenics SQUID system.⁸ For the bulk measurements, resulting magnetic moments were corrected for polyethylene diamagnetic contributions \square with m the mass of the polyethylene bag, T the temperature in K and \square the magnetic field in Oe, to the moment in emu was subtracted

$$\left(-8.07e^{-7} + 1.73e^{-9}/T\right) mH$$

For “strip” films measurements, resulting magnetic moments were considered as originating purely from the sample due to the sample disposition adopted. For photomagnetic measurements, Cu or Kapton substrates contributions were approximated by considering the thin film as diamagnetic in the dark below the spin crossover temperature. Those contributions were then subtracted from magnetic moments after irradiation. All data was then corrected for sample diamagnetic contributions approximated by the Pascal constants ($-255e^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ for complex **1**, $-265e^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ for complex **2**).

Scanning tunnelling and atomic force microscopy

Scanning tunneling microscopy was performed using an Oxford Instruments STM with a flow cryostat for operation at liquid helium temperatures. Atomic force microscopy measurements were performed with a Veeco Dimension 3100 at room temperature operated in the tapping mode.

³ J. Clarke, A. I. Braginski (Eds.) *The SQUID Handbook vol. II Applications of SQUIDs and SQUID Systems*, **2004**, Wiley-VCH.

⁴ P. Stamenov, J. M. D. Coey, *Rev. Sci. Instr.*, **2006**, *77*, 015106.

⁵ U. Ausserlechner, P. Kasperkovitz, W. Steiner, *Meas. Sci. Technol.*, **1994**, *5*, 213.

⁶ U. Ausserlechner, P. Kasperkovitz, W. Steiner, *Meas. Sci. Technol.*, **1998**, *9*, 989.

⁷ Quantum Design, MPMS Application Note 1014-213, 2002.

⁸ <http://www.cryogenic.co.uk/products/measurement/s600x.asp>

Table S1 : Elemental analyses results for complexes 1 and 2

Elemental analyses of all products show that in both cases only the single-crystals after being carefully washed with cold water once give truly clean products. Processes A and B give good results, except process A for compound 2. Nevertheless carbon content is systematically too low – in our experience this is usually symptomatic of some contamination by another species.

Complex 1, $C_{22}H_{24}B_2FeN_{10}$, 505.96 g/mol

	C	H	N	B	Fe
calculated	52.22	4.78	27.68	4.27	11.04
Process A	51.63	4.66	27.27	4.82	11.43
Process A after sublimation	51.63	4.87	26.94	4.27	11.04
Process B	51.30	4.77	27.36	4.76	11.84
Process B, handpicked single crystals	51.72	4.99	27.29	*	*
Process B, single crystals after washing	52.23	4.92	27.97	3.79	11.13

Complex 2, $C_{24}H_{24}B_2FeN_{10}$, 529.98 g/mol

	C	H	N	B	Fe
calculated	54.39	4.56	26.43	4.08	10.54
Process A	48.91	4.40	30.05	*	*
Process B	53.76	4.65	26.38	*	*
Process B handpicked single crystals	48.56	4.49	20.32	*	*
Process B, single crystals after washing	54.36	4.69	26.69	3.77	10.86

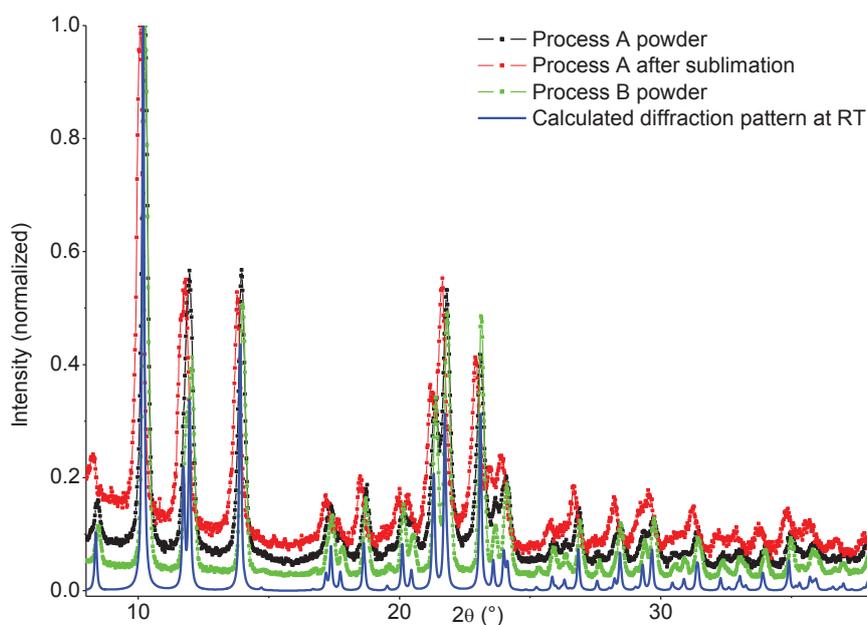
* Not determined after C/N measurement

Figure S2 : X-ray powder diffractograms for compound 1 and 2

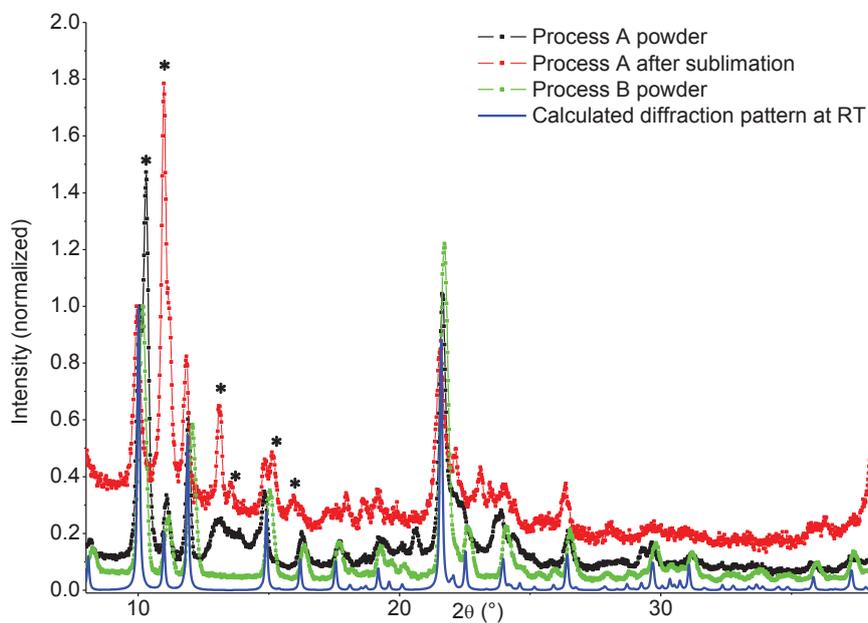
X-ray powder diffractograms for both processes and after sublimation show that compounds **1** and **2** can be obtained as well crystallized phases identical to the reported room temperature crystal structure, with crystallinity preserved upon sublimation. No difference is seen between processes A and B for compound **1**—for compound **2**, diffractograms show a mixture of phases for process A, preserved upon sublimation, agreeing with the unsatisfactory elemental analysis.

No background correction (air and sample holder diffusion, electronic noise, low-angle noise due to slit opening) was performed, thus the normalization process used yields an increased vertical offset respective to the starting diffractograms. Some 2θ offset may also be observed due to height misalignment of the sample with the sample holder. Spin crossover compounds can't be crushed without altering their properties, so sample holders were simply filled and excess sample removed with a glass plate applied lightly.

Complex 1—powder patterns for powders obtained through process A (black curve), after sublimation of this powder (red curve) and through process B (green curve), compared to the pattern calculated from atomic positions available in the Cambridge Structural Database (reference N^oTCX01, blue curve). For comparison all curves were normalized relative to the (11-1) reflection at 10.18°



Complex 2 powder patterns for powders obtained through process A (black curve), after sublimation of this powder (red curve) and through process B (green curve), compared to the pattern calculated from atomic positions available in the Cambridge Structural Database (reference NCSUM, blue curve). For comparison all curves were normalized relative to the (11-1) reflection at 10.01° . The impurity diffraction pattern is partly evidenced with black stars.

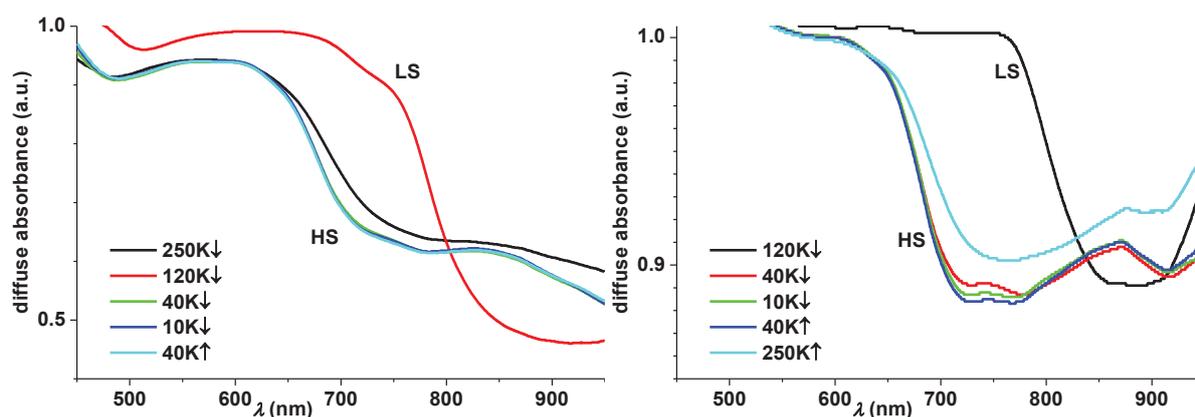


Variable temperature optical characterization of compounds 1 and 2

For both compounds, below 650 nm diffuse absorbance is close to unity due to the Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) band responsible for the deep-violet colour of the compounds. Evolution of the absorbance about 830 nm, where the d-d transition of the HS state lies, shows the characteristic decrease associated with the expected thermal SCO and the increase at lower temperatures associated with photoinduced SCO. Temperatures associated with thermal and photoinduced SCOs, viz. 155(5) K and 59(2) K respectively for compound **1** (Figure S3), and 160(5) K and 52(3) K (Figure S4) respectively for compound **2**, are in line with those reported in earlier works for thermal SCO⁹ and photoinduced SCO.¹⁰ The somewhat higher values given by reflectance spectroscopy are accounted for the fact that measurements are performed under constant illumination, while T(LIESST) measurements are performed in the dark after photoconversion. For compound **2**, Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH)¹¹ is observed at low temperatures, as expected¹² for a strongly cooperative compound such as **2** when cooled under constant irradiation.

Figure S3 : variable temperature optical spectra of compound 1

Diffuse absorbance spectra for compound obtained through process B □ powder (left) and single crystals (right).



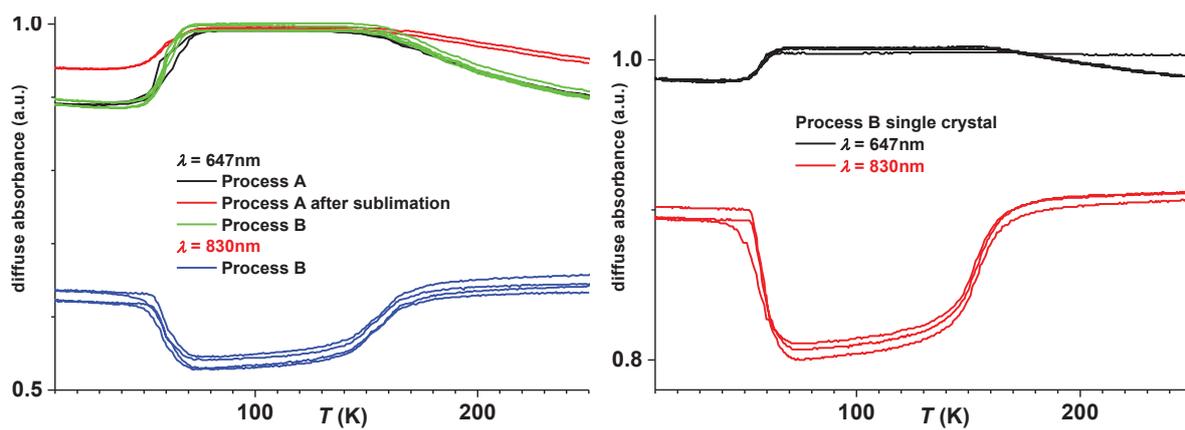
Diffuse absorbance at 647 nm and 830 nm for powders obtained through process A, before and after sublimation, and through process B (left) and for single crystals obtained through process B (right).

⁹ J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus and X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3008.

¹⁰ N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel and J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276.

¹¹ J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432.

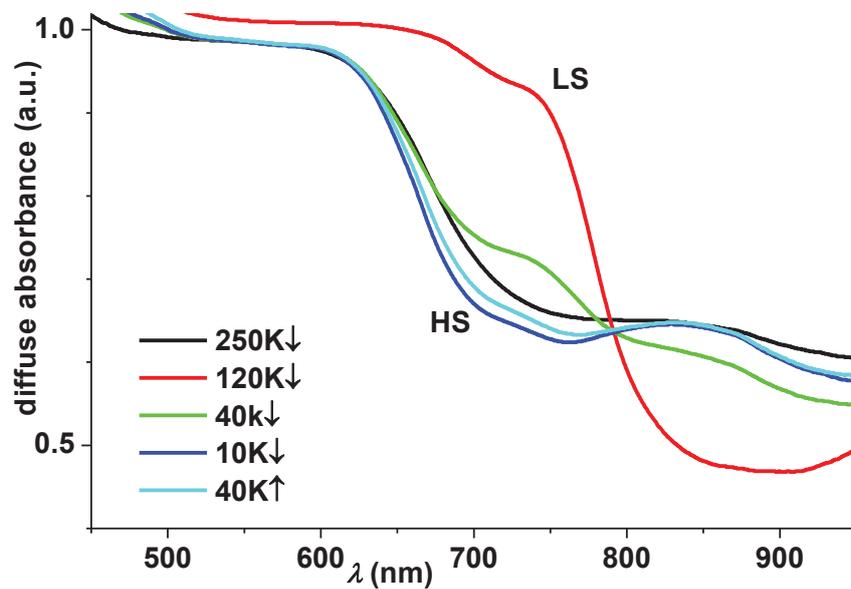
¹² a) A. Desaix, O. Roubeau, J. Jęftic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogues, F. Varret *Eur. Phys. J. B.* **1998**, *6*, 183; b) C. Enachescu, H. Constant-Machado, E. Codjovi, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, *62*, 1409.



Note that since optical thickness is not measured, the diffuse absorbance scale is relative to the black (charcoal) and white (barium sulphate) calibration standards used. An absorbance close to 1 means that the measured compound reflects as little light as charcoal.

Figure S4 : variable temperature optical spectra for compound 2

Diffuse absorbance spectra for compound obtained through process B.



Diffuse absorbance at 647 nm and 830 nm for powders obtained through process A, before and after sublimation, and through process B.

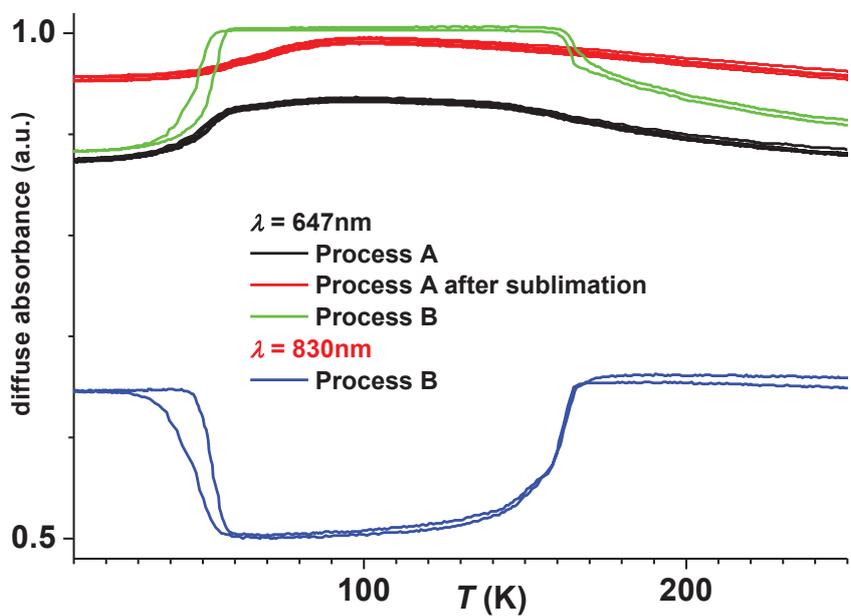


Figure S5 : AFM image of compound 1 evaporated on Gold

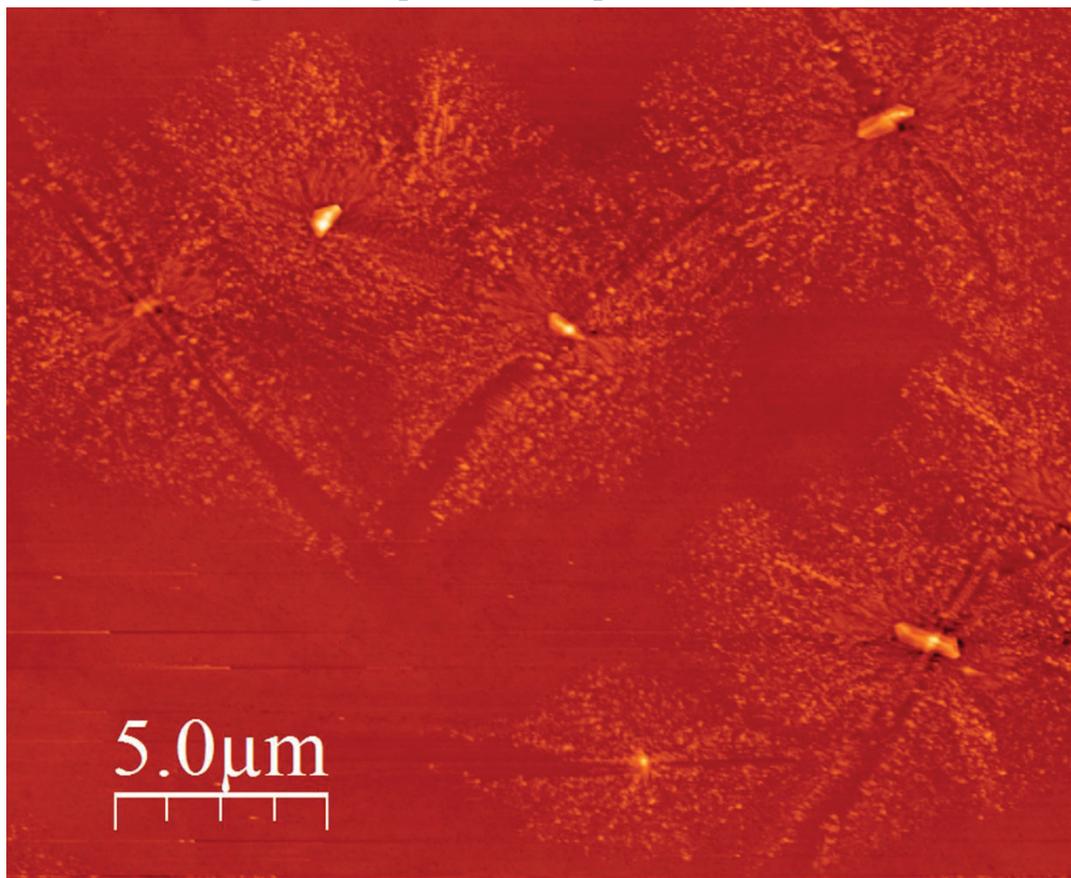


Figure S6 : AFM image of compound 2 evaporated on Gold

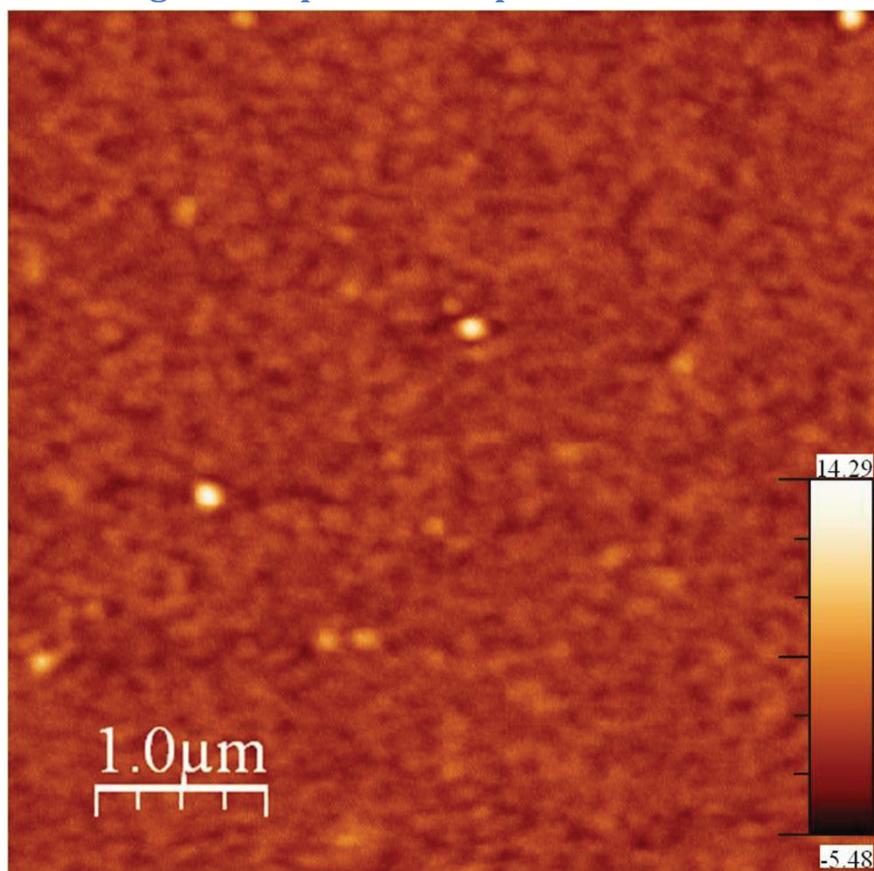
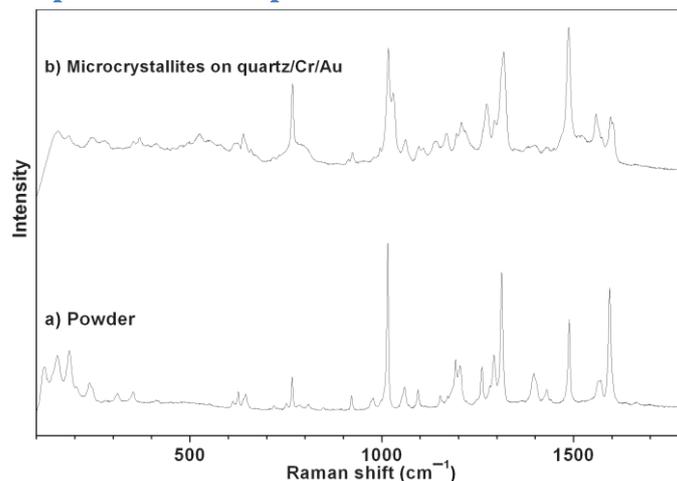


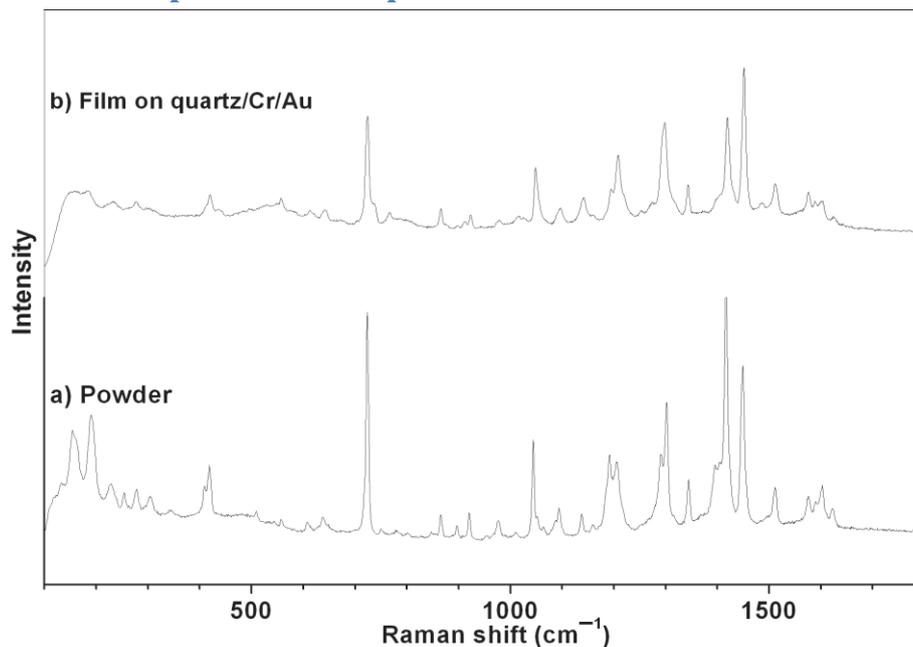
Figure S7 : Raman spectra of compound 1



Comparing the features found (cm^{-1}). Overall agreement is evidenced in bold.

Compound 1 Powder	Compound 1 thin film microcrystallites
120	
154	155
185	185
204	
237	239
311	
	277
351	351
612	612
626	626
645	645
718	
752	
767	767
785	
810	811
848	
921	921
978	
1015	1017
1059	1061
1094	1095
1152	
1171	
1192	1195
1204	1207
1261	
	1271
1291	1293
1312	1315
1396	1396
1429	1429
1488	1489
1567	
1594	1595

Figure S8 : Raman spectra of compound 2



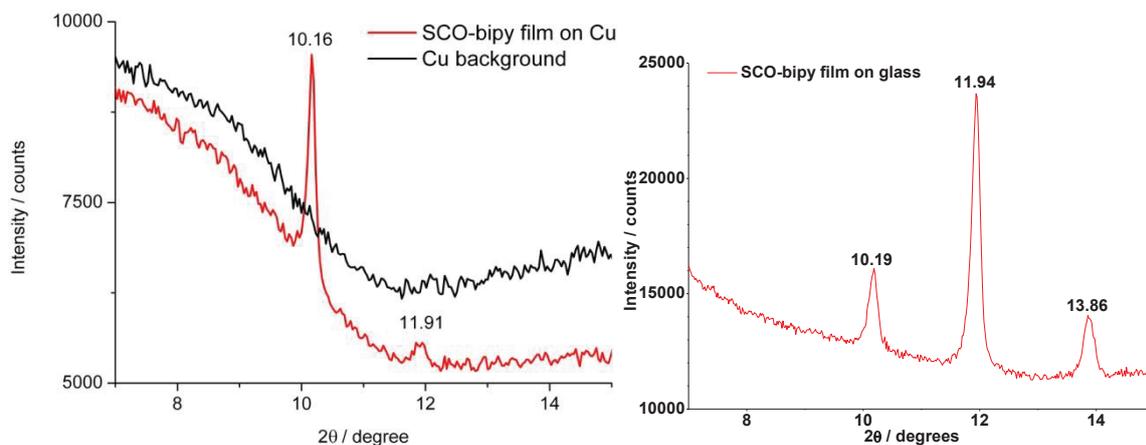
Comparing the features found with shifts for the \square S state at 300 K.¹⁰ Overall agreement is evidenced in bold.

Compound 2 Powder	Compound 2 Film	Litterature
133		136
154	156	
189	185	189
229	231	231
254		253
		258
278	278	277
305		308
343		
409		410
418		418
508		503
569	557	
		589
607	613	607
638	642	638
		703
723	723	724
	766	
865	865	865
897	897	899
920	923	920
977	978	977
1009		
	1016	
1043	1048	1044
1094	1094	1095
1137	1140	1137
1159	1160	

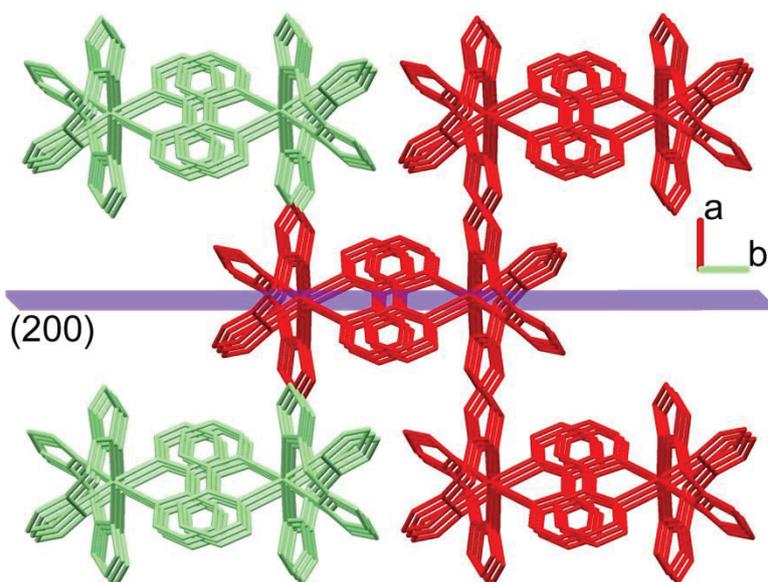
1192	1195	1193
1204	1207	1207
1294	1296	1292
1302		1303
		1317
1344	1346	1346
1396		1398
1417	1418	1419
1449	1450	1451
1512	1512	1514
1576	1576	1578
1602	1602	1605
1622	1622	1626

Figure S9 : X-ray diffraction of compound 1 thin film on Cu and glass

X-ray diffraction of the microcrystalline film of compound 1 on Cu (top), showing diffraction from planes (11-1) and (200), and on glass (bottom), showing diffraction from planes (11-1), (200) and (111). Corresponding 2θ angles calculated using indexing from the room temperature structure (reference N $\square\square$ T \square X01 in the Cambridge Structural Database) are 10.18 \square 11.96 \square and 13.91 \square respectively. No other peaks were observed at higher angles.



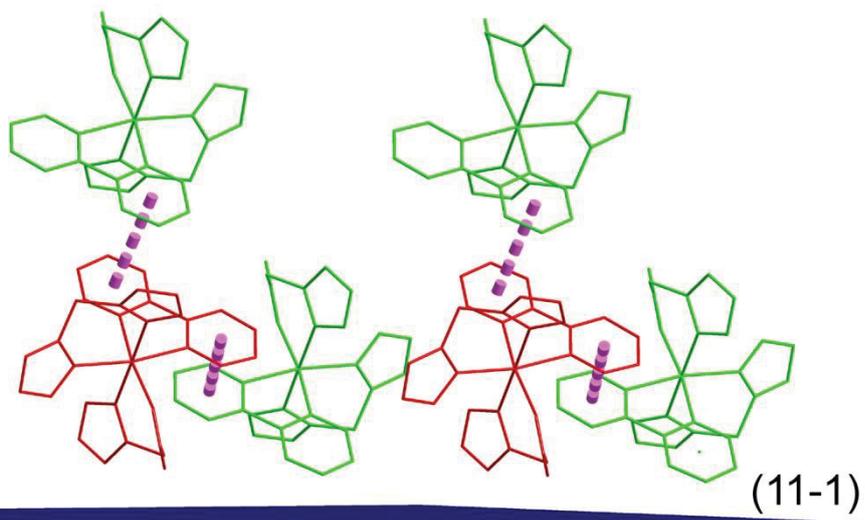
The significantly increased diffraction of the (200) plane for the film deposited on glass respective to the bulk strongly support a preferential (200) orientation. When considering the room temperature crystal structure (N $\square\square$ T \square X01), compound 1 molecules form columns along c, as shown in the representation below. Those columns are formed through π -stacking of the pyridine rings between molecules (distance between centroids of the pyridine rings is 3.8896(8) \AA). The preferential (200) orientation as observed on glass is thus quite natural.



Representation of NEFTX01 crystal packing as seen along c. Columns are represented in red or green for clarity. The (200) plane is represented in violet.

The (11-1) Bragg peak is the most intense one in the bulk powder diffractogram and is expected to be the one most easily seen, so a possible preferential orientation of the film on Cu is not a clear-cut case. Nevertheless, when looking at the N $\square\square$ T \square X01 crystal packing, a preferential (11-1) orientation on the

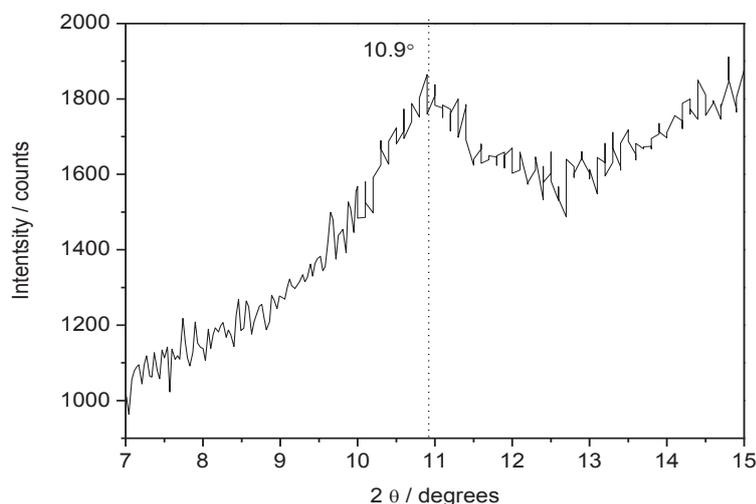
substrate would have the bipyridine ligands lying at about 45° to the surface, pointing alternatively towards and away from the substrate (see figure below, molecules in green and red respectively). It can be seen that in the green configuration, one pyridine ring and one B_{12} (pyrrole) fragment are available to bind to the surface. The red configuration can then stack along c through the pyridine rings (the π -stacking is represented in hashed violet).



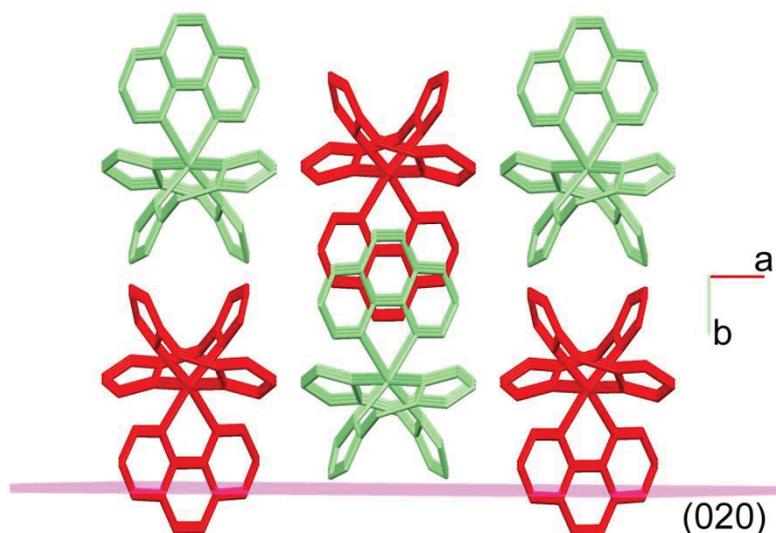
Representation of NEFTEx01 crystal packing as seen along $[1-10]$. Molecules with bipyridine pointing towards the substrate are represented in green, away from the substrate in red. The (11-1) plane is represented in blue.

Figure S10 : X-ray diffraction of compound **2** thin film on Cu and glass

X-ray diffraction of the microcrystalline film of compound **2** on Cu showing diffraction from plane (020) close to the $2\theta = 10.98^\circ$ value found using indexation from reference NCSUM in the Cambridge Structural Database. No other peaks were observed at higher angles, and no peaks at all were observed for compound **2** on glass.



In the room temperature crystal structure (NCSUM), compound **2** molecules form columns along *c*. Those columns are formed through weak π -stacking of the phenantroline rings between molecules (distance between centroids of the rings is $4.2499(7)\text{\AA}$). The figure below represent those columns as seen along *c*, with the (020) plane represented in violet. Molecules of compound **2** may be oriented with the phenantroline normal to the substrate pointing towards (in red) or away from it (in green).



Representation of NCSUM crystal packing as seen along *c*. Molecules with phenantroline pointing towards the substrate are represented in red, away from the substrate in green. The (020) plane is represented in violet.

Figure S11 : Magnetic monitoring of compound 1 and 2 thin films upon irradiation

Baseline contributions were subtracted from the measured magnetic moments. Lines are solely drawn as guide to the eye. Irradiation was performed at 676 nm, power at the sample was about $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

