



# Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels

Bouabdellah Benaicha

## ► To cite this version:

Bouabdellah Benaicha. Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017. Français. NNT : 2017BRES0073 . tel-02003578

**HAL Id: tel-02003578**

**<https://theses.hal.science/tel-02003578>**

Submitted on 1 Feb 2019

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

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



université de bretagne  
occidentale

UNIVERSITE  
BRETAGNE  
LOIRE

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*Mention : Chimie Moléculaire*

**École Doctorale Matière, Molécules et Matériaux ED 596**

présentée par

**Bouabdellah Benaicha**

Préparée à l'UFR Sciences et Techniques

# Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels

**Thèse soutenue le 29 septembre 2017**

devant le jury composé de :

**Carole Daiguebonne**

Maître de Conférences, INSA Rennes / Rapporteur

**Dominique Luneau**

Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1 /  
Rapporteur

**Thierry Aubry**

Professeur, Université de Brest / Examineur

**Kamel Boukheddaden**

Professeur, Université de Versailles / Examineur

**Véronique Patinec**

Maître de Conférences, Université de Brest /  
Co-Directrice de thèse

**Smail Triki**

Professeur, Université de Brest / Directeur de thèse



## Remerciements

La thèse que j'ai réalisée au sein de l'UMR CNRS 6521 « Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique » a représenté trois ans d'aventure scientifique et humaine. C'est pour cela que je tiens à remercier ici les personnes qui m'ont aidé et soutenu tout au long de cette période

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Smail Triki, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Directeur de l'équipe de recherche "Chimie Inorganique et Electrochimie : Bio-inorganique et Matériaux Moléculaires" (CIEL) de l'UMR CNRS 6521, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon encadrante de thèse, M<sup>me</sup>. Véronique Patinec, Maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle.

J'exprime ma reconnaissance à M. Dominique Luneau, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et à M. Carole Daguebonne, Maître de Conférences à l'INSA Rennes, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à M. Kamel Boukheddaden, Professeur à l'Université de Versailles, et à M. Thierry Aubry, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à tous mes ami(e)s et à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail. Je remercie tous les membres de l'UMR CNRS 6521.

Pour finir j'aimerais adresser mon remerciement toute particulier à ma famille qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Que mon entourage familial trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude. Merci.



## Sommaire

### Chapitre I. Généralités sur les matériaux moléculaires à transition de spin et les matériaux multifonctionnels

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe(II) .....   | 7  |
| Introduction .....                                                   | 7  |
| 1.1. Mécanisme du phénomène de la transition de spin .....           | 8  |
| 1.2. Perturbations entraînant une transition de spin.....            | 9  |
| 1.3. Principales méthodes d'étude de la transition de spin .....     | 27 |
| 2. Les composés à base de triazole.....                              | 31 |
| Introduction .....                                                   | 31 |
| 2.1. Procédure de synthèse du 4-R-1,2,4-triazole.....                | 32 |
| 2.2. Complexes à base de 1,2,4-triazole .....                        | 34 |
| 3. Les matériaux multifonctionnels .....                             | 38 |
| Introduction .....                                                   | 38 |
| 3.1 Luminescence .....                                               | 38 |
| 3.2 Divers types de transition électronique dans les molécules ..... | 38 |
| 3.3. Les processus de désactivation .....                            | 40 |
| 3.4. Caractéristiques des fluorophores.....                          | 47 |
| 3.5. Exemples de composés luminescents .....                         | 48 |
| 3.6. Etat de l'art sur les matériaux bifonctionnels .....            | 53 |
| Conclusion et objectifs de thèse .....                               | 65 |
| Références .....                                                     | 68 |

### Chapter II. Counter-ion and solvent effects on spin crossover

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| Résumé du chapitre en français.....         | 77  |
| Introduction .....                          | 83  |
| 1. Results and Discussions .....            | 85  |
| 1.1. Synthesis and Characterizations .....  | 85  |
| 1.2. Structural Studies.....                | 85  |
| 1.3. Magnetic Properties.....               | 88  |
| 1.4. Magneto-structural relationships. .... | 94  |
| 2. Conclusions .....                        | 102 |
| 3. Experimental Section .....               | 103 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 4. Bibliography..... | 108 |
|----------------------|-----|

### **Chapitre III. Système trinuélaire à base des dérivés 4-R-1,2,4-triazole**

|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                                                                                                             | 117 |
| 1. Effet du groupement fonctionnel du cyanocarbanion sur le comportement de la transition de spin dans les systèmes à base de triazole. ....   | 122 |
| 2. Effet du groupement fonctionnel des dérivés 4-R-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin : Résultats et discussion ..... | 123 |
| 2.1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR.....                                                                                     | 123 |
| 2.2. Etudes structurales.....                                                                                                                  | 125 |
| 2.3. Etudes magnétiques .....                                                                                                                  | 133 |
| 2.4. Relations structure-propriétés magnétiques.....                                                                                           | 135 |
| 3. Conclusion.....                                                                                                                             | 137 |
| 4. Partie expérimentale.....                                                                                                                   | 138 |
| Références .....                                                                                                                               | 146 |

### **Chapitre IV. Matériaux bifonctionnels « Transition de spin et luminescence »**

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                       | 151 |
| Résultats et discussion.....                             | 153 |
| 1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR..... | 153 |
| 2. Etudes structurales.....                              | 154 |
| 3. Etudes magnétiques .....                              | 160 |
| 4. Etudes photoluminescences .....                       | 162 |
| 5. Conclusion .....                                      | 165 |
| 6. Partie expérimentale .....                            | 166 |
| Références .....                                         | 171 |
| Conclusion générale .....                                | 175 |
| Publication acceptée.....                                | 183 |

# Chapitre I

## Généralités sur les matériaux moléculaires à transition de spin et les matériaux multifonctionnels



## Table des matières

### Chapitre I. Généralités sur les matériaux moléculaires à transition de spin et les matériaux multifonctionnels

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe(II) .....   | 7  |
| Introduction .....                                                   | 7  |
| 1.1. Mécanisme du phénomène de la transition de spin .....           | 8  |
| 1.2. Perturbations entraînant une transition de spin.....            | 9  |
| 1.2.1. La transition de spin induite par la température.....         | 10 |
| 1.2.2. La transition de spin induite par la pression .....           | 14 |
| 1.2.2.1. Effet sur la température de transition .....                | 14 |
| 1.2.2.2. Effet sur la nature de changement d'état de spin .....      | 17 |
| 1.2.3. La transition de spin induite par un champ magnétique .....   | 17 |
| 1.2.4. La transition de spin induite par irradiation lumineuse ..... | 19 |
| 1.2.4.1. L'effet LD-LISC .....                                       | 19 |
| 1.2.4.2. L'effet LIESST et Reverse LIESST .....                      | 20 |
| 1.2.5. Facteurs chimiques.....                                       | 23 |
| 1.2.5.1. Effet de la substitution et la nature du ligand.....        | 23 |
| 1.2.5.2. Effet des contre-ions.....                                  | 24 |
| 1.2.5.3. Influence des molécules de solvants .....                   | 25 |
| 1.2.5.4. Influence de la dilution du métal.....                      | 25 |
| 1.2.5.5. Influence du polymorphisme.....                             | 26 |
| 1.3. Principales méthodes d'étude de la transition de spin .....     | 27 |
| 1.3.1. Mesures de susceptibilité magnétique .....                    | 27 |
| 1.3.2. Mesures d'absorption optique.....                             | 28 |
| 1.3.3. Spectroscopie Mössbauer.....                                  | 29 |
| 1.3.4. Spectroscopie vibrationnelle .....                            | 30 |
| 1.3.5. Les mesures cristallographiques .....                         | 30 |
| 2. Les composés à base de triazole.....                              | 31 |
| Introduction .....                                                   | 31 |
| 2.1. Procédure de synthèse du 4-R-1,2,4-triazole.....                | 32 |
| 2.1.1. Réaction nucléophile.....                                     | 33 |
| 2.1.2. Réaction de cyclocondensation.....                            | 33 |
| 2.2. Complexes à base de 1,2,4-triazole .....                        | 34 |
| 3. Les matériaux multifonctionnels.....                              | 38 |

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction .....                                                              | 38 |
| 3.1 Luminescence .....                                                          | 38 |
| 3.2 Divers types de transition électronique dans les molécules .....            | 38 |
| 3.3. Les processus de désactivation .....                                       | 40 |
| 3.3.1. Transitions non radiatives .....                                         | 41 |
| 3.3.2. Transitions radiatives .....                                             | 43 |
| 3.3.2.1. Photoluminescence .....                                                | 43 |
| 3.3.2.2. Fluorescence retardée .....                                            | 44 |
| 3.3.3. Les mécanismes de transfert d'énergie .....                              | 44 |
| 3.3.3.1. Le mécanisme de Förster .....                                          | 45 |
| 3.3.3.2. Le mécanisme de Dexter .....                                           | 46 |
| 3.3.4. Les mécanismes de transfert d'électron .....                             | 46 |
| 3.4. Caractéristiques des fluorophores .....                                    | 47 |
| 3.4.1. Temps de vie de l'état excité .....                                      | 47 |
| 3.4.2. Rendement quantique d'émission de fluorescence .....                     | 48 |
| 3.5. Exemples de composés luminescents .....                                    | 48 |
| 3.5.1. Les protéines bioluminescentes .....                                     | 48 |
| 3.5.2. Les composés luminescents organométalliques .....                        | 49 |
| 3.5.3. Les composés luminescents inorganiques .....                             | 50 |
| 3.5.4. Les composés luminescents organiques .....                               | 51 |
| 3.6. Etat de l'art sur les matériaux bifonctionnels .....                       | 53 |
| 3.6.1. Matériaux composites luminescents à transition de spin .....             | 53 |
| 3.6.1.1. Films minces électroluminescents dopés avec un complexe à TS .....     | 53 |
| 3.6.1.2. Nanoparticules à noyau-coquille (NPs) .....                            | 54 |
| 3.6.1.3. Co-cristallisation de complexes luminescent à transition de spin ..... | 55 |
| 3.6.2. Complexes luminescents à transition de spin .....                        | 56 |
| 3.6.2.1. Complexes hétérodimétalliques d-f .....                                | 57 |
| 3.6.2.2. Contre-ion luminophore .....                                           | 58 |
| 3.6.2.3. Ligand luminophore .....                                               | 59 |
| Conclusion et objectifs de thèse .....                                          | 65 |
| Références .....                                                                | 68 |

# **Chapitre I. Généralités sur les matériaux moléculaires à transition de spin et les matériaux multifonctionnels**

## **1. Les matériaux moléculaires à transition de spin du Fe(II)**

### **Introduction**

La transition de spin ou conversion de spin est un phénomène qui présente un modèle de la bistabilité moléculaire, et qui décrit la capacité d'un système à être observé dans deux états magnétiques distincts (haut spin (HS) et bas spin (BS)) sous l'action d'une perturbation externe telles que la température, la pression, la lumière ou un champ magnétique. On parle de bistabilité lorsque la transition entre deux états stables se produit à deux différentes valeurs de la perturbation extérieure (en montée et en descente).

Parmi l'ensemble des éléments présentant ce type de conversion, l'ion Fe(II) est sans équivoque l'ion le plus utilisé. L'intérêt de cet ion réside dans la présence de ces deux états magnétiques bien distincts ; l'état paramagnétique (HS) et l'état diamagnétique (BS).

Ce changement d'état de spin est accompagné d'une modification importante de volume, de couleur et de réponse magnétique. Cette bistabilité confère un pouvoir d'enregistrement et de stockage d'information par voie magnétique.

En ce qui concerne le contexte historique des matériaux à transition de spin, ce phénomène a été rapporté pour la première fois par Cambi en 1931.<sup>1</sup> Une grande variété de complexes dithiocarbamato de Fe(III) a été préparée, en faisant varier les substituants sur le dithiocarbamate. A partir de mesures de moment magnétique à température ambiante, Cambi a constaté que certains échantillons présentaient des moments magnétiques correspondant à cinq électrons non appariés (plus tard désignés comme étant l'état HS), tandis que d'autres échantillons, portant des substituants différents, présentaient des moments magnétiques correspondant à un seul électron non apparié (BS). Une troisième classe de ces complexes présente des propriétés magnétiques très inhabituelles.

Plus de trente ans après cette découverte, le premier composé de coordination du cobalt(II) à transition de spin, à savoir  $[\text{Co}(\text{L})_2]\text{I}_2$  [ $\text{L}$  = bis- (2,6-pyridindialdihydrazone)], a été présenté par Stouffer et coll.<sup>2</sup> En 1964, Baker et coll.<sup>3</sup> mirent en évidence la première transition d'état de spin sur un composé de coordination de Fe(II) à savoir  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . La même année, la notion de la transition de spin fut introduite par Ewald et coll.<sup>4</sup>. Ces auteurs proposèrent qu'un changement de spin du composé se produit lorsque l'énergie du

champ de ligand est comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons de valence des orbitales d.

Depuis, de nombreux articles et revues ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Il est connu pour un certain nombre d'ions métalliques appartenant à la première série des métaux de transition et ayant une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^8$ , le chrome (II)<sup>5,6</sup>, le manganèse (II)<sup>7</sup> le manganèse (III)<sup>5,8</sup>, le fer (II)<sup>3,9-13</sup>, le fer (III)<sup>1,4,9,11-14</sup>, le cobalt (II)<sup>9,12,15</sup> et le cobalt (III)<sup>5,15</sup>.

## 1.1. Mécanisme du phénomène de la transition de spin

La théorie du champ de ligand permet d'expliquer ce phénomène. L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique  $[Ar]3d^6$ . Lorsque cet ion est complexé par six ligands, celui-ci est alors dans un environnement à symétrie octaédrique (Oh), ce qui provoque l'éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d (niveaux dégénérés dans le cas de l'ion libre) en deux niveaux d'énergie : un premier niveau  $t_{2g}$  comportant des orbitales non liantes et triplement dégénérées ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) et un second niveau  $e_g^*$  composé d'orbitales anti-liantes et doublement dégénérées ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) comme le montre la figure 1.

L'écart énergétique entre ces deux types d'orbitales est déterminé par la force du champ de ligands ( $\Delta_o = 10Dq$ ). Cet éclatement dépend de la nature des ligands et de celle de l'ion métallique.

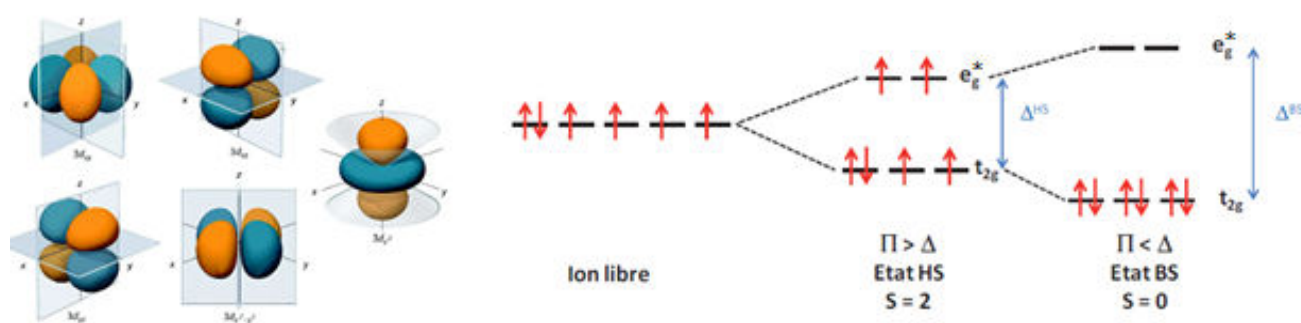


Figure 1. Levée de dégénérescence et configuration électronique des deux états HS et BS dans le cas d'un complexe octaédrique du Fe.

La présence d'une transition de spin dans les composés de coordination à base de métaux de transition est régie par la relation entre l'intensité du champ de ligand (le champ électrostatique agissant sur l'ion métallique central) et l'énergie d'appariement des électrons ( $\Pi$ )<sup>17</sup>. Ces complexes octaédriques peuvent être soit HS ou BS, selon que la force du champ de ligand est plus faible ou plus forte, respectivement, à l'énergie d'appariement des électrons.

Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Cf figure 1).

- Dans le cas  $\Pi < \Delta_O$ , la répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est inférieure à l'énergie de séparation des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g^*$ . La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de l'état bas-spin (BS,  $^1A_1$ ), pour lequel, les six électrons sont tous appariés et le spin électronique total est alors nul (état diamagnétique).
- Dans une configuration de champ faible ( $\Pi > \Delta_O$ ), les électrons se répartissent sur les deux orbitales suivant la règle de Hund. Le spin électronique résultant est  $S = 2$  (état paramagnétique). C'est l'état haut-spin (HS,  $^5T_2$ ). Dans ce cas, les orbitales  $e_g^*$  antiliantes sont occupées.

La condition pour que la transition de spin thermique se produise est que la différence d'énergie entre les deux états doit être de l'ordre de l'énergie thermique,  $k_B T^{18}$ . Une augmentation de la température favorise l'état HS, tandis que le refroidissement favorise l'état BS.

La transition de spin thermique se produit généralement avec des complexes de coordination d'ions métalliques 3d ; lorsqu'on passe de la première série à la deuxième série (4d) de transition la force du champ de ligand augmente considérablement (environ 50%). Par conséquent, la quasi-totalité des complexes de métaux de transition 4d et 5d montrent un comportement BS<sup>17,19</sup>.

Généralement, les édifices à base de Fe(II) présentant une transition de spin sont de type  $FeN_6^{20}$  où N est un atome d'azote provenant d'un ligand de type pyridine, phénanthroline, amine, imine ou hétérocycle azoté (triazole, pyrazole, thiazole, imidazole, tétrazole). Plus rarement, des complexes présentant d'environnements de type  $FeN_4O_2^{21}$ ,  $FeN_5O^{22}$ ,  $FeC_2N_2O_2^{23}$ ,  $FeP_4Cl_2^{24}$  ou  $FeN_4S_2^{25}$  peuvent conduire à une transition de spin.

## 1.2. Perturbations entraînant une transition de spin

La transition de spin, comme nous l'avons déjà soulignée, se produit lorsque la force du champ des ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d. Cependant, différentes perturbations extérieures sont connues pour influencer l'état de spin d'un ion métallique, telle qu'une modification de la température (T), de la pression (P), du champ magnétique (H) et/ou de la lumière ( $h\nu$ ) (voir le schéma 1).

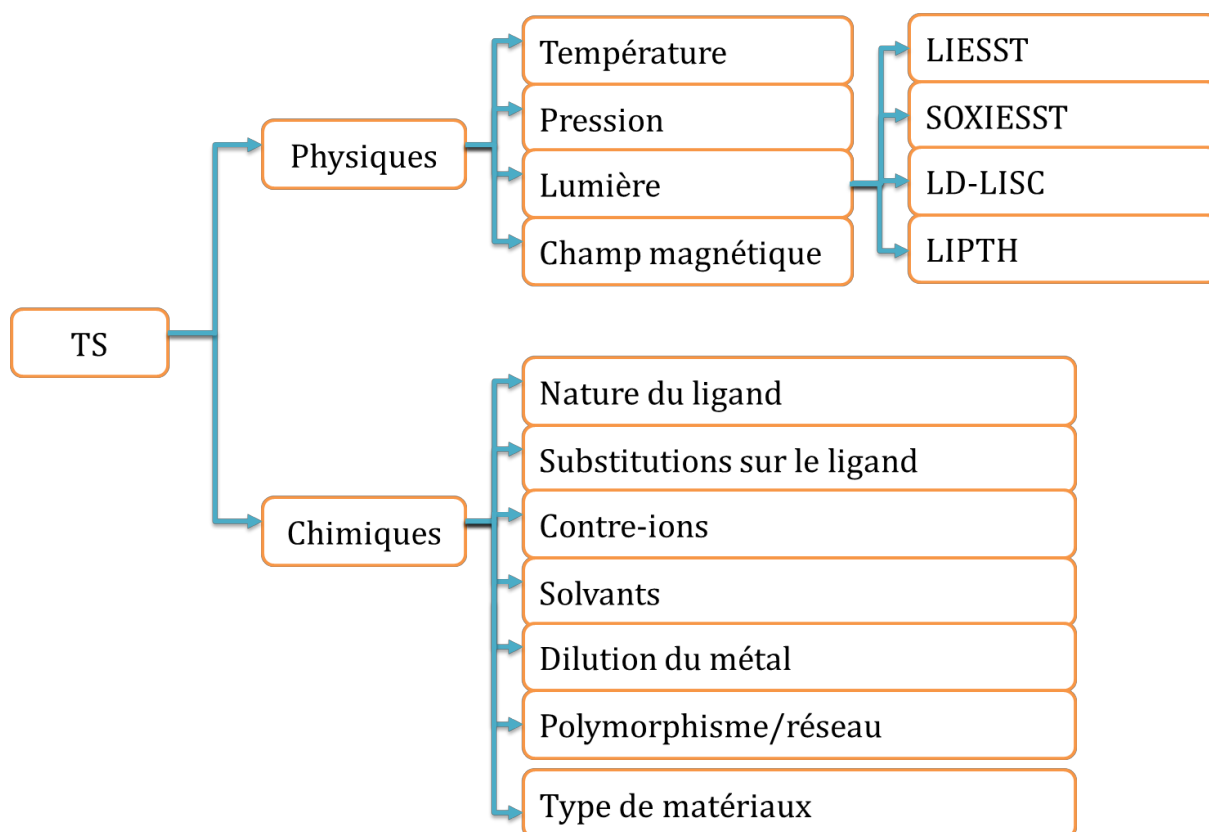


Schéma 1. Différents facteurs influençant la transition de spin; LIESST (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*) ; SOXIESST (*Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping*) ; LD-LISC (*Ligand-Driven Light-Induced Spin Change*) ; LIPTH (*Light Perturbed Thermal Hysteresis*).

### 1.2.1. La transition de spin induite par la température

Le comportement thermique de la transition de spin est généralement exprimé soit par la fraction molaire des molécules HS ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) en fonction de la température, soit par la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi_{\text{m}}T$ ). La température de transition  $T_{1/2}$ , correspond à la température pour laquelle la fraction HS est égale à la fraction BS.

Avant d'aborder les différents types de TS, nous pouvons définir la notion de coopérativité comme étant la capacité de propager la distorsion moléculaire (variation de liaison Fe-N et déformation de la sphère de coordination  $\text{FeN}_6$ ) d'un centre métallique à un autre, au sein du solide cristallin. Il est important de noter que ces interactions intermoléculaires ont une origine élastique.

Le comportement de la transition est directement relié à la nature des interactions intermoléculaires, à l'état solide, la TS peut être graduelle (a), abrupte (b), avec hystérésis (c), par étapes (d) ou incomplète (e).

Dans le cas où les interactions sont faibles, le système est faiblement coopératif et la transition de spin est graduelle, car chaque centre métallique subit le phénomène de transition indépendamment de son voisin. La figure 2 présente les propriétés magnétiques du système  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$  (2-amp = 2-aminométhylpyridine) qui présente une transition de spin très graduelle autour de 240 K<sup>26</sup>.

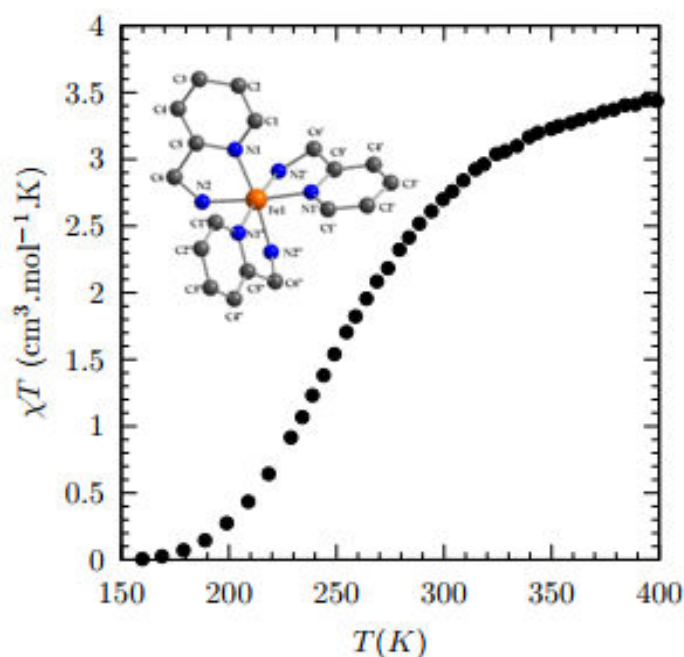


Figure 2. Variation de la  $\chi_m T$  Vs.  $T$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{2-amp})_3](\text{ClO}_4)_2$ <sup>26</sup>.

En revanche, une transition de spin abrupte correspond à un système beaucoup plus coopératif où les interactions sont fortes. Chaque centre métallique est fortement associé aux autres et subit les modifications de l'état de spin de ces voisins. La première transition de ce type a été observée en 1964 par Baker et al.<sup>3</sup> pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Récemment, notre équipe a décrit un nouveau système original sous forme d'un polymère 1D de formule  $[\text{Fe}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (bntrz = 4-benzyl-1,2,4-triazole)<sup>27</sup> qui présente une TS abrupte autour de 242K, dont la variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température est illustrée sur la figure 3.

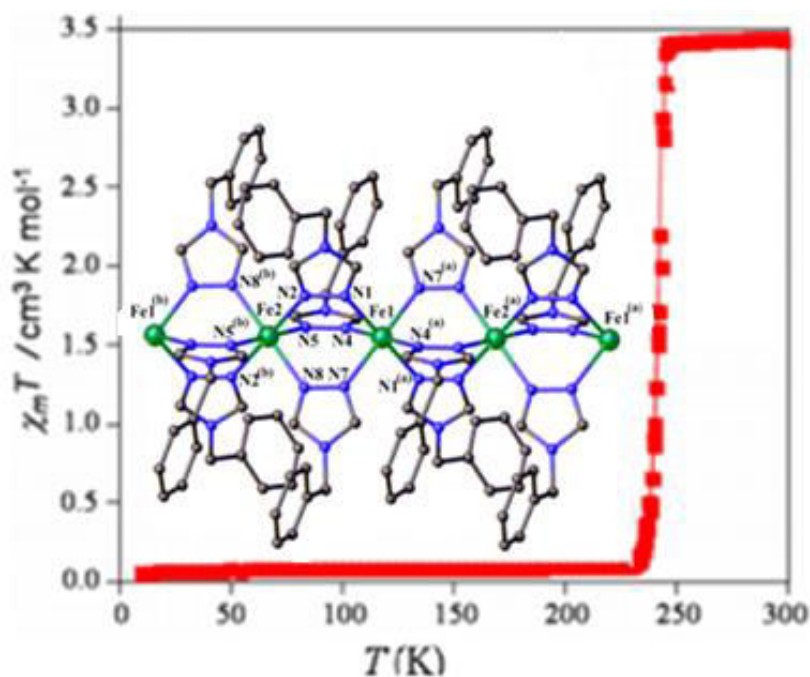


Figure 3. Variation de la  $\chi_m T$  Vs. T pour le composé  $[\text{Fe}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>27</sup>

Pour le troisième type de comportement où le système est fortement coopératif, on observe une hystérésis thermique. La première hystérésis de ce type a été décrite par König et Ritter en 1976 pour le système  $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen}$  = 4,7-diméthyl-1,10-phenanthroline) (voir la figure 4)<sup>28</sup>.

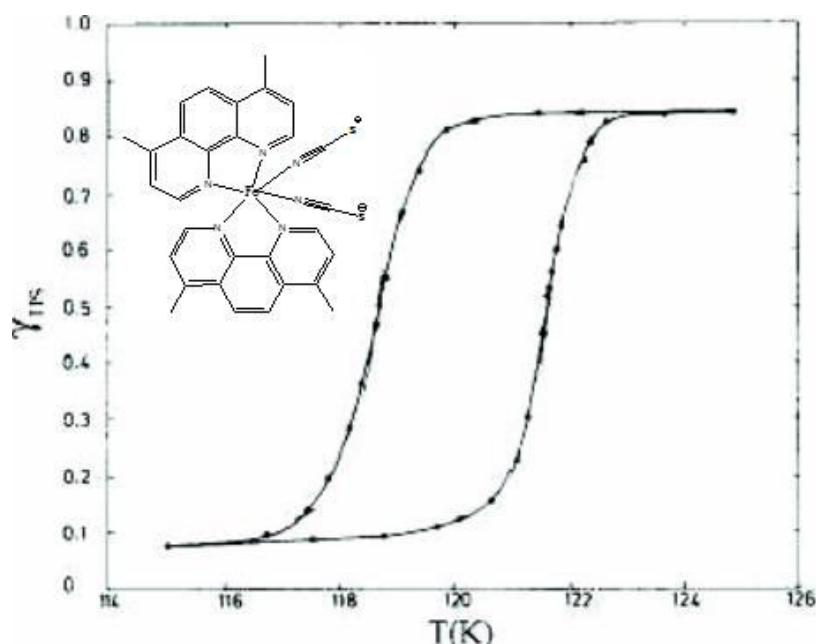


Figure 4. Evolution de la  $\gamma_{\text{HS}}$  vs. T pour le composé  $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>28</sup>

Le quatrième comportement est une transition de spin en plusieurs étapes. Dans le cas d'une transition à deux étapes, on observe deux transitions à deux températures différentes,

séparée par un plateau situé à un  $\gamma_{HS}$  défini par le nombre des sites actifs de chaque transition. Généralement, l'origine de ce phénomène est liée à la présence de sites de coordination différents. Il peut cependant provenir également d'un désordre d'un ligand, comme cela a été observé, par exemple, pour le composé mononucléaire  $Fe[(Hpy-DAPP)](BF_4)_2$  ( $Hpy-DAPP$  = bis[N-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl](2-pyridylmethyl)amine)<sup>29</sup>. Un autre cas de transition de spin en deux étapes avec hystérésis, le complexe  $Fe(3-Fpy)_2[Au(CN)_2]_2$  fut rapporté par Kitazawa dont la courbe thermique de susceptibilité magnétique est présentée dans la figure 5<sup>30</sup>.

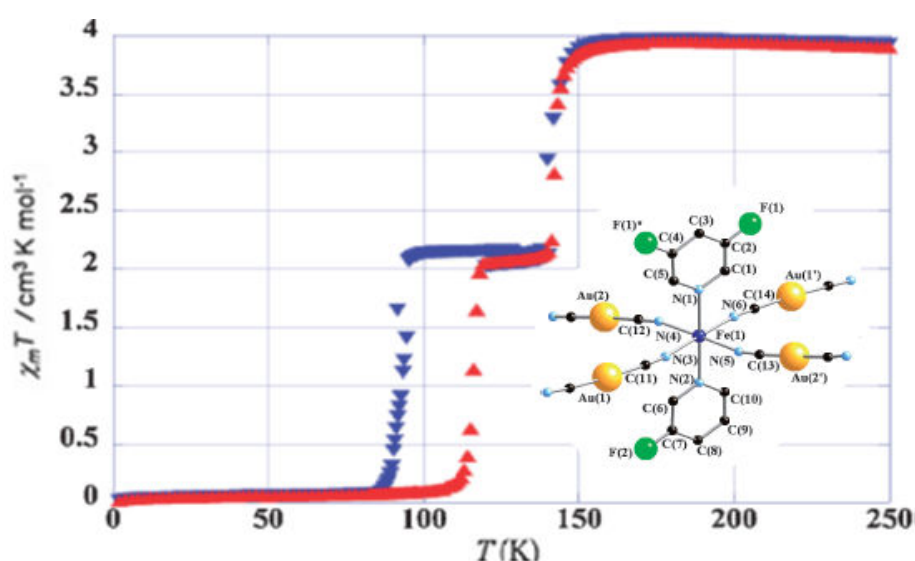


Figure 5. Variation de la  $\chi_m T$  Vs.  $T$  pour le composé  $Fe(3-Fpy)_2[Au(CN)_2]_2$ <sup>30</sup>.

Enfin, on note le cas où la transition est incomplète. Ce comportement peut être décrit en termes de cinétique de transition. Ceci s'explique par la cinétique de transition  $HS \rightarrow BS$ , suffisamment lente, pour que le phénomène de « spin-freezing » apparaisse, c'est-à-dire un blocage de l'état de Haut Spin par un pseudo-effet de trempe<sup>32</sup>. On peut induire une transition complète en appliquant une pression<sup>33</sup>. Elle peut aussi se produire pour des composés présentant des centres métalliques non équivalents. Dans ce cas, il se peut que seul l'un des deux centres métalliques subisse le phénomène de transition. Tout récemment, des travaux effectués dans notre équipe ont permis de synthétiser un nouveau polymère 3D de formule  $[Fe_2(bpym)(tcnopr)_4]$ , qui présente un tel comportement (TS incomplète) avec  $T_{1/2} = 100$  K (voir la figure 6)<sup>31</sup>.

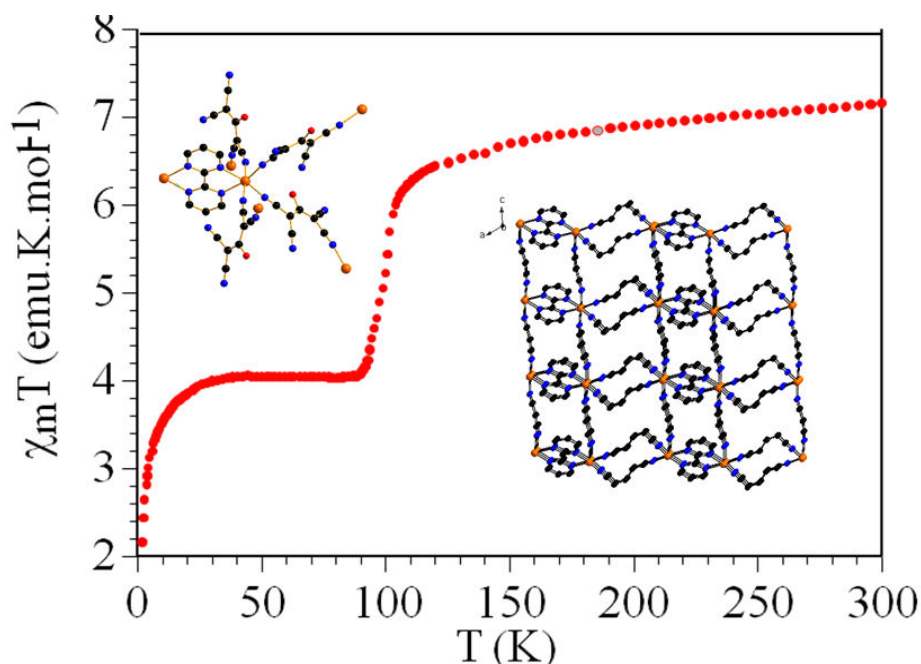


Figure 6. Variation de la  $\chi_m T$  vs.  $T$  le composé  $[Fe_2(bpym)(tcnopr)_4].H_2O^{31}$ .

### 1.2.2. La transition de spin induite par la pression

La pression est une variable physique assez peu explorée pour l'étude physique des matériaux à transition de spin (TS). L'application d'une pression diminue les distances métal-ligand et augmente l'intensité de champ de ligand, favorisant ainsi l'état BS. Cela a déjà été confirmé expérimentalement par Ewald et al. dans leurs études sur les effets de la pression sur des solutions de complexes de Fe(III)<sup>34</sup>. Ils ont constaté que l'équilibre thermique dépendant de la température entre  $^2T_2 \leftrightarrow ^6A_1$  a été déplacé sous pression en faveur de l'état BS.

#### 1.2.2.1. Effet sur la température de transition

Une augmentation de la pression induit un déplacement de la température de transition vers les hautes températures<sup>35</sup>. Cette dépendance de la température de transition avec la pression est généralement donnée par la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\delta T_1 = \delta P \frac{\Delta V_{HS}}{\Delta S_{HS}}$$

La figure 7 représente les courbes  $\chi_m T$  (ou  $\gamma_{HS}$ ) en fonction de la température de  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$  et de  $[CrI_2(depe)_2]$ , mesurées à différentes pressions<sup>36</sup>. Pour les deux exemples, l'augmentation de la pression provoque l'augmentation de la température de transition avec un effet plus graduelle aux pressions élevées.

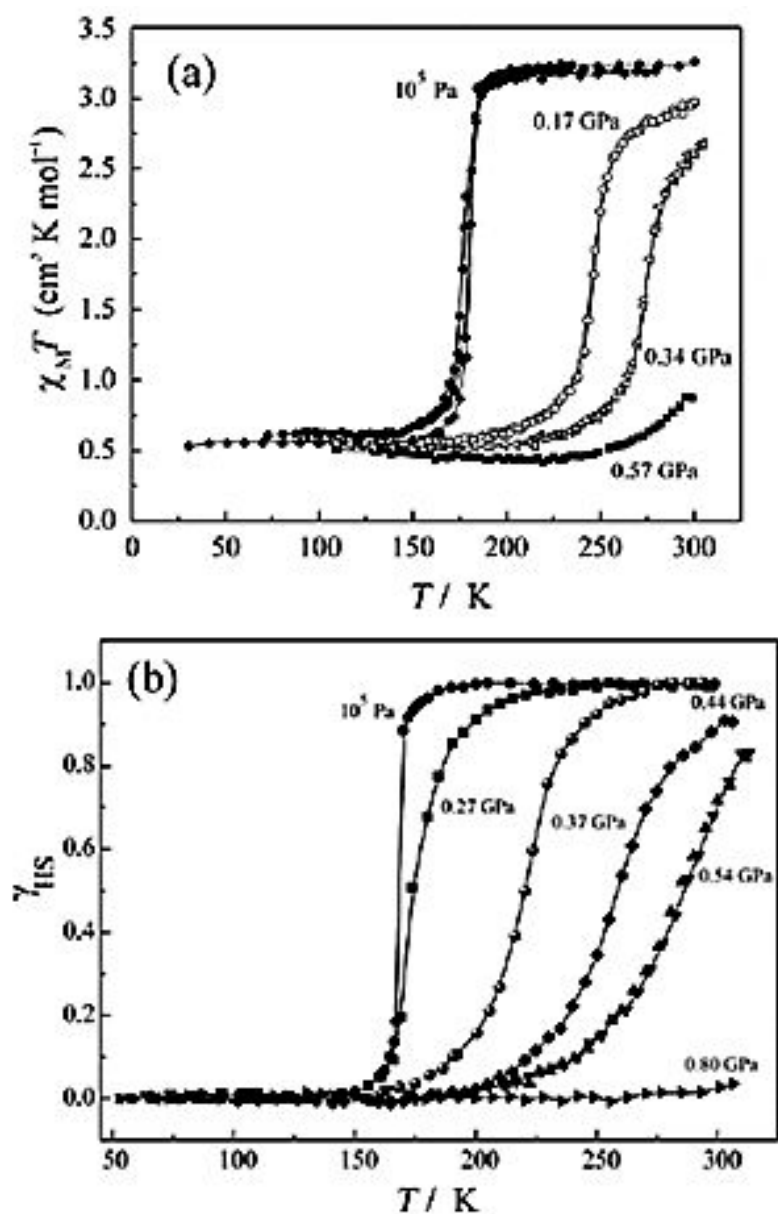


Figure 7. (a) les courbes  $\chi_M T(T)$  à des pressions différentes pour  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ; (b) les courbes  $\gamma_{HS}(T)$  à des pressions différentes pour  $[\text{CrI}_2(\text{depe})_2]$  <sup>36</sup>.

Il est clair que l'effet de la pression sur la température de transition est général ( $P^\ddagger, T_{1/2}^\ddagger$ ). Cependant, l'effet de la pression décrit, dans l'exemple précédent, sur la nature de transition n'est pas général. L'étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chlorophenylsulfonate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , par exemple (figure 8), a montré que la température de transition augmente avec la pression mais la transition reste abrupte même aux plus hautes pressions.

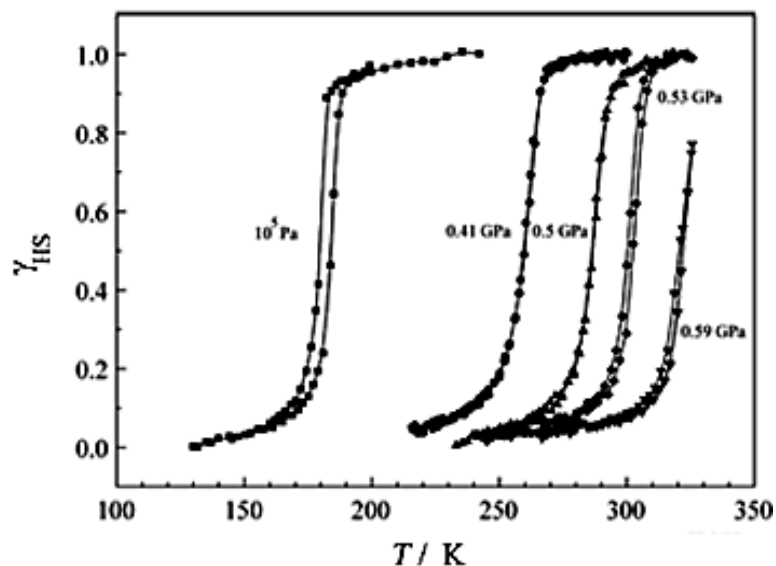


Figure 8. les courbes  $\gamma_{HS}(T)$  à des pressions différentes pour  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chlorophenylsulfonate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hyptrz = 4- (3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole<sup>37</sup>).

Pour certains dérivés fortement coopératifs, l'application de la pression provoque une modification de la largeur d'hystérésis<sup>33,38</sup>. Dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ , par exemple, la boucle d'hystérésis s'élargit avec l'augmentation de la pression (figure 9).

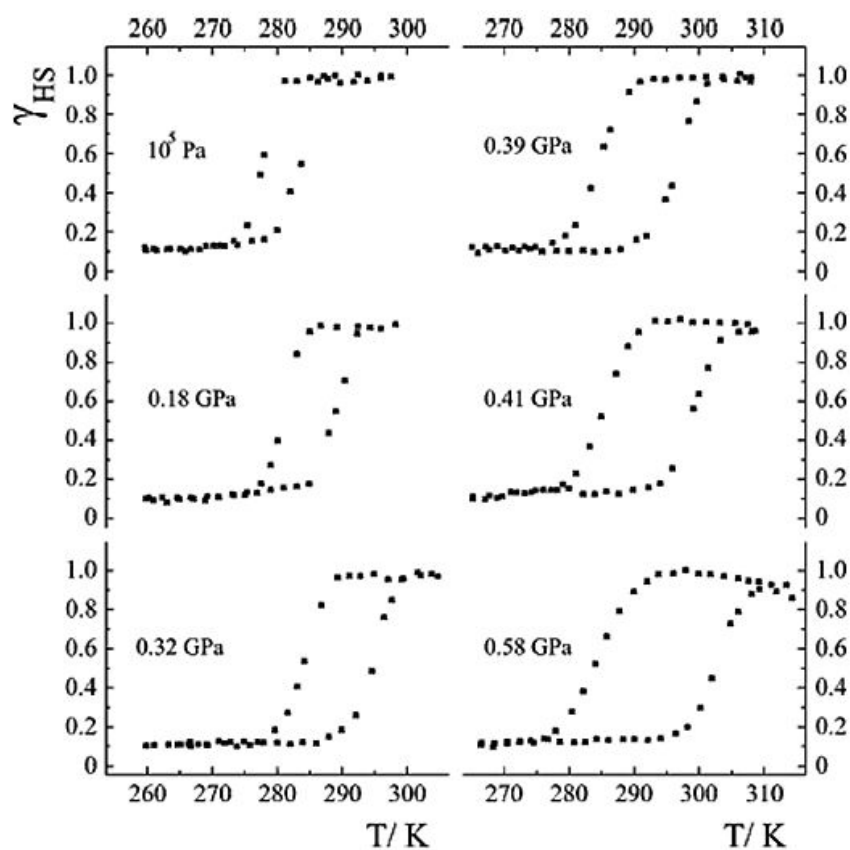


Figure 9. les courbes  $\gamma_{HS}(T)$  à des pressions différentes pour  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ , (phy = 1,10 phénantroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone)<sup>38</sup>.

### 1.2.2.2. Effet sur la nature de changement d'état de spin

Il faut noter que l'application d'une pression sur certains composés présentant une transition incomplète induit une transition complète<sup>33,39</sup>. Un exemple est donné pour le composé  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)$  pour lequel l'application d'une pression de quelques Kbar induit une transition complète (voir la figure 10).

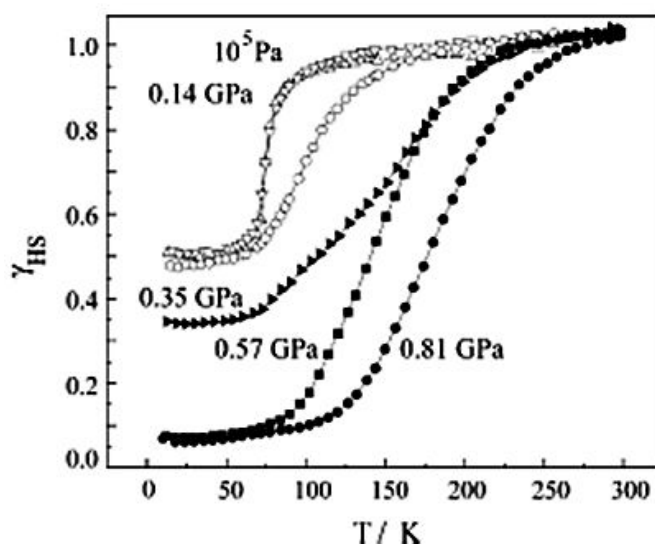


Figure 10. les courbes  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  à des pressions différentes pour  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)$ <sup>39</sup>.

### 1.2.3. La transition de spin induite par un champ magnétique

Un champ magnétique peut également perturber le processus de transition de spin. De façon générale, l'application d'un champ magnétique stabilise l'état le plus magnétique, à savoir l'état HS pour l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  grâce à l'effet Zeeman, il en résulte une diminution de la température de transition.

Historiquement cet effet a été observé pour la première fois en 1983, par Gülich et al qui ont réalisé des expériences en champ statique sur le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Ils ont montré que sous un champ de 5.5 T, la transition de ce composé était déplacée de 0.11 K vers les basses températures (voir la figure 11)<sup>40</sup>.

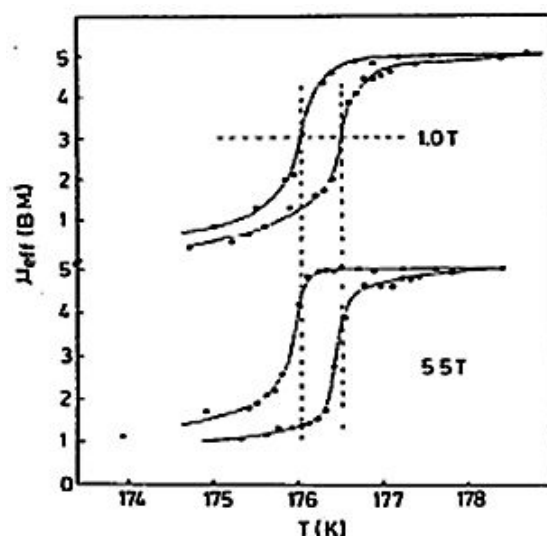


Figure 11. Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>40</sup>.

Cette étude a été ensuite approfondie par l'équipe de Bousseksou sur le même système. L'application d'un champ magnétique pulsé de 32 Tesla a provoqué un déplacement de la température de transition de 2K (voir la figure 12)<sup>41</sup>.

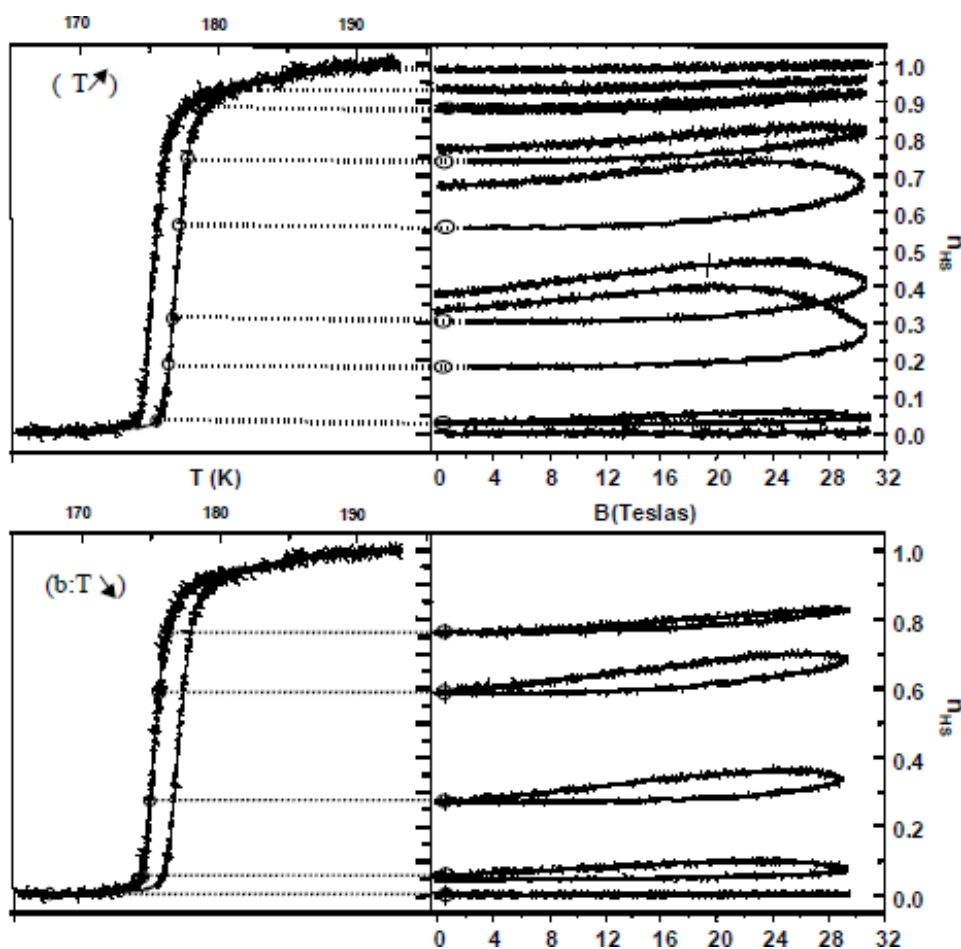


Figure 12. Influence d'un champ magnétique pulsé sur la transition de spin thermique du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>41</sup>.

#### 1.2.4. La transition de spin induite par irradiation lumineuse

La commutation moléculaire d'un état de spin vers un autre état sous l'action d'une perturbation lumineuse est un domaine en pleine expansion en raison notamment des applications potentielles en électronique moléculaire (stockage de l'information, affichage). Il existe trois principaux moyens d'induire la TS par la lumière : soit sur le ligand (LD-LISC<sup>42</sup>, **Ligand-Driven Light-Induced Spin Change**), soit directement sur l'ion métallique du complexe à basse température (l'effet LIESST<sup>43</sup>, **Light-Induced Excited Spin-State Trapping**), l'effet SOXIESST<sup>44</sup>, **Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping**), soit par irradiation du complexe dans sa boucle d'hystérésis thermique (effet LIPTH<sup>45</sup>, **Light Perturbed Thermal Hysteresis**).

##### 1.2.4.1. L'effet LD-LISC

Cet effet consiste à perturber par voie optique le champ de ligand des complexes à transition de spin<sup>42</sup>. L'obtention d'un effet LD-LISC nécessite des comportements magnétiques différents avant (A) et après irradiation (B).

La figure 13 décrit les différentes situations possibles. Dans le cas où A (ou B) est seul à présenter une TS, la photoconversion induit directement une modification de la réponse magnétique au-dessous de  $T_{1/2}$  (voir la figure 13.a) ou au-dessus de  $T_{1/2}$  (voir la figure 13.b). Dans le cas où A et B présentent des transitions de spin (voir les figures 13.c et 13.d), suivant la différence des températures  $T_{1/2}$ , il existe une zone de bistabilité dans laquelle la modification du ligand permet l'obtention d'une boucle d'hystérèse.

Les premières expériences étudiant l'effet LD-LISC ont été réalisées par J. Zarembowitch et al.<sup>42</sup> sur le complexe photo-isomérisable  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  (stpy = 4-styrylpyridine). Ces auteurs ont démontré qu'il était possible de réaliser une isomérisation *cis-trans* du ligand par voie optique. Le composé à l'état *trans* présente une transition d'état de spin à 108 K alors que son état *cis* reste HS sur toute la gamme de température 10 – 300 K (voir la figure 14).

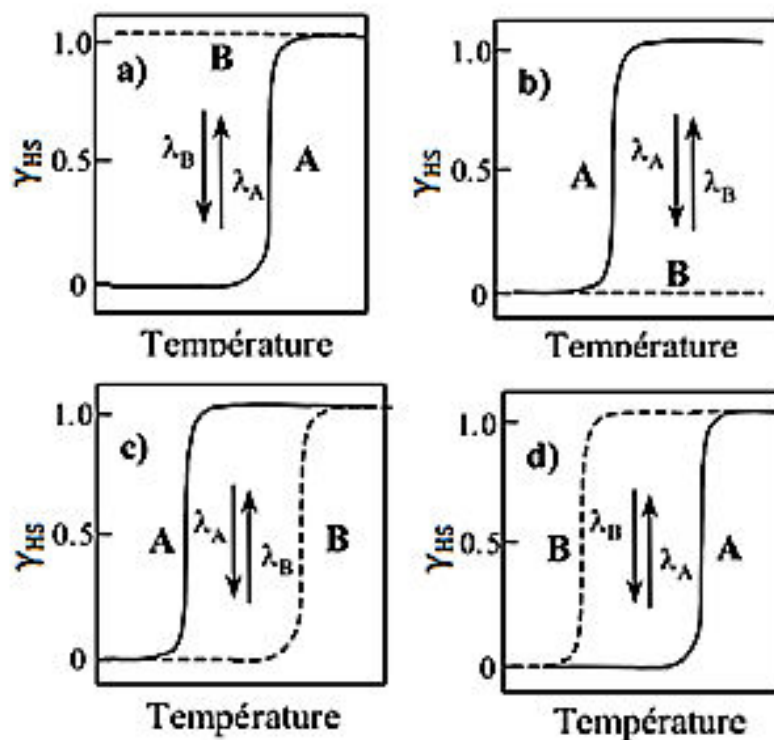


Figure 13. Schéma de l'effet LD-LISC<sup>42</sup>.

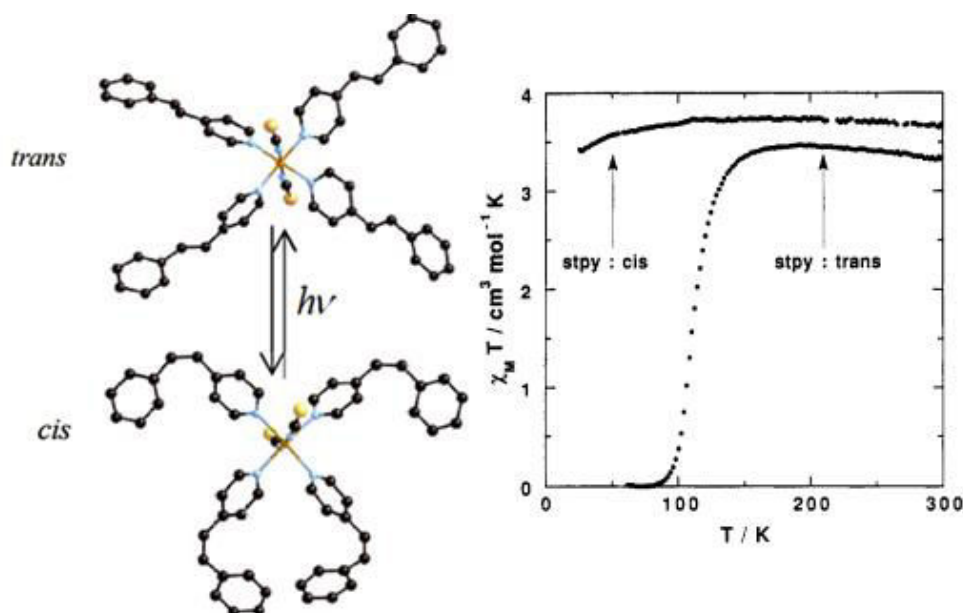


Figure 14. Représentation du complexe  $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$  à l'état trans et cis ainsi que l'évolution de sa susceptibilité magnétique en fonction de la température dans ces deux états<sup>42</sup>.

#### 1.2.4.2. L'effet LIESST et Reverse LIESST

L'effet de la lumière a été rapporté pour la première fois par McGarvey et al. en 1982. Cette équipe a utilisé un laser pulsé pour perturber l'équilibre  $^1A_1 \rightarrow ^5T_2$  sur divers complexes

du Fe(II) en solution<sup>46</sup>. Par la suite, en 1984, Decurtins et al ont mis en évidence la possibilité d'obtenir une transition BS→HS en phase solide par effet LIESST<sup>43</sup>. Ces auteurs ont montré qu'à 20 K, l'état BS (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) du composé [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pouvait être transformé sous irradiation à 530 nm en un état HS métastable (<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) dont la durée de vie était supérieure à 10<sup>6</sup> s. (voir la figure 15)

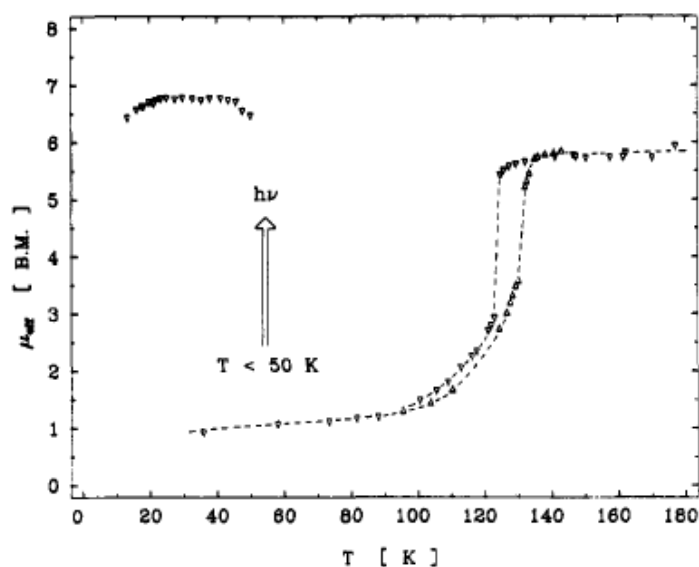


Figure 15. Les propriétés photomagnétiques du complexe [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>43</sup>.

Le mécanisme proposé est représenté dans la figure 16. Par irradiation lumineuse dans la bande d'adsorption de l'état BS à une longueur d'onde de 514 nm, on peuple un état excité <sup>1</sup>T<sub>1</sub>. Cet état excité relaxe, de manière non radiative (par conversion intersystème), en deux étapes vers l'état métastable HS <sup>5</sup>T<sub>2</sub><sup>43</sup>. Le système évolue alors soit vers l'état BS, soit vers l'état HS où il reste piégé à cause des variations importantes des distances métal-ligand. Ce mécanisme proposé s'appuie sur le fait que la conversion directe d'un état singulet en un état quintuplet, interdite, doit passer par des états intermédiaires (triplets).

Le phénomène inverse (*reverse-LIESST*) a été mis en évidence par A. Hauser en 1986 sur le même complexe<sup>47</sup>. L'irradiation du complexe piégé dans l'état métastable HS, à une longueur d'onde de 820 nm (proche I.R), permet la transition vers un état <sup>5</sup>E qui, par désexcitation, conduit à l'état fondamental BS.

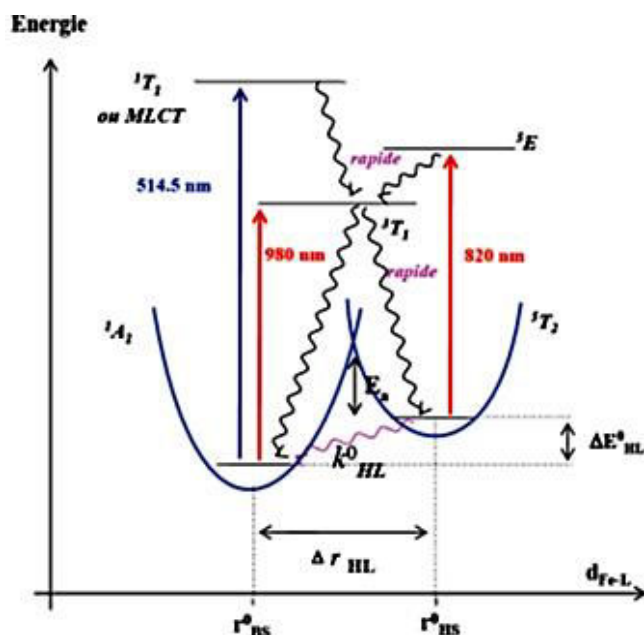


Figure 16. Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST<sup>47</sup>.

Le protocole expérimental permettant d'estimer la valeur  $T_{LIESST}$  est le suivant : à très basse température (10 K), le système BS est irradié avec la longueur d'onde appropriée (514 nm). Le produit  $\chi_m T$  augmente fortement. Une fois l'état photostationnaire atteint, l'irradiation lumineuse est stoppée et le composé est ensuite réchauffé dans l'obscurité avec une vitesse donnée. On observe que le composé reste globalement HS sur une certaine gamme de température puis retourne à l'état BS stable. La température correspondant à l'inflexion de la courbe du produit  $\chi_m T$  (T) est définie comme  $T_{LIESST}$ . Cette dernière est estimée à partir de la position du minimum de la dérivée du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température.

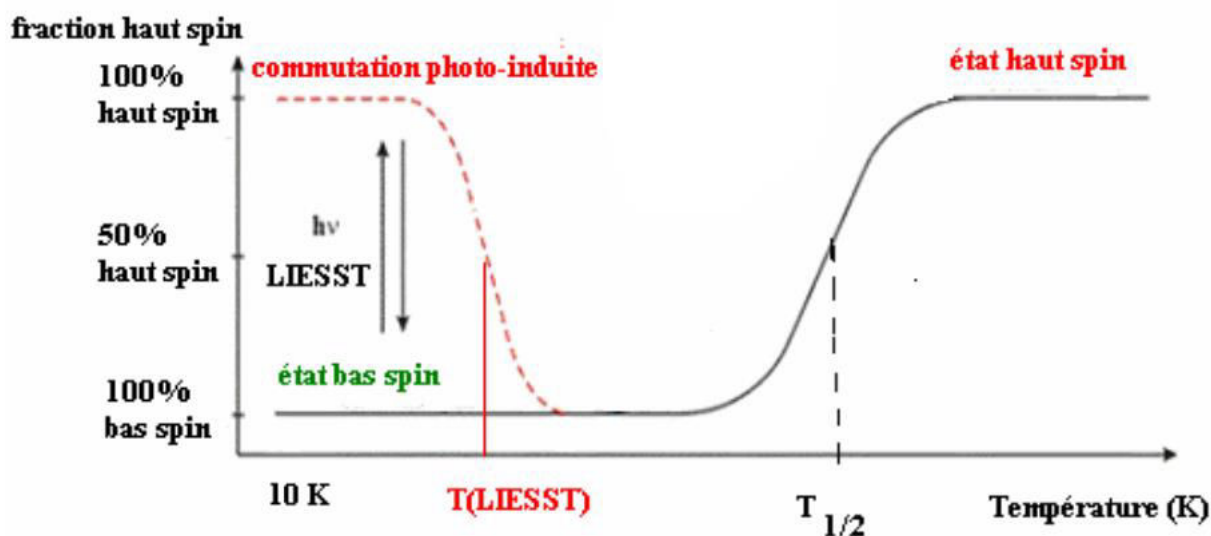


Figure 17. Allure schématique de la fraction HS en fonction de la température.

### 1.2.5. Facteurs chimiques

Le phénomène d'une transition de spin peut être sensible à des influences physiques comme décrit précédemment. Il peut être aussi influencé par des facteurs chimiques comme :

- La nature du ligand ;
- Les substitutions sur le ligand ;
- La présence de contre-ions ;
- La présence de molécules de solvants ;
- La dilution du métal ;
- Polymorphisme.

Ces influences sont généralement associées à une modification de la sphère de coordination de Fe(II) induite par un changement à l'échelle moléculaire.

#### 1.2.5.1. Effet de la substitution et la nature du ligand

La nature des ligands joue un rôle très important sur la présence ou pas, mais aussi la nature de la transition de spin. Ceci a été illustré par Triki et al. avec la série de  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{A})_2]$ , ( $\text{abpt}$  = 4-amino-3,5-bis (pyridin-2-yl) -1,2,4-triazole,  $\text{A} = \text{tcm}^-$  ;  $\text{tcnome}^-$  ;  $\text{tcnoet}^-$ ), impliquant des anions de polynitrile atypiques (Figure 18)<sup>48</sup>. Le composé  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcnome})_2]$  est à l'état HS, parce que l'intensité de champ de ligand est faible pour satisfaire la condition critique de transition de spin. Le remplacement de deux co-ligand «  $\text{tcnome}^-$  » par deux «  $\text{tcm}^-$  » peut affecter l'intensité du champ de ligand ce qui induit une transition de spin thermique.

Un effet similaire peut être observé lorsque l'intensité de champ de ligand est modulée par substitution ou modification de substituants du ligand. La substitution de «  $\text{tcnome}^-$  » par «  $\text{tcnoet}^-$  » dans cette série du complexe (le remplacement de  $-\text{CH}_3$  par  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), entraîne l'apparition d'un comportement TS pour le dérivé  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcnoet})_2]$ , tandis que, le complexe  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcnome})_2]$  reste dans l'état HS dans toute la gamme de température.

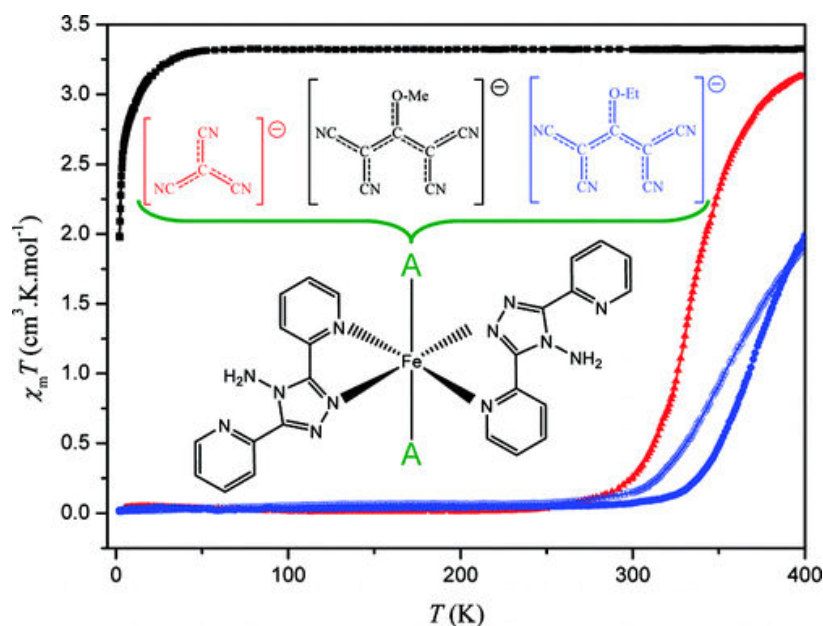


Figure 18. Illustration de l'influence de la substitution et la nature du ligand dans les complexes neutres  $[Fe(abpt)_2A_2]$  sur la propriété de la transition de spin<sup>48</sup>.

### 1.2.5.2. Effet des contre-ions

Dans de nombreux systèmes à TS, la nature et la taille de l'anion, ainsi que sa capacité à former des liaisons intermoléculaires ont un effet sur les caractéristiques de la transition de spin, notamment sur la température  $T_{1/2}$ . Cet effet est illustré par l'étude de la série de complexes  $[Fe(4\text{-amyl-trz})_3](A_2)$  avec  $A = (ClO_4)^-$ ,  $(BF_4)^-$ , triflate ou  $p$ -toluènesulfonate (figure 19)<sup>49</sup>. Le passage de l'anion perchlorate au  $p$ -toluènesulfonate entraîne une augmentation de la température  $T_{1/2}$ .

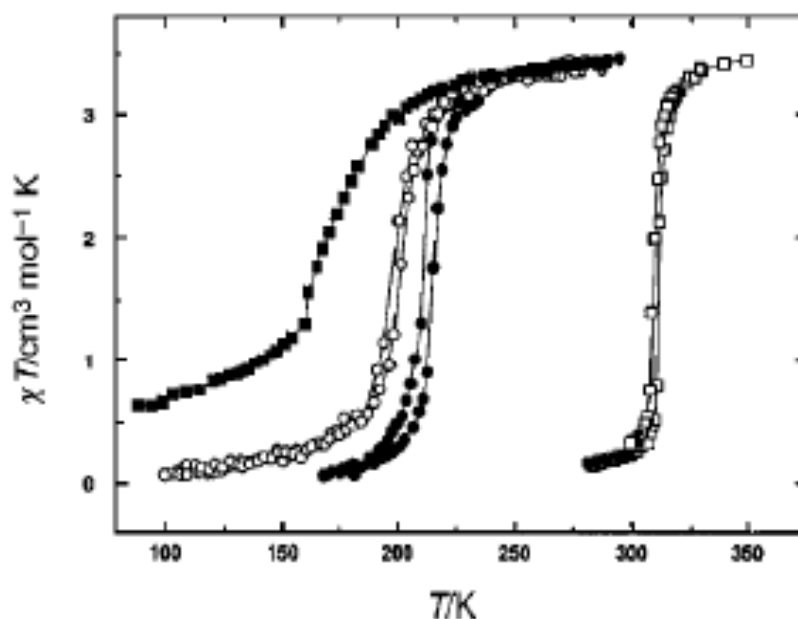


Figure 19. Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés  $[Fe(4\text{-amyl-trz})_3](A_2)$   $A = ClO_4^-$  (■),  $BF_4^-$  (○), triflate (●),  $p$ -toluènesulfonate (□)<sup>49</sup>.

### 1.2.5.3. Influence des molécules de solvants

Gütlich et al ont étudié l'influence des molécules de solvants sur le comportement de transition de spin d'une série de composé  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Solv}$  (2-pic=2-picolylamine ; Solv = EtOH, MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>50</sup>. Selon le solvant utilisé, le composé présente un comportement magnétique différent. Si le solvant est l'éthanol, il présente une transition abrupte autour de 115K et si le solvant est le méthanol, une transition graduelle autour de 150K est observée. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , on observe une transition avec une hystérèse très large de 90K pour  $n=1$  mais il reste à BS pour  $n=2$  (voir la figure 20).

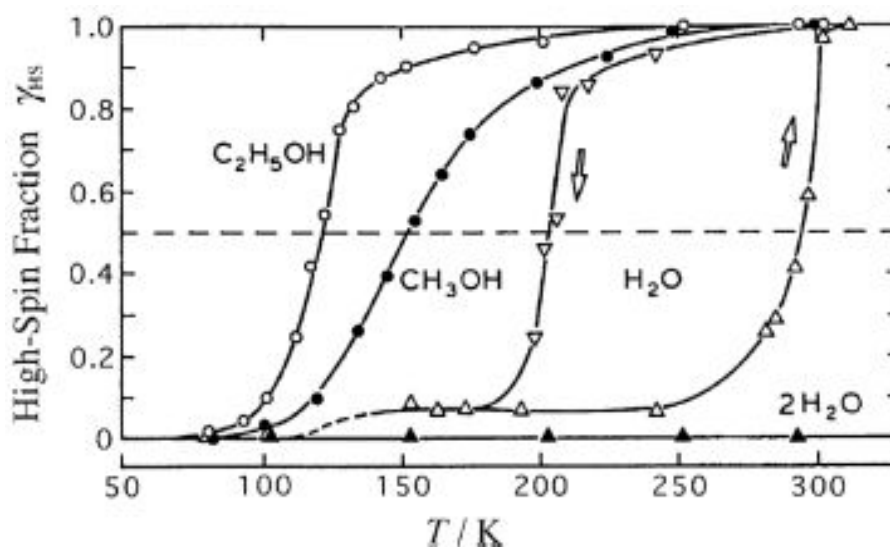


Figure 20. Les propriétés magnétiques des complexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Solv}$ .<sup>50</sup>

### 1.2.5.4. Influence de la dilution du métal

Une étude détaillée du comportement de transition de spin dans la série des complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 1 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,2 ; 0,03 ; 0,007$ ), utilisant la spectroscopie Mössbauer montre que la courbe TS a été fortement influencée par substitution du Fe par le Zn (figure 21)<sup>51</sup>. Avec la diminution de la fraction Fe(II), ces courbes deviennent plus graduelles et sont décalées vers les basses températures. A partir d'une certaine fraction de Zn(II), la transition ressemble alors à celle d'une transition observée en solution, où pratiquement aucune interaction coopérative n'existe. L'effet de dilution du métal a ensuite été étudié dans d'autres complexes à transition de spin et confirme les résultats antérieurs<sup>52-54</sup>.

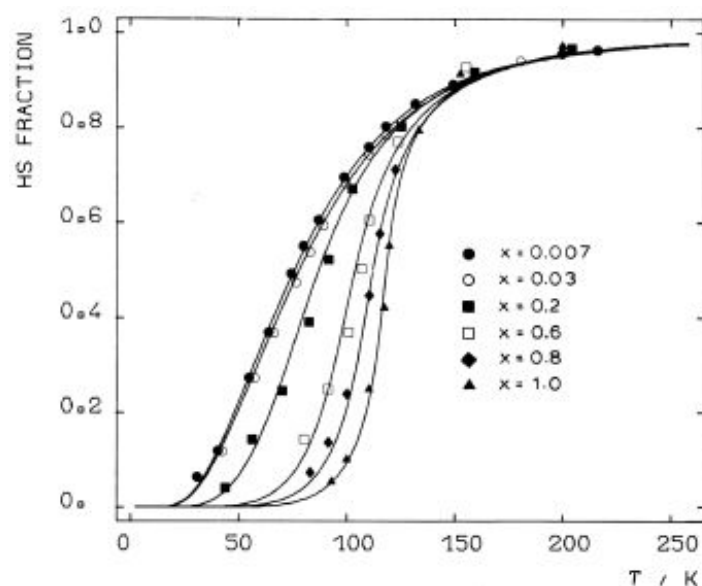


Figure 21. les courbes de la fraction  $\gamma_{HS}(T)$  du  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$  pour différentes concentrations de  $\text{Fe(II)}$ <sup>51</sup>.

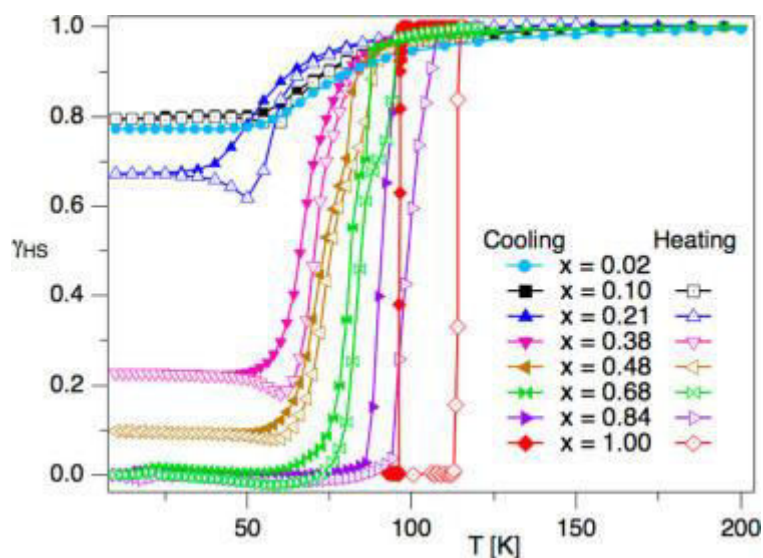


Figure 22. les courbes de la fraction  $\gamma_{HS}(T)$  du  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3]\text{ClO}_4$  pour différentes concentrations de  $\text{Fe(II)}$  obtenus à partir de la spectroscopie d'absorption optique<sup>52</sup>.

#### 1.2.5.5. Influence du polymorphisme

Un exemple de l'influence du polymorphisme sur la transition de spin a été présenté en 2003 par Marchivie et al.<sup>55</sup> sur le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-Bia})_2(\text{NCS})_2]$  (PM-Bia = N-2-pyridylméthylène-4-aminobiphenyl). Ce composé peut cristalliser sous deux formes. La première forme orthorhombique (polymorphe I) présente une transition abrupte autour de 67 K avec une hystérèse de 10 K alors que l'autre forme monoclinique (polymorphe II) présente une transition graduelle centrée à 205 K (voir la figure 23).

Les auteurs ont montré que, lors de la transition, les caractéristiques structurales (la distance Fe-N et le volume) sont similaires dans les deux polymorphes. Pour expliquer les différences, ils introduisent deux facteurs. Le premier est d'ordre intermoléculaire puisqu'il existe des liaisons hydrogène spécifiques au polymorphe I qui peuvent expliquer la coopérativité observée. Le second est d'ordre intramoléculaire car la déformation de la sphère de coordination est plus importante dans le polymorphe I, ce qui peut expliquer une coopérativité plus importante.

Cet exemple et ceux de nombreux autres polymorphes étudiés à ce jour confirment l'effet, très important, des empilements cristallins (packing) sur les caractéristiques de la transition de spin <sup>56</sup>.

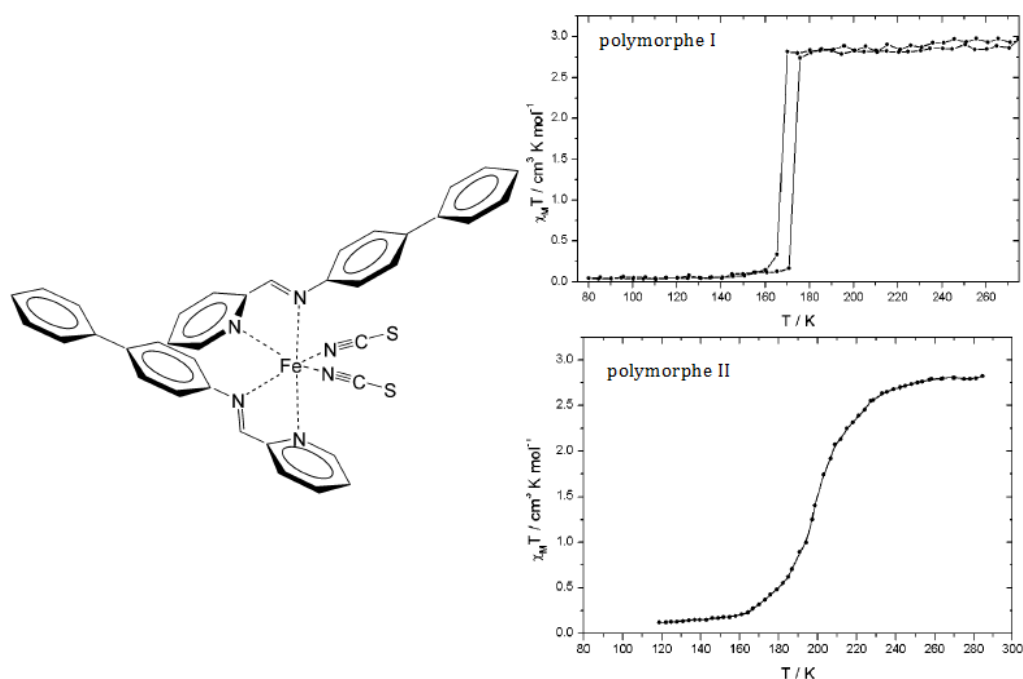


Figure 23. Structure moléculaire du complexe  $[Fe(PM-Bia)_2(NCS)_2]$  et propriétés magnétiques du polymorphe I et II<sup>55</sup>.

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

#### 1.3.1. Mesures de susceptibilité magnétique

La mesure de la susceptibilité magnétique d'un échantillon en fonction de la température,  $\chi(T)$ , est la principale méthode de caractérisation des complexes à TS<sup>18</sup>. La nature de la transition (graduelle, abrupt, complète ou incomplète, une ou plusieurs étapes) et le nombre d'électron mis en jeu lors de la transition sont facilement caractérisés par cette technique. Les résultats sont généralement représentés sous forme de  $\chi_m.T$  en fonction de la température ou sous forme de  $\gamma_{HS}$  en fonction de T où  $\gamma_{HS}$  est la fraction molaire des molécules à HS.

### 1.3.2. Mesures d'absorption optique

Ces mesures sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la transition de spin. Le changement de couleur peut être facilement contrôlé par spectroscopie optique dans la région UV-visible. Par exemple, les complexes TS de Fe(II) avec des ligands à base de tétrazoles ou de triazoles sont généralement faiblement colorés ou incolores (blancs lorsqu'ils sont sous forme de poudre) dans l'état HS et violet ou rose dans l'état BS. Le spectre optique enregistré dans la région UV-visible distingue donc bien les deux états de spin impliqués et peut donc être utilisé pour suivre le phénomène TS qualitatif et quantitatif. A partir des fractions de surface dépendant de la température des bandes d'absorption, on peut construire la courbe  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ . Un exemple est illustré dans la figure 24, où les spectres optiques (UV-Vis) d'un monocristal du composé TS  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , (ptz=1-propyltetrazole), enregistré à 300 K et 80 K sont représentés<sup>17</sup>.

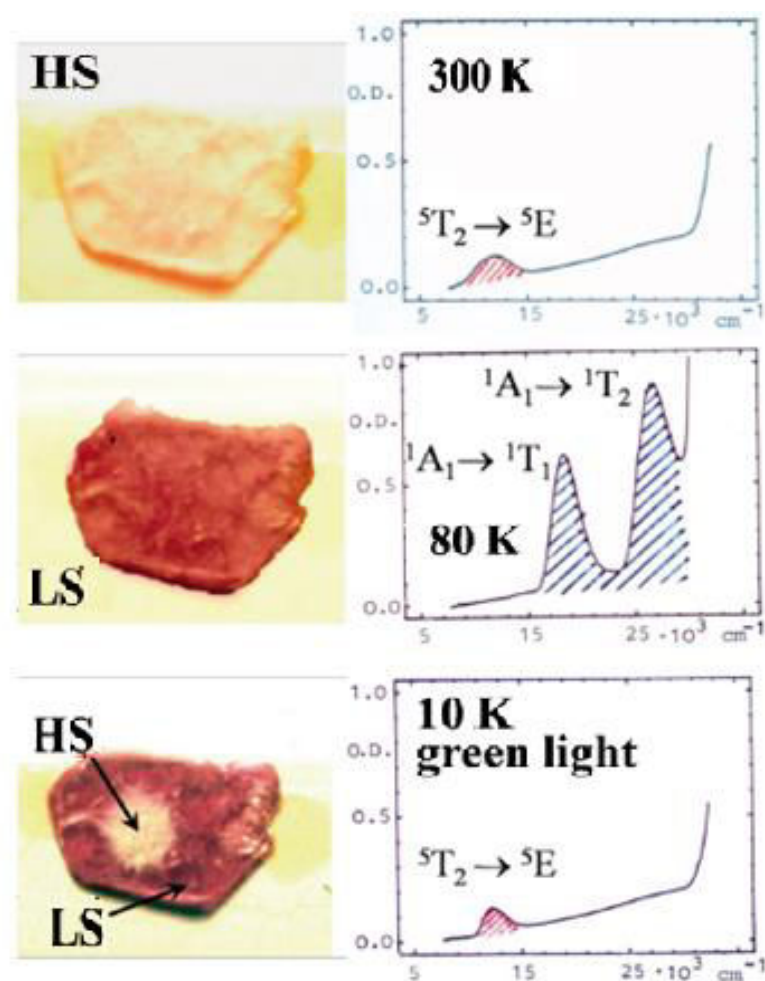


Figure 24. Spectres UV-Vis d'un monocristal du composé TS  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ <sup>17</sup>.

### 1.3.3. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ <sup>18,57</sup> a révélé être un outil puissant pour sonder les états de spin du fer dans les composés de coordination. Deux des principaux paramètres dérivés d'un spectre Mössbauer, à savoir le *déplacement isométrique*  $\delta$  et la *division quadripolaire*  $\Delta E_Q$ , varient considérablement entre Fe(II) à HS et Fe(II) à BS. Les fractions de surface des signaux de résonance sont proportionnelles aux concentrations des états de spin coexistants, et dans la plupart des cas, la courbe  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  peut être obtenue en traçant la fraction de surface de l'un des états de spin, généralement l'état HS, en fonction de la température.

La figure 25 présente les spectres  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer du composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  enregistrés à trois températures différentes. Le doublet quadripolaire représenté en rouge est caractéristique de l'état HS, seul état présent dans la zone au-dessus de la température  $T_{1/2}$  (à environ 135 K). À une température inférieure à  $T_{1/2}$ , le composé est à l'état BS, et le signal de résonance (bleu) a radicalement changé.

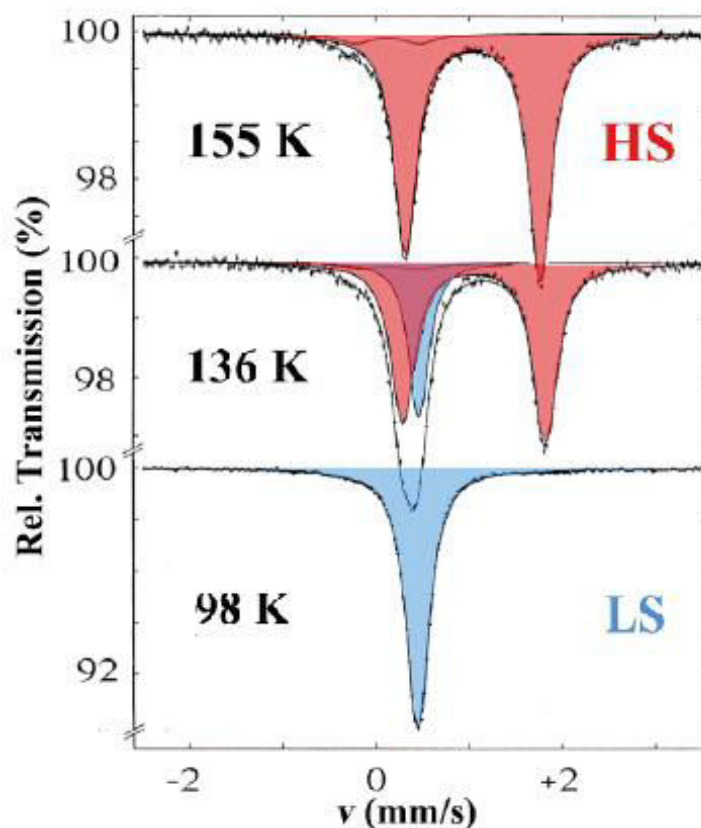


Figure 25. Les spectres Mössbauer du composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ <sup>18</sup>.

### 1.3.4. Spectroscopie vibrationnelle

Comme discuté précédemment, pour le cas des composés à TS à base de Fe(II), la transition thermique entre l'état HS et l'état BS est reliée à l'épuisement de la charge dans les orbitales antiliantes  $e_g^*$  et augmentation simultanée de la charge dans les orbitales  $t_{2g}$  sur l'abaissement de la température. Cela se traduit par un renforcement des liaisons Fe-N et peut être observé dans le spectre de vibration enregistré dans la région de l'infrarouge lointain (FIR) entre  $\sim 250$  et  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ . Avec la spectroscopie Raman ou FIR dépendant de la température, on peut facilement reconnaître les bandes de vibration caractéristiques du HS et du BS<sup>18,20</sup>, car les fréquences de vibration métal-ligand sont de plus haute énergie dans l'état BS que dans l'état HS, étant donné l'élongation des liaisons Fe-ligand lors de la transition BS  $\rightarrow$  HS.

### 1.3.5. Les mesures cristallographiques

En plus de la connaissance de la structure cristalline, la diffraction des rayons X sur monocristaux permet de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la TS. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors d'une transition de spin BS  $\leftrightarrow$  HS<sup>58</sup>. Dans les complexes fortement coopératifs, cette analyse permet d'accéder aux transitions structurales et à la connaissance de la structure de chaque état de spin.

## 2. Les composés à base de triazole

### Introduction

Les complexes de Fe(II) à base du triazole sont parmi les plus étudiés dans le domaine de la transition de spin. Le premier composé unidimensionnel (1D) à transition de spin de cette famille,  $\{\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\}(\text{BF}_4)$  où Htrz : 1,2,4-triazole et trz- : l'ion triazolate, a été rapporté par Haasnoot en 1977<sup>59</sup>.

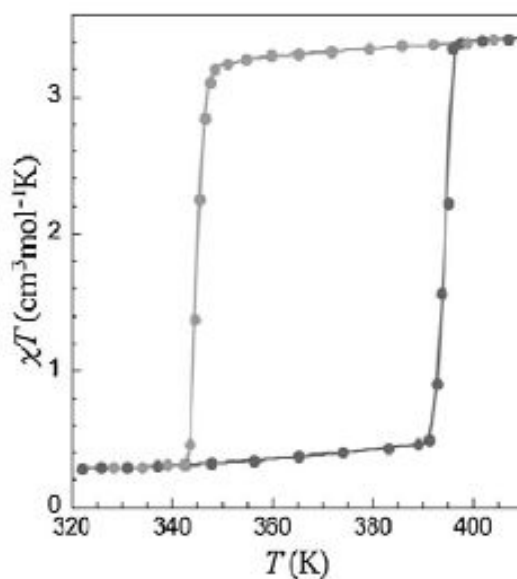


Figure 26. Mesure de la susceptibilité magnétique du composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ <sup>59</sup>.

Les systèmes de cette famille présentent souvent des transitions de spin abruptes avec hystérésis (figure 26). Cette coopérativité élevée peut s'expliquer par les courtes distances métalliques Fer-Fer et par la rigidité des ligands triazole.

Depuis cinq ans, notre équipe s'est intéressée à ces ligands en suivant une stratégie qui consiste à étudier l'effet de substitution de ces ligands ainsi que celui des contre-ions sur les propriétés de commutation<sup>27,60</sup>. L'objectif est de comprendre l'origine de la coopérativité dans ces systèmes polymériques. Pour cela, un grand nombre de nouveaux ligands de type R-trz (R est un groupement aryl ou alkyl situé en position 4) ont été associés au Fe(II) et à une série de contre-ions originaux (anions polynitrile, tétracyanométallate) (schéma 2).

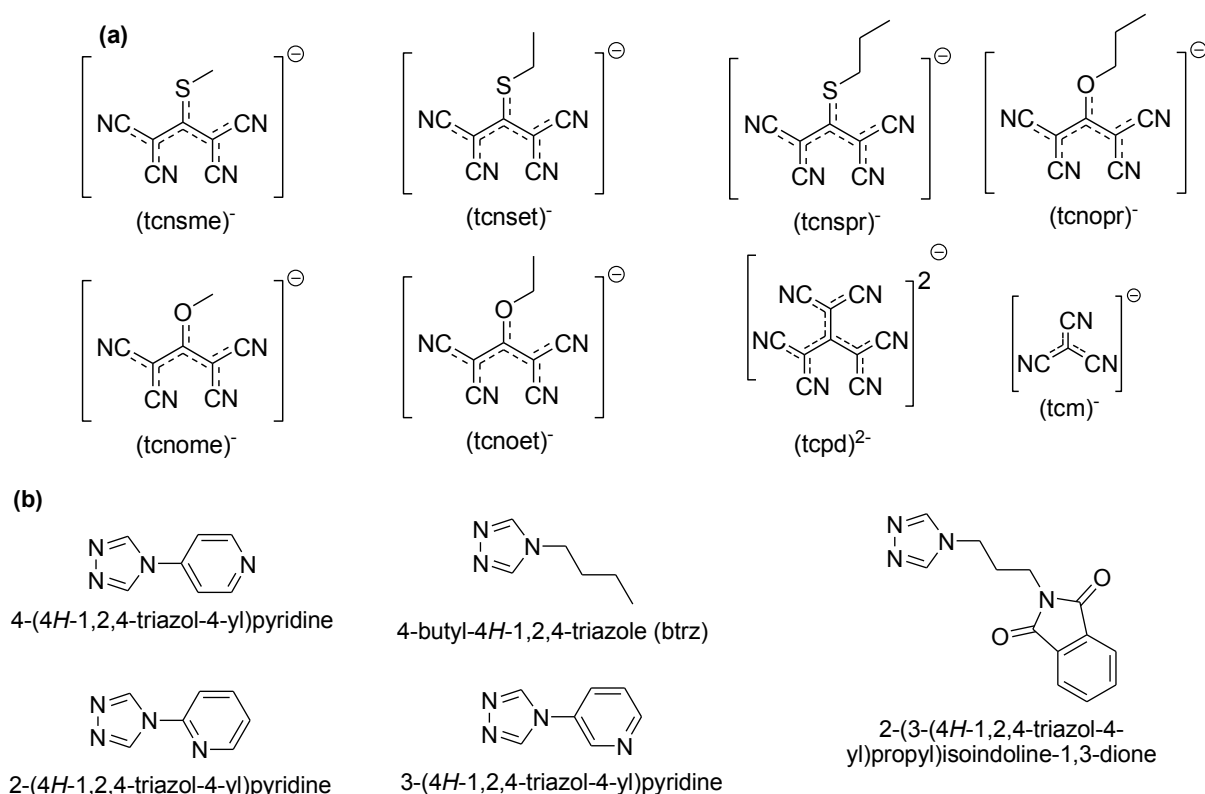


Schéma 2. Exemples de (a) anions de polynitrile, (b) dérivés de 4-R-1,2,4-triazole, synthétisés au sein de l'équipe.

## 2.1. Procédure de synthèse du 4-R-1,2,4-triazole

Les triazoles font partie de la famille chimique des azoles, ce sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons contenant trois atomes d'azotes. Ils existent sous la forme de deux isomères : 1,2,3- et 1,2,4-triazoles, chacun d'eux existant sous deux formes tautomères (schéma 3).



Schéma 3. Structures chimiques des triazoles et leurs formes tautomères.

Il faut noter que cette distinction n'est pas observée pour les 1,2,4-triazoles qui n'ont pas de substitution sur l'un des atomes d'azote.

La substitution directe de l'azote à la position 4 des noyaux 1,2,4-triazoles est difficile en raison de la prévalence de l'isomère 1H de 1,2,4-triazoles, ce qui se traduit par une substitution presque exclusive en position 1. Dans la littérature, deux stratégies principales sont utilisées pour synthétiser les dérivés 4-R-1,2,4-triazole.

### 2.1.1. Réaction nucléophile

Dans cette voie, la réalisation de la substitution en position 4 du triazole implique une série d'étapes (voir le schéma 4) commençant par la protection de la position 1 par réaction avec du dibromométhane puis substitution nucléophile et addition du groupement R sur la position 4 et déprotection du groupe protecteur en position 1 conduisent au dérivé 4-R-1,2,4-triazole<sup>61</sup>.

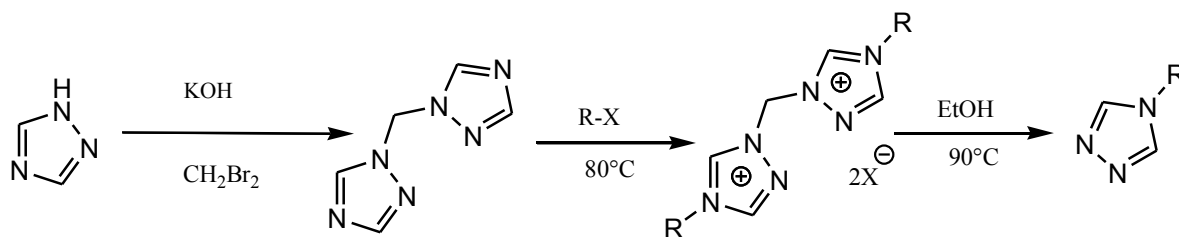


Schéma 4. Synthèse du ligand 4R-1,2,4-trz par réaction nucléophile.

### 2.1.2. Réaction de cyclocondensation

Les méthodes les plus utilisées jusqu'à présent pour la préparation de 1,2,4-triazoles 4-substitués, décrites dans le schéma 5, sont soit des réactions de cyclocondensation des amines primaires avec des dérivés d'hydrazine (les voies 1-3, schéma 5), soit des fonctionnalisations du groupe amine du 4-amino-1,2,4-triazole par réaction de condensation (voie 4, schéma 5).

Haasnoot et Groeneveld ont également rapporté une approche de la synthèse de 1,2,4-triazole 4-substitué (voie 1)<sup>62</sup>, par une réaction en une étape entre une amine primaire et la 1,2-diformylhydrazine à température élevée ( $200^\circ\text{C}$ ).

La deuxième voie consiste à faire réagir le N, N-diméthylformamide azine avec une amine primaire en présence d'un catalyseur (acide p-toluènesulfonique)<sup>63</sup>.

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour synthétiser les molécules triazoles 4-substitués est une procédure brevetée par Bayer et al. (voie 3)<sup>64</sup>. La première étape de ce procédé est la réaction de triéthyle orthoformate avec la monoformylhydrazine conduisant à l'intermédiaire N-alkoxyméthylène-N'-formylhydrazine, qui est ensuite soumis à la réaction avec une amine primaire.

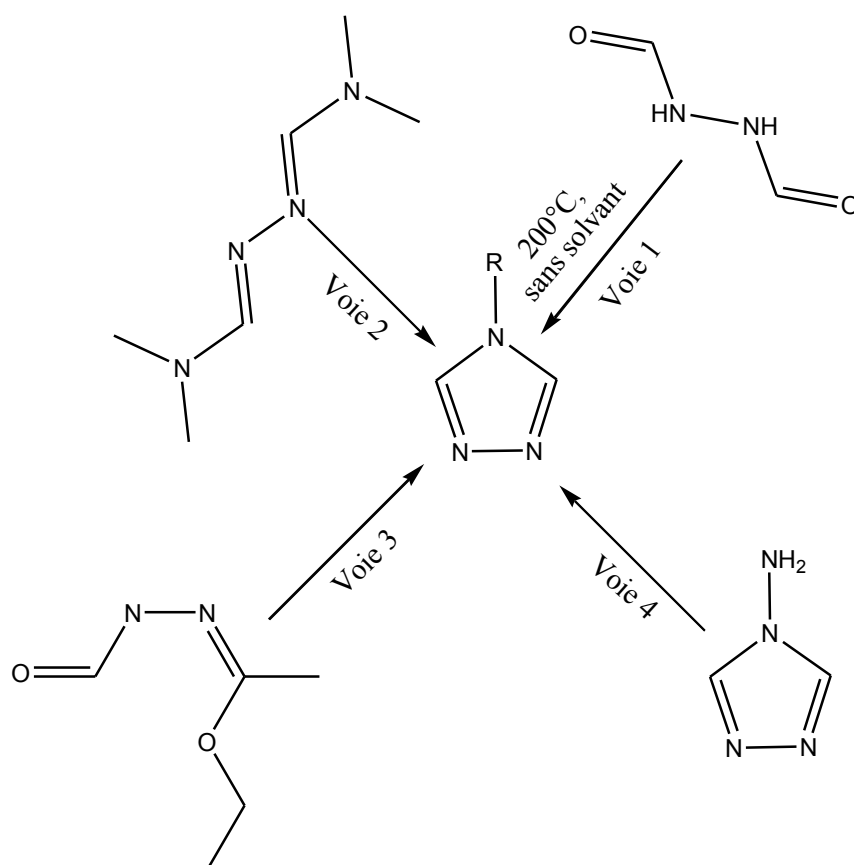
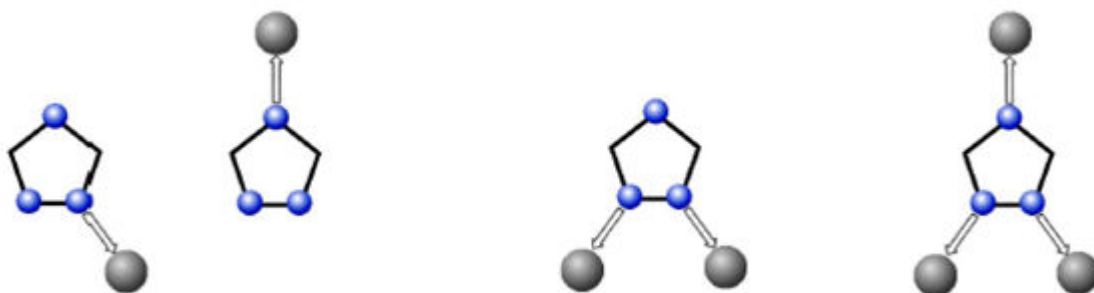


Schéma 5. Synthèse directe du ligand 4R-1,2,4-trz par réaction de cyclocondensation.

## 2.2. Complexes à base de 1,2,4-triazole

Les ligands de type triazole (H-trz, NH<sub>2</sub>-trz, R-trz) sont à l'origine d'une chimie de coordination très riche. Ils contiennent deux ou plusieurs sites de liaison et peuvent adopter une multitude de modes de coordination. Notamment, la forme non substituée (Htrz) peut non seulement exister sous différentes formes tautomères, mais aussi comme un ligand anionique (trz<sup>-</sup>), présentant ainsi une variété exceptionnelle de possibilités de complexation. En plus de la coordination monodentée<sup>65</sup>, on trouve souvent la formation des ponts par coordination des deux atomes d'azote adjacents<sup>66</sup> ou même de la coordination des trois atomes d'azote du noyau triazole<sup>67</sup> (voir la figure 27).



Mode de coordination terminal

Modes de coordination pontants

Figure 27. Modes de coordination du 1,2,4-triazole non substitué. Sphères bleues (azote), sphères grises (ions métalliques).

Il est évident qu'il existe une grande variété de complexes métal-triazole. Ainsi, outre les espèces mononucléaires, on a également trouvé des chaînes 1D, des trimères ou des réseaux 2D et 3D<sup>68</sup>. Cette diversité de systèmes métalliques est particulièrement remarquable compte tenu de la taille assez petite de cette molécule. Cependant, les modes de coordination les plus souvent observés sont le mode « terminal », générant généralement des complexes mononucléaires, et le mode de coordination pontant ( $\mu_2$ -) donnant naissance à des complexes polynucléaires (dinucléaires et trinucléaires) et à des chaînes 1D (voir le schéma 6 et la figure 28).

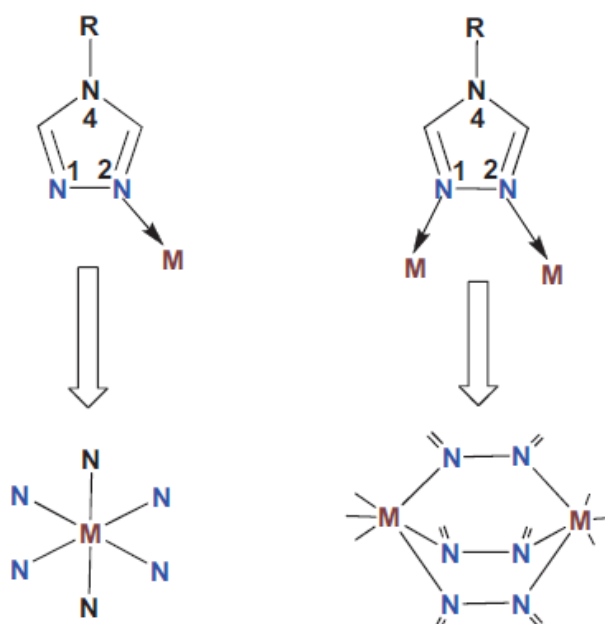


Schéma 6. Modes de coordination principaux des ligands 4R-1,2,4-triazole.

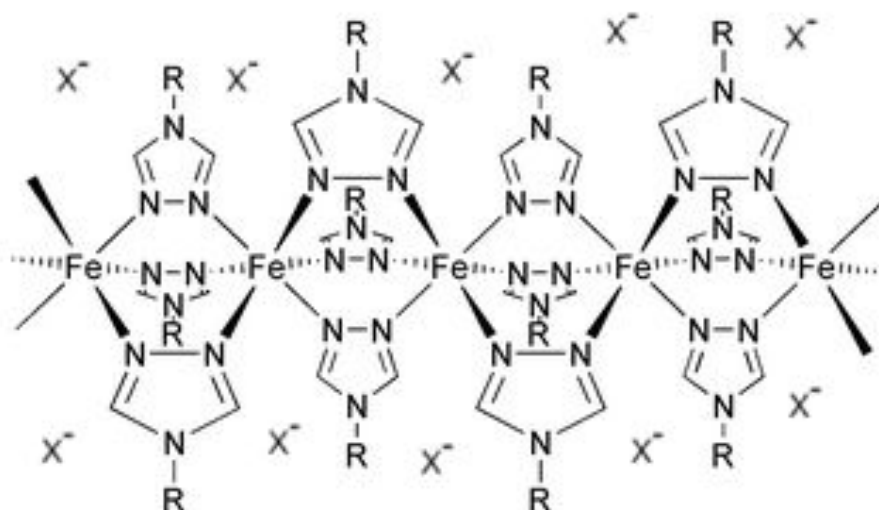


Figure 28. Présentation de la chaîne  $[Fe(R-trz)_3]X_2$ .

Bien que ces complexes aient déjà été préparés dans les années 1970<sup>64</sup>, leur structure à l'état solide a été suggérée sur la base d'études d'absorption des rayons X (EXAFS)<sup>69</sup> et spectroscopie infrarouge (IR)<sup>64</sup>. Pour atteindre la structure cristalline des composés de Fe (II), les chercheurs ont cristallisé des composés homologues  $[M(Rtrz)_3] X_2 \cdot nH_2O$ , où M est un autre métal, comme le cuivre. En 1997, la première structure résolue par l'équipe de Khan était celle du complexe Cu (II) à savoir le  $[Cu(hyetrz)_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  (hyetrz = 4- (2-hydroxyéthyl) -1,2,4-triazole)<sup>70</sup>. En 2010, Garcia et al. ont rapporté une structure précise du composé  $[Cu(NH_2trz)_3] \cdot (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , qui cristallise comme des chaînes infinies de  $[Fe(NH_2trz)_3] \cdot (NO_3)_2$ . Les diagrammes de diffraction de poudre des Fe et du Cu semblent cependant être complètement différents<sup>71</sup>.

En 2011, Urakawa et al ont rapporté la première structure cristalline du complexe du  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ <sup>72</sup> déduite de la diffraction en poudre des rayons X à haute résolution (XRPD) combinée à la spectroscopie Raman en utilisant une technique de modulation améliorée. Bien que la structure de la chaîne 1D ait été prouvée pour les états HS et BS, la qualité plutôt limitée des diagrammes de diffraction ne pouvait pas fournir des données structurales suffisamment précises pour des études magnéto-structurales approfondies.

Dans la même année, une étude structurale monocristalline prouvant le caractère 1D de  $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  a été signalée par l'équipe de Guionneau<sup>73</sup>. Cependant, comme l'affirment les auteurs, le très faible diagramme de diffraction induit essentiellement par la taille micrométrique des cristaux et les dommages dus au faisceau de rayons X lors de la collecte des données ont conduit à une qualité relativement faible des données structurales qui ne permettait pas une discussion détaillée et précise de la structure de la chaîne polymère.

En outre, l'étude, effectuée à 120 K, concernait uniquement l'état BS de l'échantillon, car les dommages causés aux cristaux lors du réchauffement jusqu'à la température ambiante ont empêché l'enregistrement des données pour l'état HS.

Ce n'est qu'en 2017 qu'une étude structurale complète et précise a été publiée par notre équipe. Cette étude concerne la chaîne 1D de formule  $[\text{Fe}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}^{27}$  pour laquelle les structures des deux états de spin ont été clairement décrits.

### **3. Les matériaux multifonctionnels**

#### **Introduction**

Au cours des dernières années, une partie de la recherche dans le domaine des complexes à transition de spin visait à étudier des systèmes multifonctionnels dans lesquels la transition de spin est couplée à une autre propriété à savoir la conductivité<sup>74</sup>, cristaux liquides<sup>75</sup>, l'ordre magnétique<sup>74</sup> ou la luminescence<sup>76</sup>.

Nous nous sommes intéressés aux matériaux possédant la propriété de transition de spin et celle de la luminescence. Dans la littérature<sup>76</sup>, deux stratégies principales sont utilisées pour coupler ces deux caractéristiques : la première consiste à créer un matériau composite constitué d'un complexe à transition de spin et d'un matériau luminescent, et la seconde consiste à lier de manière covalente un fluorophore à un complexe à transition de spin au niveau moléculaire.

Dans ce chapitre, nous commencerons par quelques rappels théoriques sur la luminescence, puis nous présenterons quelques exemples pertinents issus des deux stratégies.

#### **3.1 Luminescence**

La luminescence correspond à une émission de lumière dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou de l'infrarouge à partir d'une espèce se trouvant dans un état électronique excité.<sup>77</sup> Cette émission de rayonnement électromagnétique est dite «lumière froide» par opposition à l'incandescence qui est dite «lumière chaude».

Suivant le mode d'excitation, nous distinguons différents types de luminescence dont le préfixe adjoint au mot luminescence indique l'origine de l'émission<sup>78</sup> : photoluminescence (photons), radioluminescence (RX, radiations ionisantes), électroluminescence (champ électrique), thermoluminescence (élévation de température), chemiluminescence (réaction chimique), cathodoluminescence (électrons accélérés), bioluminescence (réaction enzymatique), triboluminescence (frottement, rupture, déformation) et sonoluminescence (ultrasons).

#### **3.2 Divers types de transition électronique dans les molécules**

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée fait passer les électrons de l'orbitale moléculaire occupée à l'orbitale moléculaire vacante et anti-liante de plus haute énergie. La différence d'énergie entre ces deux niveaux énergétiques correspond exactement à celle du photon absorbé.

Les orbitales moléculaires (OM) sont le résultat de la combinaison de deux ou plusieurs orbitales atomiques. Par conséquent, suivant la nature des orbitales atomiques, différents types d'orbitales moléculaires sont définies.

La combinaison de deux orbitales atomiques « s » ou d'une orbitale atomique « s » avec une orbitale atomique « p » ou de deux orbitales atomiques « p » qui se recouvrent linéairement donne une orbitale moléculaire «  $\sigma$  ». L'orbitale moléculaire «  $\pi$  » est formé à partir de deux orbitales atomiques « p » se recouvrant latéralement (systèmes aromatiques). Enfin, l'orbitale moléculaire « n » correspond aux doublets libres présents sur les hétéroatomes (oxygène, soufre, azote, etc.).

En chimie organique, cinq types d'OM sont impliqués (la figure 29) :

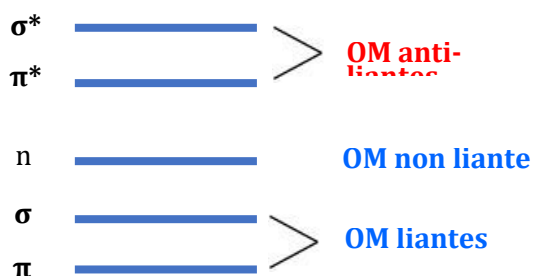


Figure 29. Orbitales moléculaires impliquées dans les processus de photoluminescence.

En spectroscopie d'absorption et d'émission, deux orbitales frontières ont une importance particulière pour la compréhension des phénomènes de transition électronique. L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie est appelée HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) et l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie, appelée LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital), les deux se référant à l'état fondamental de la molécule.

La HOMO rend compte du caractère électro-donneur de la molécule, plus son énergie est importante et plus la molécule sera capable de céder un électron. Par ailleurs, la LUMO rend compte du caractère électro-attracteur de la molécule, plus son énergie sera faible, plus sa capacité à accepter un électron sera grande.

Lors du phénomène d'absorption, des électrons de la HOMO sont promus vers la LUMO. A partir de ces orbitales moléculaires, plusieurs types de transition électronique sont possibles. La molécule de formaldéhyde permet d'en illustrer les principales :  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  (figure 30).



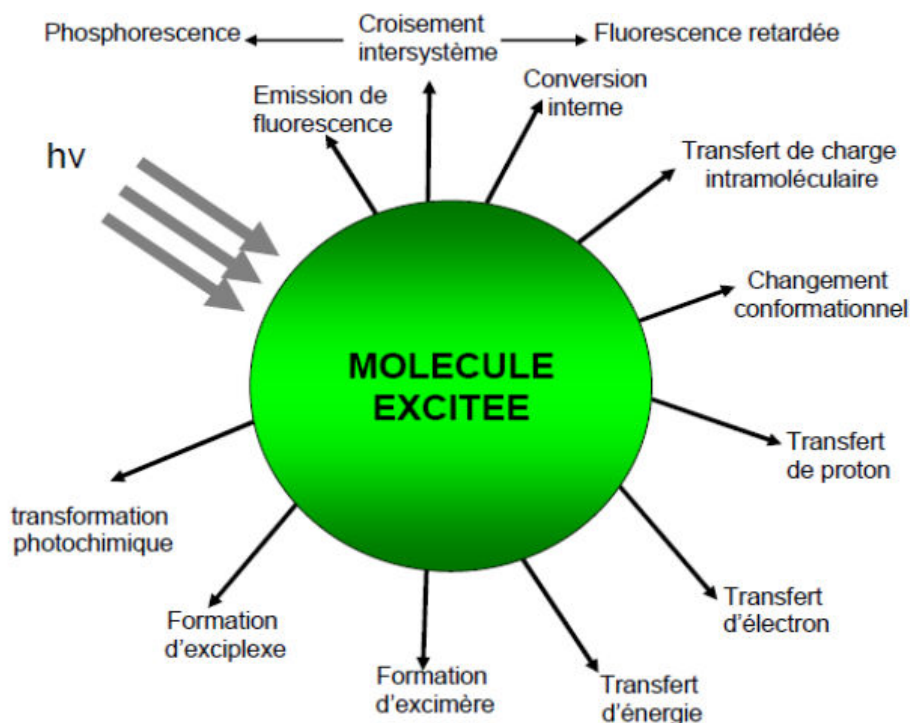


Figure 31. Modes de désactivation possibles pour une molécule dans l'état excité<sup>77</sup>.

Le diagramme de *Perrin-Jablonski* (figure 32) est un moyen pour visualiser les chemins de désexcitation radiatifs et non radiatifs possibles.

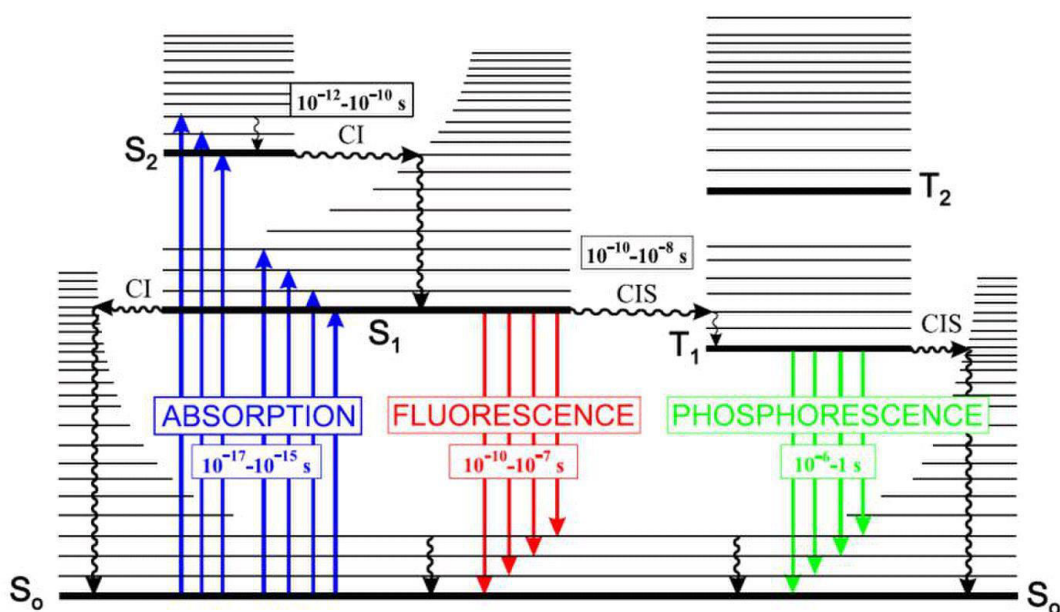


Figure 32. Diagramme des niveaux énergétiques de *Perrin-Jablonski*<sup>78</sup>

$S_0$  = état fondamental,  $S_n$  = état excité singulet d'ordre  $n$ ,  $T_n$  = état triplet d'ordre  $n$ , CI = conversion interne, CIS = croisement intersystème, encadrés = durées moyennes des différents phénomènes en seconde.

### 3.3.1. Transitions non radiatives

Lorsqu'une molécule fluorescente absorbe un photon, les électrons vont passer de l'état fondamental  $S_0$  à l'état excité  $S_n$  (principalement  $S_1$  et  $S_2$ ). La relaxation vers le niveau

vibrationnel le plus stable de l'état électronique final (S1) est appelée **conversion interne (CI)**. Ce processus est un mode de désactivation non radiatif entre deux états électroniques de même multiplicité de spin, il intervient dans des temps de l'ordre de ( $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  s) et il est généralement terminé avant l'émission de fluorescence qui possède un temps caractéristique de ( $10^{-10}$  -  $10^{-7}$  s). L'excès d'énergie est transféré vers les molécules de la couche de solvation.

Une désexcitation non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états électroniques proches en énergie mais de multiplicité de spin différente est également possible (voir la figure 33). Nous parlerons alors de **croisement intersystème (CIS)**. Ce passage intersystème peut être suffisamment rapide ( $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  s) pour entrer en compétition avec les autres voies de désexcitation à partir de S1 (fluorescence et CI).

Le passage entre deux états de multiplicités différentes est en principe interdit mais possible si le couplage spin-orbite (couplage entre moments magnétiques de spin et le moment magnétique orbitale) est suffisamment important.

La probabilité d'observer un CIS est accrue dans le cas des transitions  $n-\pi^*$  et par la présence d'atomes lourds (tels que Br, Pb, I), de groupement nitro ou la présence d'un centre métallique.

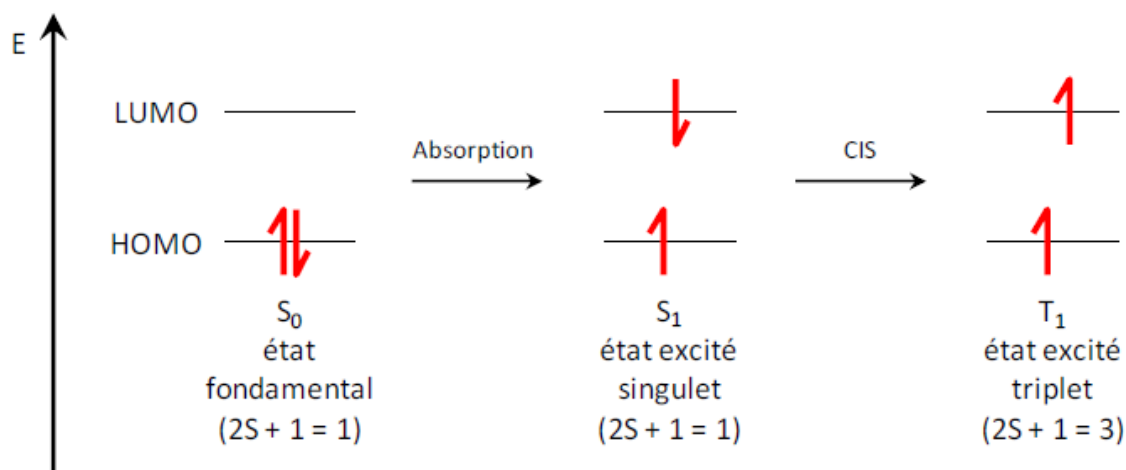
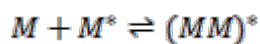
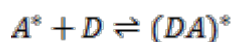
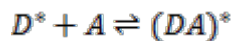


Figure 33. Représentation schématique du phénomène d'absorption et du croisement intersystème<sup>77</sup>.

Deux autres formes de désexcitation non radiative peuvent entrer en compétition avec la fluorescence lors du retour des électrons à l'état fondamental par interaction entre deux molécules. La première est la **formation d'excimères** (*excited dimer*). Les excimères sont des dimères, ils sont formés à l'état excité par collision de deux molécules chimiquement identiques ; l'une excitée ( $M^*$ ) et l'autre non excitée ( $M$ ).



La deuxième désactivation est la **formation d'exciplexe** (*excited complex*). Elle consiste en la formation d'un complexe à l'état excité par collision d'une molécule excitée (donneur ou accepteur d'électron) avec une autre molécule différente non excitée (accepteur ou donneur d'électron).



Les exciplexes peuvent être considérés dans certains cas comme des espèces intermédiaires au cours d'un transfert d'électrons d'un donneur à un accepteur.

### 3.3.2. Transitions radiatives

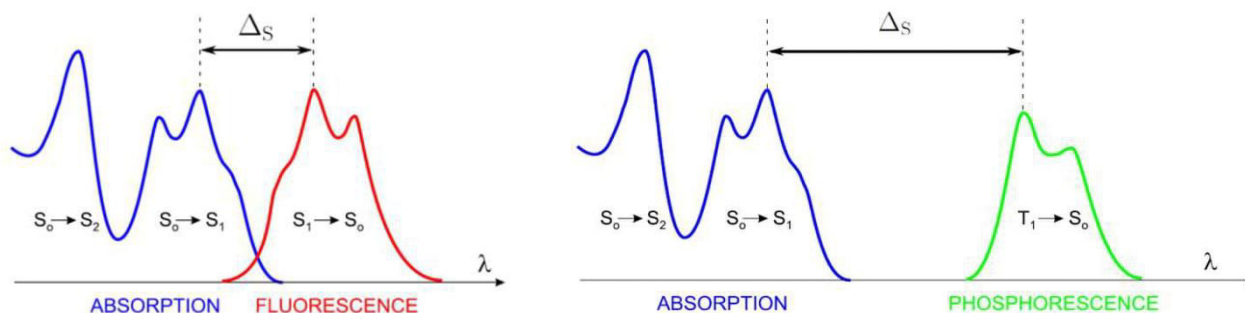
#### 3.3.2.1. Photoluminescence

La photoluminescence est définie comme l'émission de rayonnement d'une espèce électroniquement excitée. Avec l'irradiation correcte, une espèce luminescente absorbe le photon et les électrons vont passer de l'état fondamental S0 à l'état excité S1. Dans son état excité, l'espèce peut désexciter vers son état fondamental en émettant de la lumière, ce phénomène est appelé fluorescence.

Certains systèmes, au lieu de revenir à l'état fondamental, subissent un croisement intersystème (CIS) vers l'état triplet T1. A partir de cet état excité T1, le système peut se relaxer en émettant de la lumière, ce phénomène est appelé phosphorescence. L'émission phosphorescente est une transition interdite car elle passe d'un état triplet à un état **singulet**.

Nous parlons de fluorescence si l'émission a lieu quelque nanoseconde après l'excitation. Si au contraire, l'émission intervient plus tard ( $10^{-6} - 1$  s), nous parlons de phosphorescence.

Les pertes d'énergies dues à la relaxation vibrationnelle dans l'état excité ont pour conséquence de diminuer les énergies des photons émis par rapport aux photons absorbés. Le spectre de fluorescence (ou phosphorescence) se trouve donc à des énergies plus basses comparativement au spectre d'absorption (la figure 34). On parle alors de déplacement de Stokes ( $\Delta_s$ ) qui est défini comme étant l'écart entre la position du maximum de la première bande d'absorption et celle du maximum du spectre d'émission (exprimées en nombres d'onde),  $\Delta_s = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$ . Sur le plan pratique, la détection d'une espèce fluorescente est évidemment d'autant plus facile que le déplacement de Stokes est grand



$\Delta S(\text{cm}^{-1})$  : déplacement de Stokes

Figure 34. Position relative des spectres d'absorption et d'émission<sup>77</sup>.

### 3.3.2.2. Fluorescence retardée

Le passage intersystème  $T_1 \longrightarrow S_1$  peut se produire lorsque la différence d'énergie entre  $S_1$  et  $T_1$  est petite et lorsque la durée de vie de  $T_1$  est suffisamment longue. Il en résulte une émission ayant la même distribution spectrale que la fluorescence normale, mais avec une constante de temps de déclin beaucoup plus grande puisque les molécules restent dans l'état triplet avant d'émettre un photon à partir du  $S_1$ .

Cette émission de fluorescence est activée thermiquement et en conséquence, son rendement augmente lorsque la température croît. Elle est appelée « fluorescence retardée de type E » car elle a été observée pour la première fois avec l'éosine. Elle ne se produit pas avec les hydrocarbures aromatiques en raison de l'écart d'énergie relativement important entre les états  $T_1$  et  $S_1$ .

### 3.3.3. Les mécanismes de transfert d'énergie

Comme nous l'avons vu précédemment (voir la figure 31), l'émission de lumière n'est pas le seul moyen de désactivation des molécules organiques. Selon certaines conditions, un transfert d'énergie au niveau des états excités et des états fondamentaux entre un donneur et un accepteur peut avoir lieu. Ce transfert d'énergie peut être intramoléculaire s'il a lieu entre des fragments de la même molécule, ou intermoléculaire s'il a lieu entre deux molécules isolées.

En 1948, T. H. Förster a proposé une formulation préliminaire de ce phénomène<sup>79</sup>. Puis en 1953, D. C. Dexter a proposé un mécanisme selon lequel le transfert est basé sur un double échange d'électron favorisé par le recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur<sup>80</sup>. Six années plus tard, Förster, lui-même, a proposé un autre mécanisme où le transfert d'énergie repose sur les interactions dipolaires<sup>81</sup>. Ce mécanisme de résonance ne peut

se produire que si le spectre d'émission du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur (figure 35).

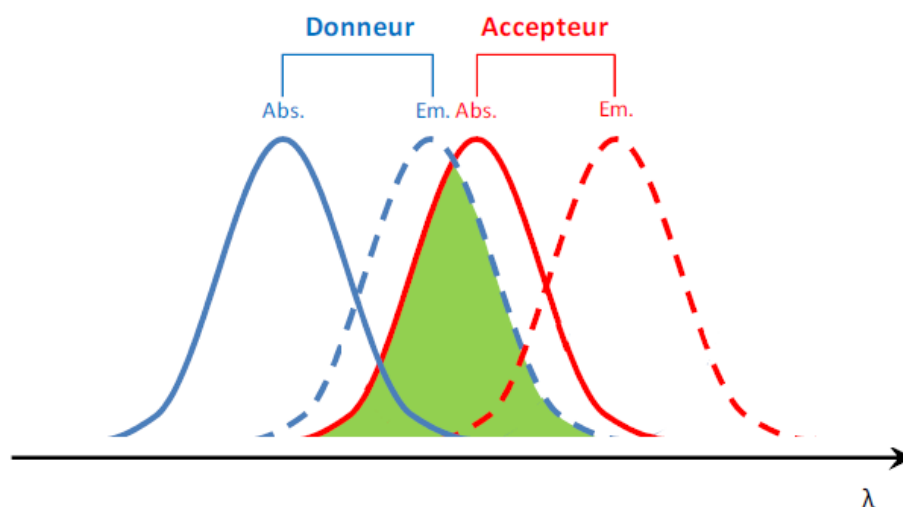


Figure 35. Présentation du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur<sup>77</sup>.

### 3.3.3.1. Le mécanisme de Förster

Ce mécanisme est appelé mécanisme coulombien ou de résonance (FRET). Il est basé sur un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle à longue distance (jusqu'à 100 Å)<sup>82</sup>, il ne nécessite donc pas d'interaction entre le donneur (D) et l'accepteur (A).

Le passage de la molécule (D) de l'état fondamental à l'état excité (D\*) induit une oscillation de son dipôle et crée un champ électrique (voir la figure 36). Cette modification de dipôle va permettre à la molécule (A) d'entrer en résonance et de passer à son tour à un état excité (A\*) (suite au transfert d'énergie de désexcitation du donneur D) et le retour vers l'état fondamental se fait par émission d'un photon de longueur d'onde plus grande que celle du photon potentiellement émis par le fluorophore donneur (D) en absence d'accepteur (A), comme illustré sur la figure 35.

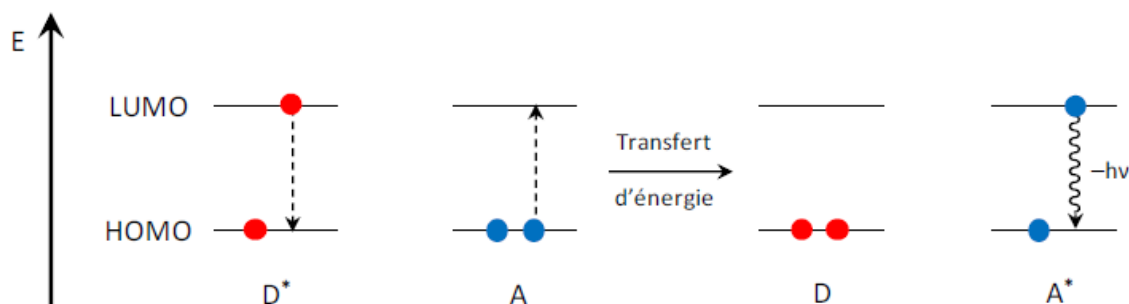


Figure 36. Représentation schématique du mécanisme de Förster.

### 3.3.3.2. Le mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est basé sur un processus de double échange d'électrons entre un donneur (D) et un accepteur (A). À l'inverse du mécanisme de Förster, il nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO ce qui induit une proximité spatiale entre les deux entités ( $< 10 \text{ \AA}$ )<sup>79,81</sup>.

Le transfert d'énergie correspond à l'échange d'un électron de  $D^*$  vers A qui simultanément transfère un électron de son orbitale HOMO vers l'orbitale correspondante du donneur D (voir la figure 37). Comme dans le mécanisme de Förster, l'émission d'un photon à partir de l'accepteur a lieu dans les basses énergies.

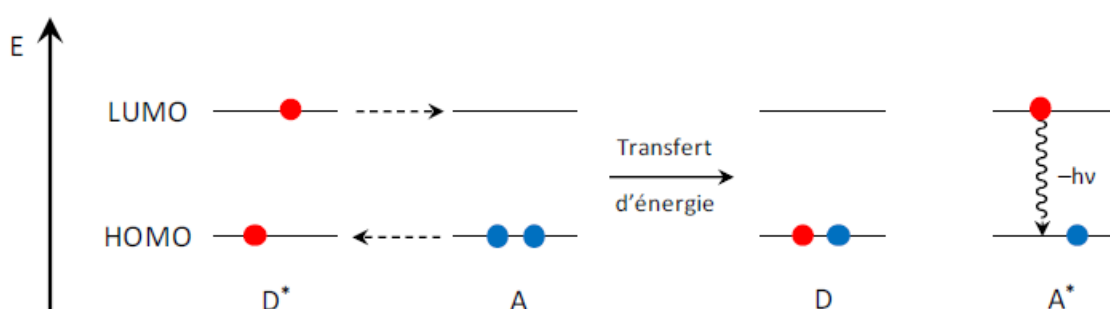


Figure 37. Représentation schématique du mécanisme de Dexter

### 3.3.4. Les mécanismes de transfert d'électron

Le transfert d'électron photo-induit PET (Photo-Induced Electronic Transfer) est un mécanisme très important car il est très utilisé pour la détection de différentes espèces. Ce mécanisme peut avoir lieu entre deux entités électroniquement indépendantes, il met à profit l'exaltation des propriétés oxydo-réductrices des molécules à l'état excité. Si ce transfert a lieu entre un groupement donneur vers le fluorophore excité on parle de PET réducteur. À l'inverse, si le transfert d'électron se produit du fluorophore excité vers un groupement accepteur on parle de PET oxydant. Les schémas de principe de ces transferts électroniques sont présentés dans la figure 38. Le PET a pour conséquence de diminuer la fluorescence<sup>77</sup>.

Il est important de noter que ces transferts peuvent être réversibles comme irréversibles. De plus, sur des molécules complexes comportant une entité fluorescente et groupement riche ou pauvre en électron, le processus peut avoir lieu de façon intramoléculaire.

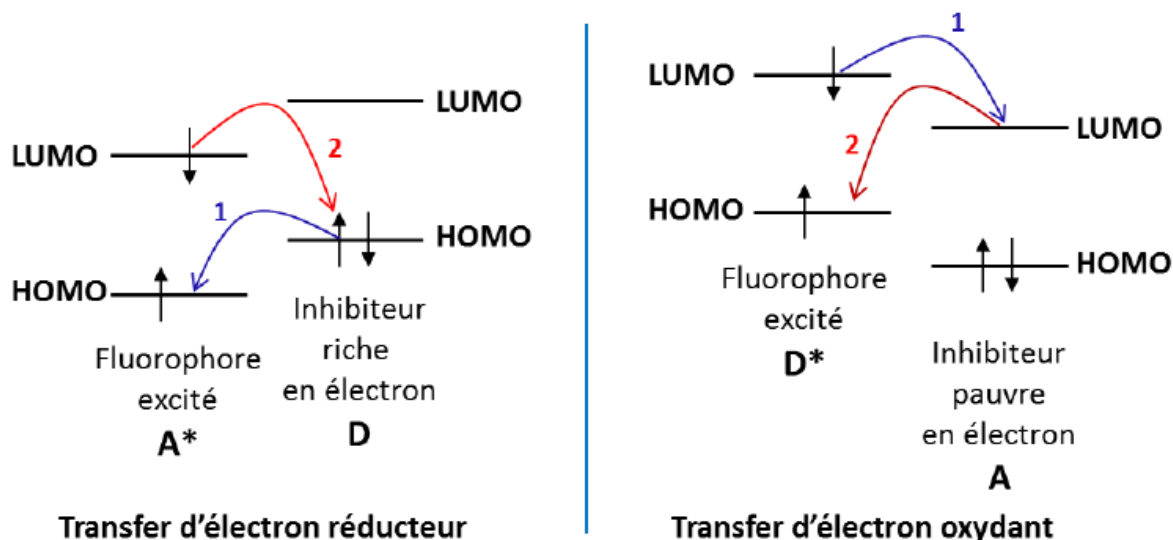


Figure 38. Schémas de principe des transferts d'électron réducteur et oxydant<sup>77</sup>.

### 3.4. Caractéristiques des fluorophores

Trois caractéristiques importantes sont à prendre en compte dans le cas de composés luminescents : la durée de vie de l'état excité, le rendement quantique et les longueurs d'onde (qui correspondent aux pics des spectres d'excitation et d'émission).

#### 3.4.1. Temps de vie de l'état excité

Considérons une molécule A dans son état fondamental et notons A\* son premier état excité singulet. Comme décrit précédemment, deux relaxations, radiative (r) et non radiative (nr), peuvent se produire depuis l'état S1 vers l'état S0. Les constantes de vitesse de désactivation radiative ( $k_r$ ) et non radiative ( $k_{nr}$ ) d'une molécule à l'état excité, singulet S1 ou triplet T1, sont des grandeurs caractéristiques de ces états (voir la figure 39).

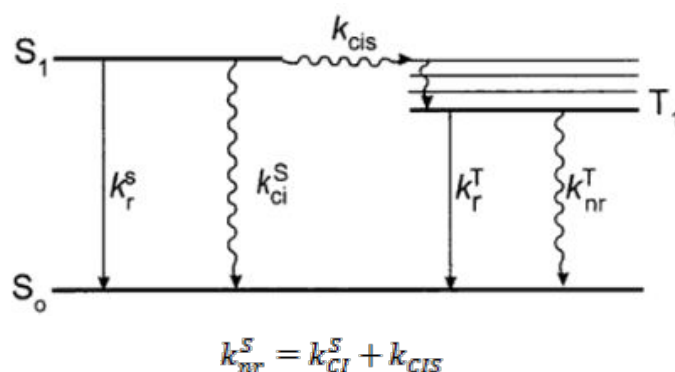


Figure 39. Les constantes de vitesse des divers processus de désexcitations<sup>77</sup>.

La durée de vie  $\tau$  correspond à la durée moyenne pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état fondamental. La durée de vie est plus longue dans

l'état triplet que celle de l'état singulet. La combinaison des désactivations radiatives et non radiatives subies par chaque état excité détermine sa durée de vie :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

### 3.4.2. Rendement quantique d'émission de fluorescence

Le rendement quantique d'émission de luminescence noté  $\Phi_F$ , est le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés pendant la durée de vie de l'état excité. Il est donné par :

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Ainsi ces équations permettent de déterminer les constantes de vitesse  $k_r$  et  $k_{nr}$  en fonction des quantités mesurables  $\tau$  et  $\Phi_F$ :

$$k_r = \frac{\Phi_F}{\tau} \text{ et } k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{\tau}$$

En pratique, le rendement quantique du composé étudié est déterminé par comparaison avec un composé luminescent de référence dont il est souhaitable qu'il puisse être excité à la même longueur d'onde et que son spectre d'émission couvre le même domaine que celui du composé à étudier.

## 3.5. Exemples de composés luminescents

De nombreux composés sont luminescents, ils sont classés en quatre familles :

### 3.5.1. Les protéines bioluminescentes

La GFP (**G**reen **F**luorescent **P**rotein) est une protéine fluorescente verte, qui est l'une des protéines bioluminescentes. Elle a été décrite pour la première fois en 1962 comme étant constituée de 238 acides aminés. Le chromophore est formé par les chaînes latérales d'une glycine, une tyrosine et une sérine. La GFP non modifiée (wild type : wGFP) possède un pic d'excitation majeur à une longueur d'onde de 395 nm et un pic mineur à 475 nm. La longueur d'onde d'émission maximale est à 504 nm (lumière verte)<sup>83</sup>. La GFP est très utilisée en biologie cellulaire, elle peut être fusionnée à d'autres protéines d'intérêt pour étudier ces dernières dans leur environnement naturel (la cellule vivante).

Des protéines fluorescentes sont dérivées de la GFP et possèdent des propriétés physiques différentes, qui leur permettent de fluorescer dans d'autres couleurs (voir la figure 40).

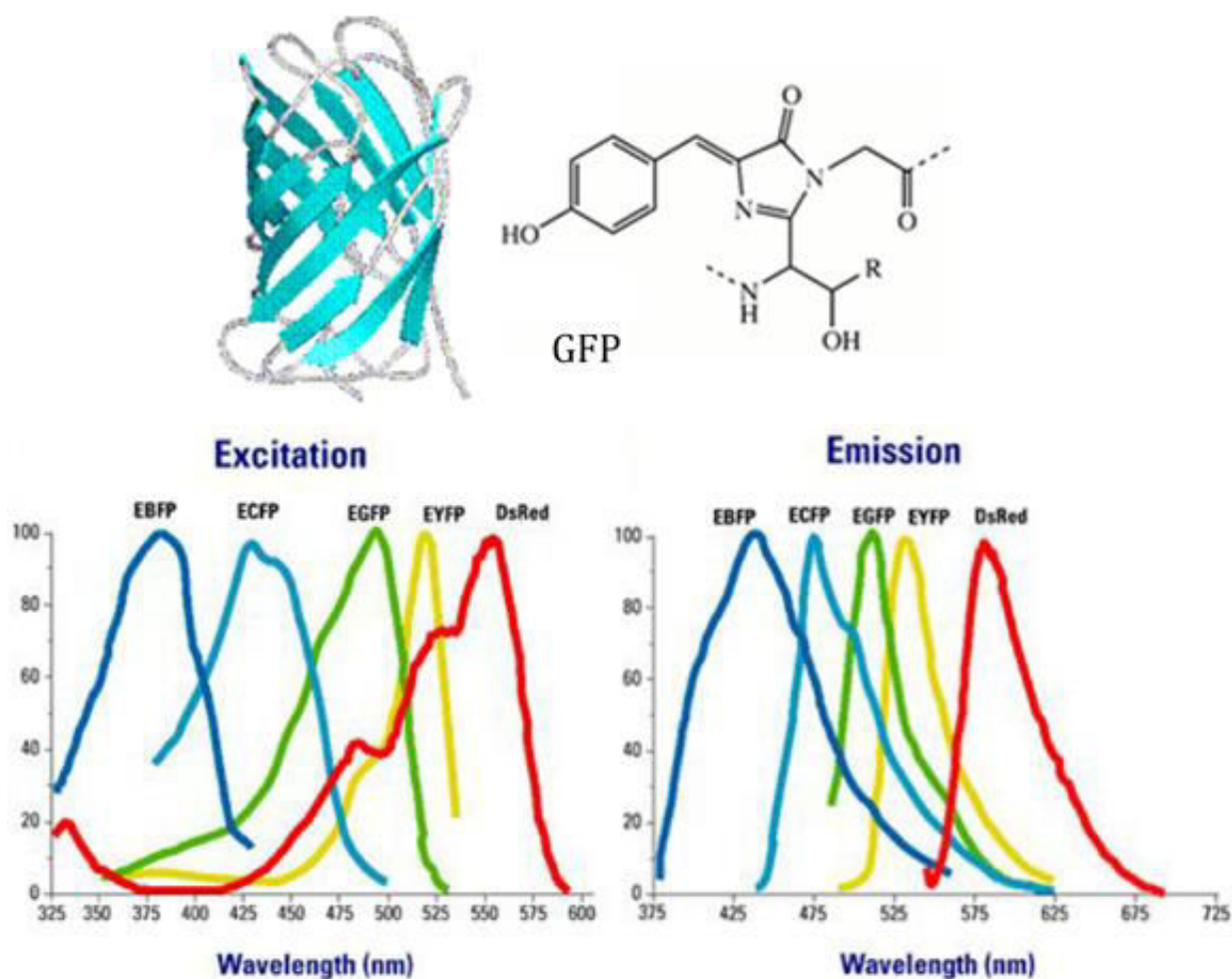


Figure 40. Les spectres d'absorption et d'émission du GFP et ses dérivés<sup>83</sup>.

### 3.5.2. Les composés luminescents organométalliques

Les complexes à base de métaux de transition ou d'ions lanthanides présentent, d'une manière générale, des rendements quantiques d'émission plus faibles que les fluorophores organiques mais sont caractérisés par des temps de vie élevés ( $\mu\text{s}$ -ms).

Un certain nombre de complexes métalliques à base des ligands polypyridine et de métaux de transition ont été rapportés comme marqueurs biologiques fluorescents. Quelques exemples sont représentés dans la figure 41.

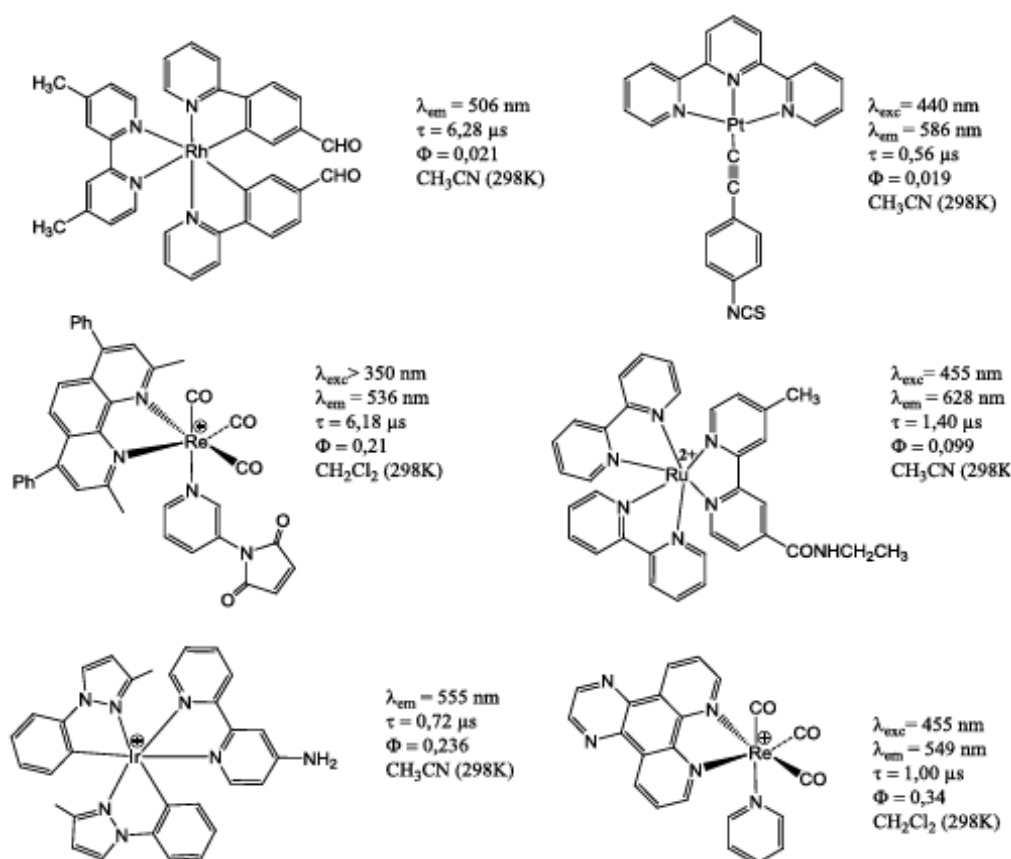


Figure 41. Exemples de quelques complexes de métaux de transition<sup>84</sup>.

### 3.5.3. Les composés luminescents inorganiques

L'ion uranyle ( $\text{UO}_2^+$ ), les ions lanthanides et les cristaux semi-conducteurs (Quantum Dots) sont parmi les composés luminescents inorganiques. Les Quantum Dots présentent des émissions étroites, des spectres d'excitations larges ainsi qu'une très bonne stabilité. De plus, une grande gamme spectrale est facilement accessible par modifications de leurs tailles ou de leurs compositions (voir la figure 42).

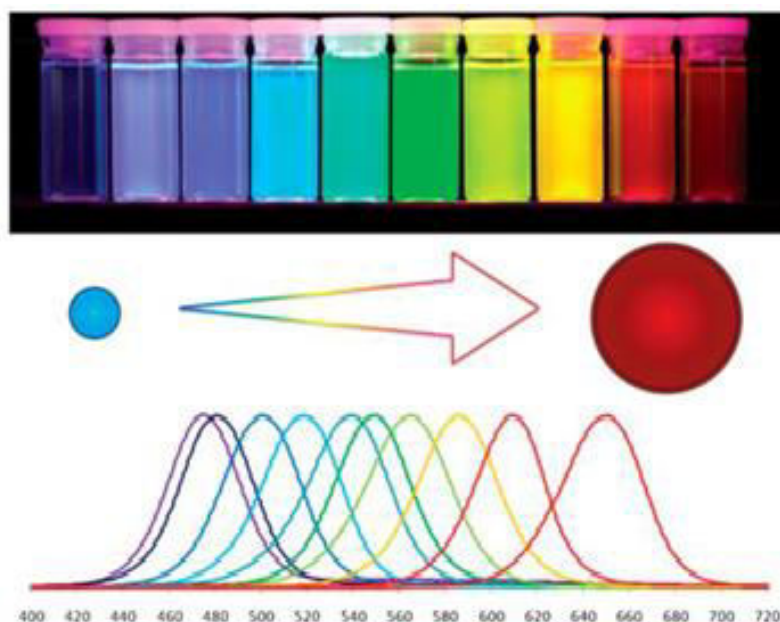


Figure 42. Evolution du spectre d'émission en fonction de la taille des QDs<sup>85</sup>.

### 3.5.4. Les composés luminescents organiques

La plupart des composés organiques fluorescents repose sur des systèmes conjugués et notamment sur des systèmes aromatiques tels que les hydrocarbures aromatiques (naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, pérylène, porphyrines, phtalocyanines, etc.), les colorants (fluorescéine, rhodamines, coumarines, oxazines), polyènes, diphenylpolyènes et certains acides aminés (tryptophane, tyrosine, phénylalanine), etc...

Certains chromophores organiques sont présentés dans la figure 43. Ils sont classés selon leur brillance. Les composés organiques présentés possèdent tous une architecture moléculaire à système  $\pi$  étendu.

L'interaction de différents cycles aromatiques entre eux et/ou l'association de doubles liaisons permettent une délocalisation électronique efficace, conférant des propriétés spectroscopiques caractéristiques à chaque chromophore.

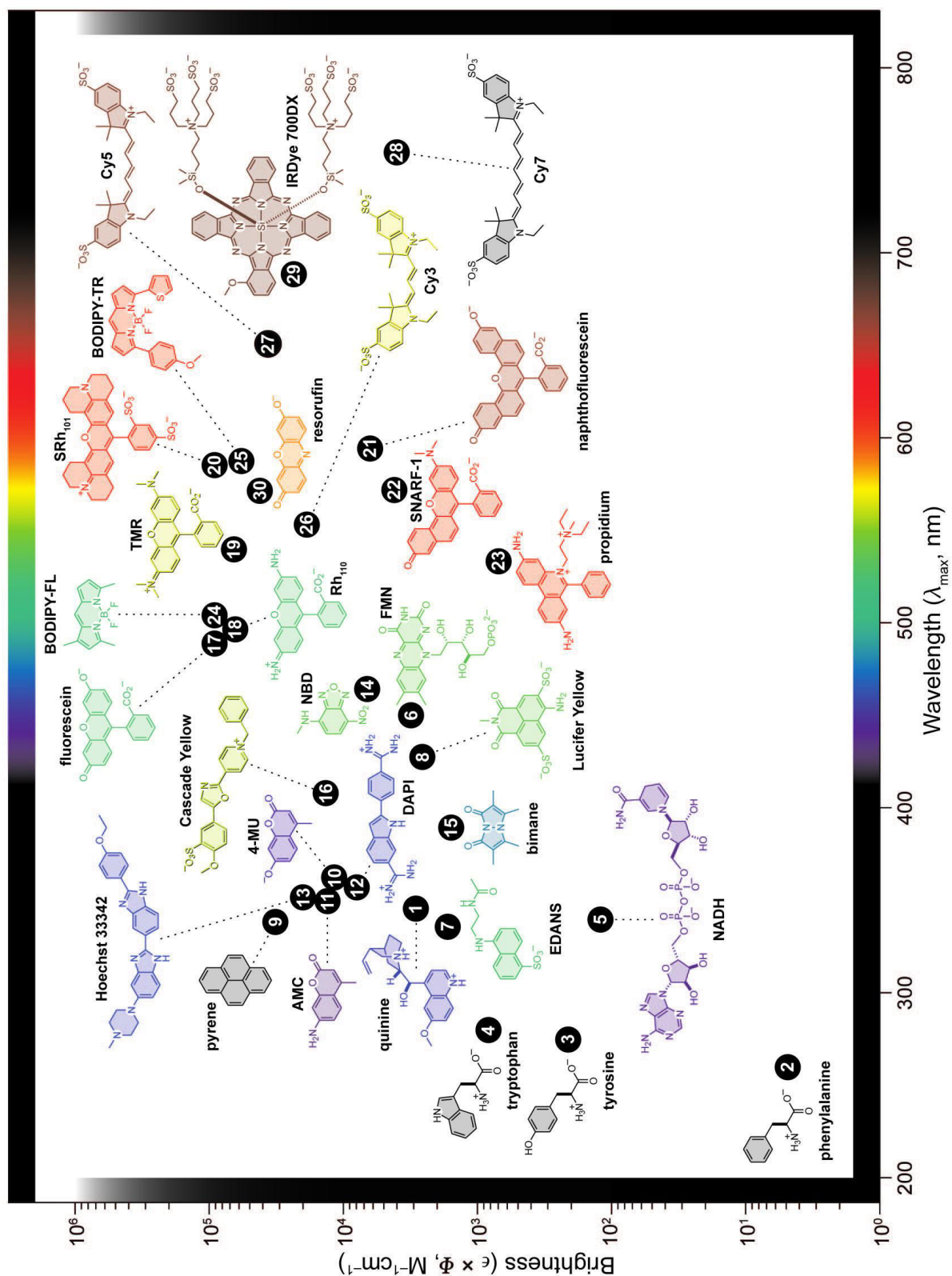


Figure 43. Représentation des principaux fluorophores organiques en fonction de leur brillance et de leur longueur d'émission<sup>86</sup>.

### 3.6. Etat de l'art sur les matériaux bifonctionnels

Comme nous l'avons déjà souligné, deux stratégies principales sont utilisées pour combiner les propriétés magnétiques et luminescentes dans un matériau. La première consiste à synthétiser un matériau composite par mélange physique de deux entités chimiquement séparées. La deuxième voie vise à combiner les deux entités dans une même molécule.

#### 3.6.1. Matériaux composites luminescents à transition de spin

La première approche synthétique concerne les entités luminescentes dopantes (ions métalliques, molécules, etc.) dans un matériau à transition de spin, à diverses concentrations, dans des positions plus ou moins incertaines dans le réseau. Dans ce cas, le luminophore est utilisé comme une sonde structurale.

Dans ces matériaux, une description structurale de l'interaction entre les centres TS et les luminophores est plus difficile à obtenir. Par conséquent, l'élucidation des mécanismes de transfert d'énergie peut être plutôt complexe. En outre, on ne doit pas négliger le fait que, en raison de sa proportion relativement faible, le luminophore ne sondera qu'une partie du système et il n'est pas garanti que les résultats déduits décrivent les propriétés de l'ensemble du matériau. D'autre part, si le dopant est présent dans des concentrations suffisamment faibles, le risque d'interférence négative avec les propriétés de transition de spin est réduit.

Ce système à deux composants présente l'avantage supplémentaire que chaque composant est habituellement indépendant et qu'une modification individuelle peut être possible. Par exemple, on peut affiner les propriétés de transition de spin de certains complexes en utilisant des méthodes bien connues. Dans de nombreux cas, les propriétés optiques du complexe à transition de spin ne changeront pas beaucoup et par conséquent, il sera possible de travailler avec le même dopant, ce qui est évidemment un énorme avantage.

##### 3.6.1.1. Films minces électroluminescents dopés avec un complexe à TS

En 2008, Matsuda et al.<sup>87</sup> ont rapporté la fabrication d'un dispositif électroluminescent dépendant de la température (représenté schématiquement sur la figure 44) basé sur un film mince du complexe à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  dopé avec la chlorophylle a (dpp = 2,6-di (pyrazol-1-yle) pyridine). Le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  présente lui-même une transition abrupte autour de 259 K<sup>88</sup>.

Les auteurs ont démontré que le film mince Chlorophylle a/ $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  est électroluminescent uniquement dans son état HS. Lorsque le matériau de dopage utilisé est le Nile Red (9-diéthylamino-5-benzo [ $\alpha$ ] Phenoxazinone), le film devient électroluminescent

indépendamment de l'état de spin. Ils ont conclu que la commutation « marche / arrêt » est due à une modification du niveau orbital moléculaire du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  à TS.

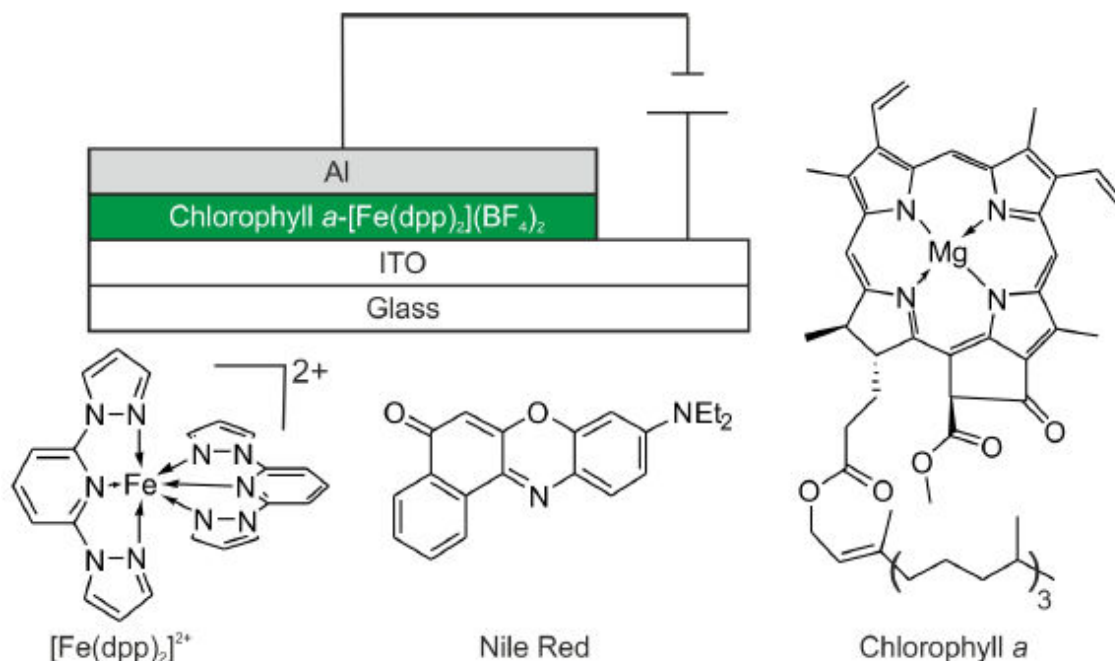


Figure 44. Le dispositif électroluminescent fabriqué par Matsuda et al<sup>87</sup>.

### 3.6.1.2. Nanoparticules à noyau-coquille (NPs)

En 2011, Colacio et al. ont décrit la synthèse des nanoparticules de noyau-coquille (NPs) dans lesquelles le noyau est constitué du complexe  $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ , ( $\text{Trz}$  = 1,2,4-triazole ;  $x = 0 ; 0,2 ; 0,5$ ), et la coque est une couche de silice sur laquelle est greffé le fluorophore organique [3-(dansylamido) propyltriméthoxysilane (dansyl)] (figure 45)<sup>89</sup>.

Le noyau à transition de spin présente une hystérésis dont les deux températures de transition varient en fonction du rapport Fe-Zn.

La spectroscopie de fluorescence a montré que les propriétés d'émission des NPs dépendent fortement de leur état de spin et que l'état HS émet jusqu'à trois fois plus que l'état BS. Les spectres d'absorption dans les états HS et BS ont révélé un chevauchement de la transition  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}$  de l'état BS avec le pic d'émission du groupe dansyl, ce qui étanche l'émission des NPs.

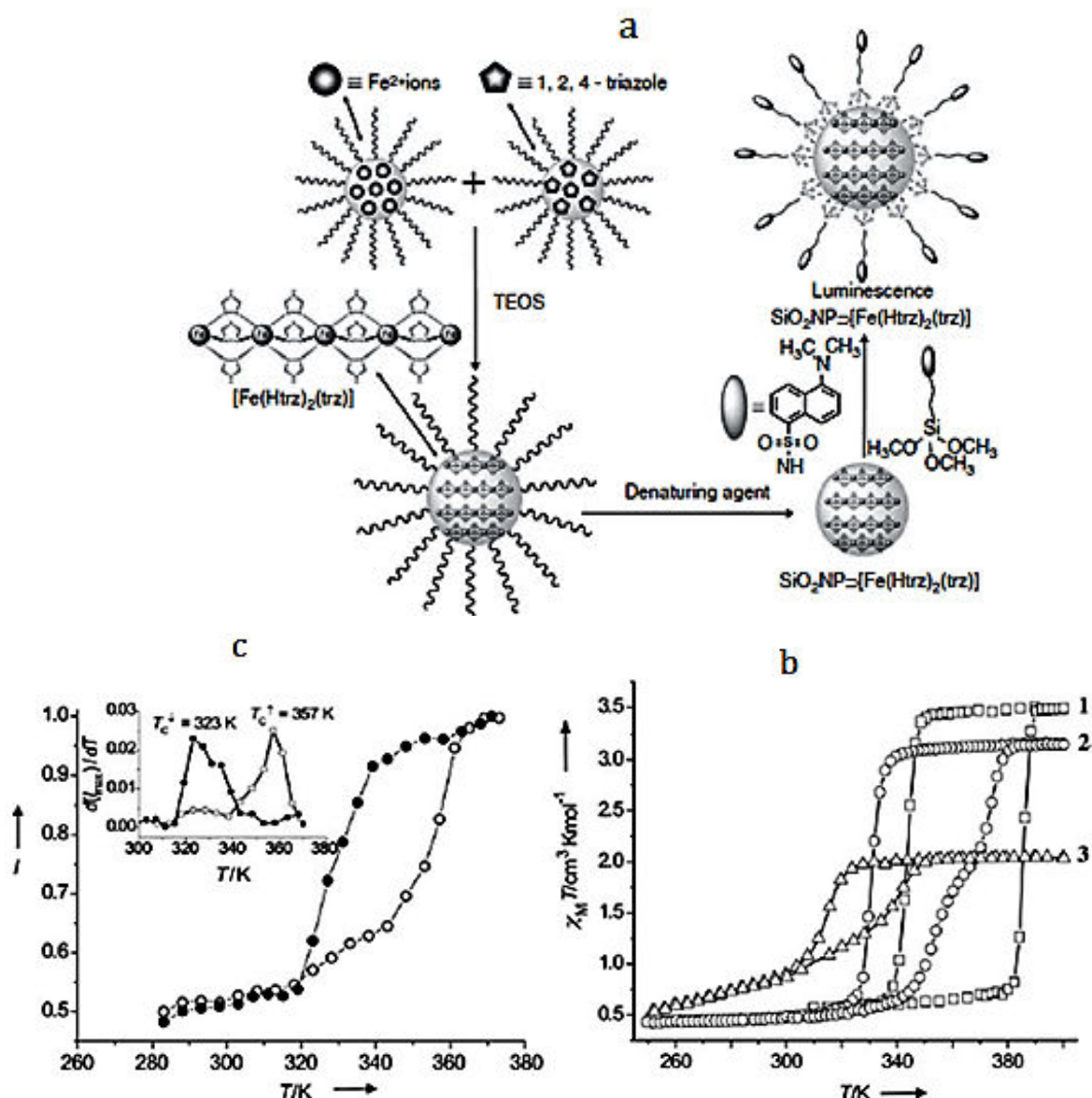


Figure 45. (a) Schéma de synthèse des nanoparticules NPs ; (b) Mesure magnétique de dansyl-SiO<sub>2</sub>NP/[Fe<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1: x = 1; 2: x = 0,2; 3: x = 0,5); c- Variation thermique de l'intensité de fluorescence à 495 nm<sup>89</sup>.

### 3.6.1.3. Co-cristallisation de complexes luminescent à transition de spin

La co-cristallisation a été utilisée par Halcrow et ses collaborateurs<sup>90</sup> comme outil pour doper le matériau à transition de spin [Fe(dpp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (bpp = 2,6-di (pyrazol-1-yl) pyridine) avec un complexe phosphorescent [Ru(terpy)(terpy\*)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (terpy = terpyridine). Ils ont préparé cinq solutions solides de formule générale de [Fe(bpp)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> [Ru(terpy)<sub>2</sub>]<sub>(1-x)</sub> [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. (voir la figure 46). Les études des propriétés magnétiques ont montré la présence d'une transition de spin quasi complète dans tous les systèmes. Le caractère abrupte de la transition disparaît et devient plus graduelle avec l'augmentation du dopage.

Cependant, aucune émission lors de l'irradiation à l'état solide n'a été observée, quel que soit l'état de spin du complexe Fe(II)<sup>91</sup>.

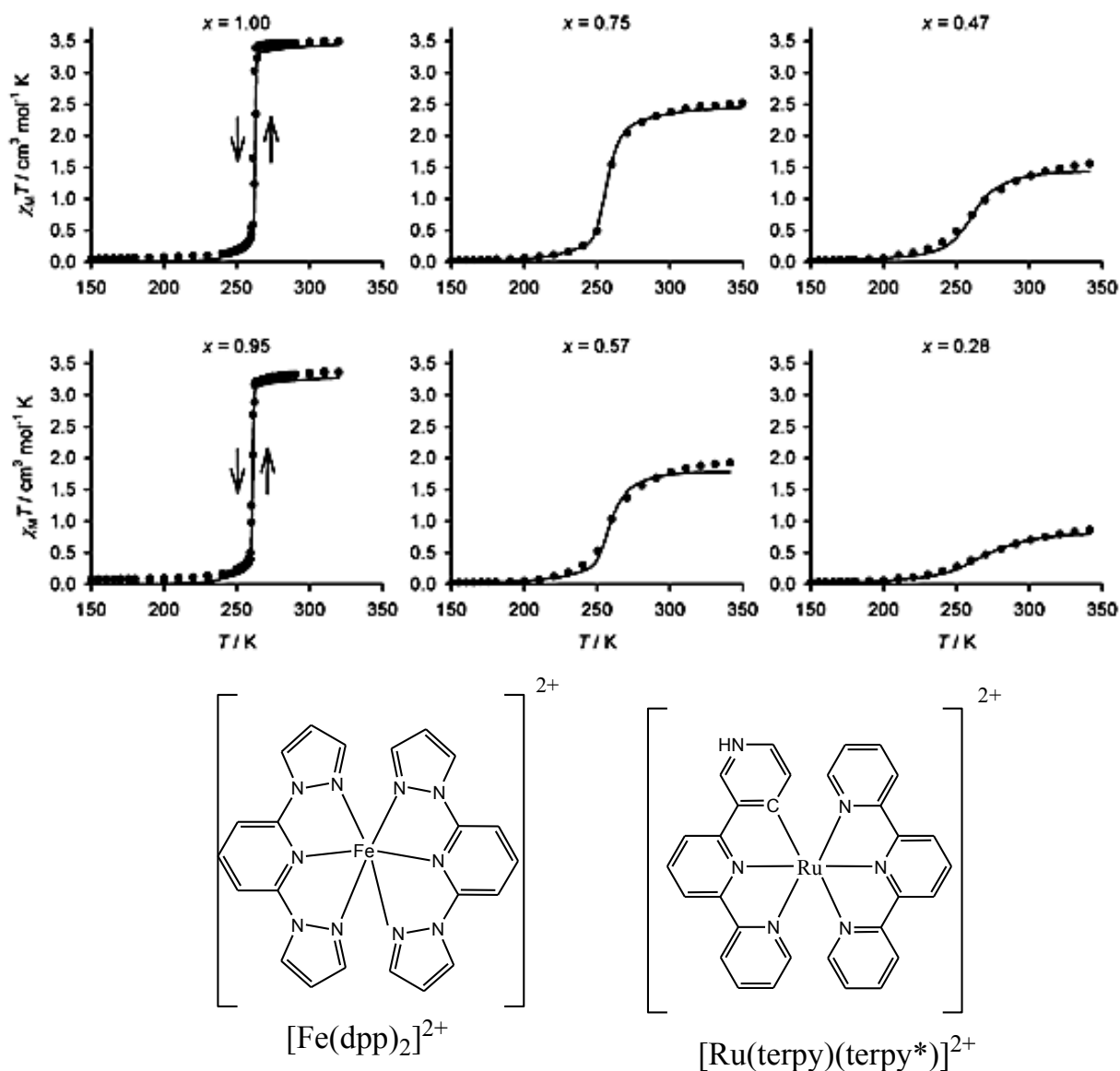


Figure 46. Comportement de susceptibilité magnétique des composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_x[\text{Ru}(\text{terpy})_2]_{(1-x)}[\text{BF}_4]_2$  en fonction de  $x$  et Structure chimique des différents complexes<sup>90</sup>.

### 3.6.2. Complexes luminescents à transition de spin

La deuxième stratégie synthétique vise à combiner les centres luminophores et de transition de spin dans une seule entité.

Au cours des dernières années, un certain nombre de matériaux bifonctionnels ont été rapportés en combinant des propriétés de luminescence et de transition de spin dans la même molécule (voir le schéma 7). Ces deux propriétés sont obtenues soit en intégrant une partie luminophore au ligand entourant le centre métallique de transition<sup>96-101</sup>, soit en associant un

métal des terres rares et un métal de transition <sup>92-94</sup> soit en utilisant un luminophore comme contre-ion du cation à transition de spin<sup>95</sup>.

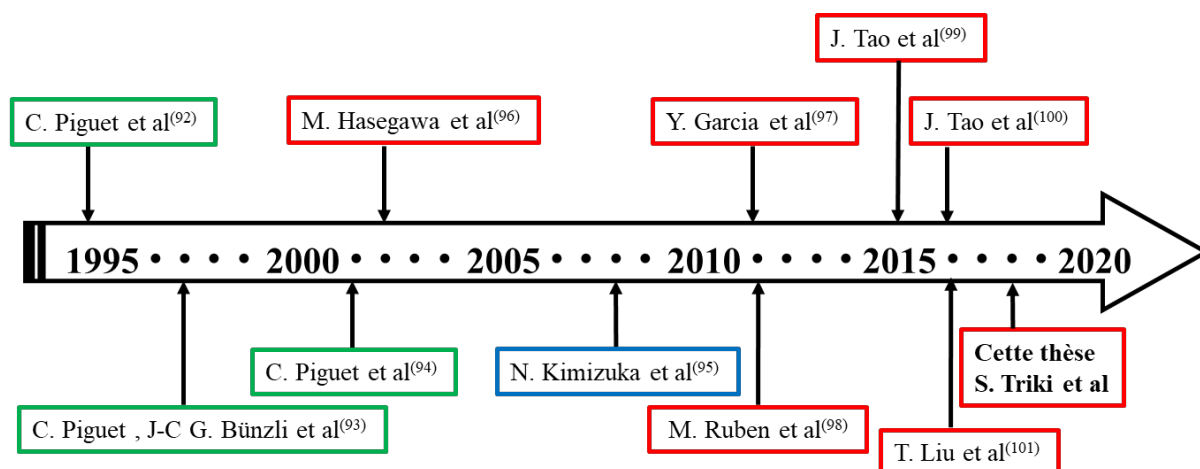


Schéma 7. Chronologie du développement de matériaux fluorescents à transition de spin.

### 3.6.2.1. Complexes hétérodimétalliques d-f

Au cours des années 1990, Piguet et al.<sup>92-94</sup> ont rapporté une série des complexes hétérodinucléaire de formule générale  $[\text{LnFe}(\text{L})_3]^{5+}$  où (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Y ou Sc) et L= 2- [6- (diéthylcarbamoyle) pyridin-2-yl] -1,1'-diméthyl-2'- (5-méthylpyridin-2-yl) -5,5'-méthylènebis(1H-benzimidazole) (voir la figure 47) . Les complexes obtenus, en solution et à l'état solide, par la réaction de ligand « L » avec un mélange stœchiométrique de Fe(II) et Ln(III), ont montré des propriétés de transition de spin et de luminescence. Ce sont les premiers travaux à introduire la perspective d'utiliser du Fe(II) comme accepteur polyvalent pour moduler la luminescence des ions lanthanides dans les complexes hétérodimétalliques d-f par FRET. En raison des bandes d'absorption distinctes (d-d et MLCT) du Fe(II) dans les deux états de spin et de leur chevauchement spectral avec l'émission de Eu(III), on s'attendait à ce que le transfert d'énergie résonnant  $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$  dépende fortement de l'état de spin du fer. En conséquence, l'ion lanthanide peut être utilisé comme indicateur de l'état de spin de telles entités à transition de spin.

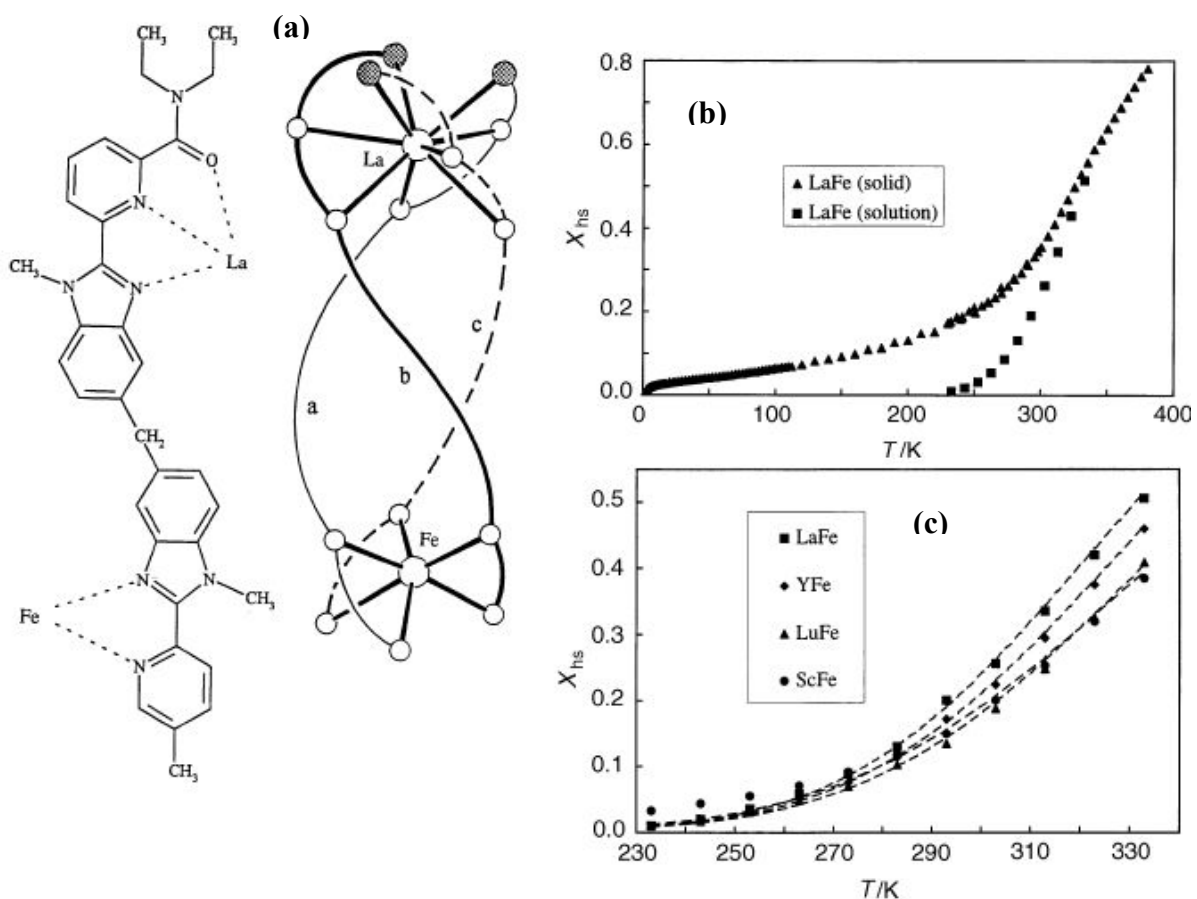


Figure 47. (a) Structure chimique du complexe  $[LaFe(L)_3]^{5+}$ ; (b) l'évolution du  $\gamma_{HS}(T)$  pour  $[LaFe(L)_3]^{5+}$  à l'état solide et en solution ; (c) l'évolution du  $\gamma_{HS}(T)$  pour  $[LnFe(L)_3]^{5+}$  (Ln=La, Y, Lu, Sc)<sup>94</sup>.

### 3.6.2.2. Contre-ion luminophore

Kimizuka et ses collaborateurs<sup>95</sup> ont synthétisé des complexes sous forme du polymère 1D, à savoir  $Fe(4-C_{12}H_{25}OC_3H_6-trz)_3X_2$ , où X est un chromophore organique [9,10-diméthoxyanthracène-2-sulfonate (Anth-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou 1-pyrenesulfonate (Py-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)], qui agit comme contre-ion dans le complexe (voir la figure 48). Dans les deux composés, le luminophore et le centre TS sont associés par interactions ioniques, c'est-à-dire que la quantité de chaque composant peut être modifiée individuellement pour ajuster les propriétés du matériau. Dans les deux cas, le complexe forme des nanostructures fibreuses qui subissent une transition de spin dans le toluène.

Les auteurs n'ont pas observé de lien évident entre la transition de spin et l'intensité de la luminescence du « Anth-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ». En revanche, dans le cas du (Py-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), la fluorescence du contre-ion est désactivée dans l'état BS en raison du chevauchement du pic d'émission avec la transition  $^1A_1 \rightarrow ^1T$ .

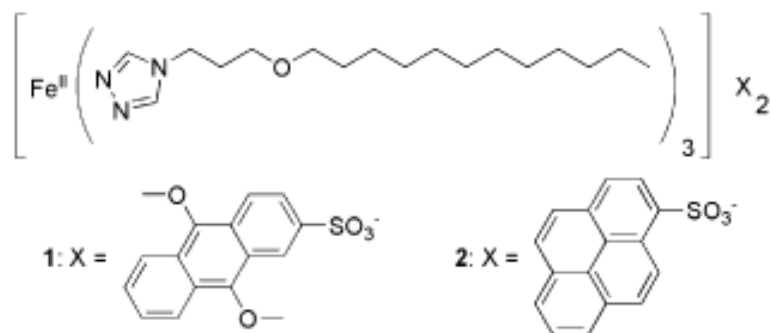


Figure 48. Structure chimique du complexe  $Fe(4-C_{12}H_{25}OC_3H_6-trz)_3X_2^{95}$ .

### 3.6.2.3. Ligand luminophore

En 2002, Hasegawa et al.<sup>96</sup> ont rapporté le comportement fluorescent dépendant de la température (dans la solution méthanol / éthanol) de deux complexes à TS à base des dérivés du ligand fluorescent de bzp (bzp = 2,6-bis (benzimidazole-2-yl) pyridine), à savoir  $[Fe(bzp-H_2)_2](ClO_4)_2$  et  $[Fe(bzp-H)_2]$  (voir la figure 49). Dans cette étude, les deux complexes sont fluorescents dans les deux états HS et BS et l'intensité des émissions augmente avec la diminution de la température. Les auteurs ont estimé la proportion d'états HS et BS à partir de spectres de fluorescence en utilisant l'équation de Boltzman à différentes températures, ce qui a confirmé les résultats obtenus à partir d'autres méthodes de caractérisations telles que la susceptibilité magnétique, les mesures en IR et UV-vis. Ils ont montré qu'il est possible de fournir des informations quantitatives concernant la fraction de chaque état de spin dans les matériaux de Fe (II) en suivant les propriétés fluorescentes en fonction de la température.

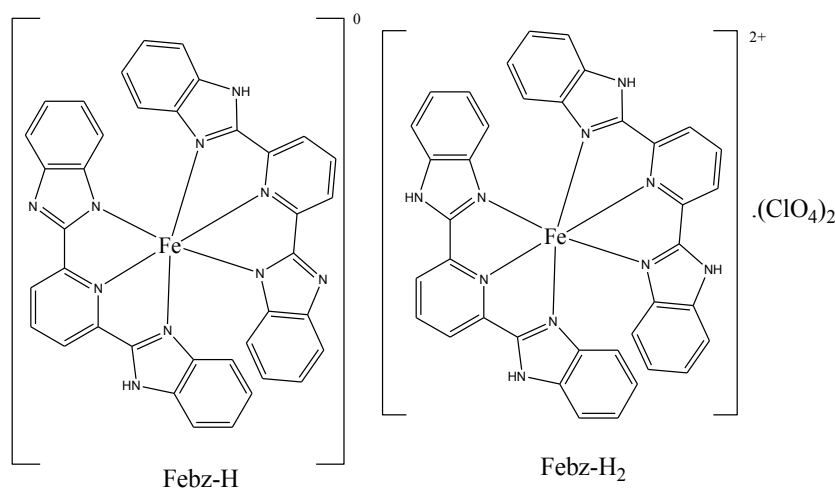


Figure 49. Structures de deux complexes de fer (II) avec des benzimidazoles<sup>96</sup>.

Le premier exemple de la famille des triazoles a été décrit, en 2011, par Garcia et al.<sup>97</sup> Le ligand utilisé, le N-salicylidène-4-amino-1,2,4-triazole (L), a été obtenu en substituant un groupement fonctionnel sur la position 4 du ligand de 1,2,4-triazole. La complexation de ce ligand avec  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$  donne un complexe dinucléaire  $[\text{Fe}_2(\text{L})_5(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{MeOH}$ , présentant une transition de spin plus ou moins abrupte à 150K (voir la figure 50).

L'évolution de la longueur d'onde d'émission en fonction de la température montre deux réponses différentes selon l'état de spin du complexe. Dans l'état BS, le complexe présente une bande caractéristique d'émission à  $\lambda = 394$  nm et dans l'état HS, il présente deux bandes d'émission, l'une à 414 nm qui est la bande d'émission de l'état BS décalée et une nouvelle bande à 510 nm. Une corrélation entre les propriétés magnétiques et de fluorescence a été aussi observée (voir la figure 50-b). Il apparaît également que l'évolution de l'intensité des bandes d'émission en fonction de la température est irrégulière dans la région de la TS, mais cela n'a pas été discuté par les auteurs.

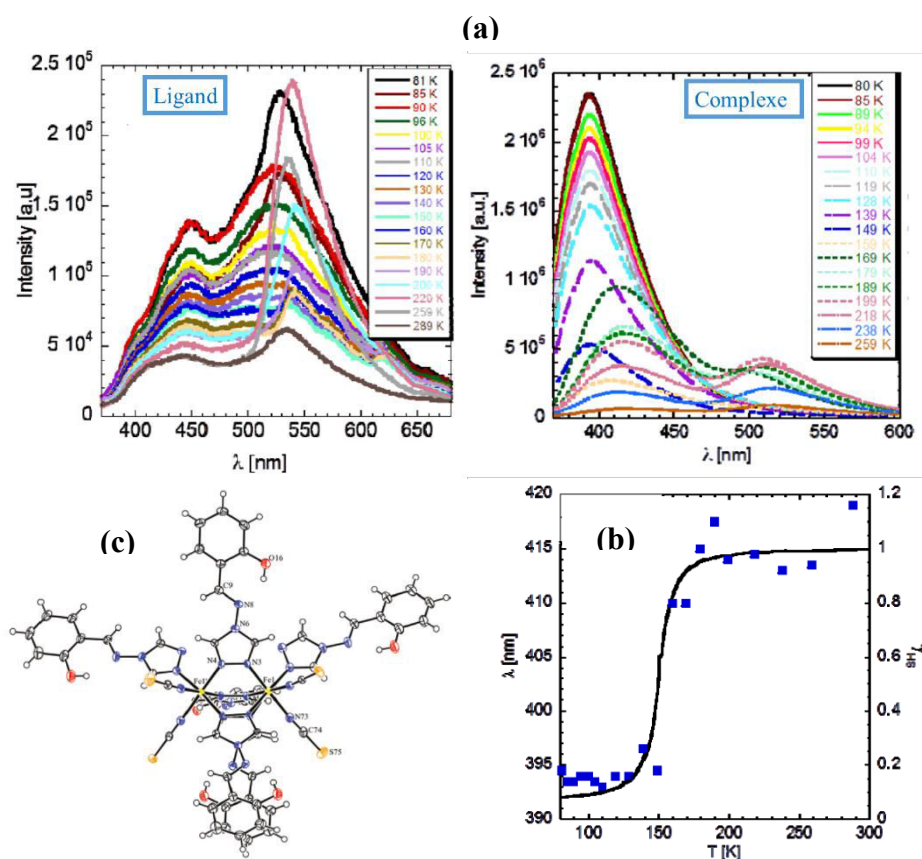


Figure 50. (a) les spectres d'émission du ligand et du complexe à différentes températures ; (b) la corrélation entre la longueur d'onde d'émission et les propriétés magnétiques ; (c) la structure cristalline du complexe dinucléaire<sup>97</sup>.

Durant la même année, Ruben et al.<sup>98</sup> ont greffé un dérivé du pyrène (entité luminophore) sur le ligand bpp (2,6-di(1H-pyrazol-1-yl) pyridine), séparé par un groupe organique souple pour former le (4-(2,6-di(1H-pyrazol-1-yl)pyridin-4-yl)benzyl 4-(pyren-1-yl) butanoate (L2)), ou directement lié pour former (2,6-di (1H-pyrazole-1-yl) 4-(pyren-1-yl) pyridine (L1)). La complexation de ces ligands avec le Fe(II) a donné trois complexes ayant des propriétés magnétiques très différentes, à savoir [Fe(L1)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**1**) [Fe(L2)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**2**) et [Fe(L2)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O(**3**). Le composé (**1**) ne présente pas de transition de spin et reste bloqué dans l'état HS. En revanche, les deux autres complexes (**2**) et (**3**) présentent des transitions de spin très similaires avec des températures de transition de 216 et 218 K, respectivement. Le complexe (**3**) est fluorescent dans l'intervalle de température 17 K - 295 K (voir la figure 51) mais aucune corrélation évidente entre les propriétés de transition de spin et de fluorescence n'a pu être établie dans ce matériau.

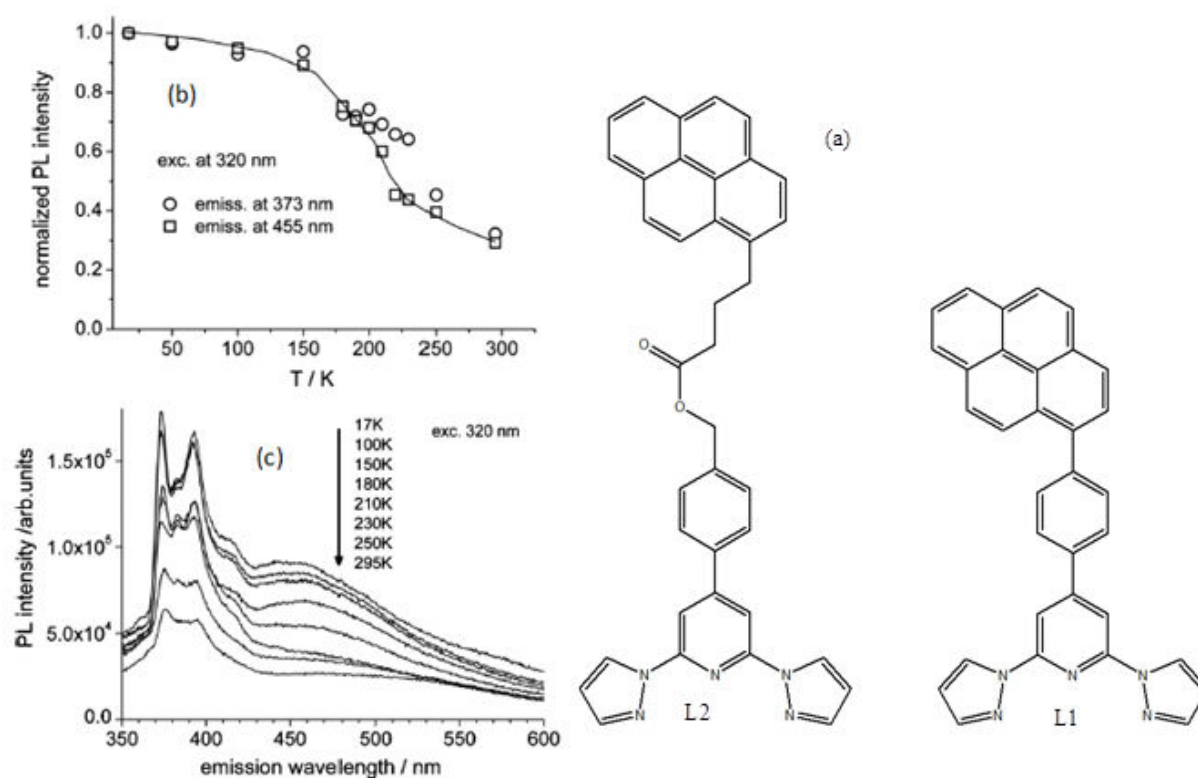


Figure 51. (a) Structure chimique des ligands ; (b) Spectres d'émission du composé 3 à différentes températures, (c) Intensité d'émission du composé 3 en fonction de la température<sup>98</sup>.

En 2015, soit quatre ans plus tard, un autre exemple de complexe à TS luminescent de la famille des triazoles a été décrit par J. Tao et al.<sup>99</sup>. Les fluorophores 1-pyrenecarboxaldéhyde (PCA) et la Rhodamine B (RhB) ont été greffés sur le polymère de coordination [Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les polymères greffés présentent une transition de spin

avec une hystérésis de 10 K (voir la figure 52). L'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la température est irrégulière dans la région de la transition de spin. Les auteurs ont observé que le maximum de l'intensité de l'émission indique la valeur de la température de transition (les courbes de l'évolution de l'intensité de la fluorescence et de la première dérivée de la susceptibilité magnétique par rapport à la température  $\partial\chi_m T/\partial T$  sont bien corrélées dans la région de transition, voir la figure 52.c). Les auteurs relèvent cependant que le mécanisme de la corrélation n'est pas clair<sup>100</sup>.

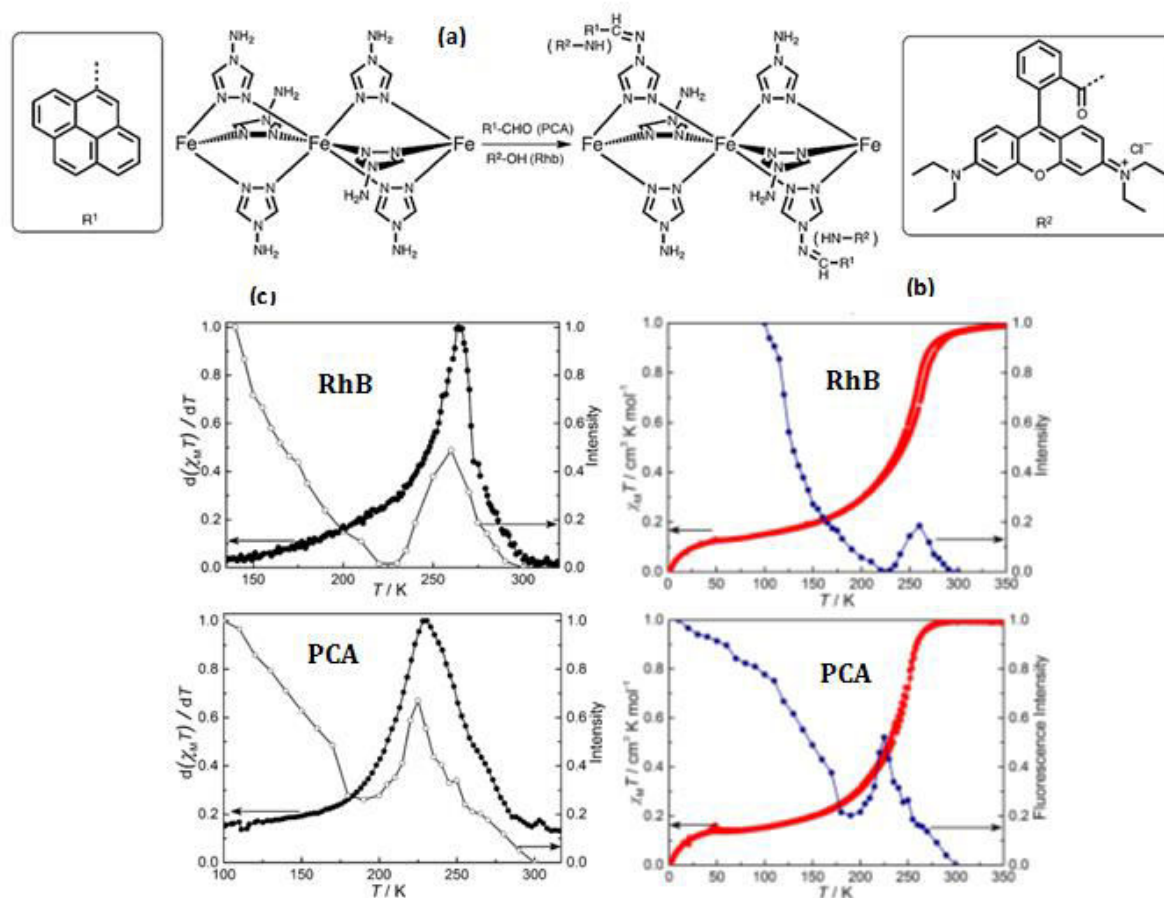


Figure 52. (a) Structure chimique du polymère de coordination ; (b) l'évolution de l'intensité de la fluorescence et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ; (c) l'évolution de l'intensité de la fluorescence et la susceptibilité magnétique différentielle  $\partial\chi_m T/\partial T$  en fonction de la température<sup>99</sup>.

Afin d'intégrer rationnellement les propriétés de transition de spin et de fluorescence corrélées dans la même entité chimique et de comprendre le mécanisme de corrélation, un nouveau complexe dinucléaire,  $[\text{Fe}_2(\text{pnm})_5(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{MeOH}$  [Pnm = phényl-N- (4H-1,2,4-triazol-4-yl) méthanimine], a été étudié récemment par ces auteurs qui ont travaillé sur un ligand similaire à celui rapporté par Garcia et al.<sup>97</sup>. Ce complexe présente une transition de

spin en trois étapes centrées autour des températures 88 K, 130 K et 155 K avec hystérérésis de largeur, respectivement, égales à 3, 10 et 2 K (voir la figure 53)<sup>100</sup>.

À température ambiante, les maximums d'émission de fluorescence du complexe et du ligand (Pnm) se situent à 515 et 466 nm, respectivement, montrant que le changement est dû à la coordination du ligand. L'étude des propriétés fluorescentes en fonction de la température a montré que l'intensité d'émission du ligand diminue régulièrement avec l'augmentation de la température. Par contre, dans le cas du complexe, l'intensité d'émission varie et présente trois maxima dans les intervalles de température 80-95K, 125-135K et 145-190 K. Ces variations par étapes des intensités d'émission de fluorescence sont clairement couplées avec la transition de spin à trois étapes (voir la figure 53.b), dans laquelle chaque étape de conversion BS  $\rightarrow$  HS provoque une augmentation abrupte de l'émission de fluorescence. À la fin de chaque étape, l'intensité des émissions de fluorescence diminue en raison de l'augmentation de la température.

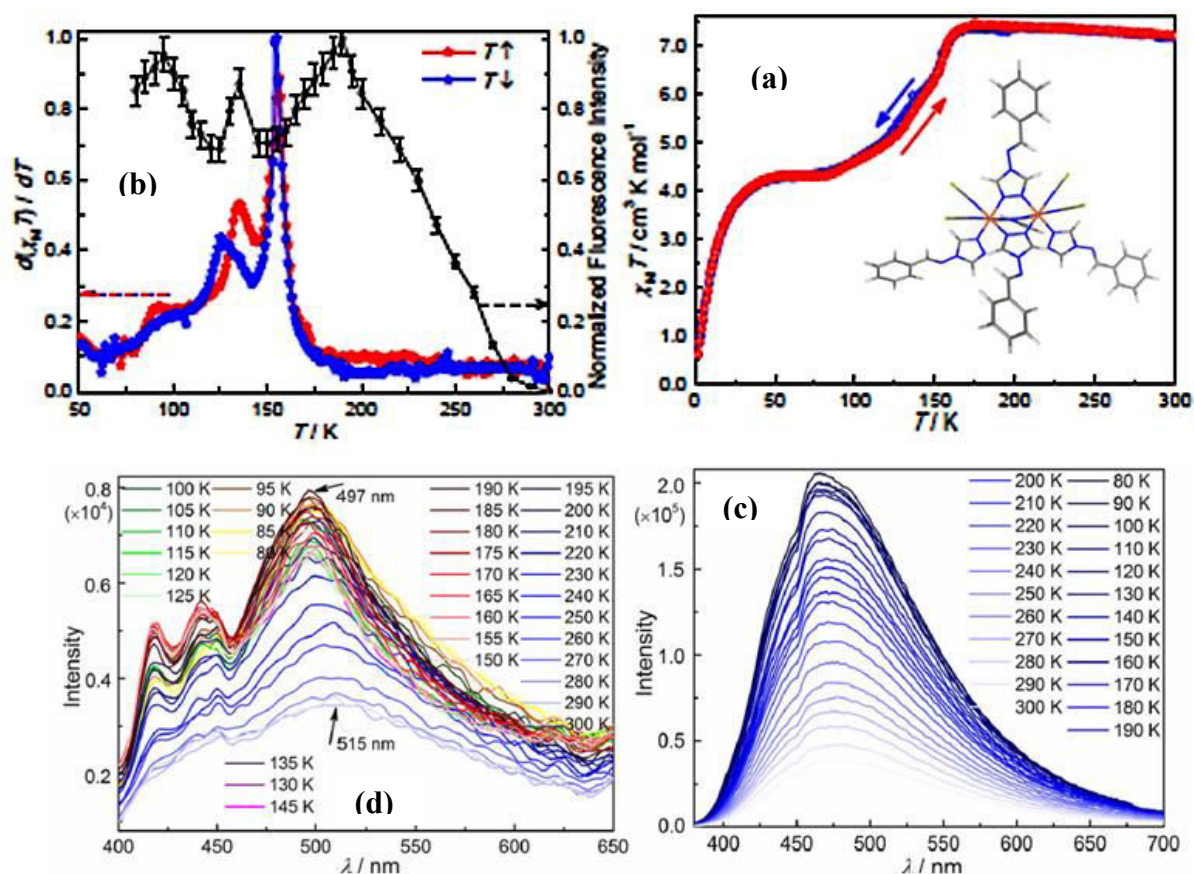


Figure 53. (a) Structure cristalline du complexe dinucléaire et l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ; (b) l'évolution de l'intensité de la fluorescence et la susceptibilité magnétique différentielle  $\partial\chi_M T / \partial T$  en fonction de la température ; (c) les spectres d'émission du ligand Pnm à différentes températures ; (d) les spectres d'émission du complexe à différentes températures<sup>100</sup>.

Dans la même période, T. Liu et al.<sup>101</sup> ont synthétisé deux complexes mononucléaires de Fe(II) à base de ligand fluorescent (napht-1-yl) -N- (3,5-di (pyridin-2-yl) -4H-1,2,4-triazol-4-yl) méthanimine (L), à savoir [Fe(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**1**) et [Fe(L)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] (**2**). Les études structurales et magnétiques sur les deux complexes confirment la présence de comportements de la transition de spin et montrent que la nature du contre-ion (NCS<sup>-</sup> ou NCSe<sup>-</sup>) déplace la température de transition d'environ 60K. Ces mesures ont été confirmées par les résultats de spectroscopie Raman et IR en fonction de la température. L'étude photomagnétique montre qu'à basse température, les deux complexes présentent un effet LIESST (voir la figure 54).

Les auteurs ont montré que les deux complexes sont fluorescents à travers la plage de température étudiée de 90K à 170 K et que l'intensité d'émission augmente avec une diminution de la température. Là encore, aucune corrélation entre les propriétés de transition de spin et de fluorescence n'a pu être établie.

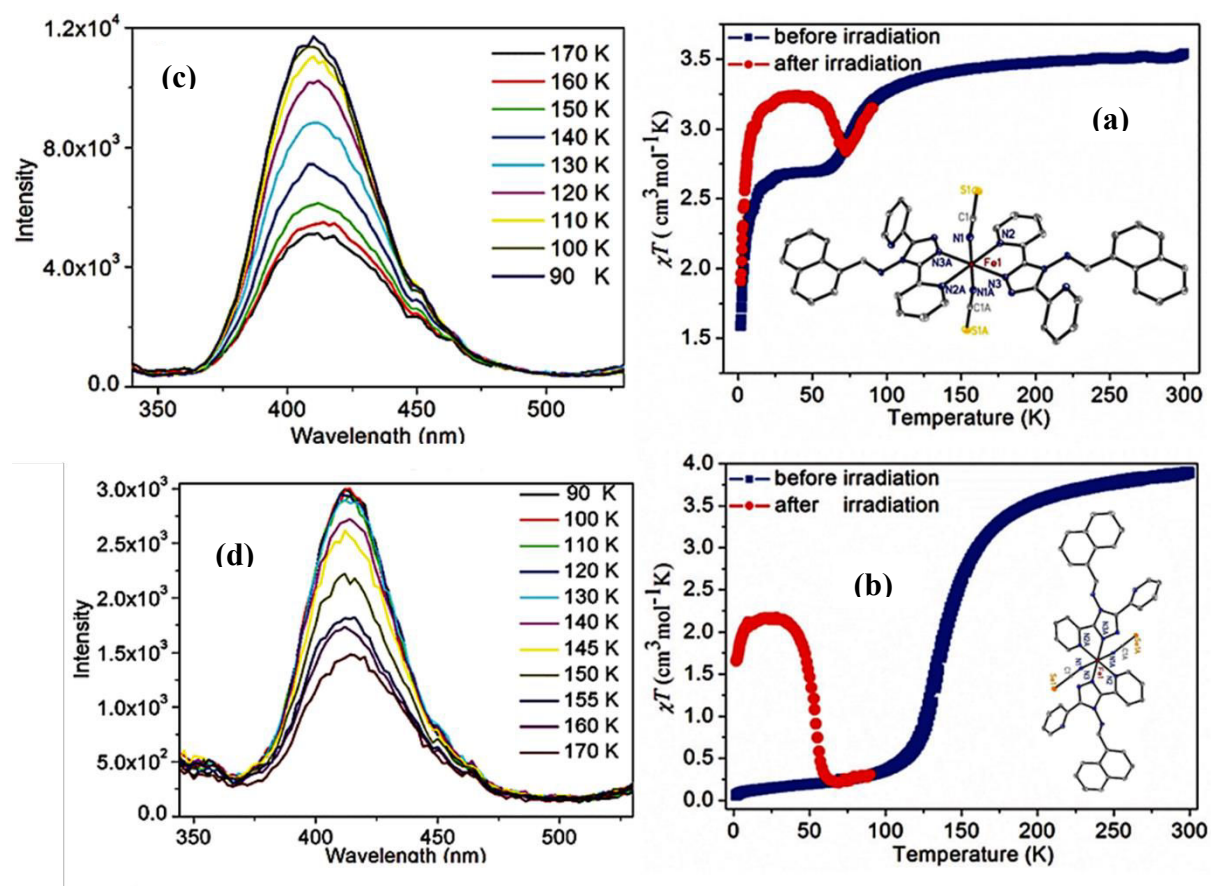


Figure 54. Structure cristalline et l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, (a) du complexe (**1**), (b) du complexe (**2**) ; les spectres d'émission, (c) du complexe (**1**), (d) du complexe (**2**), à différentes températures<sup>101</sup>.

## Conclusion et objectifs de thèse

Au travers de cet ensemble de rappels, nous voudrions dégager quelques points utiles pour la compréhension de la suite de ce manuscrit.

Comme nous l'avons déjà souligné, la transition de spin thermique se produit lorsque l'énergie du champ cristallin ( $\Delta_o$ ) est proche à l'énergie d'appariement électronique. Dans ce cas, la différence d'énergie entre les deux états est faible et on peut envisager de passer d'un état BS à l'état HS stable via une perturbation extérieure telle qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse ou encore l'application d'un champ magnétique. La température reste le moyen le plus usité pour induire la transition et sert bien souvent de référence. Cette transition s'accompagne de modifications des propriétés physiques :

- les propriétés magnétiques (changement de l'état de spin s'accompagnant d'une transition de spin ou conversion de spin) ;
- les propriétés structurales. La transition BS  $\rightarrow$  HS s'accompagne du peuplement d'orbitales  $e^*_g$  antiliantes. Donc lors de la transition, on a une augmentation de la distance moyenne Fe-N de 0.16 à 0.24 Å qui s'accompagne d'une modification des propriétés vibrationnelles du complexe. A l'état solide, cette modification entraîne une modification du volume de la maille du cristal et des propriétés mécaniques du matériau.
- les propriétés optiques. Le changement dans le peuplement des orbitales d du métal entraîne également une modification des propriétés optiques des matériaux. En effet les transitions électroniques de type d-d dépendant de l'état de spin et provoquant un changement de couleur. Ce thermochromisme permet de détecter facilement la présence de la transition.

La transition de spin est en réalité une transition élastique. Par conséquent, elle est significativement influencée par les interactions intermoléculaires qui sont à l'origine de la présence de la coopérativité au sein du matériau. Selon la structure et la coopérativité, on peut observer cinq types de transitions de spin thermiques : graduelle, incomplète, plusieurs étapes, abrupte sans ou avec hystérésis. Ces interactions au sein du solide peuvent être modulées de manière plus ou moins contrôlée par d'autres facteurs tels que la nature du ligand, la présence de solvant ou de molécules d'eau dans la maille ou la nature et la taille du contre-ion utilisé. Dans ce contexte, le premier objectif de ces travaux de thèse consiste à étudier l'effets de contre-ions sur la transition de spin en utilisation du ligand à base de tétraazamacrocycle. Cet

objectif sera traité dans le **chapitre II** où nous verrons la synthèse, la caractérisation et les propriétés de trois complexes de fer avec différents contre-ions.

Comme nous l'avons vu dans le deuxième sous chapitre (chapitre I), les études structurales de la famille des composés de type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2$  sont, à ce jours, très limitées en raison de la difficulté à les obtenir sous forme de monocristaux. Cette limitation a empêché l'étude approfondie des relations structure-propriétés, pourtant connues pour être d'importance pour le phénomène de transition de spin. Dans ce contexte, le second objectif consiste à élaborer des systèmes polynucléaires pouvant être assimilés à la chaîne polymérique à base de triazole, pouvant être utilisés comme modèles pour bien comprendre l'origine de la coopérativité dans ces chaînes. Le **chapitre (III)** sera ainsi dédié à la synthèse de complexes trinucéaires à base de triazole et à l'étude de l'influence du groupement fonctionnel des dérivés 4-R-triazole sur la transition de spin.

Récemment, la recherche dans le domaine de la transition de spin s'est révélée être l'un des sujets d'actualité pour la conception de nouveaux systèmes moléculaires multifonctionnels, dans lesquels la transition de spin et d'autres propriétés intéressantes telle que la fluorescence, peuvent être combinées dans le même matériau. Plusieurs tentatives ont déjà été signalées pour la réalisation de tels matériaux bifonctionnels, principalement avec du fer (II). L'une des possibilités d'obtenir ces matériaux est la synthèse de matériaux composites et l'autre possibilité est de lier de manière covalente le fluorophore au centre métallique à TS. Cependant, la luminophore ne joue pas toujours son rôle dans le matériau en raison des interactions non covalentes avec le réseau à transition de spin.

Le premier complexe de Fe (II) qui présente une synergie à l'état solide entre la transition de spin et la fluorescence dans la même molécule est rapporté par l'équipe de Garcia en 2011. Les auteurs ont étudié l'évolution de la longueur d'onde d'émission du complexe en fonction de la température mais ils n'ont pas discuté l'irrégularité de l'évolution de l'intensité des bandes d'émission via la température dans la région de transition de spin. Quatre ans plus tard, J. Tao et al ont étudié ce type d'irrégularité sur un complexe 1D (voir la figure 52). Ils ont remarqué que, dans la région de la transition de spin, le maximum de l'intensité de l'émission indique la valeur de la température de transition. Après un an, ils ont confirmé cette hypothèse sur un autre complexe dinucléaire.

Il existe également des exemples où un fluorophore a été lié à un complexe TS, mais aucune corrélation entre l'état de spin et les propriétés d'émission n'a été observée.

Enfin, l'objectif final de ces travaux de thèse apparaîtra au cours du **chapitre IV** via la synthèse des matériaux bifonctionnels en combinant les propriétés magnétiques et de

luminescence. Pour cela, nous avons synthétisé un nouveau complexe mononucléaire à base d'un ligand fluorescent. Ce complexe présente une réelle synergie entre la transition de spin et la photoluminescence qui peut être utilisée comme sonde locale pour révéler la transition de spin ou pour évaluer localement la température du système.

## Références

1. **a)** Cambi, L.; Cagnasso, A.; *Atti R. Accad. Naz. Lincei* ; **1931**, 13, 809; **b)** Cambi, L. ; Szegö, L. ; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*; **1931**, 64, 2591; **c)** Cambi, L., Szegö, L.; Cagnasso, A.; *Atti. R. Accad. Naz. Lincei* ; **1932**, 15, 266; **d)** Cambi, L. ; Szegö, L. ; Cagnasso, A. ; *Atti. R. Accad. Naz. Lincei*; **1932**, 15, 329; **e)** Cambi, L.; Szegö, L.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*; **1933**, 66, 656; **f)** Cambi, L.; Malatesta, L.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*; **1937**, 70, 2067.
2. Stoufer, R. C.; Bush, D. H.; Hardley, W. B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1961**, 83, 3732.
3. **a)** Baker, W. A.; Bobonich, H. M.; *Inorg. Chem.*; **1964**, 3, 1184; **b)** Madeja, K.; König, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1963**, 25, 377.
4. Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*; **1964**, 280, 235.
5. Garcia, Y.; Gütllich, P.; *Top. Curr. Chem., Vol. 234; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York*, **2004**, 49.
6. **a)** Halepoto, D. M.; Holt, D. G. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Povey, D. C., Smith, G. W.; *Chem. Comm.*; **1989**, 1322; **b)** Sorai, M.; Yumoto, Y.; Halepoto, D. M.; Larkworthy, L. F.; *J. Phys. Chem. Solids.*; **1993**, 54, 421.
7. **a)** Ammeter, J. H.; Bucher, R.; Oswald, N.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1974**, 96, 7833; **b)** Switzer, M. E.; Wang, R.; Rettig, M. F.; Maki, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669 ; **c)** D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* , **1987**, 1912 ; **d)** J.H. Ammeter; *J. M. Resonance*, **1978**, 30/2, 299. **e)** J.H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, P. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher, E. Deiss, *Helvetica Chimica Acta*, 1981, 64, 1063. **f)** N. Hebendanz, F.H. Kohler, G. Muller, J. Riede, *J. A. C. S.*, **1986**, 3281.
8. **a)** Sim, P. G.; Sinn, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241; **b)** Kaustov, L.; Tal, M. E.; Shames, A. I.; Gross, Z.; *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503.
9. Krüger, H.J.; *Coord. Chem. Rev.*; **2009**, 253, 2450.
10. König, E.; *Coord. Chem. Rev.*; **1968**, 3, 471.
11. Larionov, S. V.; *Russ. J. Coord. Chem.*; **2008**, 34, 237.
12. Murray, K. S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2008**, 3101–3121.
13. Weber, B. ; Jäger, E.-G. ; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2009**, 465.
14. Van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H.; *Top. Curr. Chem., Vol. 233; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York*, **2004**, 259–324.

15. **a)** Stoufer, R. C.; Smith, D. W.; Cleavenger, E. A.; Norris, T. E.; *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1167; **b)** Gatteschi, D.; Ghilardi, C. A.; Orlandini, A.; Sacconi, L.; *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3023; **c)** Zarembowitch, J.; Kahn, O.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589; **d)** Zarembowitch, J.; *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255; **e)** Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Real, J. A.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5535; **f)** Heinze, K.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Schrober, P.; *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457; **g)** Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C; Niel, V.; Antonio Real, J.; *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 9-10.
16. **a)** Klaui, W.; *Chem. Comm.*; **1979**, 700; **b)** Gutlich, P.; McGarvey, B. R.; Klaui, W.; *Inorg. Chem.*; **1980**, 19, 3704; **c)** Eberspach, W.; El Murr, E.; Klaui, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 915; **d)** Navon, G.; Klaui, W.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2722; **e)** Klaui, W.; Eberspach, W.; Gutlich, P.; *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977.
17. Gütlich, P.; Gaspar A. B.; Garcia, Y.; *Beilstein J. Org. Chem.*, **2013**, 9, 342.
18. **a)** Gütlich, P.; Hauser, A.; *Spiering, H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024; **b)** Gütlich, P.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2012**, 638, 15.
19. N. Bridonneau, J. Long, J.-L. Cantin, J. von Bardeleben, S. Pillet, E.-E. Bendeif, D. Aravena, E. Ruizd and V. Marvaud, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 8229-8232
20. Anderson, P. A.; Astley, T.; Hitchman, M. A.; Keene, F. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Skelton, B. W.; Tiekink, E. R. T.; Toftlund, H.; White, A. H.; *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3505-3512; **b)** Imatomi, S.; Sato, T.; Hamamatsu, T.; Kitashima, R.; Matsumoto, N.; *Bull. Chem. Soc.Jpn.*, **2007**, 80, 2375-2377 ; **c)** Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121-141;
21. **a)** Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Savariault, J. M.; Varret, F.; Tuchagues, J.-P.; *Inorg. Chem.*; **1994**, 33, 271; **b)** Bousseksou, A.; Salmon, L.; Varret, F.; Tuchagues, J.-P.; *Chem. Phys. Lett.*; **1998**, 282, 209 ; **c)** Weber, B.; Kaps, E.; Weigand, J.; Carbonera, C.; Letard, J.-F.; Achterhold, K.; Parak, F. G.; *Inorg. Chem.*; **2008**, 47, 487.
22. Quesada, M.; de Hoog, P.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Donnadieu, B.; Massera, C.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Reedijk, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1353-1361 ;
23. Hayami, S.; Gu, Z.; Einaga, Y.; Kobayasi, Y.; Ishikawa, Y.; Yamada, Y.; Fujishima, A.; Sato, O.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40, 3240-3242;
24. König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K.; Waigel, J.; Sacconi, L.; *Inorg. Chem.*; **1984**, 23, 1241;
25. **a)** Arroyave, A.; Lennartson, A.; Dragulescu-Andrasi, A.; Pedersen, K. S.; Piligkos, S.; Stoian, S. A.; Greer, S. fM.; Pak, C.; Hietsoi, O.; Phan, H.; Hill, S.; McKenzie, C. J.;

- Shatruck, M.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 5904-5913; **b)** Hogue, C.; Feltham, H. L. C.; Miller, R. G.; Brooker, S.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 4152-4165;
26. C. Genre ; *Thèse de doctorat, Université de Lyon - École normale supérieure de Lyon*, **2007**.
  27. Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M.; *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 490–494 ;
  28. König, E.; Ritter, G. J.; *Solid. State. Comm.* **1976**, 18, 279.
  29. Matouzenko, G. S.; Luneau, D.; Molnar, G.; Ould-Moussa, N.; Zein, S.; Borshch, S. A.; Bousseksou, A.; Averseng, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2006**, 2671.
  30. Kosone, T. ; Kachi-Terajima, C.; Kanadani, C.; Saito, T.; Kitazawa, T.; *Chem. Lett.*; **2008**, 37, 422.
  31. Atmani Rafiqi, C. ; *Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, **2011**.
  32. Bousseksou, A. ; Constant-Macuada, H.; Varret, F.; *J. Phys. I Fr*; **1995**, 747.
  33. Gütllich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; *Coord. Chem. Rev.*; **2005**, 249 1811.
  34. Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Sinn, E.; White, A. H.; *Inorg. Chem.*; **1969**, 8, 1837.
  35. Slichter, C. P.; Drickamer, H. G.; *J. Chem. Phys.*; **1972**, 56, 2142.
  36. Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Levchenko, G.; Fitzsimmons, B.; Gütllich, P.; *J. Phys. Chem. B*; **2004**, 108, 7723.
  37. Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütllich, P.; *J. Mater. Chem.* ; **2000**, 10, 2274.
  38. König, E.; Ritter, G.; Grünsteudel, H.; Dengler, J.; Nelson, J.; *Inorg. Chem.*; **1994**, 33, 837.
  39. Molnár, G. ; Guillon, T.; Ould Moussa, N.; Rechinat, L. ; Kitazawa, T.; Nardone, M.; Bousseksou, A.; *Chem. Phys. Lett.*; **2006**, 423, 152.
  40. Qi, Y. ; Müller, E.W.; Spiering, H.; Gütllich, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503.
  41. Bousseksou, A. ; Negre, N. ; Goiran, M. ; Salmon, L. ; Tuchagues, J.-P. ; Boillot, M.-L. ; Boukheddaden, K. ; Varret, F.; *Eur. Phys. J. B* ; **2000**, 13, 451.
  42. Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.
  43. **a)** Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1-4; **b)** Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Spiering, H.; Hauser, A.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174-2178.
  44. Collison, D.; Garner, C. D.; Mc Grath, C. M.; Mosselmans, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J.M.W.; Sinn, E.; Toung, N.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371.

45. **a)** Renz, F.; Spiering, H.; Goodwin, H.A.; Gütllich, P.; *Hyper. Inter.*, **2000**, 126, 155–158;  
**b)** Freysz, E.; Montant, S.; Létard, S.; Létard, J. F.; *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 394, 318-323; **c)** Degert, J.; Lascoux, N.; Montant, S.; Létard, S.; Freysz, E.; Chastanet, G.; Létard, J. F.; *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 206-210.
46. McGarvey, J. J.; Lawthers, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, **1982**, 906.
47. Hauser, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543-548.
48. G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8921-8931
49. Roubeau, O.; Gomez, J. M. A.; Balskus, E.; Kolnaar, J. J. A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; *New J. Chem.*, **2001**, 25, 144;
50. Sorai, M.; Ensling, J.; Hasselbach, K. M.; Gütllich, P.; *Chem. Phys.*, **1977**, 20, 197.
51. Sorai, M.; Ensling, J.; Gütllich, P.; *Chem. Phys.*, **1976**, 18, 199.
52. P. Chakraborty, C. Enachescu, C. Walder, R. Bronisz, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9714-9722.
53. S. Zheng, M. A. Siegler, J. S. Costa, W. -T. Fu, S. Bonnet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1033-1042;
54. C. Baldé, C. Desplanches, F. Le Gac, P. Guionneau, J. -F. Létard, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 7820-7829 ;
55. Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D.; *Acta Cryst.*, **2003**, B59, 479-486 ;
56. J. Tao, R.- J. Wei, R.- B. Huang, L.- S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 703–737
57. **a)** Greenwood, N. N.; Gibb, T. C.; *Mössbauer Spectroscopy; Chapman and Hall: London, 1971*; **b)** Gütllich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X.; *Eds. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry – Fundamentals and Applications; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2011*; **c)** Gütllich, P.; *Spin Transition in Iron Compounds. In Chemical Mössbauer Spectroscopy; Herber, R. H., Ed.; Plenum: New York, 1984*; 27–64; **d)** Gütllich, P.; *Spin Transition in Iron Complexes. In Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry; Long, G. J., Ed.; Plenum: New York, 1984*; 1, 287–338; **e)** Gütllich, P.; Garcia, Y.; *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2010**, 217, 012001.
58. Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembovitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152
59. Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L.; *Z. Naturforsch. B.* **1977**, 32, 1421.
60. Pittala, N.; Thétiot, F.; C. Charles ; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M.; *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8356-8359;

61. **a)** Diez-Barra, E.; De la Hoz, A.; Rodriguez-Curiel, R. I.; Tejeda, J.; *Tetrahedron*, **1997**, 53, 2253; **b)** Lee, S. W.; Lee, J. W.; Jeong, S. H.; Park, I. W.; Kim, Y. M.; Jin, J. I.; *Synthetic Metals*, **2004**, 142, 243 ; **c)** Horváth, A.; *Synthesis*, **1995**, 9, 1183 ;
62. Wiley, R. H.; Hart, A. J.; *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1368;
63. **a)** Bartlett, R. K.; Humphrey, I. R.; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1664; **b)** Railliet, A. P.; Saf  n, D. A.; Robeyns, K.; Garcia, Y. ; *CrystEngComm*, **2012**, 14, 4812–4818 ; **c)** Naik, A. D. ; Marchand-Brynaert, J.; Garcia, Y.; *Synthesis* **2008**,1, 149–154.
64. Bayer, H. O.; Cook, R. S.; von Mayer, W. C.; *US Pat.* **1974**, 3,821,376.
65. **a)** Gorter, S.; Engelfriet, D. W.; *Acta Cryst. B*, **1981**, 37, 1214; **b)** Haasnoot, J. G.; de Keyter, G. C. M.; Verschoor, G. C.; *Acta Cryst. C*, **1983**, 39,1207.
66. **a)** Jarvis, J. A. J.; *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 964 ; **b)** Engelfriet, D. W.; Verschoor, G. C.; *Acta Cryst. B*, **1981**, 37, 237.
67. Oro, L. A.; Pinillos, M. T.; Tejel, C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 1687.
68. Muller-Buschbaum, K.; Mokaddem, Y.; Holler, C. J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 634, 2973.
69. Yokoyama, T.; Murakami, Y.; Kiguchi, M.; Komatsu, T.; Kojima, N.; *Phys. Rev.B*, **1998**, 58, 14238 ;
70. Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Bravic, G.; Guionneau, P.; Chasseau, D.; Cascarano, G. L.; Moscovici, J.; Lambert, K.; Michalowicz, A.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357–6365 ;
71. D  rtu, M. M.; Neuhausen, C.; Naik, A. D.; Rotaru, A.; Spinu, L.; Garcia, Y.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5723 ;
72. **a)** Urakawa, A.; Van Beek, W.; Monrabal-Capilla, M.; Galán-Mascaros, J.-R.; Palin, L.; Milanesio, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1323–1329;
73. Grosjean, A.; Daro, N.; Kauffmann, B.; Kaiba, A.; Letard, J.-F.; Guionneau, P.; *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12382–12384 ;
74. Hayami, S.; *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **2013**
75. Sato, O.; Li, Z.Y.; Kang, S.; Kanegawa, S.; *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **2013**.
76. Sheperd, H. J.; Quintero, C. M. ; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A.; *Spin-Crossover Materials-Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **2013**.

77. Valeur, B. ; *Molecular Fluorescence- Principles and Applications* ; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
78. Valeur, B.; Berberan-Santosauth, M. N.; *Molecular Fluorescence- Principles and Applications* ; Wiley-VCH : Weinheim, **2012**.
79. Förster, T. H.; *Ann. Phys.* 1948, 2, 55-75.
80. Dexter, D. L.; *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 836-850.
81. Förster, T. H.; *Discuss. Faraday Soc.* 1959, 27, 7-17.
82. Selvin, P. R. ; Hearst, J. E.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1994, 91, 10024-10028
83. G. Bourg-Heckly ; *cours sur le transfert de l'énergie d'excitation* ; 2011
84. **a)** Lo, K. K.-W.; Lee, T. K.-M.; Zhang, K. Y. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1845-1854; **b)** Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Ng, D. C.-M.; Cheung, K.-K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 40-46; **c)** Lo, K. K.-W.; Tsang, K. H.-K.; Sze, K.-S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1714-1722; **d)** Lo, K. K.-W.; Li, C.-K.; Lau, K.-W.; Zhu, N. *Dalton Trans.* **2003**, 4682-4689 ; **e)** Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Chung, C.-K.; Tsang, K. H.-K.; Ng, D. C.-M.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1434-1450; **f)** Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2004**, 23, 3459-3465.
85. **a)** Zrazhevskiy, P.; Sena, M.; Gao, X.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4326–4354; **b)** Liu, J.-H.; Fan, J.-B.; Gu, Z.; Cui, J.; Xu, X.-B. ; Liang, Z.-W. ; Luo, S.-L. ; Zhu, M.-Q.; *Langmuir*, **2008**, 24, 5241-5244.
86. Lavis, L. D.; Raines, R. T.; *Chem. Biol.*, **2008**, 3, 142-155.
87. **a)** Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H.; *Chem. Lett.* **2008**, 37, 374-375 ; **b)** Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H.; *Thin Solid Films*, **2008**, 517, 1465-1467; **c)** Matsuda, M.; Kiyoshima, K.; Uchida, R.; Kinoshita, N.; Tajima, H.; *Thin Solid Films* , **2013**, 531, 451-453.
88. Holland, J. M.; McAllister, J. A.; Kilner, C. A.; Thornton-Pett, M.; Bridgeman, A. J.; Halcrow, M. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548-554.
89. Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Chen, X.-W.; Delgado, J. J.; Colacio, E.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3290-3293.
90. Tovee, C. A.; Kilner, C. A.; Thomas, J. A.; Halcrow, M. A.; *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2069–2077.
91. Kershaw Cook, L. J.; Halcrow, M. A.; *Polyhedron*, **2015**, 87, 91.
92. Piguet, C.; Rivara-Minten, E.; Hopfgartner, G.; Bünzli, J.-C. G.; *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1651.

93. Piguet, C.; Rivara-Minten, E.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J.-C. G., Hopfgartner, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 421.
94. Edder, C.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3014.
95. Hasegawa, M.; Renz, F.; Hara, T.; Kikuchi, Y.; Fukud, Y.; Okubo, J.; Hoshi, T.; Linert, W.; *Chem. Phys.*, **2002**, 277, 21.
96. Matzukizono, H.; Kuroiwa, K.; Kimizuka, N.; *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 446.
97. Garcia, Y. ; Robert, F. ; Naik, A. D. ; Zhou, G. ; Tinant, B. ; Robeyns, K. ; Michotte, S. ; Piraux, L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850.
98. González-Prieto, R.; Fleury, B.; Schramm, F.; Zoppellaro, G.; Chandrasekar, R.; Fuhr, O.; Lebedkin, S.; Kappesa, M.; Ruben, M.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7564.
99. Wang, C.-F.; Li, R.-F.; Chen, X.-Y.; Wei, R.-J.; Zheng, L.-S.; Tao, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1574.
100. Wang, C.-F.; Sun, M.-J.; Guo, Q.-J.; Cao, Z.-X. ; Zheng, L.-S.; Tao, J.; *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 14322.
101. Wang, J. L.; Liu, Q.; Lv, X. -J.; Wang, R. -L.; Duan, C.-Y.; Liu, T.; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 18552.

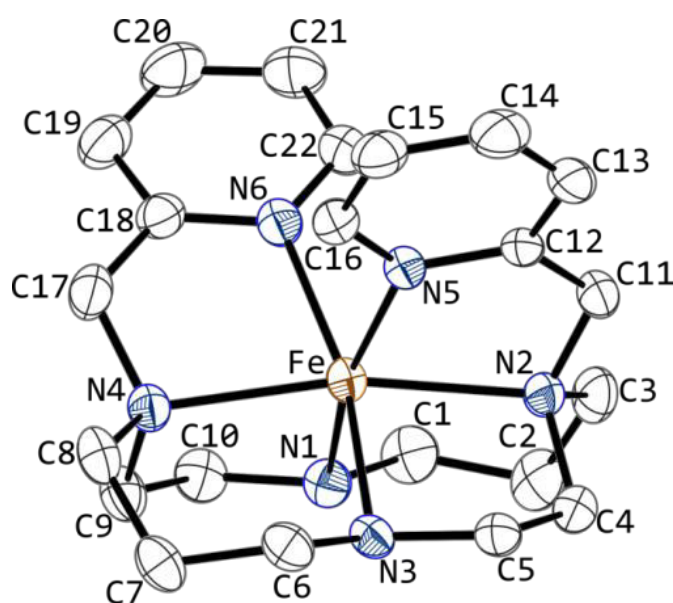
## Chapitre II

# Effets de contre-ion et de solvant sur la transition de spin



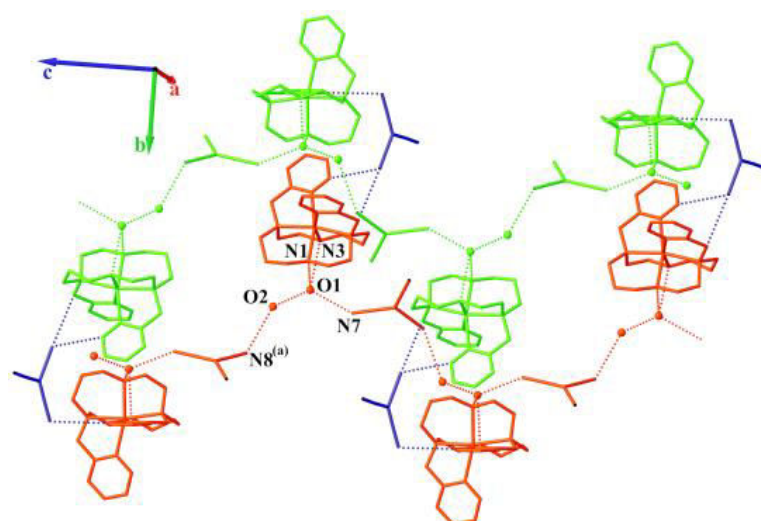
## Résumé du chapitre en français

Deux nouveaux complexes de Fe(II) de formules  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) et  $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylmethyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tétraazacyclotétradécane}$ ;  $\text{tcm}^- = [\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ) ont été préparés et caractérisés par diffraction de rayons X et par des études magnétiques détaillées. Ces deux exemples originaux ont été comparés au premier système à base tétraazamacrocyclye  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**), préparé en 2009 au sein de notre équipe<sup>1</sup>. Pour les trois dérivés, les études structurales ont révélé un complexe cationique de Fe(II) dans lequel l'ion Fe(II) adopte un environnement octaédrique déformé de type  $\text{FeN}_6$  (Figure 1).

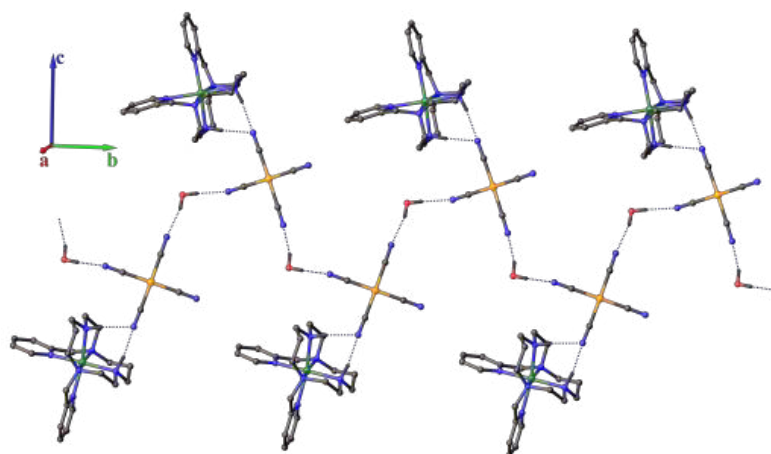


**Figure 1.** Structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$  dans les dérivés **1-3**.

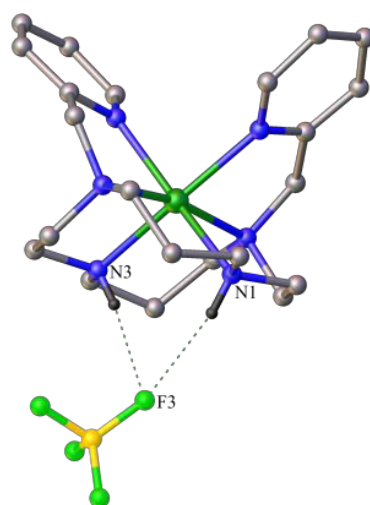
L'examen minutieux des interactions intermoléculaires entre le complexe  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ , les différents contre-ions ( $\text{tcm}^-$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**2**) et  $(\text{BF}_4)^-$  (**3**)) et les molécules de solvants ( $\text{H}_2\text{O}$ ), révèle un réseau monodimensionnel à base de ponts hydrogène significatifs pour des dérivés **1-2** alors qu'aucune interaction significative n'a été observée pour le dérivé **3** (Figure 2).



(1)



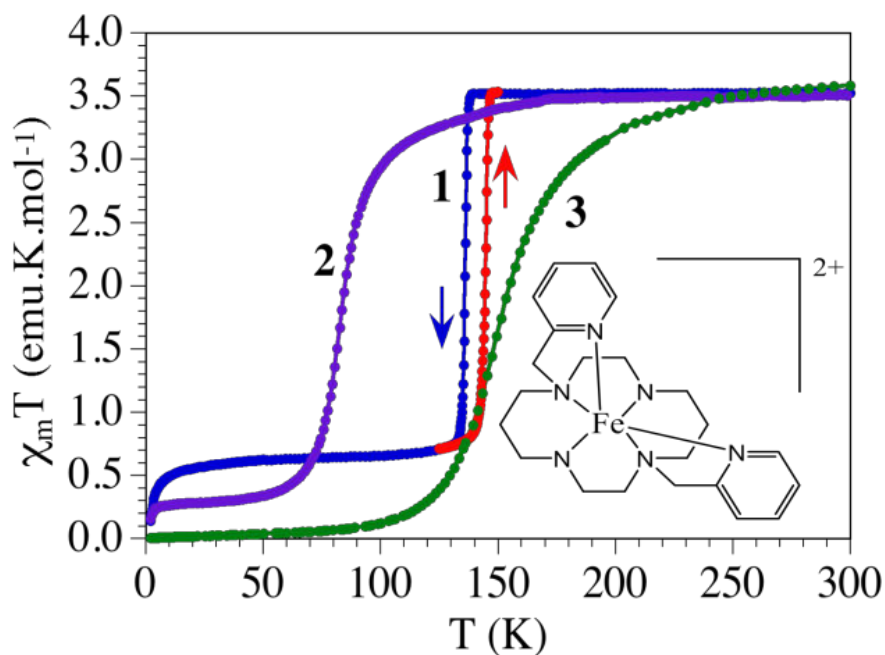
(2)



(3)

**Figure 2.** Interactions intermoléculaires dans les dérivés 1-3.

Les mesures de susceptibilités magnétiques en fonction de la température ont été réalisées entre 300 et 2 K pour les trois composés. Le Dérivé **1** présente une transition de spin abrupte qui est accompagnée d'une boucle d'hystérèse de 9 K ( $T_{1/2}^{\text{down}} = 136$  K;  $T_{1/2}^{\text{up}} = 145$  K). Le dérivé **2**, se caractérisant par des interactions intermoléculaires légèrement plus faibles, présente une transition de spin autour de 85 K sans hystérèse. Enfin, le dérivé **3**, dans lequel le complexe cationique de Fe(II) est relativement isolé, a montré une transition de spin graduelle autour de 150 K (Figure 3).



**Figure 3.** Propriétés magnétiques des composés **1-3**.

## Références.

1. F. El Hajj, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, S. Triki, H. Handel, R. Tripier, C. J. Gómez-García, E. Coronado, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10416.



## Contents

### Chapter II. Counter-ion and solvent effects on spin crossover

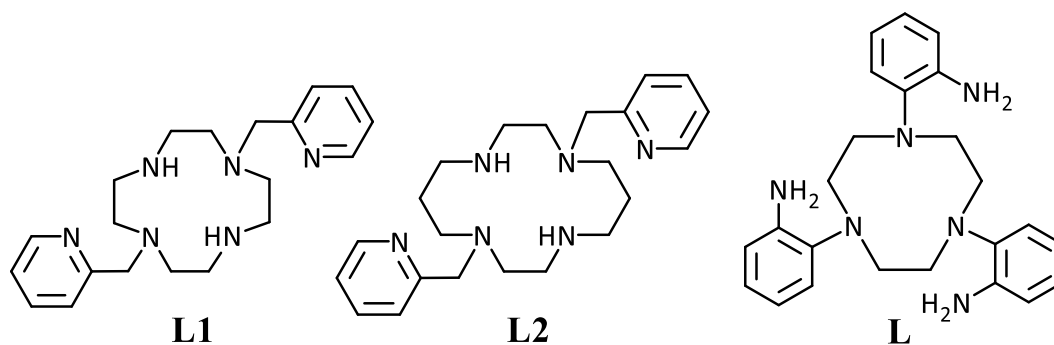
|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                                                                   | 83  |
| 1. Results and Discussions .....                                                                     | 85  |
| 1.1. Synthesis and Characterizations .....                                                           | 85  |
| 1.2. Structural Studies.....                                                                         | 85  |
| 1.3. Magnetic Properties.....                                                                        | 88  |
| 1.4. Magneto-structural relationships.....                                                           | 94  |
| 2. Conclusions .....                                                                                 | 102 |
| 3. Experimental Section .....                                                                        | 103 |
| 3.1. Physical measurements.....                                                                      | 103 |
| 3.2. Ligand synthesis .....                                                                          | 103 |
| 3.3. Synthesis of $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).....          | 105 |
| 3.4. Synthesis of $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)..... | 105 |
| 3.5. Structure determinations.....                                                                   | 105 |
| 4. Bibliography.....                                                                                 | 108 |



## Chapter II. Counter-ion and solvent effects on spin crossover

### Introduction

The design of new coordination complexes exhibiting the spin crossover phenomenon (SCO) is one of the most relevant and challenging questions in the field of magnetic molecular materials<sup>1</sup>. In general, the spin transition occurs for the first row transition metal complexes of  $d^4$ - $d^7$  electronic configurations when the spin pairing energy is close to the splitting energy, producing changes in their magnetic, optical and structural properties<sup>1,2</sup>. So far, the most studied examples are those based on Fe(II) ( $d^6$  configuration), for which a paramagnetic-diamagnetic transition from the high spin (HS) state ( $S = 2$ ,  $^5T_{2g}$ ) to the low spin (LS) state ( $S = 0$ ,  $^1A_{1g}$ ) is observed with temperature<sup>2,3</sup>. We and others have recently reported a very scarcely investigated approach consisting on the use of functionalized polyazamacrocyclic ligands to design new SCO systems<sup>4,5</sup>. The chemical flexibility of such ligands can be viewed as an excellent starting point for the design of new related macrocyclic ligands able to create moderate or strong intermolecular interactions in their corresponding metal complexes<sup>6,7</sup>. In a previous report based on the bis-N-functionalized tetraazamacrocycles (Scheme 1)<sup>4</sup>, we have shown that the coordination sphere, and subsequently the ligand field energy, can be efficiently fine-tuned by varying the size of the fully saturated heterocycle.



*Scheme 1. Three examples of N-functionalized macrocycle ligands: cyclen-based (L1), cyclam-based (L2, used in this study) and tacn-based (L).*

As expected, this approach has led us to a series of two Fe(II) complexes,  $[\text{Fe}(\text{L1})](\text{BF}_4)_2$  and  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**)<sup>4</sup>, which are based respectively on functionalized cyclen ( $\text{L1} = 1,7\text{-bis}(2'\text{-pyridylmethyl})\text{-}1,4,7,10\text{-tetraazacyclododecane}$ ) and cyclam ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylmethyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tetraazacyclotetradecane}$ ) ligands (Scheme 1). In both cases, the structure consists of a discrete monomeric  $[\text{FeL}]^{2+}$  cation and two uncoordinated  $(\text{BF}_4)^-$  anions. Despite their structural similarities, the two complexes display different magnetic behaviours. Thus, the complex based on the functionalized cyclen ligand (L1)

remains in the high spin ground state ( $S = 2$ ) in the whole temperature range, while the complex based on a slightly larger macrocycle (cyclam, L2) presents a gradual  $HS \leftrightarrow LS$  SCO conversion with a transition temperature ( $T_{1/2}$ ) of 150 K<sup>4</sup>. This behaviour may be attributed to the lack of significant intermolecular interaction as observed in  $[\text{Fe}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$  based on the parent macrocycle ligand  $\text{L} = 1,4,7\text{-tris}(2\text{-aminophenyl})\text{-}1,4,7\text{-triazacyclononane}$ , see Scheme 1<sup>5a</sup>, where the gradual transition was explained by the absence of significant intermolecular contacts between the  $[\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$  cations, as also observed in compound **3** that exhibits a similar gradual behaviour<sup>4</sup>.

The cationic character of the  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$  complex and its relatively high stability in different solvents allowed us to investigate the effect of the counterion and/or the solvent molecules on the magnetic cooperativity. In this context, it has been clearly demonstrated by several studies that the cooperativity in such switching materials drastically depends on the intermolecular contacts ( $\pi$ -stacking, hydrogen bonding and Van der Waals contacts) induced essentially by the counterions and/or the solvent molecules<sup>8</sup>. It has been shown that H-bond networks generated by the anions and/or solvent molecules are able to improve the elastic interactions between the metal active centres, at the origin of the abrupt and hysteretic transitions<sup>8a-c</sup>. Unfortunately, dense intermolecular contacts did not lead necessarily to stronger cooperativity as exemplified in many systems showing noticeable H-bond and/or  $\pi$ - $\pi$  stacking contacts with gradual SCO behaviours<sup>8d-f, 9</sup>. This fact shows that the enhancement of the SCO cooperativity mediated by H-bond and/or  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions may also strongly depend on the geometry and electronic structure of the anions and solvent molecules, which should impose appropriate packing favoring significant elastic interactions, as was suggested for the triazole based family  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{X})_2$  ( $\text{NH}_2\text{-trz} = 4\text{-amino-}1,2,4\text{-triazole}$ ,  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )<sup>10</sup>. In this series the compound containing  $\text{NO}_3^-$  as counteranion exhibits a much wider hysteresis and has been attributed to the planar nature of the nitrate anion.

In this context, here we report the synthesis, structural characterization and magnetic properties of two novel Fe(II) complexes:  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{tcm}^- = [\text{C}(\text{CN})_3]^- = \text{tricyanomethanide anion}$ ) and  $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) exhibiting SCO with significant cooperative effects. We also present a magneto-structural relationship based on the geometry of the anions: planar in  $\text{tcm}^-$  and  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  vs. tetrahedral in  $\text{BF}_4^-$ .

## 1. Results and Discussions

### 1.1. Synthesis and Characterizations

Compounds  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) were prepared by reaction of aqueous solutions containing  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and the L2 ligand with aqueous solutions of the corresponding salts ( $\text{K}(\text{tcm})$  in a 1:1:2 molar ratio for **1**, and  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in a 1:1:1 molar ratio for **2**). Both complexes were obtained by slow evaporation of the resulting solutions at room temperature. In the  $3430\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  region, the IR spectra of **1** and **2** show broad bands which can be assigned to the stretching vibration modes of the water molecules in (**1-2**). In the  $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  region several narrow medium bands are observed for each spectrum; they are attributed to the symmetric N-H and C-H stretching modes from the L2 ligand; also, two strong absorption bands around  $1450\text{ cm}^{-1}$  ( $1484$  and  $1462\text{ cm}^{-1}$  for **1**;  $1461$  and  $1440\text{ cm}^{-1}$  for **2**) are assigned to  $\text{CH}_2$  bending modes, while the vibration bands located at  $1605\text{ cm}^{-1}$  (**1**) and at  $1604\text{ cm}^{-1}$  (**2**) are attributable to the  $\nu(\text{pyridine ring})$  stretching vibrations<sup>11</sup>. In addition, both spectra exhibit strong absorption bands at  $2168\text{ cm}^{-1}$  (**1**) and  $2122\text{ cm}^{-1}$  (**2**) ascribed to the  $\nu_{\text{CN}}$  of the  $(\text{tcm})^-$  and  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anions, respectively. The values of these absorption bands are close to those observed in the  $\text{K}(\text{tcm})$  and  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  spectra corresponding to the uncoordinated  $(\text{tcm})^-$  ( $2178\text{ cm}^{-1}$ ) and  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ) moieties.

### 1.2. Structural Studies

Based on the conclusions derived from the thermal variation of the magnetic data (see below), the crystal structure of  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) has been determined at different temperatures (see Table 1). However, according to the relatively low transition temperature observed for **2** (see magnetic section below), the corresponding crystal data collection has been performed only at room temperature. Thus, the following general structural descriptions for both compounds are relative to the room temperature data (293 K). The relevant structural modifications induced by the variation of the temperature will be discussed further in the following sections for compound **1**. The unit cell parameters and refinement data for **1** and **2** are given in Table 1, the relevant bond lengths and angular distortion parameters for both compounds are depicted in Table 2. The two compounds display a similar molecular structure for the cationic Fe(II) complex ( $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ ). The ORTEP<sup>12</sup> drawing view of the Fe(II) complex in **1** at room temperature is shown in Figure 1. The two compounds display similar asymmetric units: a  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$  cation, two  $(\text{tcm})^-$  anions and two water molecules in **1**, and a

$[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$  complex, one  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anion and one water molecule in **2**, all located on general positions. In both cases, the complexation of the Fe(II) ion with the L2 ligand results in a distorted octahedral geometry with four nitrogen atoms from the macrocycle (N1, N2, N3 and N4) and two from the pyridine rings (N5 and N6). The four nitrogen amine span two contiguous faces of the coordination polyhedron, and the pyridine nitrogen atoms occupy the remaining pair of *cis* positions, as observed in  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>4</sup>, involving the same complex ( $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ ) and in the parent Ni(II) complexes based on similar macrocycle ligands (Figure 1)<sup>11d</sup>.

Table 1. Relevant crystal data for  $[\text{FeL2}](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{FeL2}]/[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).

| Compound                                   | <b>1</b>                                              |                 |             |             | <b>2</b>                                              |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------------------------------------------------|
| <i>T</i> (K)                               | 293                                                   | 140↓            | 120↓        | 140↑        | 293                                                   |
| Color                                      | yellowish green                                       | yellowish green | red         | red         | Yellow                                                |
| Empirical formula                          | $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{FeN}_{12}\text{O}_2$ |                 |             |             | $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{OFeNi}$ |
| Molecular weight                           | 654.57                                                |                 |             |             | 619.21                                                |
| Crystal system                             | monoclinic                                            |                 |             |             | monoclinic                                            |
| Space group                                | $P2_1/c$                                              |                 |             |             | $P2_1/n$                                              |
| <i>a</i> (Å)                               | 11.9999(7)                                            | 11.973(5)       | 11.3188(6)  | 11.3229(10) | 9.7223(6)                                             |
| <i>b</i> (Å)                               | 13.8611(7)                                            | 13.617(5)       | 13.8978(8)  | 13.8694(12) | 14.2350(8)                                            |
| <i>c</i> (Å)                               | 20.2894(10)                                           | 20.186(5)       | 20.5887(10) | 20.5558(17) | 20.7767(12)                                           |
| $\beta$ (°)                                | 105.831(5)                                            | 106.227(5)      | 106.757(5)  | 106.737(7)  | 93.675(5)                                             |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                 | 3246.8(3)                                             | 3159.9(19)      | 3101.2(3)   | 3091.4(5)   | 2869.5(3)                                             |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g.cm <sup>-3</sup> ) | 1.339                                                 | 1.376           | 1.402       | 1.406       | 1.433                                                 |

Table 2. Bond lengths (Å) and distortion parameters (°) of the Fe(II) coordination spheres for **1** at different temperatures in the cooling (↓) and warming (↑) scans, and for **2** at 293 K. See Table 5 for bond angles of the coordination spheres for **1-2**.

| Compound       | <b>1</b> |          |          |          | <b>2</b> |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>T</i> / K   | 293      | 140↓     | 120↓     | 140↑     | 293      |
| Fe-N1          | 2.195(2) | 2.194(2) | 2.065(5) | 2.060(7) | 2.168(3) |
| Fe-N2          | 2.236(2) | 2.233(2) | 2.093(4) | 2.092(6) | 2.219(3) |
| Fe-N3          | 2.172(2) | 2.163(2) | 2.059(4) | 2.049(7) | 2.158(2) |
| Fe-N4          | 2.228(2) | 2.231(2) | 2.094(4) | 2.110(6) | 2.222(3) |
| Fe-N5          | 2.196(2) | 2.198(2) | 2.009(5) | 2.003(8) | 2.171(3) |
| Fe-N6          | 2.159(2) | 2.148(2) | 2.002(4) | 1.997(7) | 2.180(3) |
| <Fe-N>         | 2.198(2) | 2.195(2) | 2.054(4) | 2.052(7) | 2.186(3) |
| <sup>a</sup> Σ | 88(1)    | 88(1)    | 58(2)    | 61(4)    | 91(2)    |
| <sup>b</sup> Θ | 349(2)   | 345(2)   | 209(4)   | 217(8)   | 353(4)   |

<sup>a</sup>Σ is the sum of the deviation from 90° of the 12 cis-angles of the FeN<sub>6</sub> octahedron; <sup>b</sup>Θ is the sum of the deviation from 60° of the 24 trigonal angles of the projection of the FeN<sub>6</sub> octahedron onto its trigonal faces<sup>13</sup>.

The average values of the six Fe-N distances at 293 K (2.198(2) Å for **1** and 2.186(3) Å for **2**, Table 2) are in good agreement with the values expected for HS Fe(II) complexes in octahedral geometry<sup>13</sup>. As for the previously reported parent compound [FeL2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**3**)<sup>4</sup>, the Fe-N bond distances involving the secondary amines of the cyclam ring (N1 and N3) and the N(py) (N5 and N6) are shorter than the two distances involving the nitrogen atoms (N2 and N4) connected to the pyridinemethyl groups (see Table 2). Consequently, the octahedral geometry around the iron atom is highly distorted, as demonstrated by the high values of Σ and Θ parameters (Table 2)<sup>13</sup>.

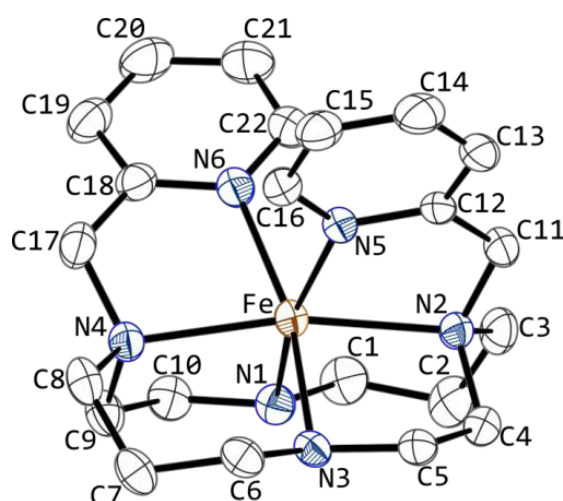


Figure 1. ORTEP<sup>12</sup> drawing (50 % probability ellipsoids) of the cationic complex of **1** at 293 K (similar molecular structure and atom labeling scheme for **2**).

### 1.3. Magnetic Properties.

The magnetic susceptibility ( $\chi_m$ ) of  $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) was determined over the 2-400 K range in a field of 0.1 T, with different cooling and warming rates in the range 0.2-12 K/min. The  $\chi_m T$  versus  $T$  plot (where  $T$  is the temperature) observed in cooling and warming mode with a rate of 0.2 K/min is depicted in Figure 2. In the high-temperature region, the  $\chi_m T$  value ( $3.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) is consistent with a  $S = 2$  HS state of the iron (II) complex. Upon cooling,  $\chi_m T$  remains almost constant down to a temperature value of *ca.* 137 K. Below this temperature, it shows a sharp decrease indicating the presence of an abrupt HS-LS transition. The remaining  $\chi_m T$  value of *ca.*  $0.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  indicates that, at low temperature, there exists a fraction of *ca.* 20 % of residual Fe(II) ions in the HS configuration. In the temperature range 135-10 K, the  $\chi_m T$  product remains constant, indicative of a paramagnetic behaviour of the residual Fe(II) HS species. Below 10 K the  $\chi_m T$  product shows an abrupt decrease reaching a value of  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K, which can be attributed to the zero field splitting (ZFS) of the HS Fe(II) residual fraction.

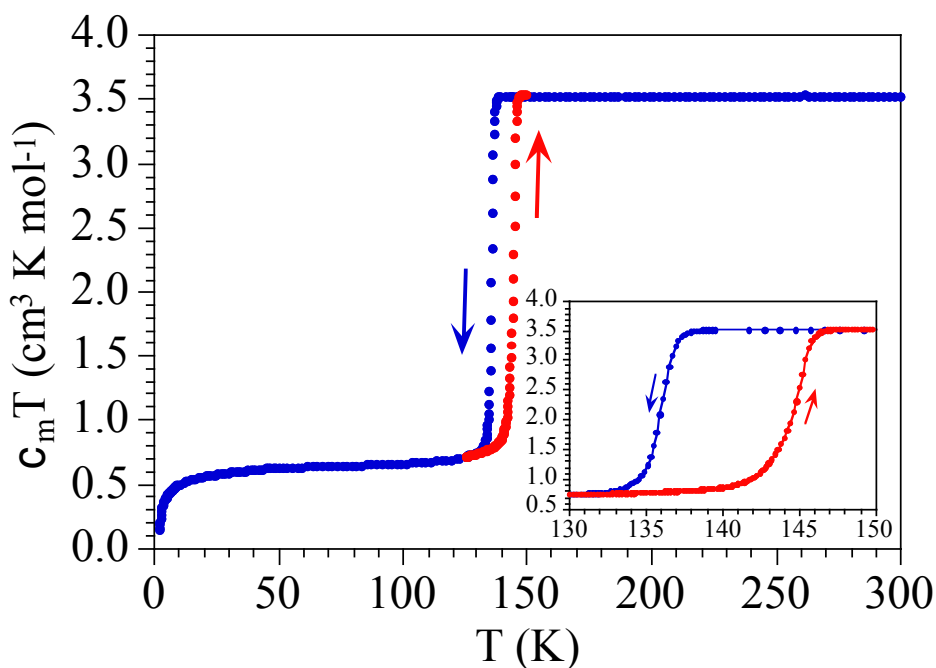


Figure 2. Thermal variation of the  $\chi_m T$  product displaying the first order spin transition for **1**. Inset shows the hysteresis loop observed with a scan rate of 0.2 K/min.

The warming mode reveals the presence of thermal hysteresis. The spin transition temperatures ( $T_{1/2}$ ) for the cooling ( $T_{1/2}^{\text{down}}$ ) and warming ( $T_{1/2}^{\text{up}}$ ) scans are 136 and 145 K, respectively, indicating the occurrence of an approximately 9 K wide hysteresis loop. A detailed study of the hysteresis loop as a function of the scan rate shows that both transition temperatures (in the cooling and warming scans) are strongly dependent on the scan rate (Figure 3a). Thus,  $T_{1/2}$  in the cooling scan varies from 136.0 to 123.7 K when the scan rate increases from 0 (settle) to 12 K/min and from 144.7 to 151.4 K in the warming scans (Figure 3b). Accordingly, the loop width increases from 8.7 to 27.7 K when the scan rate increases from 0 to 12 K/min (Figure 3b). As can be seen in Figure 3b, the two transition temperatures ( $T_{1/2}^{\text{down}}$  and  $T_{1/2}^{\text{up}}$ ) vary linearly with the scan rate. The extrapolated values from this linear relationship for  $v = 0$  are 135.4 and 144.7 K for the cooling and heating scans, respectively, resulting in an extrapolated hysteresis loop of 9.3 K. This study also shows that  $T_{1/2}^{\text{up}}$  is less sensitive to the scan rate (it varies *ca.* 0.56 K when the scan rate varies 1 K/min) than  $T_{1/2}^{\text{down}}$  that varies *ca.* 1.0 K when the scan rate varies 1 K/min. The larger sensitivity of  $T_{1/2}^{\text{down}}$  can be attributed to the lower energy of the complexes during the *HS* to *LS* transition since it takes place at lower temperatures. The stability of the hysteresis is confirmed by the reproducibility of the hysteresis after successive thermal cycles (Figure 4). In addition, the DSC studies of **1** show exo- and endothermic transitions with similar dependence with the scan rate (see Figure 5), in agreement with the magnetic bistability. Thus, the  $T_{1/2}$  are 134.8, 133.3 and 130.0 K in the cooling scan and 146.3, 147.8 and 149.2 K in the warming scans for scan rates of 0.5, 3.0 and 5.0 K/min, respectively.

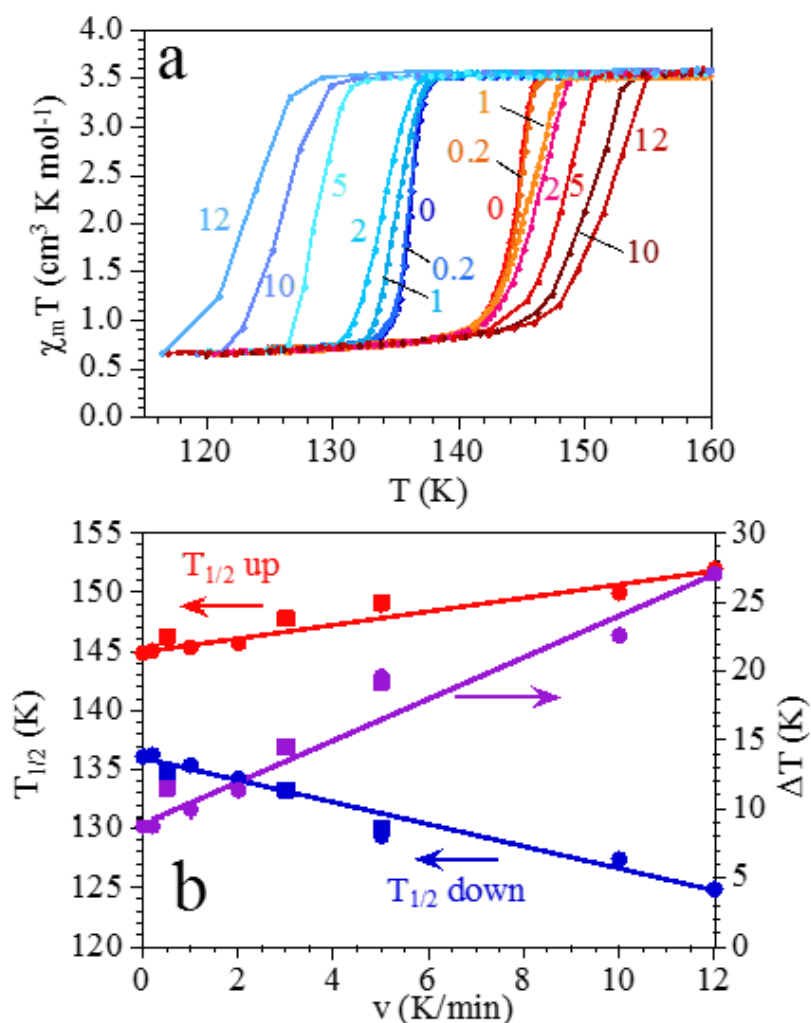


Figure 3. (a) Hysteresis loops of the spin transitions at different scan rates in the range 0-12 K/min. (b) Dependence of both transition temperatures ( $T_{1/2}^{\text{down}}$  and  $T_{1/2}^{\text{up}}$ ) and the hysteresis width ( $\Delta T$ ) with the scan rate (square dots are determined from the DSC measurements).

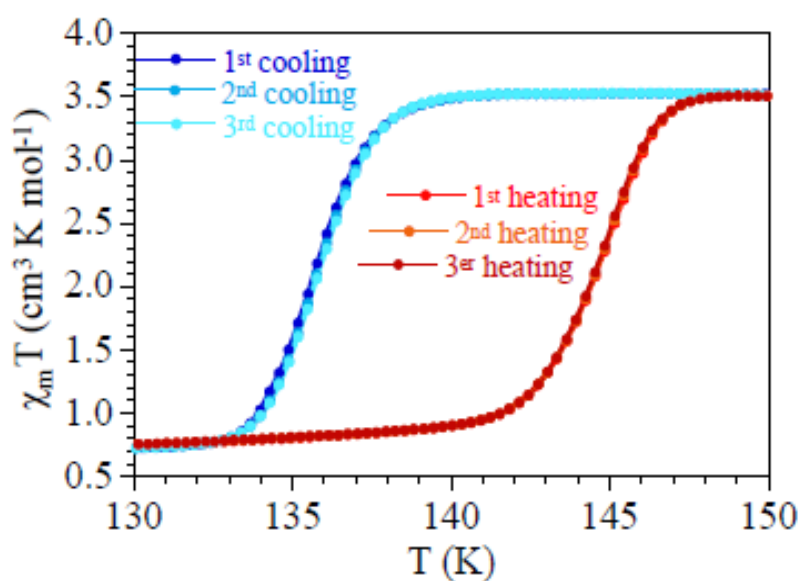


Figure 4. Three consecutive thermal cycles at 0.2 K/min performed in compound **1** showing the stability of the hysteresis cycle.

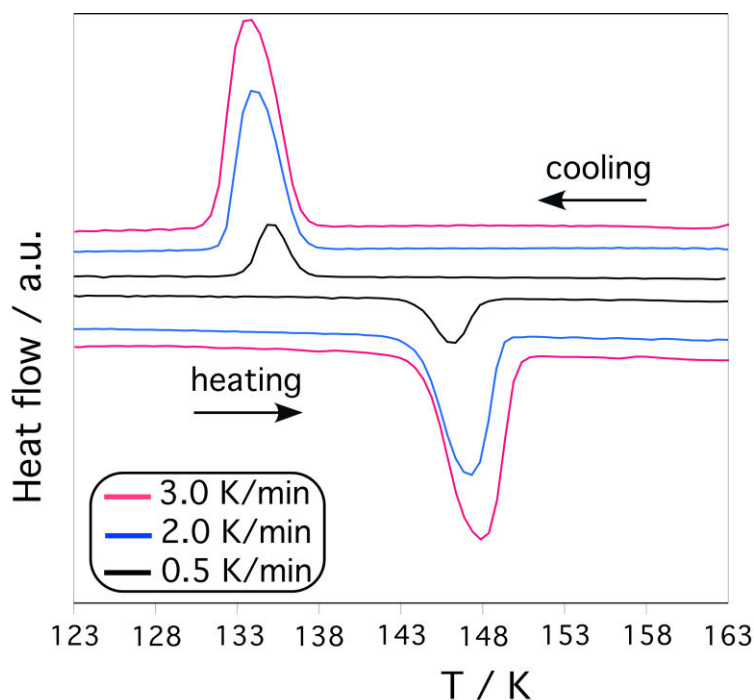
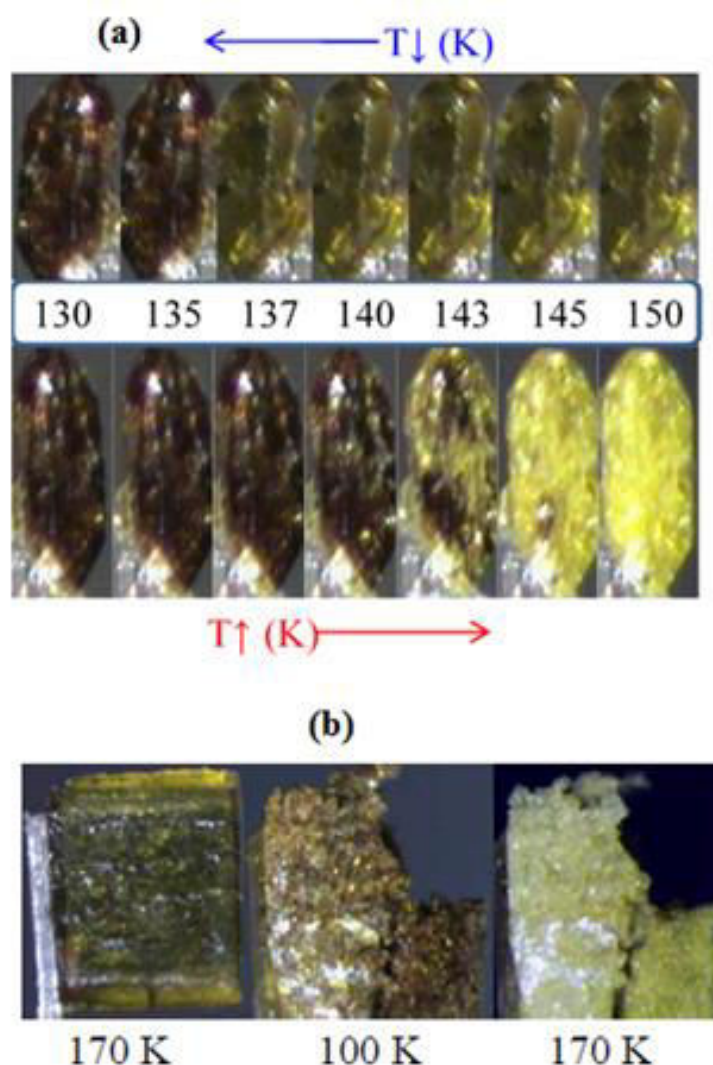


Figure 5. DSC study for **1** showing the exo- and endo-thermic transitions, with the temperature scan rate 0.5, 2.0 and 3.0 K•min<sup>-1</sup>.

The photographs depicted in Figure 6a clearly show that this molecular bistability can be also illustrated by the thermochromism observed for this compound since the magnetic hysteresis is optically reproducible. The study of such thermochromic effect also reveals multiple deep cracks in the crystal, probably due to the strong constraints induced by the sharp magnetic transition, as also revealed in Figure 6b. However, even after several thermal cycles, this mechanical fragility does not alter the magnetic nor the thermochromic bistability of the system (Figures 3a and 6a). Another interesting aspect of compound **1** is the drastic and complete thermal trapping effect observed when **1** is cooled very quickly (Figure 7a). Thus, when **1** is inserted in the SQUID susceptometer at 10 K (fast cooling), the sample retains the HS configuration (thermal trapping of the HS state). This behaviour is almost similar to that observed for  $\{[\text{FeL}(\text{azpy})].0.5(\text{azpy})\}_n$  (azpy = 3,3'-azopyridine, L1 = N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schiff base) which show an incomplete hysteretic spin transition after low cooling rate (0.5 K/mn), while with higher cooling rate (10 K/mn), this polymer chain is completely trapped in the HS state<sup>14</sup>. Surprisingly, if this thermally trapped sample is then slowly heated to 300 K and then cooled to 10 K (at a scan rate of 2 K/min), the sample does not show the expected spin transition around 140 K but remains in the HS state in all the temperature range (Figure 7a). In contrast, if the sample is heated up to 400 K and then cooled again to 10 K at 2 K/min then it shows a gradual SCO behaviour at ca. 140 K although now this SCO behaviour is complete and shows no hysteresis (Figures 7), in contrast to the sharp, incomplete and hysteretic

transition observed in the original sample. When the sample is heated to 400 K it must lose at least one of the two water molecules, giving rise to a partially (or totally) dehydrated phase where the activation energy for the HS-LS transition is significantly reduced. Accordingly, now the SCO behaviour starts at ca. 300 K and ends at ca. 30 K (Figure 7a). On the other hand, the lost of the water molecule(s) also precludes the formation of the extended H-bonded network observed in the hydrated phase of this structure (see below), removing the cooperativity of the spin transition, in agreement with the lost of the hysteresis and abruptness of the original spin transition.



*Figure 6. (a) Photographs showing the color change around the critical region (yellowish green and red colors correspond to HS and LS states, respectively), the thermochromic bistability and the deep cracks observed on a single crystal of **1**. (b) Deep cracks observed for **1** from  $T = 170 \downarrow$  to  $T = 170 \uparrow$  K.*

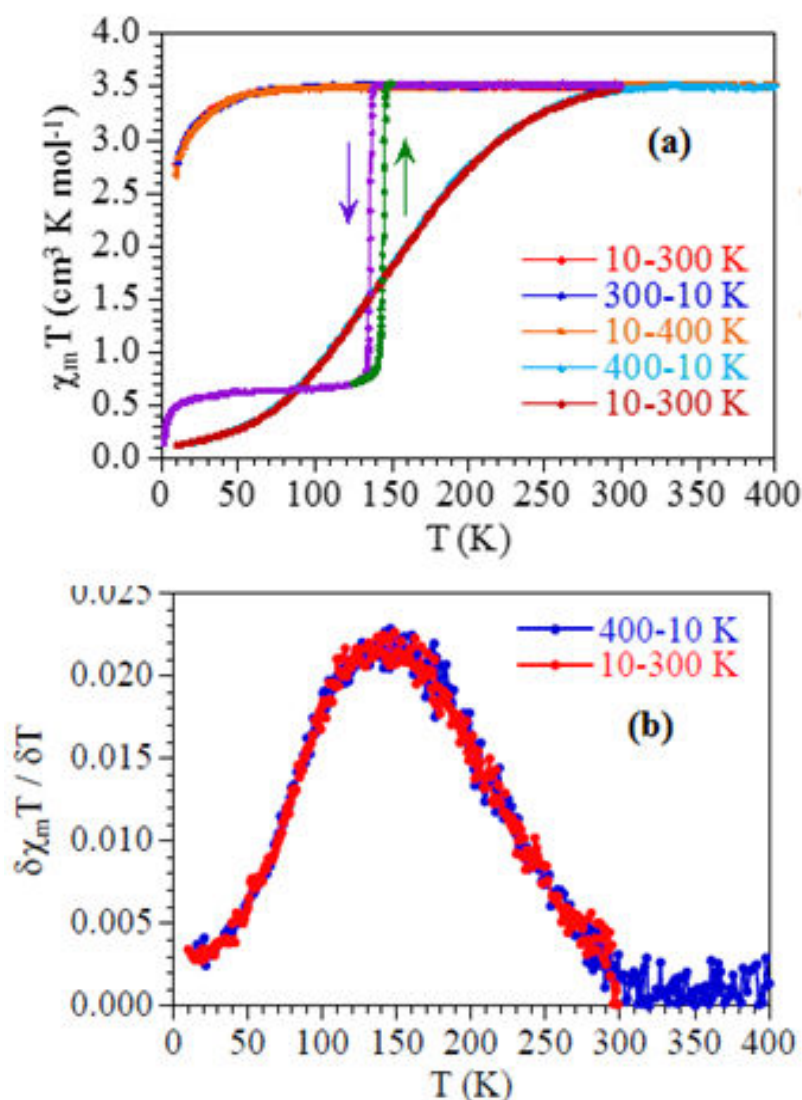


Figure 7. **(a)** Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for compound **1** after a fast cooling process during different cooling and heating scans at 2 K/min. Violet and green lines show the original spin transition in the cooling and heating scan, respectively. **(b)** Thermal variation of the first derivative of the  $\chi_m T$  product with the temperature for compound **1** after heating the sample at 400 K.

Compound  $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) also shows an abrupt, almost complete, spin transition although it has no hysteresis and takes place at a lower temperature (83 K, Figure 8). The  $\chi_m T$  value at low temperatures (ca.  $0.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) indicates that there is a fraction of ca. 8 % of Fe(II) complexes in the HS state at low temperatures. In contrast to **1**, compound **2** shows no change in the spin transition when the sample is heated at 400 K. Another difference between both compounds is that fast cooling of sample **2** does not produce any thermal trapping of the HS state, as observed in **1**.

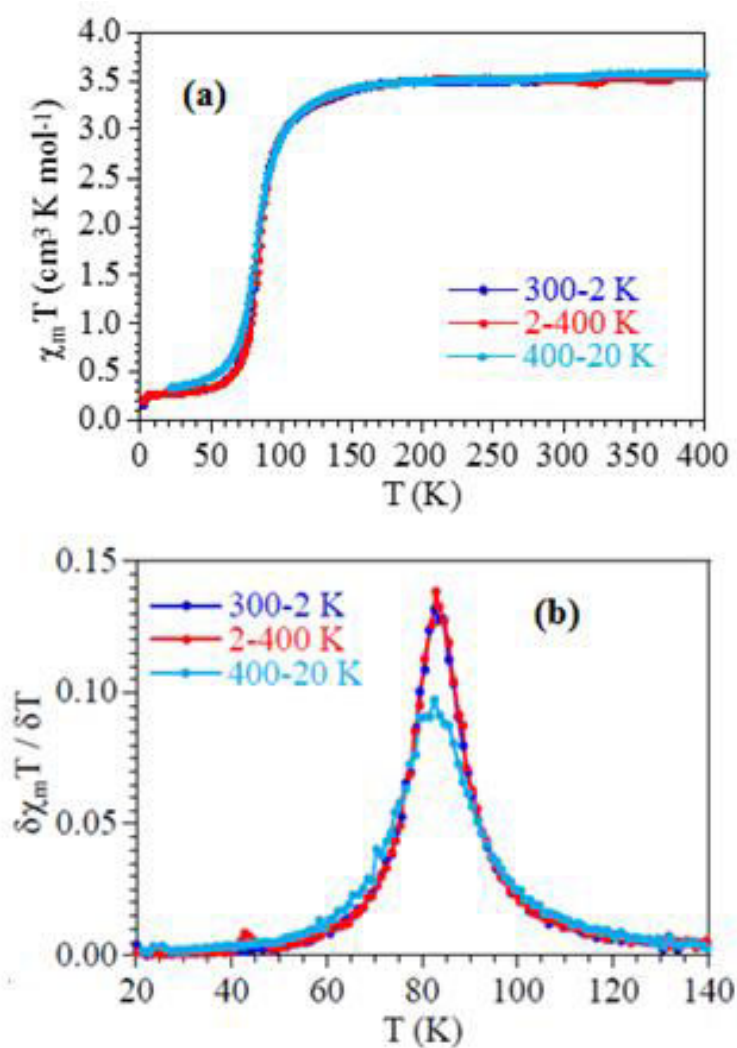


Figure 8. **(a)** Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for compound **2** before and after heating up to 400 K at a scan rate of 2 K/min. **(b)** Thermal variation of the first derivative of the  $\chi_m T$  product with the temperature for compound **2** before (300-2 K) and after (400-20 K) heating the sample at 400 K.

#### 1.4. Magneto-structural relationships.

Based on the conclusions drawn from the magnetic data, the crystal structure of **1** has been determined at different temperatures: at 293 K, 140 K and 120 K in the cooling mode, and at 140 K in the warming scan (140 $\uparrow$  K). The corresponding structural parameters (Table 1) show that compound **1** crystallizes in the monoclinic  $P2_1/c$  space group and do not reveal any structural phase transition within the measured temperature range (293-120 K). In the following discussion, the average coordination distances  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  and the distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) depicted in Table 2 will be used to assign the spin state on the Fe(II) crystallographic centers ( $\langle\text{Fe-N}\rangle_{LS} \sim 2.0$  Å;  $\langle\text{Fe-N}\rangle_{HS} \sim 2.2$  Å), since these parameters are known to be highly sensitive to the Fe(II) spin configuration. At 293 and 140 $\downarrow$  K, the average values of the six Fe-N distances (2.198(2) at 293 K and 2.195(2) Å at 140 $\downarrow$  K) remain

relatively constant and the corresponding distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) observed are relatively high and show similar values at the two temperatures (349(2) and 345(2)° for  $\Theta$  at 293 and 140 K respectively and 88(1)° for  $\Sigma$  at both temperatures). These values are in good agreement with those expected for *HS* Fe(II) complexes in distorted octahedral geometry<sup>13</sup>.

In addition to the angular distortion, the FeN<sub>6</sub> octahedron exhibits a systematic elongation in the Fe-N2 and Fe-N4 directions, with an average difference in Fe-N bond distance as large as 0.052 Å ( $\langle\text{Fe-N}\rangle \sim 2.180$  Å for N1, N3, N5, N6, and  $\langle\text{Fe-N}\rangle \sim 2.232$  Å for N4, N6). This elongation is different at 120 K in the LS state, as the Fe-N5 and Fe-N6 distances to the pyridine rings become much shorter than the macrocycle Fe-N distances.

Strong modifications of the iron coordination sphere are observed when the sample is cooled below 140 K ( $T = 120\downarrow$  K) and when it is heated above 120 K ( $T = 140\uparrow$  K). Thus, on cooling from 140 to 120 K the  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  distance decreases from 2.195(2) Å to 2.054(4) Å. At the same time, the trigonal distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) significantly decrease (Table 2), in agreement with the more regular FeN<sub>6</sub> octahedral geometry expected for the *LS* state. When a single crystal of **1** is warmed from 120 to 140 K, the average Fe-N distance and the trigonal distortion parameters remain unchanged (see Table 2), in agreement with the hysteretic behaviour shown by the magnetic data (see above). The average  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  values observed at 120 $\downarrow$  K and at 140 $\uparrow$  K (2.054(4) and 2.052(7) Å, respectively) indicate that the complex is mainly in the LS configuration with a *HS* fraction of about 20 %, confirming the presence of an incomplete *HS-LS* thermal conversion in **1** as revealed by the magnetic data.

For compound **2**, only the 293 K structure is reported. The cationic Fe(L2) complex exhibits a geometry very similar to compound **1**, especially in terms of angular distortion parameters  $\Sigma$  and  $\Theta$ . The elongation of the FeN<sub>6</sub> octahedron is preserved, with systematically shorter Fe-N bond distances ( $\langle\text{Fe-N}\rangle \sim 2.169$  Å for N1, N3, N5, N6, and  $\langle\text{Fe-N}\rangle \sim 2.220$  Å for N4, N6). The distortion of the octahedron is therefore intrinsic to this cationic Fe(L2) complex.

The magnetic behaviours observed for **1** and **2** are very different from that previously observed for the parent compound [FeL2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (**3**)<sup>4</sup>, the latter exhibiting a gradual SCO behaviour at higher temperatures in contrast to **1** and **2** that show abrupt spin transitions (with hysteretic behaviour for **1**). The most important structural difference between complexes **1**, **2** and **3** concerns the trigonal distortion of the iron coordination sphere which is higher for **1** and **2** than for **3** ( $\Theta = 349(2)^\circ$ ,  $353(4)^\circ$  and  $335(4)^\circ$ <sup>4</sup> for the HS state, respectively) leading to a higher difference between the HS and the LS state for **1** and **2** than for **3**. Indeed, it has been

previously established that a higher difference in the trigonal distortion between both states corresponds to lower transition temperatures<sup>13c</sup>. Accordingly, compound **1** (with a higher variation of  $\Theta$  between the HS and LS states) presents a lower transition temperature (136-145 K) compared to compound **3** (150 K). On the other side, the sharpness of the transition may be at the origin of the observed crystal cracks and fractures observed during the spin transition<sup>15</sup>. As it has been previously shown, the intermolecular interactions, and particularly hydrogen bonding, play a crucial role on the cooperativity of the transitions<sup>13,16</sup>. If we examine the intermolecular contacts ( $\pi$ -stacking, hydrogen bonding and Van der Waals contacts) in both complexes (**1** and **2**) and compare them to the corresponding values observed for the previously described complex **3** (Figure 9) we can find important differences. Thus, compounds **1** and **2** show significant hydrogen bonding mediated by the anions ( $\text{tcm}^-$  and  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , respectively) and the water molecules. These H-bonds lead to the supramolecular chain structures depicted in Figures 9a and 9b.

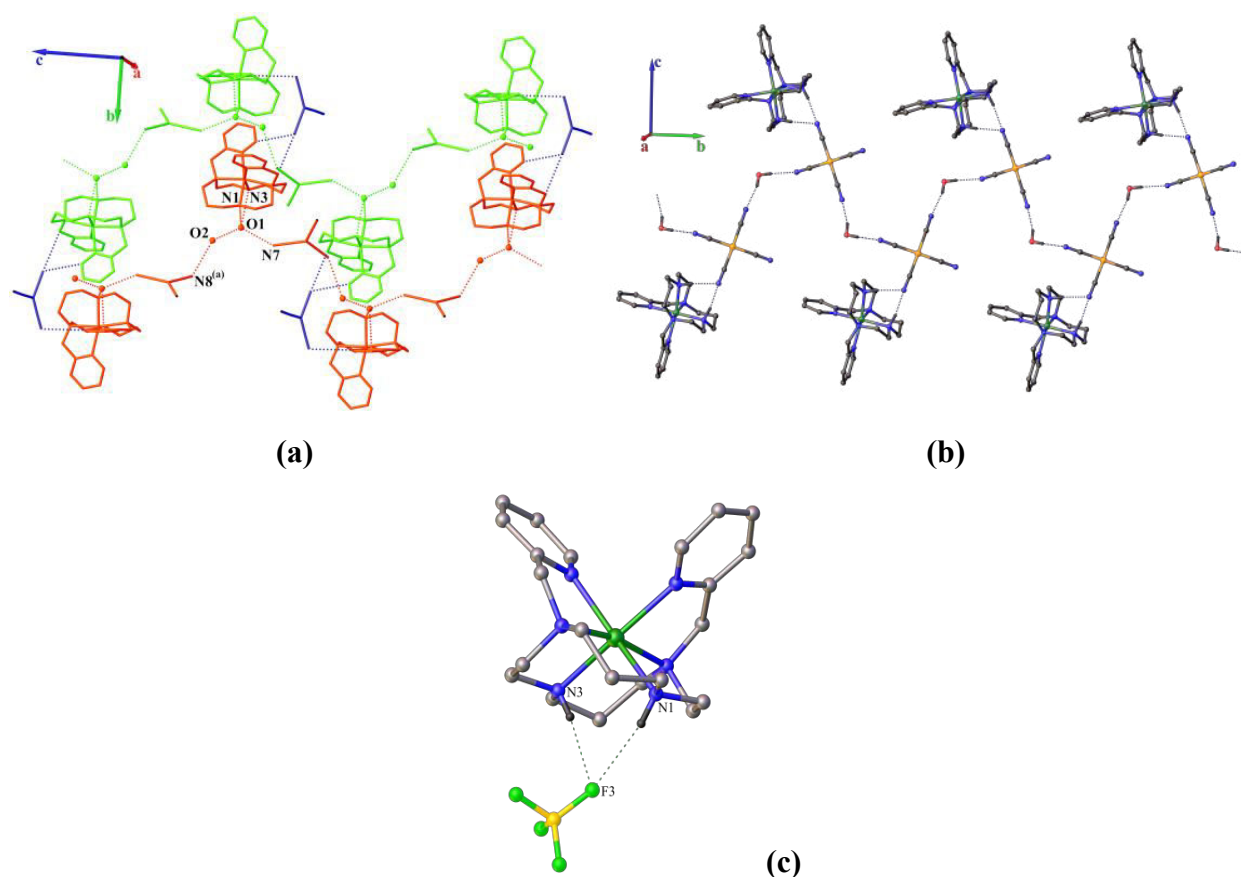


Figure 9. (a) Shortest intermolecular interactions found in **1** at 293 K. The main interactions lead to zigzag chains along the *c* direction (green and red chains) that are further linked by weaker interactions along the *b* direction (blue bridges). (b) Shortest intermolecular interactions in **2** at 293 K leading to zigzag chains along the *b* direction. (c) Intermolecular contacts showing the discrete structure in  $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**)<sup>4</sup>. Fe is drawn in dark green, platinum in orange, nitrogen in blue, carbon in grey, bore in yellow, F in light green, oxygen in red and hydrogen in black. Hydrogen atoms not involved in intermolecular interaction have been omitted for clarity.

In both cases, the chains are linked by weaker interactions to complete the crystal cohesion in the other directions in the crystals. Compound **3** does not show any infinite network of short intermolecular interactions connecting indirectly the [Fe(L2)] entities contrary to the zig-zag infinite motif in compound **1** and **2**. The packing of compound **3** involves only the presence of H-bonding interactions between the cationic complex and the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions (Figure 9c). This observation agrees with a previous study on the related macrocycle complex [Fe(L)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L = 1,4,7-tris(2-aminophenyl)-1,4,7-triazacyclononane, see Scheme 1) that undergoes a gradual SCO behaviour<sup>5a</sup>. In this compound, the gradual character of the magnetic behaviour was attributed to the lack of significant long range intermolecular interactions. The presence of the H-bond network in **1** and **2** may thus explain the cooperative spin transitions in both compounds.

To understand how the crystal and the lattice parameters are affected by the strong magnetic bistability observed in **1**, the temperature dependence of the lattice parameters of a single crystal of **1** was measured in the 293-120 K range. As expected, all the structural parameters such as the unit cell parameters (*a*, *b*, *c*, *V*) as well as the average values of the Fe-N distances show significant changes at the transition temperature (Figure 10 and Table 2). The thermal variation of the unit cell volume reveals a noticeable decrease below the transition temperature and this volume remains relatively constant when the crystal is warmed from 120 to 140 K, as expected from the hysteretic behaviour of **1**. However, as shown by the thermal variation of the three metric parameters (*a*, *b*, *c*), this contraction is strongly anisotropic, since below the transition, only the *a* parameter shows a thermal decrease; the two other metric parameters (*b* and *c*) reveal unusual significant increases below the magnetic transition (Figure 10). Such anisotropy, similar to that observed in few Fe(II) and Fe(III) complexes<sup>16</sup>, involves an expansion occurring in the *bc* plane and a contraction along the *a* axis which can be related, respectively, to the presence of strong intermolecular interactions observed in the *bc* plane (see Figure 9a) and to the absence of any significant hydrogen bonding along the *a* axis. Indeed, H-bonding is observed within the *bc* plane at 293 K between the tcm<sup>-</sup> anions and the water molecules. In particular, in the *c* direction, interactions between O1-H1d and N7 (O1...N7 distance = 2.808(3) Å and O1-H1d...N7 angle = 161(3)°, Table 3) which are within the 10 % strongest O-H...N-C interactions found in the CSD database<sup>17</sup>, are close to that observed for room temperature bistable complex [FeL(Him)<sub>2</sub>] (L: L1 = N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schiff base, Him = imidazole)<sup>18</sup>. From 293 to 140↓ K the unit cell volume decreases only slightly and the strongest interactions remain almost unchanged while the others, more affected by the *b* parameter, (N1-H1...O1, N3-H3...O1 and O2-H2c...N8)

become stronger (Table 3). At 120 K the contraction of the volume of the complex during the spin conversion should drastically affect the strongest interactions. As a consequence, the discrete complex reorients within the crystal. Since the  $\beta$  angle is almost unchanged upon the spin transition ( $106.227(5)^\circ$  at  $140\downarrow$  K and  $106.737(7)^\circ$  at  $140\uparrow$  K), the unit cell does not undergo any shear stress. The molecular reorientation compensates the Fe-N distance shortening to keep these interactions almost unchanged (see Table 3). Such a motion of the complex during the transition involving the elastic constraints of the network may explain the unusual behaviour of the  $b$  and  $c$  parameters and the strong damage suffered by the crystal at the transition.

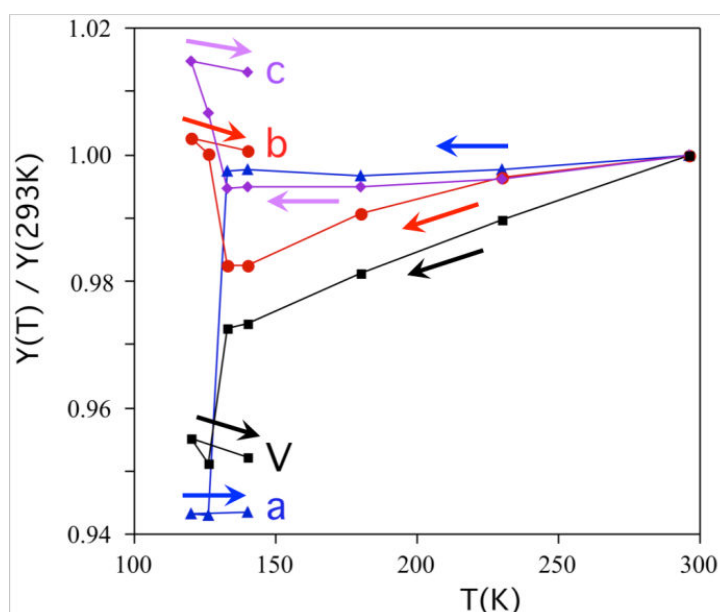


Figure 10. Thermal evolution of the lattice parameters of complex **1**;  $a$  ( $\blacktriangle$ ),  $b$  ( $\bullet$ ) and  $c$  ( $\blacklozenge$ ) parameters and unit cell volume ( $\blacksquare$ ) showing the anisotropic contraction of the crystal below the spin transition.

The reorientation of the molecule can be easily evaluated by the recently introduced  $\delta_{xyz}$  parameter<sup>19</sup>, which measures the difference in the absolute values of LS and HS coordinates of all non-H atoms. Compound **1** has a relatively high  $\delta_{xyz}$  parameter = 0.045(2) Å compared to that obtained for **3** ( $\delta_{xyz}$  = 0.024(2) Å), in agreement with the sharp and hysteretic transition of **1** and the gradual SCO behaviour without hysteresis of **3**. Since this reorientation of the molecule is likely linked to the intermolecular interactions network and because it was not possible to obtain the LS crystal structure of **2**, a more detailed examination of the intermolecular contacts in **1** and **2** was performed to explain the differences observed in the magnetic behaviours of both compounds ( $T_{1/2}$  = 136-145 K, abrupt and with 9 K hysteresis in **1**, vs.  $T_{1/2}$  = 83 K, abrupt and without hysteresis for **2**). It has been shown in a series of SCO compounds of the same family that H-bonding interactions

involving the coordinated N atoms of a SCO complex affect the spin transition temperature<sup>19</sup>. Such interactions are present in compounds **1** and **2** and involve the N1 and N3 atoms of the amino groups of the ligands, acting as H-donors, and two different acceptors (water O atoms in **1** and anion N atoms in **2**, Tables 3 and 4).

The different nature of the acceptor atoms in **1** and **2** may well explain the different behaviour observed in **1** and **2** (specially the lack of hysteresis and the unchanged behaviour after heating at 400 K in **2**). The abrupt character of the spin transition in both compounds can be also easily explained by the long range intermolecular interactions found in both compounds (see above) leading to zigzag chains that are further connected by weaker intermolecular contacts. According to Tables 3 and 4, when analyzed by the classical donor / acceptor distances, these interactions are quite similar in both compounds at ambient temperature even if the shortest ones are slightly stronger in **1** than in **2** ( $d_{\text{N3-H3}\cdots\text{O1}} = 2.923(3)$  Å,  $d_{\text{O1-H1c}\cdots\text{O2}} = 2.791(3)$  Å,  $d_{\text{O1-H1d}\cdots\text{N7}} = 2.808(3)$  Å for **1** and  $d_{\text{N1-H1}\cdots\text{N7}} = 3.032(4)$  Å,  $d_{\text{O1-H1c}\cdots\text{N10}} = 2.826(3)$  Å for **2**).

Table 3. Shortest interactions (distances in Å and angles in °) found in **1** at different temperatures.

|                                  | 293 K   |          |        | 140 K↓  |          |        | 120 K   |          |        |
|----------------------------------|---------|----------|--------|---------|----------|--------|---------|----------|--------|
| D-H $\cdots$ A                   | d(H-A)  | d(D-A)   | D-H-A  | d(H-A)  | d(D-A)   | D-H-A  | d(H-A)  | d(D-A)   | D-H-A  |
| N1 <sup>a</sup> -H1 $\cdots$ O1  | 2.29    | 3.248(3) | 164.2  | 2.26    | 3.215(2) | 163.3  | 2.23    | 3.210(6) | 165.8  |
| N3 <sup>a</sup> -H3 $\cdots$ O1  | 1.97    | 2.923(3) | 164.0  | 1.95    | 2.900(2) | 162.7  | 1.89    | 2.868(6) | 165.7  |
| O1-H1c $\cdots$ O2               | 1.97(2) | 2.791(3) | 167(3) | 1.97(2) | 2.775(2) | 167(2) | 1.94(2) | 2.769(6) | 164(6) |
| O1-H1d $\cdots$ N7 <sup>b</sup>  | 1.99(2) | 2.808(3) | 161(3) | 1.97(2) | 2.800(2) | 165(2) | 1.96(2) | 2.797(6) | 167(5) |
| O2-H2c $\cdots$ N8 <sup>bc</sup> | 2.43(2) | 3.254(4) | 169(4) | 2.38(2) | 3.188(3) | 161(3) | 2.16(3) | 2.961(7) | 157(6) |

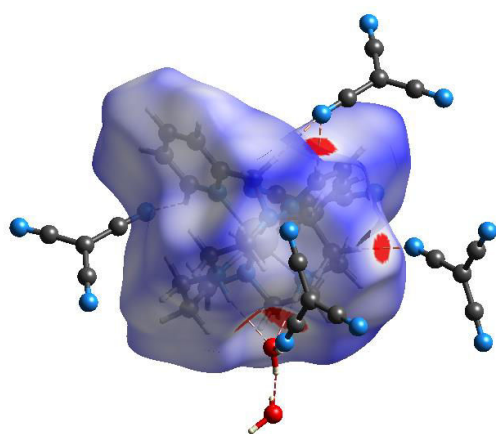
<sup>a</sup> N1 and N3 belong to amino groups of the cationic complex. <sup>b</sup> N7 and N8 belong to the cyano groups of the *tcm*<sup>-</sup> anion. <sup>c</sup> *x*, 3/2-*y*, 1/2+*z*.

Table 4. Shortest interactions (distances in Å and angles in °) found in **2** at 293 K

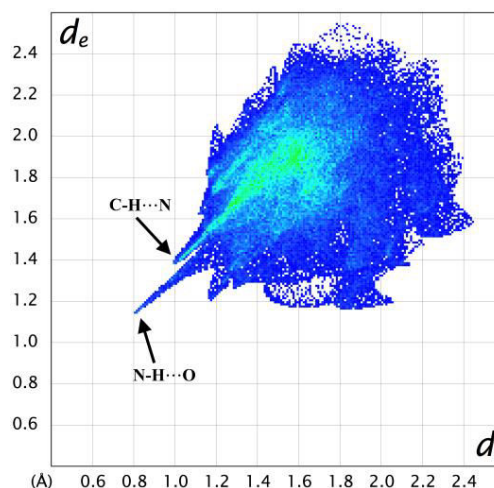
| D-H...A                               | d(H-A)  | d(D-A)   | D-H-A  |
|---------------------------------------|---------|----------|--------|
| N1 <sup>a</sup> -H1...N7 <sup>b</sup> | 2.06    | 3.032(4) | 169.1  |
| N3 <sup>a</sup> -H3...N7 <sup>b</sup> | 2.09    | 3.058(4) | 169.4  |
| O1-H1c...N10 <sup>b</sup>             | 1.97(2) | 2.826(5) | 177(5) |
| O1-H1d...N9 <sup>bc</sup>             | 2.04(2) | 2.890(4) | 167(4) |

<sup>a</sup> N1 and N3 belong to amino group of the cationic complex. <sup>b</sup> N7, N10 and N9 belong to the cyano group of the [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anion. <sup>c</sup> 3/2-x, -1/2+y, -1/2-z.

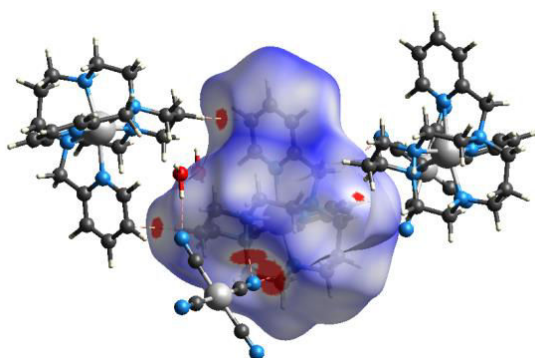
A more complete way to analyze intermolecular interactions has been previously proposed using the Hirshfeld surfaces<sup>20</sup>. Hirshfeld surface of a molecule can be viewed as the iso-surface where the electron density is dominated by the molecule in the crystal i.e. inside the surface the electron density is dominated by the contribution of the considered molecule, while outside it is dominated by the rest of the crystal. The intermolecular interactions can be monitored using the distance of an atom from the surface, noted  $d_i$  if the atom is inside the surface and  $d_e$  outside. The couple  $d_i$ ,  $d_e$  is then representative of an interaction and can be plotted to visualize intermolecular interactions as a 2D map called fingerprints<sup>21</sup>. Additionally, the parameter  $d_{\text{norm}}$  has been later introduced to visualize significant intermolecular interactions directly on the Hirshfeld surface<sup>22</sup>. This parameter is equal to zero when the sum of the  $d_i$  and  $d_e$  distances are equal to the sum of the Van der Waals radii of the considered atoms. Regions of the Hirshfeld surface where  $d_{\text{norm}}$  is negative are mapped in red and correspond to significant interactions. We have calculated the Hirshfeld surfaces and corresponding fingerprint plots for compound **1** and **2** using the program CrystalExplorer<sup>23</sup>. Figure 11 gathers the obtained results for **1** and **2** showing that the intermolecular interactions are of different nature in both complexes.



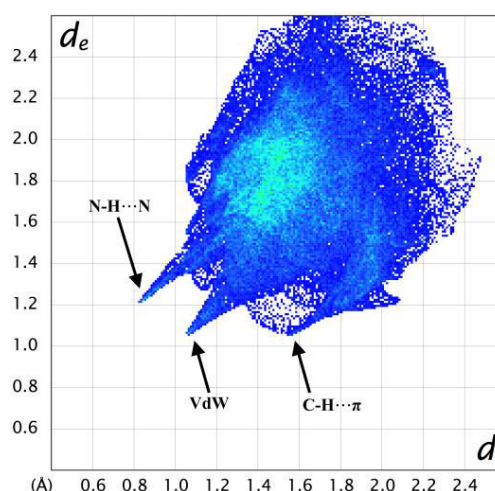
**A**



**b**



**C**



**d**

Figure 11. (a) and (c) Hirshfeld surfaces with the strongest intermolecular contacts (in red on the surfaces) showing the interactions mediated by the  $\text{tcm}^-$  anion in **1** (a) or the direct complex to complex contacts via  $\text{C-H}\cdots\pi$  (top left) or Van der Waals (top right) interactions in compound **2** (c). (b) and (d) are the fingerprints of **1** and **2**, respectively, showing the nature of the strongest  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  and  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  interactions for **1** (b) and the  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ , Van der Waals and  $\text{C-H}\cdots\pi$  interactions for **2** (d). Points on the plot with no contribution on the surface are left uncolored, and points with a contribution to the surface are colored blue for a small contribution through light blue for points with higher contribution

The sharp spikes at  $d_e/d_i$  couples = 1.2/0.8 on fingerprints in both cases reveal that the strongest interactions in **1** and **2** are of the same type and correspond to hydrogen bonding that lead to the zigzag chains. The other interactions appear different: inter-chain contacts are

essentially ensured by hydrogen like interactions mediated through the (tcm)<sup>-</sup> anions in **1** (spike at d<sub>e</sub>/d<sub>i</sub> couples = 1.4/1.0 on fingerprint), while it is ensured only by Van der Waals and C-H... $\pi$  contacts directly between the molecular complexes in **2**. As both complexes show a similar minimal distance from each other (d<sub>Fe-Fe</sub> = 8.1310(5) and 8.1068(5) for **1** and **2**, respectively) the nature of the interactions linking the complexes together may play a crucial role in the hysteretic behaviour of **1**.

## 2. Conclusions

A new series of macrocycle-based SCO complexes of general formula [Fe(L2)](X).nH<sub>2</sub>O with X = 2(tcm)<sup>-</sup>, n = 2 (**1**); X = [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, n = 1 (**2**) and X = 2(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, n = 1 (**3**) has been prepared and structurally and magnetically characterized. The three compounds contain similar discrete [Fe(L2)]<sup>2+</sup> iron complexes formed by the hexadentate N-functionalized macrocycle ligand (L2). Careful examination of the intermolecular contacts in **1-3** reveals no significant intermolecular contacts in **3** and short hydrogen bonds between the water molecules and the (tcm)<sup>-</sup> (**1**) or the [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (**2**) counterions. These contacts led to zigzag chains along the *c* direction that are linked together by weaker interactions in the *b* direction for **1**, zig-zag chains along the *b* direction that oscillate in the *c* direction for **2**, and absence of any significant intermolecular contact in **3**<sup>4</sup>. These structural observations are in good agreement with the magnetic studies since **1** exhibits an incomplete abrupt spin transition with a 9 K wide hysteresis loop ( $T_{1/2}^{\text{down}} = 136$  K;  $T_{1/2}^{\text{up}} = 145$  K), **2** presents moderate intermolecular contacts and show an abrupt spin transition at 85 K without hysteretic behaviour and finally compound **3**, where the Fe(II) complexes are almost isolated, shows a gradual SCO behaviour at 150 K. Another interesting point concerns the magnetic behaviour of the dehydrated phase of **1**; this study suggests that the strong cooperative effects observed in **1** are mediated by the water molecules since the anhydrous phase exhibits a gradual SCO behaviour similar to that observed in compounds **3**.

In addition to the magnetic bistability observed in **1**, we have clearly shown in this study that slight structural changes in such systems (solvent or counterions) may generate dramatic changes in the physical properties. However, the crucial effect of the counterion on the SCO behaviour observed in this study cannot be exclusively attributed to the counterion but also to the solid-state packing which affects significantly the elastic interactions and the SCO behaviour as exemplified by several polymorphic systems<sup>24</sup>.

### 3. Experimental Section

#### 3.1. Physical measurements

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded with Bruker Avance 400 (400 MHz) or Bruker AMX-3 300 (300 MHz) spectrometers. Infrared spectra were recorded in the range 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  on a FT-IR BRUKER ATR VERTEX70 Spectrometer. X-ray diffraction analyses were performed using an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer. DSC measurements were performed on a DSC-1/LN2 Mettler Toledo calorimeter setting the scan rate at 0.5, 2.0 and 5.0 K/min. Variable temperature magnetic susceptibility measurements were carried out in the temperature range 2-400 K in cooling and warming scans with an applied magnetic field of 0.1 T on ground single crystals of compounds **1-2** (with masses of 12.60 and 0.86 mg for **1** and **2**, respectively) with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometer. The susceptibility data were corrected for the sample holders (sealed plastic bags) previously measured under the same conditions, and for the diamagnetic contributions as deduced by using Pascal's constant tables ( $\chi_{\text{dia}} = -383.8 \times 10^{-6}$  and  $-354.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , for **1** and **2**, respectively)<sup>25</sup>. The magnetic measurements were done with different cooling and warming rates in the range 0.2-12.0 K/min (sweep mode) and stabilizing the temperature during one minute before each measurement (settle mode). The dehydrated samples were measured using porous paper bags instead of plastic ones. Elemental analyses were performed at the "Service de microanalyse", CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette.

#### 3.2. Ligand synthesis

The tetraazamacrocyclic 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L2) was prepared as previously described and characterized by NMR spectroscopy (see Figures 12 and 13)<sup>26</sup>. NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 8.20 (d, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 7.28 (td, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 7.10 (d, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 6.78 (dd, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 3.53 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 2.45-2.35 (m, 6H,  $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ) 2.32-2.25 (m, 2H,  $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ) 1.47-1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2\beta\text{-N}$ ). NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz) 158.0, 148.3, 135.4, 122.5, 121.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 58.7 ( $\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 53.8, 51.1, 48.9, 46.9 ( $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ) 25.4 ( $\text{CH}_2\beta\text{-N}$ ).

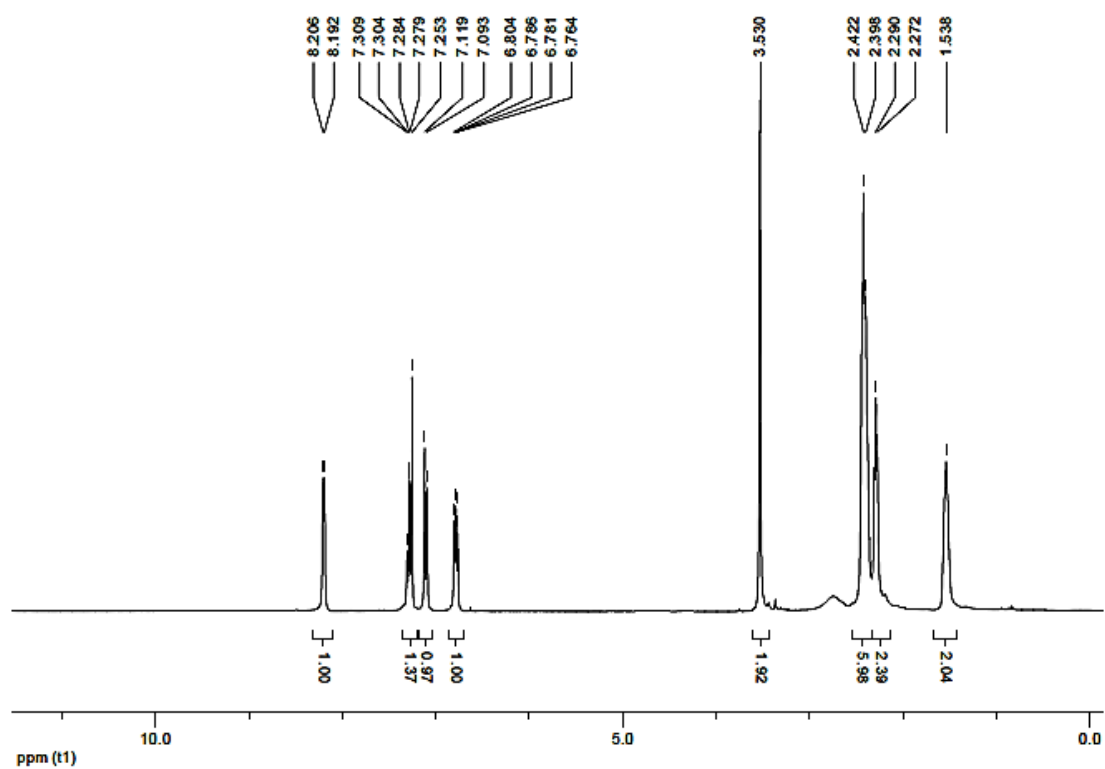


Figure 12. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) of L2

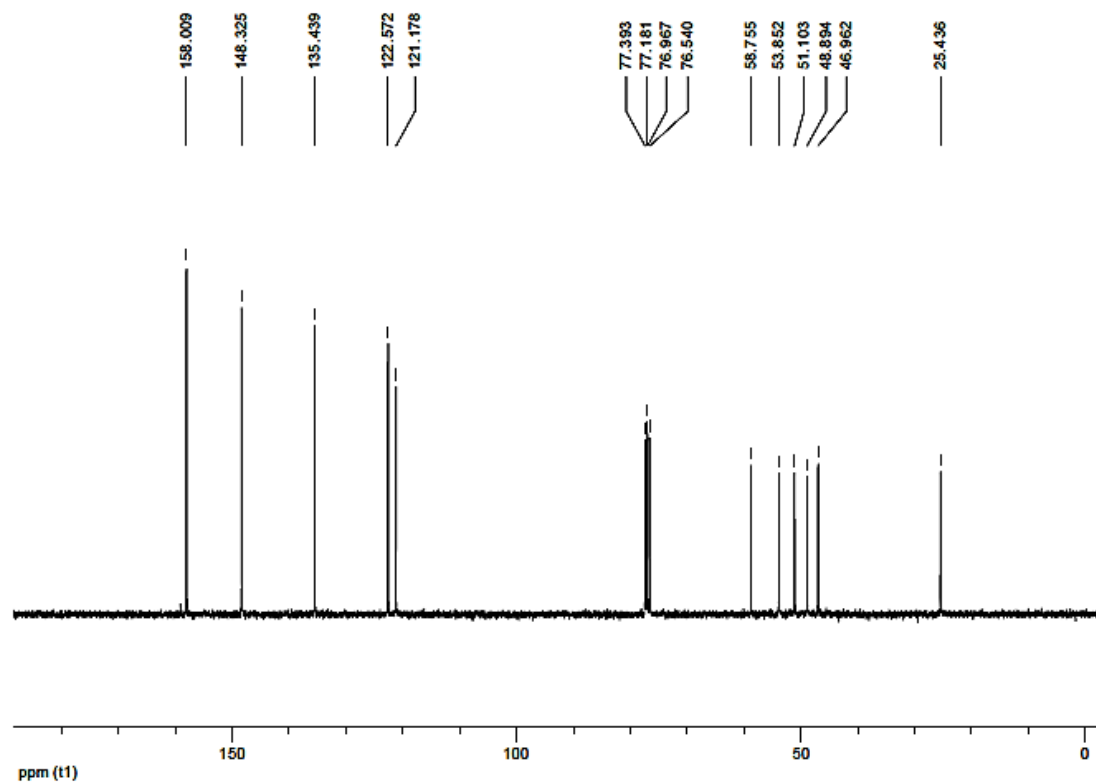


Figure 13. <sup>13</sup>C NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) of L2

### 3.3. Synthesis of [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**)

Compound **1** was prepared by slowly adding (addition time is ca. 30 seconds) 5 mL of an aqueous solution of Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (33.7 mg, 0.1 mmol) to an aqueous solution (5 mL) of the L2 ligand (38.2 mg, 0.1 mmol). The resulting yellow solution was treated by an aqueous solution (5 mL) containing 25.8 mg (0.2 mmol) of K(tcm)<sup>27</sup>, giving a slight white precipitate which was dissolved by a small amount of water (2 mL). Slow evaporation of the dark yellow resulting solution, at room temperature, gave yellowish green prismatic single crystals of **1** which were collected by filtration and washed with cold water (yield: 32.4 mg, 49 %). Anal. Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C, 55.0; N, 25.7; H, 5.9 %. Found: C, 54.8; N, 25.6; H, 6.0 %. IR data (ν/cm<sup>-1</sup>): 3421(br), 3233(m), 3195(m), 2939(m), 2910(m), 2852(m), 2168(vs), 1605(m), 1484(s), 1462(s), 1442(m), 1297(m), 1157(s), 1092(m), 1074(s), 965(m), 773(s), 761(m), 645(s), 563(m).

### 3.4. Synthesis of [Fe(L2)][Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (**2**)

Compound **2** was prepared by a similar procedure to **1**: an aqueous solution (5 mL) of Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (33.7 mg, 0.1 mmol) was slowly added to an aqueous solution (5 mL) of the L2 ligand (38.2 mg, 0.1 mmol). The resulting yellow solution was treated by an aqueous solution (10 mL) containing 24.10 mg (0.1 mmol) of K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].xH<sub>2</sub>O. Slow evaporation of the resulting solution produced yellow prismatic single crystals of **2** which were collected by filtration and washed with cold water (yield: 39.0 mg, 63 %). Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>FeN<sub>10</sub>NiO: C, 50.4; N, 22.6; H, 5.8 %. Found: C, 50.1; N, 22.8; H, 5.9 %. IR data (ν/cm<sup>-1</sup>): 3412(br), 3203(br), 2925(m), 2874(m), 2122(s), 1633(s), 1604(s), 1539(m), 1461(s), 1440(s), 1387(m), 1291(m), 1156(s), 1092(m), 1073(s), 1034(s), 972(m), 923(m), 762(s), 727(m), 644(m), 571(m), 530(m).

### 3.5. Structure determinations

Crystallographic studies of compound **1** were performed at 293 K, 140 K, 120 K and 140 K again after cooling the sample to 120 K while that of compound **2** was performed at 293 K. All the data have been collected on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with Mo Kα radiation. Single crystals of 0.09 × 0.10 × 0.32 mm<sup>3</sup> (**1**) and 0.14 × 0.18 × 0.21 mm<sup>3</sup> (**2**) were used to collect the data. The data collections were performed using 1° ω-scans with an exposure time of 150 s per frame and 80 s per frame for **1** and **2**, respectively. The unit cell determinations and data reduction were performed using the

CrysAlis program suite<sup>28</sup> on the full set of data. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses with the Sir97 program<sup>29</sup> and refined on  $F^2$  by weighted anisotropic full-matrix least-square methods using the SHELXL97 program<sup>30</sup>. Both softwares were used within the OLEX2 package<sup>31</sup>. Due to the low absorption coefficient of these compounds only semi-empirical absorption correction was needed and performed by the multiscan method<sup>28</sup>. Several attempts to solve the crystal structure of **1** in the *LS* state below 130 K failed. As shown by photographs depicted in Figure 6b, a single crystal of **1** (0.12 x 0.46 x 0.48 mm<sup>3</sup>) was subjected to strong constraints induced by the sharp magnetic transition, leading to multiple deep cracks that make difficult the crystal data collections at low temperatures. However, when a relatively small single crystal (0.09 × 0.10 × 0.32 mm<sup>3</sup>) was covered with oil and slowly cooled, the deep cracks observed on bigger single crystals have been avoided. This led us to relatively correct crystal data collections at 293 K, 140↓ K and 120↓ K (in the cooling mode) and at 140K↑ (in the heating mode) to reach the *HS* (293 and 140↓ K) and *LS* (120↓ and 140K↑) states (see Table 5). X-ray crystallographic data in CIF format: CCDC 892671 (293 K) and CCDC 1439356-1439358 (140K↓, 120↓ and 140K↑) for **1**; CCDC 1469135 (293 K) for **2**.

Table 5. Bond lengths ( $\text{\AA}$ ), bond angles and distortion parameters ( $^\circ$ ) of the Fe(II) coordination spheres for **1** at different temperatures in the cooling ( $\downarrow$ ) and warming ( $\uparrow$ ) scans, and for **2** at 293K

| Compound              | <b>1</b>  |                  |                  |                | <b>2</b>   |
|-----------------------|-----------|------------------|------------------|----------------|------------|
| <i>T</i> / K          | 293       | 140 $\downarrow$ | 120 $\downarrow$ | 140 $\uparrow$ | 293        |
| Fe-N1                 | 2.195(2)  | 2.194(2)         | 2.065(5)         | 2.060(7)       | 2.168(3)   |
| Fe-N2                 | 2.236(2)  | 2.233(2)         | 2.093(4)         | 2.092(6)       | 2.219(3)   |
| Fe-N3                 | 2.172(2)  | 2.163(2)         | 2.059(4)         | 2.049(7)       | 2.158(2)   |
| Fe-N4                 | 2.228(2)  | 2.231(2)         | 2.094(4)         | 2.110(6)       | 2.222(3)   |
| Fe-N5                 | 2.196(2)  | 2.198(2)         | 2.009(5)         | 2.003(8)       | 2.171(3)   |
| Fe-N6                 | 2.159(2)  | 2.148(2)         | 2.002(4)         | 1.997(7)       | 2.180(3)   |
| <Fe-N>                | 2.198(2)  | 2.195(2)         | 2.054(4)         | 2.052(7)       | 2.186(3)   |
| N6 Fe N3              | 166.81(7) | 166.92(5)        | 172.33(17)       | 171.6(3)       | 167.31(12) |
| N6 Fe N1              | 89.28(7)  | 89.00(6)         | 90.21(17)        | 90.3(3)        | 88.21(10)  |
| N3 Fe N1              | 94.52(7)  | 94.60(6)         | 93.63(18)        | 94.3(3)        | 95.16(10)  |
| N6 Fe N5              | 89.86(7)  | 90.30(6)         | 88.04(17)        | 87.6(3)        | 88.04(10)  |
| N3 Fe N5              | 89.33(7)  | 89.03(6)         | 88.95(17)        | 88.7(3)        | 91.46(10)  |
| N1 Fe N5              | 166.56(7) | 166.75(5)        | 172.69(16)       | 172.4(3)       | 165.81(11) |
| N6 Fe N4              | 78.56(7)  | 78.84(5)         | 83.00(17)        | 82.9(3)        | 79.02(11)  |
| N3 Fe N4              | 89.46(7)  | 89.21(5)         | 90.76(16)        | 90.6(3)        | 89.36(11)  |
| N1 Fe N4              | 81.90(6)  | 81.88(5)         | 84.42(16)        | 84.0(3)        | 81.51(10)  |
| N5 Fe N4              | 111.05(7) | 110.95(5)        | 102.40(17)       | 102.9(3)       | 111.15(11) |
| N6 Fe N2              | 110.51(7) | 110.14(5)        | 102.31(16)       | 102.5(3)       | 110.09(11) |
| N3 Fe N2              | 82.19(6)  | 82.48(5)         | 84.31(16)        | 84.5(2)        | 82.20(10)  |
| N1 Fe N2              | 89.59(7)  | 89.68(5)         | 90.47(17)        | 90.5(3)        | 89.87(10)  |
| N5 Fe N2              | 78.17(7)  | 78.14(5)         | 82.98(17)        | 82.8(3)        | 78.59(11)  |
| N4 Fe N2              | 167.59(7) | 167.67(5)        | 172.67(17)       | 172.4(3)       | 167.37(11) |
| <sup>a</sup> $\Sigma$ | 88(1)     | 88(1)            | 58(2)            | 61(4)          | 91(2)      |
| <sup>b</sup> $\Theta$ | 349(2)    | 345(2)           | 209(4)           | 217(8)         | 353(4)     |

## 4. Bibliography

1. see for example: a) V. Gómez, C. Sáenz de Pipaón, P. Maldonado-Illescas, J.-C. Waerenborgh, E. Martin, J. Benet-Buchholz, J.-R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11924; b) P. Gütllich, A-B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *9*, 342; c) S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880; d) M. Shatruk, H. Phan, B.A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 62; e) M.-Y. Chen, X.-R. Chen, W.-H. Ninga, X.-M. Ren, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39126; e) J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203; f) M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119; g) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313; h) Y. Garcia, F. Robert, A.-D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15850; i) G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15342; j) F. Setifi, S. Benmansour, M. Marchivie, G. Dupouy, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269.
2. see for example: a) X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D. Shao, X.-Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7857; b) P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, 43,382; c) P. Chakraborty, R. Bronisz, C. Besnard, L. Guénée, P. Pattison, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4049; d) C. Atmani, F. El Hajj, S. Benmansour, M. Marchivie, S. Triki, F. Conan, V. Patinec, H. Handel, G. Dupouy, C.J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559; e) L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2246; f) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2009**, 3404.
3. a) J. P. Costes, F. Dahan, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2448; b) Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J.-A. Real, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 229; c) S. Hayami, R. Moriyama, Y. Shigeyoshi, R. Kawajiri, T. Mitani, M. Akita, K. Inoue, Y. Maeda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7295; d) R. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Onishi, T. Kubo, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 620; e) G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. McKee, C. J. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7192.
4. F. El Hajj, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, S. Triki, H. Handel, R. Tripier, C. J. Gómez-García, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416.

5. a) H. J. Shepherd, P. Rosa, I. A. Fallis, P. Guionneau, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, 73, 193; b) H. J. Kruger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2450; c) D. W. Blakesley, S. C. Payne, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1979; d) S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 408.
6. a) F. Bellouard, F. Chuburu, N. Kervarec, L. Toupet, S. Triki, Y. Le Mest, H. Handel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 3499; b) C. Li, W.-T. Wong, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2956; F. El Hajj, V. Patinec, S. Triki, H. Handel, M. Marchivie, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1314.
7. G. Herve, H. Bernard, N. Le Bris, J. J. Yaouanc, H. Handel, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6861.
8. a) M. Steinert, B. Schneider, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2363; b) X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D. Shao, X.-Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7857; c) C. Lochenie, W. Bauer, A. P. Railliet, S. Schlamp, Y. Garcia, B. Weber, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11563; d) Z. Ni, M. P. Shores, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10727; e) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8406; f) B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 483.
9. a) Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1614; b) L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, V. Mereacre, Z.-M. Wang, A. K. Powell, S. Gao, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4856; c) G. Dupouy, S. Triki, M. Marchivie, N. Cosquer, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9358.
10. M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5723.
11. a) X.-H. Bu, X.-C. Cao, W. Chen, R.-H. Zhang, T. Clifford, *Polyhedron* **1998**, 17, 289; b) X.-H. Bu, W. Chen, L.-J. Mu, Z.-H. Zhang, R.-H. Zhang, T. Clifford, *Polyhedron* **2000**, 19, 2095; c) X.-H. Bu, W. Chen, Z.-H. Zhang, R.-H. Zhang, S.-M. Kuang, T. Clifford, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 310, 110; d) A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. G. Williams, *Polyhedron* **2001**, 20, 981.
12. a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.
13. a) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8921; b) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F.

- Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B* **2005**, B61, 25.
14. S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, B. Weber, *CrystEngComm*. 2015, 17, 5389.
  15. P. Guionneau, S. Lakhroufi, M. H. Lemee-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 542, 52.
  16. a) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B* **2003**, 59, 479; b) S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real and C. Faulmann, *Chem. Commun.* **2005**, 69; c) K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6688; d) D. J. Harding, W. Phonsri, P. Harding, I. A. Gass, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, L. Liu, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6340.
  17. CSD search on OH...NC interactions, December **2015**.
  18. a) B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10098; b) B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dîrtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3193.
  19. I. Nemec, R. Herchel, Z. Trávníček, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 4474.
  20. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, 11, 19.
  21. (a) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Crystengcomm* **2002**, 4, 378; (b) J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2004**, 60, 627.
  22. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 37, 3814.
  23. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer (Version 3.1)*, University of Western Australia, **2012**.
  24. a) R.-J. Wei, B. Li, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, 509, 1170; b) F. Højland, H. Toftlund, S. Yde-Anderson, *Acta Chem. Scand.* **1983**, A37, 251; c) H. Paulsen, H. Grünsteudel, W. Meyer-Klaucke, M. Gerdan, H. F. Grünsteudel, A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Eur. Phys. J.* **2001**, B23, 463; d) B. Li, R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1558; e) J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 703.
  25. G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
  26. G. Royal, V. Dahaoui-Gindrey, S. Dahaoui, A. Tabard, R. Guillard, P. Pullumbi, C. Lecomte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1971.
  27. R. A. Carboni, *Org. Synth.* **1959**, 39, 64.

28. Oxford Diffraction (2006). Xcalibur CCD/RED CrysAlis Software system. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.
29. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, C. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
30. G. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, 71, 3.
31. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.



# Chapitre III

## Système trinuécléaire à base des dérivés 4-R-1,2,4-triazole



## Table des matières

### Chapitre III. Système trinucéaire à base des dérivés 4-R-1,2,4-triazole

|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                                                                                                             | 117 |
| 1. Effet du groupement fonctionnel du cyanocarbanion sur le comportement de la transition de spin dans les systèmes à base de triazole. ....   | 122 |
| 2. Effet du groupement fonctionnel des dérivés 4-R-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin : Résultats et discussion ..... | 123 |
| 2.1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR.....                                                                                     | 123 |
| 2.1.1. Synthèse du ligand 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole (furmetrz).....                                                                  | 123 |
| 2.1.2. Synthèse du sel K(tcnsme).....                                                                                                          | 124 |
| 2.1.3. Synthèse et caractérisation par IR du complexe $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6]$ (4)....                              | 124 |
| 2.2. Etudes structurales .....                                                                                                                 | 125 |
| 2.3. Etudes magnétiques .....                                                                                                                  | 133 |
| 2.3.1. Propriétés magnétiques du dérivé (4) .....                                                                                              | 133 |
| 2.3.2. Propriétés photomagnétiques du dérivé (4) .....                                                                                         | 134 |
| 2.4. Relations structure-propriétés magnétiques.....                                                                                           | 135 |
| 3. Conclusion.....                                                                                                                             | 137 |
| 4. Partie expérimentale.....                                                                                                                   | 138 |
| 4.1. Synthèse du ligand 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole (furmetrz) .....                                                                   | 138 |
| 4.2. Synthèse du sel K(tcnsme) .....                                                                                                           | 140 |
| 4.2.1. Synthèse du 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I) .....                                                                     | 140 |
| 4.2.2. Synthèse du sel 1,1,3,3-tetracyano-2- thiométhylpropénide] de potassium (Ktcnsme).....                                                  | 143 |
| 4.3. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6](4)$ .....                                                         | 145 |
| Références .....                                                                                                                               | 146 |



### Chapitre III. Système trinuélaire à base des dérivés 4-R-1,2,4-triazole

#### Introduction

À ce jour, les complexes à transition de spin impliquant des sphères de coordination [FeN6] octaédriques sont, de loin, les plus étudiés. Parmi les systèmes présentant un comportement de transition de spin remarquable, ceux basés sur les ligands 1,2,4-triazole restent parmi les matériaux les plus prometteurs pour de futures applications puisque certains d'entre eux, tels que les polymères de formule générale  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{X})_2$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{X})$  ( $\text{X}^-$  = monoanions), présentent de larges boucles d'hystérésis autour de la température ambiante<sup>1</sup>. Cependant, la difficulté à les obtenir sous forme monocristaux de bonne qualité rend difficile l'accès aux données structurales qui sont indispensables pour la compréhension de l'origine de la coopérativité dans ces systèmes.

Cette difficulté a poussé certains groupes, dont le nôtre, à envisager une nouvelle alternative en préparant des systèmes polynucléaires discrets présentant moins de difficultés à les obtenir sous forme de monocristaux. Ces complexes discrets pouvant être considérés comme une portion de la chaîne polymérique, sont susceptibles de fournir des informations précieuses pour la compréhension de l'origine de la coopérativité observée dans les chaînes polymériques. Parmi ces systèmes discrets, les complexes trinuélaire «  $\text{Fe}_3$  » apparaissent comme les plus prometteurs car l'ion central présente un environnement similaire à celui observé pour les chaînes polymériques (figure 1).

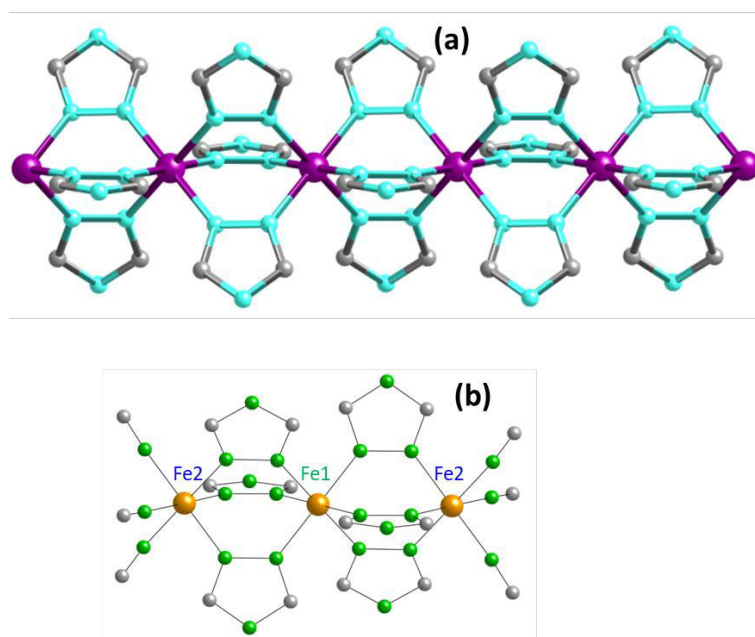


Figure 1. (a) présentation d'un fragment du polymère 1D ; (b) présentation d'un complexe trinuélaire.

Les complexes trinucéaires à transition de spin connus à ce jour sont répertoriés dans le tableau 1. Ils peuvent être classés en deux familles différentes selon la nature du ligand triazole utilisé (Cf schéma 1) :

- (i) la première famille implique des ligands fonctionnels neutres présentant une transition de spin graduelle et incomplète avec une température de transition comprise entre 150 et 30 K;
- (ii) la seconde famille concerne quelques exemples récents basés sur des ligands anioniques de triazole tels que le 4- (1,2,4-triazol-4-yl) éthanesulfonate (Settrz<sup>-</sup>) et le 4-(1,2, 4-triazol-4-yl) éthanedisulfonate (dSettrz<sup>2-</sup>). Cette famille est composée de deux séries : la première concerne les complexes de formule  $[\text{Fe}_3(\text{Settrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Le dérivé hydraté ( $n=8$ ) présente une transition graduelle autour de 150 K et lorsqu'il est partiellement déshydraté ( $n = 5$ ), il présente une transition abrupte avec une hystérésis au-dessus de la température ambiante ( $T_{1/2(\uparrow)} = 357 \text{ K}$ ,  $T_{1/2(\downarrow)} = 343 \text{ K}$ ) ; la seconde série est composée du complexe anionique trinucéaire  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}_3(\text{dSettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  se caractérisant par une boucle d'hystérétique de 90 K au-dessus de la température ambiante ( $T_{1/2(\uparrow)} = 400 \text{ K}$ ,  $T_{1/2(\downarrow)} = 310 \text{ K}$ ) et par une température de  $T_{\text{LIESST}}$  de 250 K, (voir la figure 2), qui est la température la plus élevée observée dans un matériau commutable.

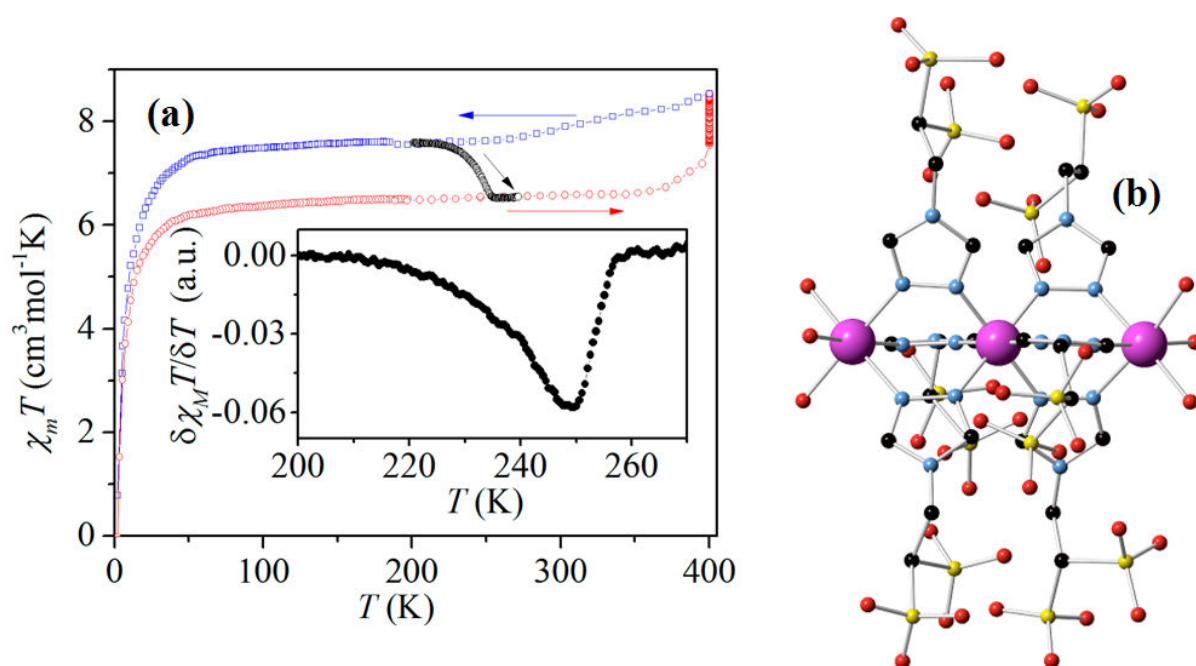


Figure 2. (a) l'évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température ; (b) structure du complexe  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}_3(\text{dSettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{13}$ .

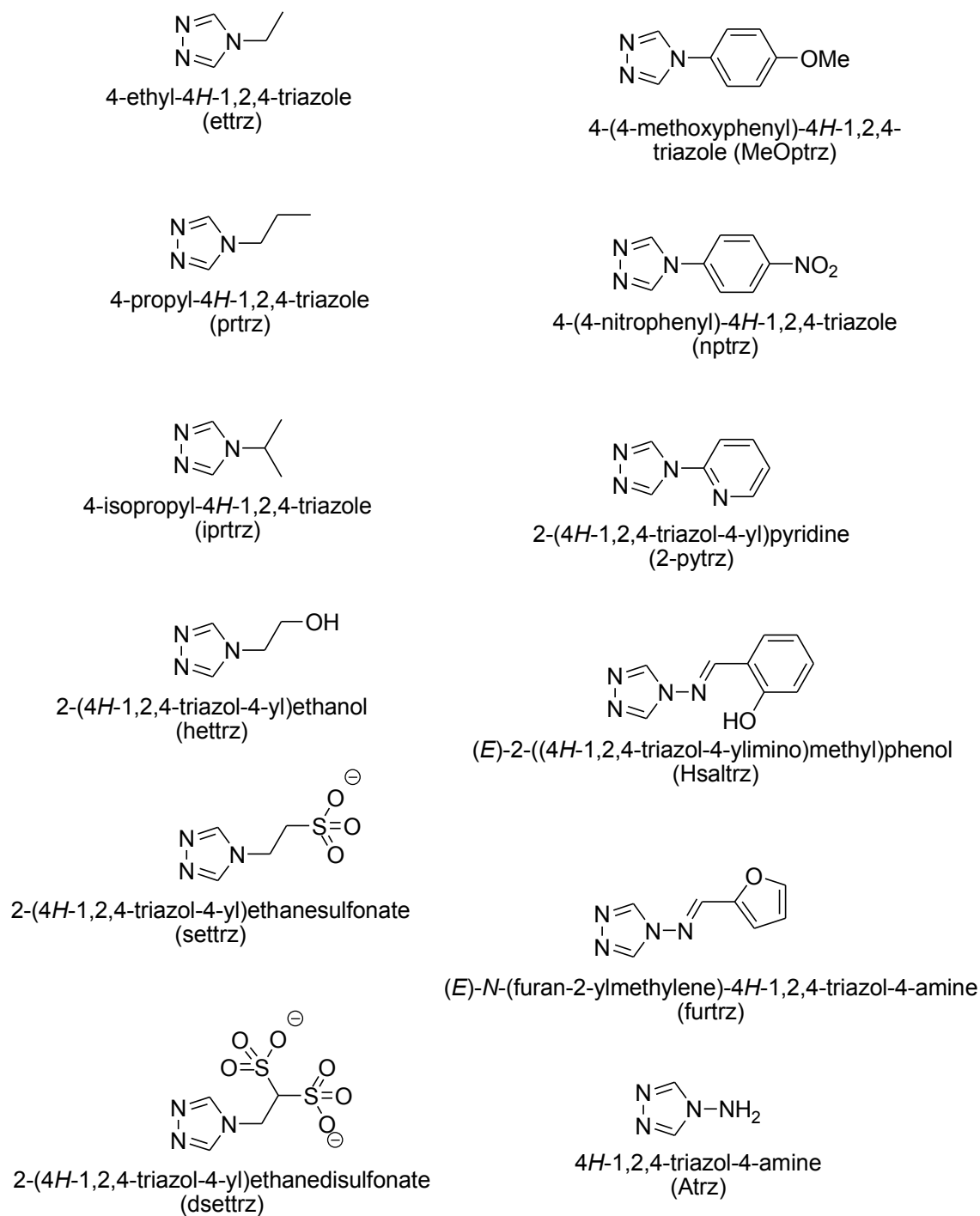
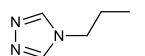
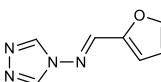
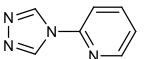
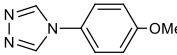
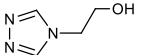
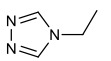
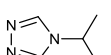
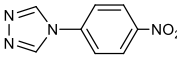
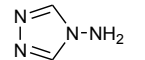
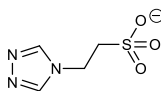


Schéma 1. Exemples de ligands triazoles fonctionnalisés rapportés dans la littérature.

Tableau 1. Complexes trinocléaires à transition de spin à base de Fe(II) et de triazole fonctionnalisé

|    |                    | Complexes trinocléaires                                                                                        | Type de TS / $T_{1/2}$                                                                                              | Ref. |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|    | Ligands neutres    | $[\text{Fe}_3(\text{ptrtz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Graduelle / $T_{1/2}$ =185 K                                                                                        | 2    |
|    |                    | $[\text{Fe}_3(\text{furtrz})_6(\text{ptol})_2(\text{MeOH})_4](\text{ptol})_4 \cdot 4(\text{MeOH})$             | Graduelle / $T_{1/2}$ ~170 K                                                                                        | 3    |
|    |                    | $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$                                           | Graduelle / $T_{1/2}$ =208 K                                                                                        | 4    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$                                          | HS                                                                                                                  | 4    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Br})_6$                                             | HS                                                                                                                  | 4    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{meoptrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$               | HS                                                                                                                  | 5    |
|    |                    | $[\text{Fe}_3(\text{meoptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Tos})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                | Graduelle / $T_{1/2}$ =245 K                                                                                        | 5    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{meoptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Tos})_6$                                          | Graduelle / $T_{1/2}$ =330 K                                                                                        | 5    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{hsaltrz})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{EtOH}$      | HS                                                                                                                  | 6    |
|  |                    | $[\text{Fe}_3(\text{hetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$                                | Graduelle / $T_{1/2}$ =290 K                                                                                        | 7    |
|  |                    | $[\text{Fe}_3(\text{ettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$                                | abrupte / $T_{1/2}$ =205 K                                                                                          | 8    |
|  |                    | $[\text{Fe}_3(\text{iprttrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Tos})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                | Graduelle / $T_{1/2}$ =242 K                                                                                        | 9    |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{iprttrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$                              | Graduelle / $T_{1/2}$ =185 K                                                                                        | 9    |
|  |                    | $[\text{Fe}_3(\text{nptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4](\text{ptol})_6 \cdot 4\text{EtOH}$         | Graduelle / $T_{1/2}$ =148 K                                                                                        | 10   |
|  |                    | $[\text{Fe}_3(\text{Atrz})_6(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{SCN}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$        | Abrupte avec hystérésis<br>$T_{1/2}(\uparrow)$ =357 K, $T_{1/2}(\downarrow)$ =343K                                  | 11   |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{Atrz})_6(\text{SCN})_5]_n(\text{SCN})_n$                                                   | Deux étapes<br>Fe1 ( $T_{1/2}(\uparrow)$ =248 K, $T_{1/2}(\downarrow)$ = 246 K); Fe2 ( $T_{1/2}$ = 125K ) ; Fe3(HS) | 11   |
|  | Ligands anioniques | $[\text{Fe}_3(\text{settrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                               | Graduelle / $T_{1/2}$ =150 K                                                                                        | 12   |
|                                                                                     |                    | $[\text{Fe}_3(\text{settrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                               | Abrupte avec hystérésis<br>$T_{1/2}(\uparrow)$ =357 K, $T_{1/2}(\downarrow)$ =343K                                  | 12   |
|                                                                                     |                    | $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}_3(\text{dsettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$                              | Abrupte avec hystérésis<br>$T_{1/2}(\uparrow)$ =400 K, $T_{1/2}(\downarrow)$ =310K                                  | 13   |

Cependant, dans tous ces complexes, seul l'ion central de Fe(II) présente un comportement de transition de spin, tandis que les deux ions de Fe(II) terminaux coordonnés à deux ou trois molécules d'eau (ou d'autres molécules de solvants et /ou anions oxygénés) restent dans l'état HS (chaque ion de Fe(II) de l'extrémité a une sphère de coordination  $\text{FeN}_3\text{O}_3$ ). Ces complexes trinucéaires peuvent ainsi être considérés comme des complexes mononucléaires à TS dans lesquels le fer central présente un environnement similaire à celui décrit pour les polymères 1D. Pour cela, les recherches de « vrais » complexes trinucéaires (les trois centres métalliques de Fe(II) subissant un comportement de transition de spin) pourraient être cruciales pour mieux comprendre l'origine de la coopérativité dans des systèmes 1D.

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle stratégie pour élaborer des systèmes polynucléaires discrets, basée sur l'utilisation de nouveaux ligands fonctionnalisés de triazole tels que ceux décrits dans le schéma 2a et des cyanocarbanions (schéma 2b) qui peuvent servir comme co-ligands à travers leurs groupes nitriles. L'utilisation de ces derniers ligands favorise la coordination des sites terminaux par des atomes d'azote, ce qui est plus approprié pour l'activation de la transition de spin.

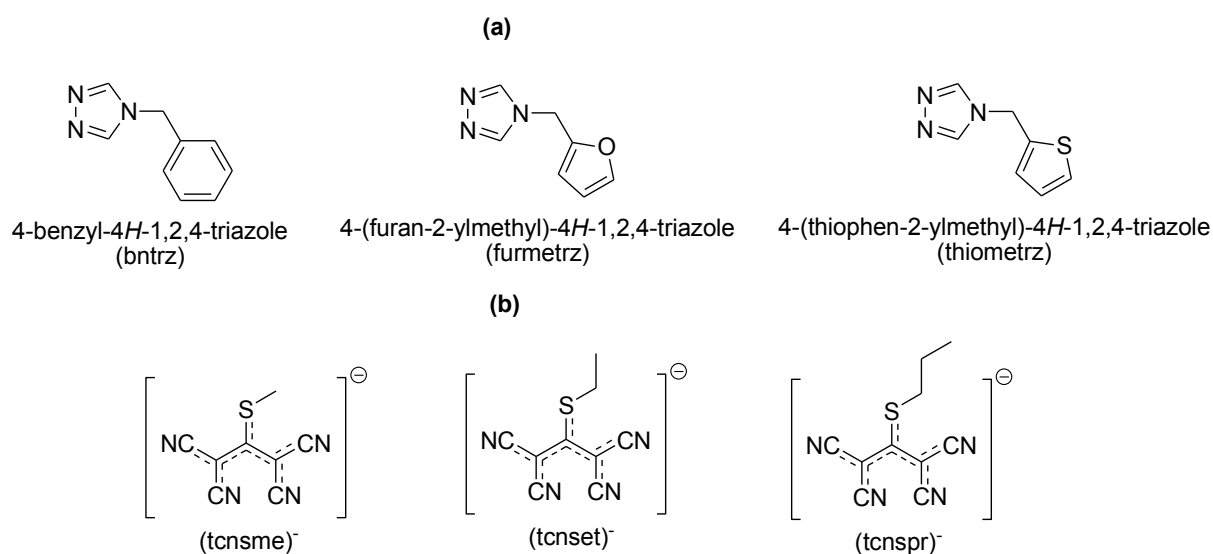


Schéma 2. **(a)** Les structures moléculaires des dérivés 4-R-1,2,4-triazole ; **(b)** Exemples de co-ligand de formule générale  $(\text{tcnsR}')^-$ , avec  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

Ainsi, ce chapitre, sera consacré à la synthèse et aux caractérisations structurales et magnétiques d'un nouveau complexe trinucéaire de formule  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6]$  (4). Ce dernier présente une transition de spin quasi-complète en deux étapes.

## 1. Effet du groupement fonctionnel du cyanocarbanion sur le comportement de la transition de spin dans les systèmes à base de triazole.

Récemment, N. Pittala a décrit deux nouveaux complexes trinucéaires de Fe(II) à savoir le  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$  (**5**) et le  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnspr})_6]$  (**6**)<sup>14</sup>. Ces dérivés sont obtenus à partir du ligand 4-(benzyl)-1,2,4-triazole (bntrz) et des anions polynitriles tels que  $(\text{tcnset})^-$  pour le complexe (**5**) et  $(\text{tcnspr})^-$  pour le complexe (**6**). Les données structurales ont montré que (**5**) et (**6**) sont des complexes trinucéaires neutres et sans solvant où les trois ions du Fe(II) sont reliés entre eux par trois ponts du type (N1, N2) du triazole et les deux atomes de Fe(II) placés à chaque extrémité sont entourés par trois atomes d'azote (N4) provenant de trois anions polynitrile  $\{(\text{tcnset})^-$  pour le composé (**5**) et  $(\text{tcnspr})^-$  pour le composé (**6**)\} (voir la figure 3). Ces deux composés se différencient des autres systèmes trinucéaires décrits précédemment (tableau 1), car sont les deux premiers exemples de « vrais » complexes trinucéaires à transition de spin.

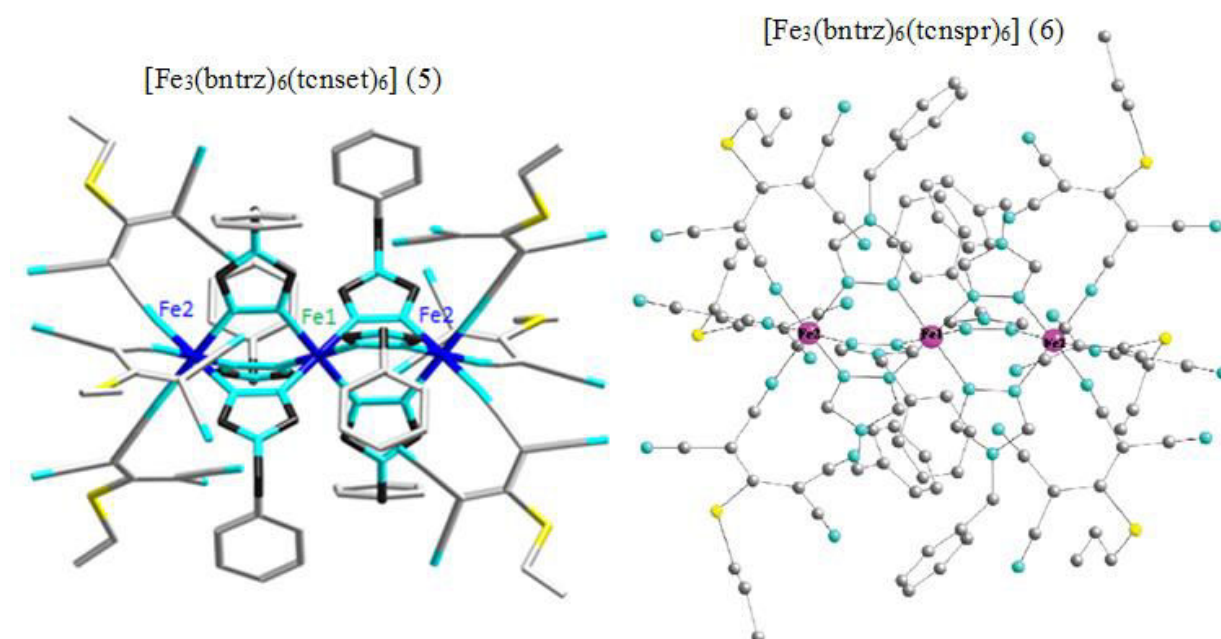


Figure 3. les structures moléculaires des complexes  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$  (**5**) et  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnspr})_6]$  (**6**)<sup>14</sup>

Les deux complexes (**5**) et (**6**) présentent des transitions de spin abruptes en une seule étape avec des températures de transition de 318 K et 300 K, respectivement (voir la figure 4).

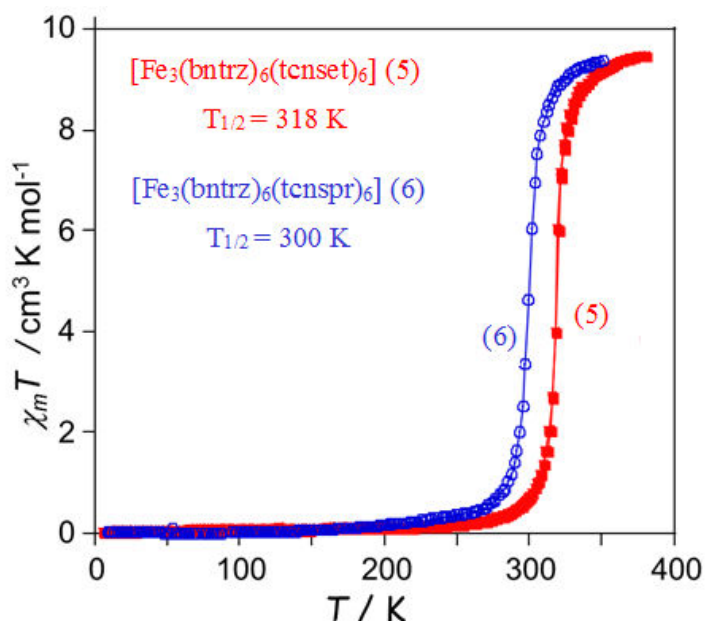


Figure 4. Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour les composés (5) et (6).

En conclusion, les études structurales et magnétiques montrent que les deux complexes (5) et (6) présentent des structures et des comportements magnétiques très similaires et que la légère modification du groupe alkyle dans la structure chimique de l'anion polynitrile (le passage de l'éthyle au propyle) déplace la température de transition d'environ 18 K mais ne modifie pas le type de la transition de spin (abrupte et en une seule étape). Suite à ce résultat, nous avons envisagé l'étude de l'effet du groupement fonctionnel sur la transition de spin dans ces systèmes trinuécléaires commutables.

## 2. Effet du groupement fonctionnel des dérivés 4-R-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin : Résultats et discussion

### 2.1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR

#### 2.1.1. Synthèse du ligand 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole (furmetrz)

La synthèse du ligand 4-(furan-2-ylméthyl)-1,2,4-triazole (furmetrz) a été inspirée du protocole décrit par Bayer<sup>15</sup>, avec de légères modifications permettant d'obtenir une grande quantité de ligand (voir le schéma 3). Le ligand furmetrz a été préparé par réaction, à reflux, de formylhydrazine et de triéthylorthoformate avec le 2-amino-furfuryle dans un rapport molaire 1 / 1,2 / 1 dans du méthanol anhydre sous atmosphère inerte. Après recristallisation, le produit est obtenu sous forme des cristaux blancs avec un rendement de 85%. Le ligand furmetrz a été caractérisé par la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (voir partie expérimentale).

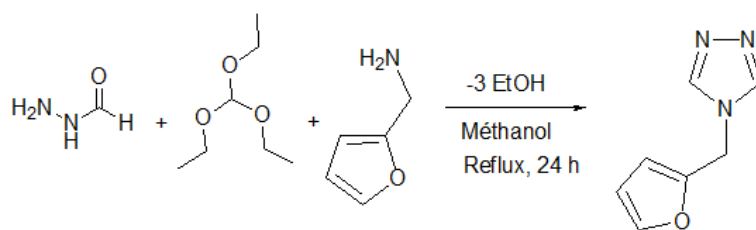


Schéma 3. Synthèse du ligand 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole (furmetrz).

### 2.1.2. Synthèse du sel K(tnsme)

La synthèse du sel [1,1,3,3-tétracyano-2-thiométhylpropénide] de potassium [K(tnsme)] (II) (voir le schéma 4a) se déroule en deux étapes en passant par la formation du composé intermédiaire 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I) suivie d'une réaction de formation du sel.

Dans la première étape, la molécule intermédiaire (I) a été synthétisée par la réaction d'iodométhane et de 2,2-dicyanoéthylène-1,1-bis (thiolate) de potassium. Ce dernier est formé en mélangeant du malononitrile, du carbonate de potassium et du disulfure de carbone (voir le schéma 4b). Dans la deuxième étape, nous avons préparé le sel (II) sous forme d'une poudre cristalline par réaction du composé (I) avec du malononitrile en présence de butoxyde tertiaire de potassium dans de l'éthanol.

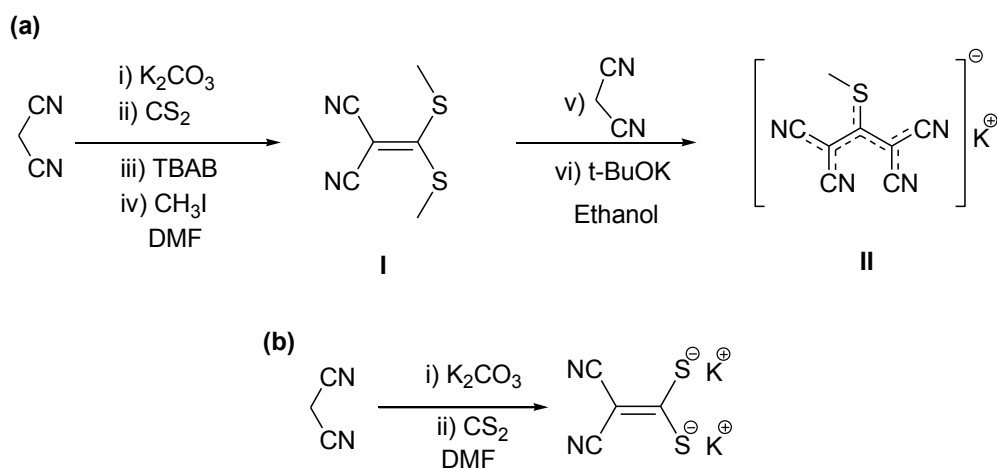


Schéma 4. (a) Synthèse du sel de potassium du [1,1,3,3-tétracyano-2-thiométhylpropénide]; (b) Synthèse du 2,2-dicyanoéthylène-1,1-bis (thiolate)

### 2.1.3. Synthèse et caractérisation par IR du complexe

#### [Fe<sub>3</sub>(furmetrz)<sub>6</sub>(tnsme)<sub>6</sub>] (4)

Les monocristaux de complexe [Fe<sub>3</sub>(furmetrz)<sub>6</sub>(tnsme)<sub>6</sub>] (4) ont été obtenus en utilisant une technique de diffusion lente dans un tube de verre fin (3,0 mm de diamètre). La

diffusion d'une solution d'acétonitrile/eau (1/1) contenant les sels  $K(tnsme)$  et  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  sur une solution aqueuse du ligand furmetrz a permis d'obtenir des cristaux jaunes sous forme de prismes.

Les analyses de données infrarouges ont été effectuées sur des monocristaux de composé (4) à température ambiante pour déterminer les modes de coordination de l'anion  $(tnsme)^-$  et du ligand triazole aux centres métalliques  $Fe(II)$  dans le complexe. Les spectres infrarouges de la molécule de furmetrz et le sel  $K(tnsme)$  sont fournis dans la section expérimentale comme références (voir les figures 15 et 21). Dans les spectres IR du complexe (4) (voir la figure 22), les bandes d'absorption observées à 2215 et 2191  $cm^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\nu_{C=N}$  de l'anion  $(tnsme)^-$ . Sachant que, dans cette région, le spectre IR du  $K(tnsme)$  présente une bande large et intense vers 2188  $cm^{-1}$ , accompagnée d'un épaulement à 2216  $cm^{-1}$ , le léger déplacement des bandes de vibration  $\nu_{C=N}$  vers les plus hauts nombres d'onde indique la présence de groupes nitrile coordonnés et non coordonnés dans le complexe (4). Pour le ligand furmetrz, les bandes observées à 601  $cm^{-1}$ , et à 1533  $cm^{-1}$ , sont déplacées vers les plus hautes énergies pour le complexe (4) (636  $cm^{-1}$  et 1546  $cm^{-1}$ ). Ces déplacements confirment la coordination du triazole aux centres  $Fe(II)$ .<sup>16</sup> Ces observations ont été confirmées par l'étude structurale de ce dérivé par diffraction de rayons X sur monocristal (voir la description de la structure cristalline).

## 2.2. Etudes structurales

Un monocristal de (4) ayant la forme d'un prisme d'environ 0,25 x 0,08 x 0,05  $mm^3$  a été sélectionné et par la suite, un enregistrement complet des intensités diffractées a été réalisé à 300 K puis à 110 K. La structure cristalline du composé a été déterminée (110 K dans l'état bas spin puis à 300 K dans l'état haut spin) aboutissant à des structures moyennes car elles présentent un désordre corrélé et elles ont été affinées en considérant uniquement les pics de Bragg.

Le composé (4) cristallise dans le groupe d'espace R-3, du système rhomboédrique. Le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin. Les paramètres de maille et les résultats des affinements sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Paramètres structuraux et résultats d'affinements du complexe (4) à 300K et à 110K.

| Composé                                                 | [Fe <sub>3</sub> (furmetrz) <sub>6</sub> (tcnsme) <sub>6</sub> ]                              |                 |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Température/K                                           | 300 (HS-BS-HS)                                                                                | 110 (BS-BS-BS)  |
| Formule brute                                           | C <sub>90</sub> H <sub>60</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>42</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub> |                 |
| Couleur                                                 | Jaune                                                                                         | Rose            |
| M/g.mol <sup>-1</sup>                                   | 2185,71                                                                                       |                 |
| Système cristallin                                      | rhomboédrique                                                                                 |                 |
| Groupe d'espace                                         | R-3                                                                                           |                 |
| Z                                                       | 2                                                                                             |                 |
| a/Å                                                     | 24,9594(8)                                                                                    | 24,5178(5)      |
| b/ Å                                                    | 24,9594(8)                                                                                    | 24,5178(5)      |
| c/ Å                                                    | 13,8017(8)                                                                                    | 13,7646(5)      |
| Volume/Å <sup>3</sup>                                   | 7446,2(5)                                                                                     | 7165,7(4)       |
| Ref. measured                                           | 22783                                                                                         | 24186           |
| θ <sub>max</sub>                                        | 77,09 (Cu Ka)                                                                                 | 74,222 (Cu Ka)  |
| R <sub>int</sub>                                        | 0,0697                                                                                        | 0,0894          |
| μ / mm <sup>-1</sup>                                    | 5,266                                                                                         | 5,170           |
| Tmin / Tmax                                             | 0,499 / 0,831                                                                                 | 0,451 / 0,721   |
| Ref. independent [F <sup>2</sup> > 2s(F <sup>2</sup> )] | 3499 [2543]                                                                                   | 3243 [2886]     |
| wR2 [F <sup>2</sup> > 2s(F <sup>2</sup> )]              | 0,4379 [0,4183]                                                                               | 0,4695 [0,4576] |
| R1 [F <sup>2</sup> > 2s(F <sup>2</sup> )]               | 0,1721 [0,1470]                                                                               | 0,1651 [0,1590] |
| G.o.F                                                   | 1,7654                                                                                        | 2,217           |
| Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub>                   | 4,51 / -0,78                                                                                  | 5,48 / -1,10    |

$$RI = \sum |F_o - F_c| / F_o. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}. \quad GooF = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de Fe(II) cristallographiquement différents (Fe1 et Fe2), une molécule furmetrz et un anion (tcnsme)<sup>-</sup> (voir la figure 5). Les atomes Fe1 (Fe(II) central) et Fe2 (Fe(II) placé à chaque extrémité) sont localisés sur l'axe -3 parallèle à la direction « c » et sont situés respectivement sur les positions spéciales (2/3, 1/3, 5/6) et (2/3, 1/3, 0,5562).

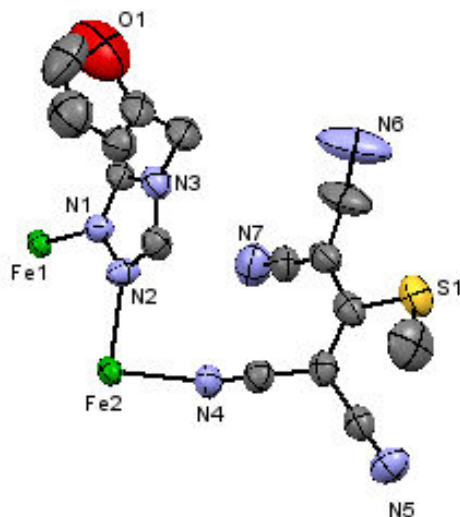


Figure 5. Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du complexe (4). Les ellipsoïdes représentent 50 % de probabilité de présence des atomes.

Le complexe [Fe<sub>3</sub>(furmetrz)<sub>6</sub>(tcnsme)<sub>6</sub>] (4) peut être décrit comme étant un système trinucéaire neutre et sans solvant, aligné le long de l'axe -3 parallèle à « c » et peut être considéré comme le fragment linéaire et centrosymétrique [Fe<sub>2</sub>(furmetrz)<sub>3</sub>Fe1(furmetrz)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>] dans lequel l'ion métallique central (Fe1) est lié des deux côtés à deux autres centres Fe(II) (Fe2) à travers trois ponts du type (N1, N2) du ligand furmetrz. L'ion métallique central (Fe1) est entouré par six atomes d'azote équivalents (N1) provenant de six ligands triazole, tandis que chaque ion Fe2, est entouré par trois atomes d'azotes équivalents (N2) provenant de trois ligands triazole et par trois atomes (N4) provenant de trois molécules d'anion (tcnsme)<sup>-</sup> Fe<sub>1</sub>(N<sub>1</sub>)<sub>6</sub> et Fe<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (voir la figure 6). Les longueurs de liaison Fe-N (Å) et les angles de liaison N-Fe-N (°) observés à 300 K et à 110 K, sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4, respectivement.

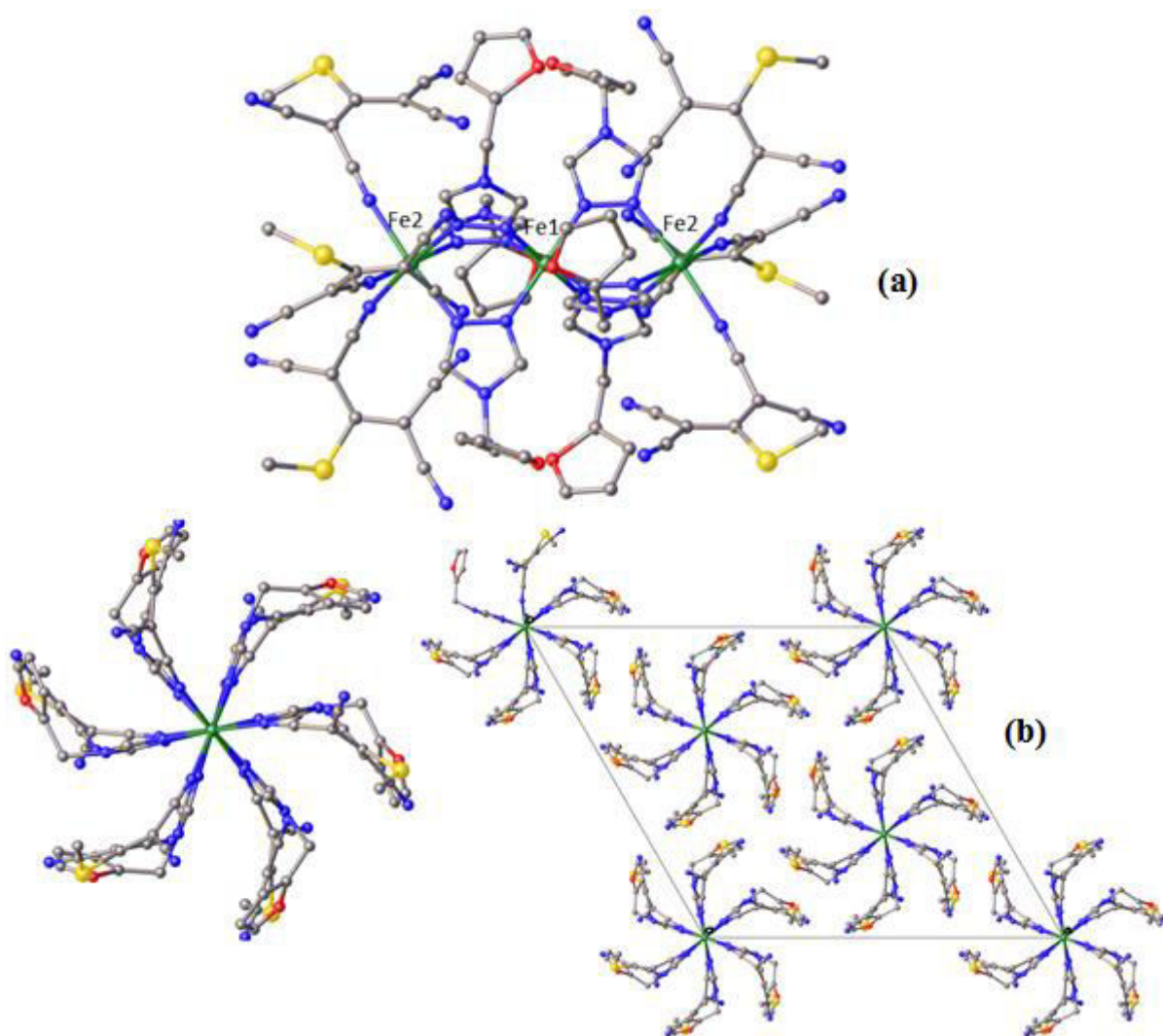


Figure 6. Structure moléculaire du complexe  $[Fe_3(furmetrz)_6(tcnsme)_6]$  (**4**), **(a)** vue le long de la direction  $c$ , **(b)** en projection sur le plan  $(a,b)$ .

Les mesures des liaisons Fe-N et des angles de liaison N-Fe-N, pour les deux centres métalliques Fe(II) (Fe1 et Fe2), révèlent que l'ion Fe1 adopte une géométrie octaédrique FeN6 déformée qui devient très régulière à 110 K. Les valeurs moyennes des distances de Fe1-N ( $d_{<Fe1-N>} = 1,989 \text{ \AA}$  à 300 K et  $d_{<Fe1-N>} = 1,954 \text{ \AA}$  à 110 K) confirment que l'ion Fe1 est dans l'état BS dans les deux cas. Les deux centres Fe2, entourés de deux atomes d'azote différents ( $[Fe2(N2)_3(N4)_3]$ ), présentent quant à eux une géométrie octaédrique plus déformée. Les valeurs moyennes des distances de Fe2-N ( $d_{<Fe2-N>} = 2,165(7) \text{ \AA}$  à 300 K et  $d_{<Fe2-N>} = 2,072(8) \text{ \AA}$  à 110 K) sont en accord avec un état HS de Fe2 à 300 K et un état partiel BS à 100 K. Cette observation est conforme à la présence d'une transition quasi complète  $[HS-BS-HS] \leftrightarrow [BS-BS-BS]$ , en accord avec les études magnétiques (voir l'étude magnétique).

Tableau 3. Distance moyenne de  $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$  et paramètre de distorsion du complexe (4) à 300K et à 110K.

| Température/K                                        | 110 K           |                 | 300 K            |                 |
|------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $d_{\text{Fe-N}}/\text{\AA}$                         | Fe1             | Fe2             | Fe1              | Fe2             |
| Fe1 N1 <sup>(a)</sup>                                | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe1 N1                                               | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe1 N1 <sup>(c)</sup>                                | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe1 N1 <sup>(d)</sup>                                | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe1 N1 <sup>(e)</sup>                                | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe1 N1 <sup>(b)</sup>                                | 1,954(6)        |                 | 1,989(7)         |                 |
| Fe2 N2 <sup>(a)</sup>                                |                 | 2,066(6)        |                  | 2,168(7)        |
| Fe2 N2                                               |                 | 2,066(6)        |                  | 2,168(7)        |
| Fe2 N2 <sup>(b)</sup>                                |                 | 2,066(6)        |                  | 2,168(7)        |
| Fe2 N4                                               |                 | 2,077(8)        |                  | 2,163(7)        |
| Fe2 N4 <sup>(a)</sup>                                |                 | 2,077(8)        |                  | 2,163(7)        |
| Fe2 N4 <sup>(b)</sup>                                |                 | 2,077(8)        |                  | 2,163(7)        |
| $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle (\text{\AA})^{(1)}$ | <b>1,954(6)</b> | <b>2.072(8)</b> | <b>1,989(7))</b> | <b>2,165(7)</b> |
| $\Sigma^{(2)}$                                       | 21,6            | 33              | 3,6              | 25,8            |
| États de spin                                        | <i>BS</i>       | <i>BS</i>       | <i>BS</i>        | <i>HS</i>       |

(1) moyenne des distances Fe-N, (2)  $\Sigma$  est égal à la somme de l'écart par rapport à 90 ° des 12 angles cis de l'octaèdre  $\text{FeN}_6$ .

Tableau 4. Angles de liaison N-Fe-N (°) du composé (4) à 300K et à 110 K.

| T / K                                   | 300 (HS) | 110 (BS) |
|-----------------------------------------|----------|----------|
| N1 <sup>(a)</sup> Fe1 N1                | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 <sup>(a)</sup> Fe1 N1 <sup>(c)</sup> | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| N1 Fe1 N1 <sup>(c)</sup>                | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| N1 <sup>(a)</sup> Fe1 N1 <sup>(d)</sup> | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| N1 Fe1 N1 <sup>(d)</sup>                | 180,0    | 180,0    |
| N1 <sup>(c)</sup> Fe1 N1 <sup>(d)</sup> | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 <sup>(a)</sup> Fe1 N1 <sup>(e)</sup> | 180,0    | 180,0    |
| N1 Fe1 N1 <sup>(e)</sup>                | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| N1 <sup>(c)</sup> Fe1 N1 <sup>(e)</sup> | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 <sup>(d)</sup> Fe1 N1 <sup>(e)</sup> | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 <sup>(a)</sup> Fe1 N1 <sup>(b)</sup> | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 Fe1 N1 <sup>(b)</sup>                | 91,8(3)  | 90,3(2)  |
| N1 <sup>(c)</sup> Fe1 N1 <sup>(b)</sup> | 180,0    | 180,0    |
| N1 <sup>(d)</sup> Fe1 N1 <sup>(b)</sup> | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| N1 <sup>(e)</sup> Fe1 N1 <sup>(b)</sup> | 88,2(3)  | 89,7(2)  |
| $\Sigma$                                | 21,6     | 3,6      |
| N2 <sup>(a)</sup> Fe2 N2                | 86,4(3)  | 87,7(3)  |
| N2 <sup>(a)</sup> Fe2 N2 <sup>(b)</sup> | 86,4(3)  | 87,7(3)  |
| N2 Fe2 N2 <sup>(b)</sup>                | 86,4(3)  | 87,7(3)  |
| N2 <sup>(a)</sup> Fe2 N4                | 91,5(3)  | 91,3(3)  |
| N2 Fe2 N4                               | 88,0(3)  | 88,0(3)  |
| N2 <sup>(b)</sup> Fe2 N4                | 174,1(3) | 175,5(3) |
| N2 <sup>(a)</sup> Fe2 N4 <sup>(a)</sup> | 88,0(3)  | 88,0(3)  |
| N2 Fe2 N4 <sup>(a)</sup>                | 174,1(3) | 175,5(3) |
| N2 <sup>(b)</sup> Fe2 N4 <sup>(a)</sup> | 91,5(3)  | 91,3(3)  |
| N4 Fe2 N4 <sup>(a)</sup>                | 93,9(3)  | 93,0(3)  |
| N2 <sup>(a)</sup> Fe2 N4 <sup>(b)</sup> | 174,1(3) | 175,5(3) |
| N2 Fe2 N4 <sup>(b)</sup>                | 91,5(3)  | 91,3(3)  |
| N2 <sup>(b)</sup> Fe2 N4 <sup>(b)</sup> | 88,0(3)  | 88,0(3)  |
| N4 Fe2 N4 <sup>(b)</sup>                | 93,9(3)  | 93,0(3)  |
| N4 <sup>(a)</sup> Fe2 N4 <sup>(b)</sup> | 93,9(3)  | 93,0(3)  |
| $\Sigma$                                | 33       | 25,8     |

Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents, (a) =  $1-y, x-y, z$ ; (b) =  $1-x+y, 1-x, z$ ; (c) =  $4/3-x, 2/3-y, 5/3-z$ ; (d) =  $1/3+y, 2/3-x+y, 5/3-z$ ; (e) =  $1/3+x-y, -1/3+x, 5/3-z$ .

L'étude des contacts inter-moléculaires les plus courts (interaction  $\pi$ - $\pi$ , liaison hydrogène et contacts de Van der Waals) sur le complexe (4) révèle que les fragments trinucéaires sont connectés le long de l'axe  $c$  par un réseau de six liaisons hydrogène identiques impliquant le cycle triazole et les groupements CN des anions (tcnsme)<sup>-</sup> du complexe trinucéaire adjacent (2,28 Å à 300 K et 2,31 Å à 110 K). De tels contacts intertrinucéaires conduisent à une chaîne supramoléculaire orientée le long de l'axe  $c$  (voir la figure 7 et le tableau 5). Dans le plan ( $ab$ ), chaque molécule est connectée à six molécules par deux contacts de Van der Waals avec chacune d'entre elles (2,748 Å à 300 K et 2,728 Å à 110 K). Ces contacts impliquent les groupements CN des anions (tcnsme)<sup>-</sup> (voir la figure 8 et le tableau 5).

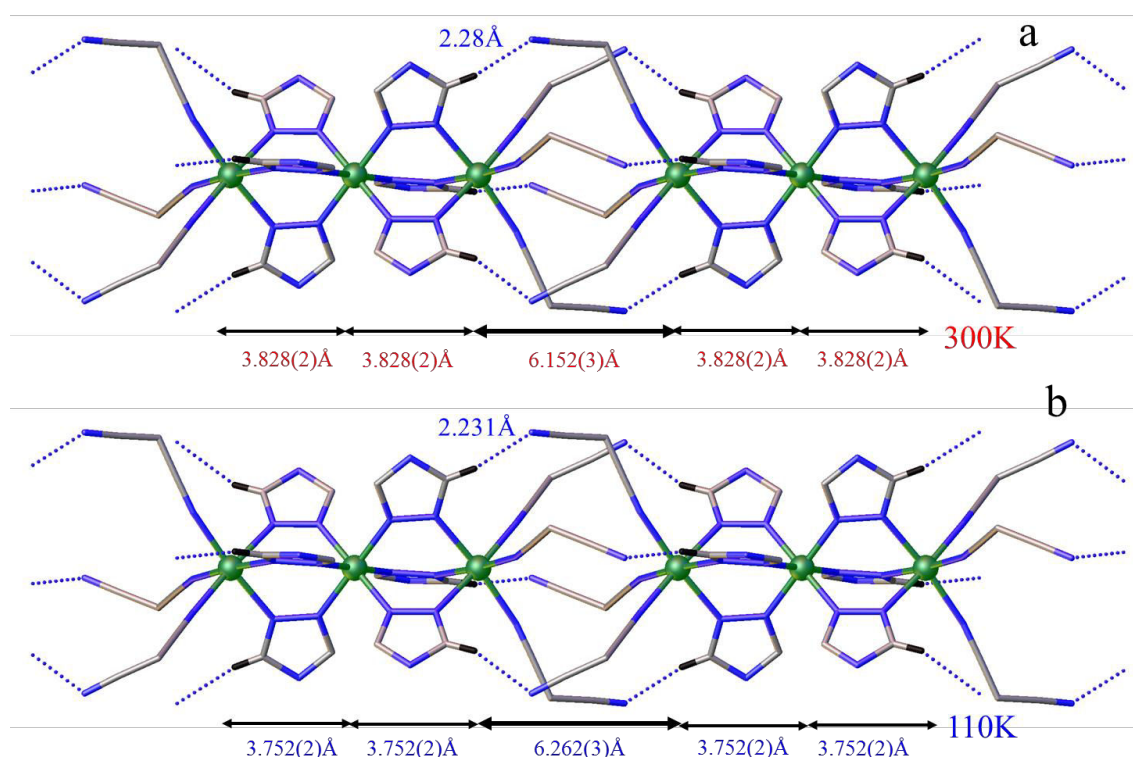


Figure 7. Vue du complexe (4) le long de la direction  $c$ , permettant de visualiser les contacts intermoléculaires dans le complexe (4), (a) à 300 K, (b) à 110 K.

Tableau 5. Les contacts intermoléculaires du composé (4)

| Plan ab |                                |                |            |             |
|---------|--------------------------------|----------------|------------|-------------|
|         | D-H...A                        | d(D-H...A) / Å | d(H-A) / Å | D-H-A / (°) |
| 110 K   | (tcnsme)N6··H15cC15...C15(trz) | 2,728          | 0,961      | 125,82      |
| 300 K   |                                | 2,748          | 0,959      | 128,49      |
| Axe c   |                                |                |            |             |
| 110 K   | (tcnsme)N5··H2C2...C2(trz)     | 2,231          | 0,930      | 155,13      |
| 300 K   |                                | 2,28           | 0,930      | 158,21      |

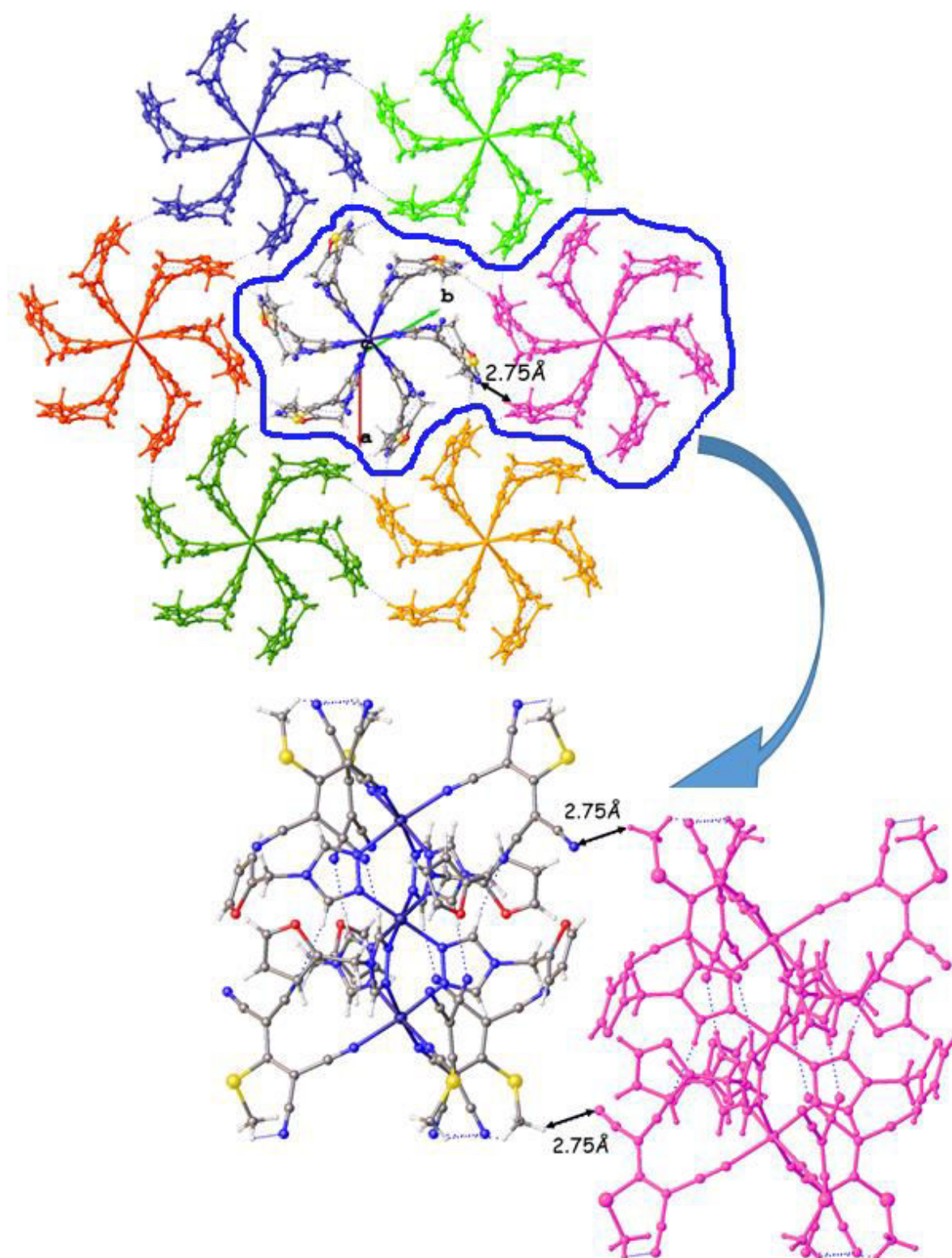


Figure 8. Vue du réseau de la structure de complexe (4) en projection sur le plan (*ab*) à 300 K.

## 2.3. Etudes magnétiques

### 2.3.1. Propriétés magnétiques du dérivé (4)

Les propriétés magnétiques du dérivé (4) ont été obtenues par mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans l'intervalle 2 K – 400 K (voir la figure 9). En dessous de 75 K, la valeur  $\chi_m.T$  est de 1,34 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est en accord avec la présence des trois sites de Fe(II) (Fe2-Fe1-Fe2) dans l'état bas spin avec une fraction haut spin d'environ 14%. En chauffage, le produit  $\chi_m.T$  augmente graduellement à partir de 100 K, pour atteindre un plateau situé à 6,43 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> à 230 K. Cette valeur reste constante jusqu'à une température de 325 K, à partir de laquelle le produit  $\chi_m.T$  augmente graduellement jusqu'à atteindre une valeur de 8,30 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> à 400 K.

En accord avec les données structurales, la transition graduelle observée entre 100 K et 230 K est attribuée à la transition BS/HS des deux atomes de Fe(II) externes (Fe2) et l'augmentation du produit  $\chi_m.T$  au-dessus de 325 K est attribuée à la transition BS/HS de l'atome Fe(II) central (Fe1). Cependant, cette transition n'est que partielle même à 400 K.

Enfin, cette étude confirme clairement que l'état de spin du complexe à température ambiante est bien HS-BS-HS (Cf plateau situé à 6,43 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> dans l'intervalle 230 -325 K).

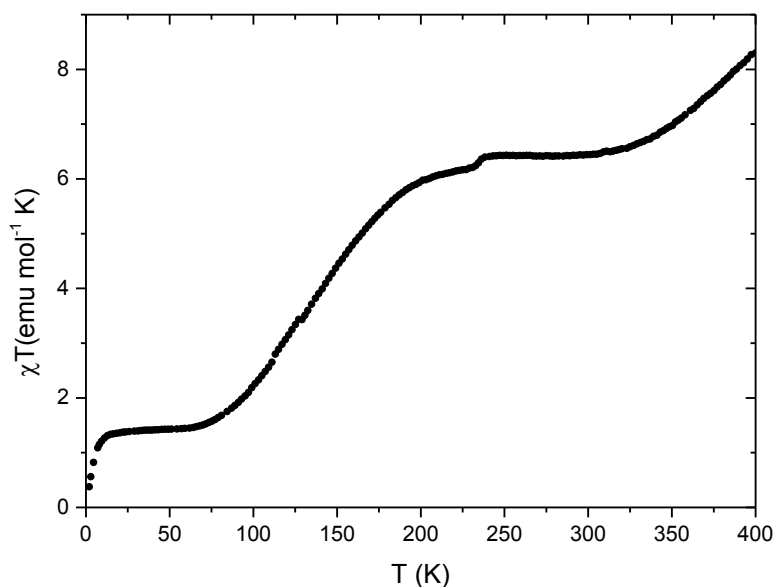


Figure 9. Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe  $[Fe_3(furmetrz)_6(tcnsme)_6]$  (4).

### 2.3.2. Propriétés photomagnétiques du dérivé (4)

A 10 K, le composé (4) avant irradiation a une valeur magnétique de  $1,43 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$ . L'irradiation à  $\lambda = 535 \text{ nm}$  (lumière verte) provoque une augmentation du produit  $\chi_m T$ . Cette augmentation montre que ce composé possède des propriétés photomagnétiques. Après trois heures d'irradiation, un état photo-stationnaire est atteint (figure 10), puis la mesure de  $\chi_m T$  est réalisée dans l'obscurité jusqu'à ce que la valeur du produit  $\chi_m T$  rejoigne la valeur initiale (70 K environ).

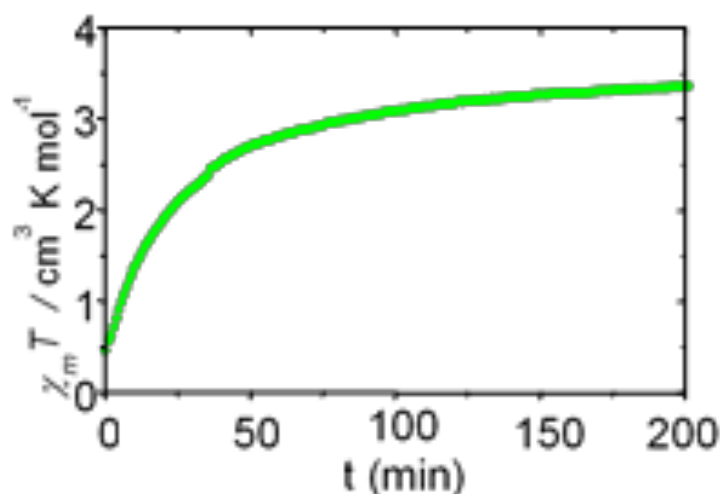


Figure 10. Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction du temps d'irradiation pour le composé (4).

La courbe expérimentale est présentée sur la figure 11-a, entre 10-35 K, une légère augmentation de la valeur  $\chi_m T$  est enregistrée comme attendue en raison du Zero Field Splitting (ZFS) de l'état HS photo-induit, puis entre 35 K et 45 K, une zone où la valeur reste quasiment invariable, correspondant à l'état HS photo-induit. A partir de 45 K, la valeur du produit  $\chi_m T$  diminue graduellement jusqu'à des valeurs proches à  $1,43 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$  pour rejoindre la courbe thermique vers 70 K.

Le minimum de la dérivée  $\partial(\chi_m T)/\partial T$  (voir la figure 11-b) indique une valeur  $T_{\text{LIESST}}$  de 58 K, c'est la température au-delà de laquelle le composé relaxe de l'état HS photo-induit à l'état BS.

Enfin, il est important de noter que le produit  $\chi_m T$  de l'état photo-induit de  $6,43 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$  correspond à l'équivalent de deux atomes de Fe(II) HS. Nous ne pouvons pas attribuer cette valeur d'une manière certaine en raison de l'absence de structure cristalline sous irradiation à basse température.

Cependant, si on considère que l'irradiation ne provoque pas de transition structurale, on peut raisonnablement attribuer l'état HS photo-induit à la transition (BS/HS) sous irradiation des deux atomes Fe2 du complexe.

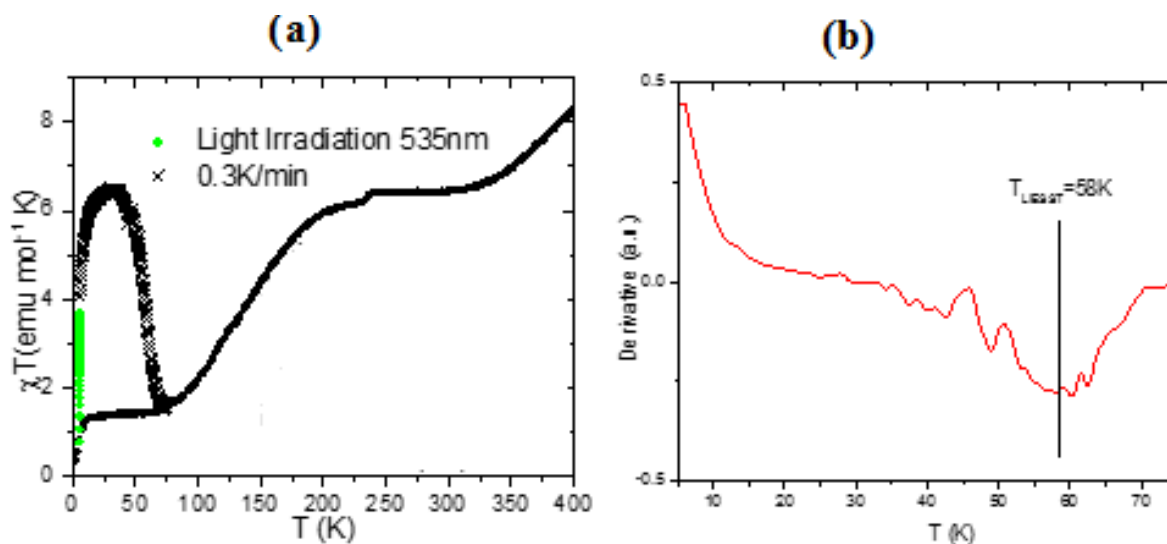


Figure 11. (a) Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé (4) avant et après l'irradiation ; (b) Evolution de la dérivée  $\partial\chi_m T/\partial T$  en fonction de la température.

## 2.4. Relations structure-propriétés magnétiques

Nous venons de montrer que le composé (4) présente une transition de spin en deux étapes : l'atome central (Fe1), dans l'état bas spin à température ambiante, commute au-dessus de 400 K ; Quant aux deux atomes périphériques (Fe2), ils présentent une transition HS/BS autour de 131 K. Ce comportement est différent de celui observé pour les complexes (5) et (6) pour lesquels des transitions en une seule étape ont été observées.

L'examen des structures moléculaires des trois composés ne montre aucune différence significative pouvant expliquer ces comportements magnétiques différents. Pour mieux comprendre l'origine de la présence ou pas d'une étape ou deux étapes lors de la transition de spin, nous avons examiné les interactions intermoléculaires dans les deux systèmes (4 et 5-6). Pour des raisons de simplicité, nous avons limité cette étude aux composés (4) et (5) (le dérivé 6 présente les mêmes caractéristiques structurales et magnétiques que celles du dérivé 5).

L'examen du tableau 6 présentant les paramètres structuraux entre les dérivés (4) et (5) ne montre aucune évolution différente lorsqu'on passe d'un état de spin à l'autre. On peut noter que dans les deux cas, la contraction accompagnant les transitions de spin sont anisotropes. Cependant, il apparaît clairement que les complexes trinucéaires sont plus éloignés entre eux le long de la direction [001] (Cf distances Fe<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub><sup>(b)</sup> dans le tableau 6),

dans le dérivé **(5)**, présentant une transition en une seule étape. Si on considère l'état BS-BS-BS (le seul même état de spin caractérisé dans les deux cas), les distances entre complexes dans la direction [001] ( $d_{\text{Fe2-Fe2(b)}}$ ) sont 6,262 Å et 7,4185 Å, pour **(4)** et **(5)**, respectivement. Ainsi, on peut estimer que dans le dérivé **5**, les interactions inter-trimères le long de l'axe « c » sont suffisamment faibles pour permettre des interactions ferroélastiques importantes au sein du complexes trinucéaire à l'origine d'une transition en une seule étape.

Tableau 6. Évolutions thermiques des paramètres de maille et la distance Fe-Fe pour les dérivés  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tensme})_6]$  **(4)** et le  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$  **(5)**.

|                                                | <b><math>[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]</math> <b>(5)</b></b> |                   | <b><math>[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tensme})_6]</math> <b>(4)</b></b> |                   |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| T/K<br>(état de spin)                          | 250<br>(BS-BS-BS)                                                             | 360<br>(HS-HS-HS) | 110<br>(BS-BS-BS)                                                                | 300<br>(HS-BS-HS) |
| Couleur                                        | Rose                                                                          | Jaune             | Rose                                                                             | Jaune             |
| Groupe d'espace                                | R-3                                                                           |                   |                                                                                  |                   |
| a=b (Å)                                        | 25,3984(7)                                                                    | 26,055(3)         | 24,5178                                                                          | 24,9594           |
| $\Delta a_{\text{HS-BS}}$                      | <b>-0,6566 (-2,52%)</b>                                                       |                   | <b>-0,4416 (-1,18%)</b>                                                          |                   |
| c (Å)                                          | 14,7341(13)                                                                   | 14,8240(13)       | 13,7646                                                                          | 13,8017           |
| $\Delta c_{\text{HS-BS}}$                      | <b>-0,0899(-0,6%)</b>                                                         |                   | <b>-0,0371(-0,3%)</b>                                                            |                   |
| V(Å <sup>3</sup> )                             | 8231(1)                                                                       | 8715(2)           | 7165,7                                                                           | 7446,2            |
| $\Delta V_{\text{HS-BS}}$                      | <b>-484 (-5,55 %)</b>                                                         |                   | <b>-280,5 (-3,8 %)</b>                                                           |                   |
| $d_{\text{Fe1-Fe2}}$                           | 3,6577                                                                        | 3,8652            | 3,752                                                                            | 3,828             |
| $\Delta d_{\text{Fe1-Fe2}}$                    | <b>-0,207 (-5,36%)</b>                                                        |                   | <b>-0,076 (-1,98%)</b>                                                           |                   |
| $d_{\text{Fe2-Fe2}}^{(b)}$<br>intertrimère     | 7,4185                                                                        | 7,0935            | 6,262                                                                            | 6,152             |
| $\Delta d_{\text{Fe2-Fe2}}$                    | <b>0,325 (4,58%)</b>                                                          |                   | <b>0,110 (1,79%)</b>                                                             |                   |
| $d_{\text{Fe2}}^{(a)}\text{-Fe2}^{(b)}$        | <b>14,7339</b>                                                                | <b>14,8239</b>    | <b>13,766</b>                                                                    | <b>13,808</b>     |
| $\Delta d_{\text{Fe2}}^{(a)}\text{-Fe2}^{(b)}$ | <b>0,09</b>                                                                   |                   | <b>0,042</b>                                                                     |                   |

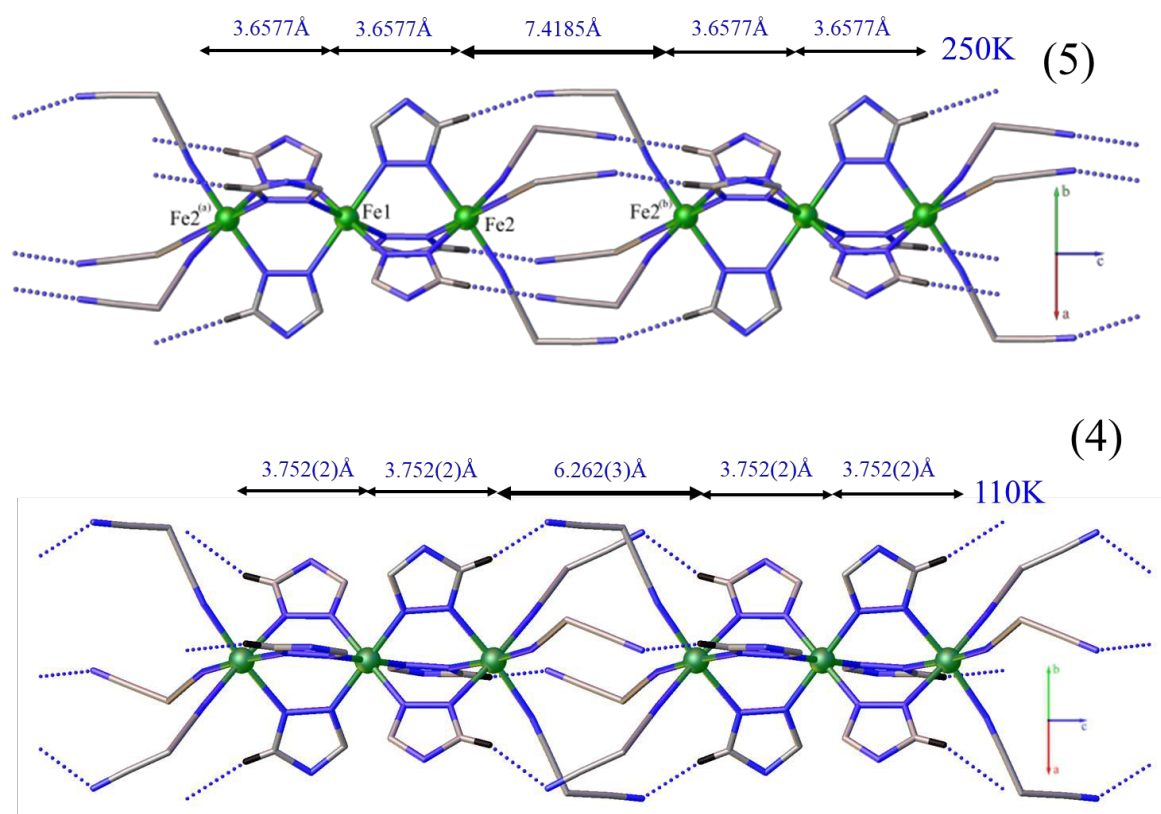


Figure 12. Vue schématique du complexe le long de la direction « c » montrant les distances intra- et inter-trimère à l'état BS-BS-BS pour les complexes (4) et (5).

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons préparé et caractérisé un nouveau complexe trinuécléaire neutre et sans solvant de formule générale  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tensme})_6]$  (4) qui présente une transition de spin en deux étapes. Les mesures photomagnétiques sur ce complexe montrent la présence d'effet LIESST avec une  $T_{\text{LIESST}}$  de 58 K.

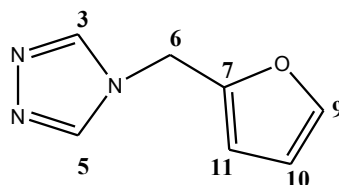
Pour comprendre l'origine du type de la transition de spin, nous l'avons comparé avec le complexe  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tenset})_6]$  (5) présentant les mêmes caractéristiques structurales mais une transition de spin en une seule étape.

L'étude attentive des interactions inter-trimère montre clairement l'existence d'un lien entre l'interaction inter-trimère et le comportement magnétique du complexe. Nous avons constaté que les faibles interactions inter-trimères favorisent la transition en une seule étape tandis que la transition en deux étapes est favorisée par de plus fortes interactions.

Ces deux complexes sont les premiers exemples de complexes trinuécléaires neutres et qui peuvent être utilisés comme un exemple simple pour modéliser l'origine de la coopérativité et la présence d'une ou plusieurs étapes lors de la transition.

## 4. Partie expérimentale

### 4.1. Synthèse du ligand 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole (furmetrz)



Le ligand 4- (furan-2-ylmethyl) -1,2,4-triazol (Furmetrz) a été préparé en suivant la méthode décrite par Bayer et al<sup>15</sup>. Une solution de 0,07 mole de triéthylorthoformiate et 0,05 mole de monoformylhydrazine dans 60 ml de méthanol fraîchement distillé a été portée à reflux pendant 6 h. Après avoir diminué la température à 60° C, 0,05 mole de 2-amino-furfuryle est ajouté au milieu réactionnel. Une fois l'addition réalisée, le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, le solvant a été éliminé par évaporation et le solide obtenu a ensuite été purifié par recristallisation (le solide est dissous dans 30 ml de méthanol et on ajoute lentement 10 ml d'éther diéthylique au mélange ; la solution résultante a été conservée dans un congélateur pendant 4 jours). Enfin, le produit a été filtré et lavé avec de l'éther pour obtenir 6,38 g des cristaux blancs avec un rendement de 85%.

**RMN <sup>1</sup>H**  $\delta$  (ppm) (CD<sub>3</sub>OD, 298 K, 400 MHz): 5,36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 6,38-6,39 (dd, Ar-H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=2 Hz, 3,2 Hz) ; 6,49-6,50 (d, Ar-H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=3,2 Hz) ; 7,49-7,50 (d, Ar-H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=1,2 Hz); 8,56 (s, 2H, Triazole-H) ; (voir la figure 13).

**RMN <sup>13</sup>C**  $\delta$  (ppm) (CD<sub>3</sub>OD, 298 K, 75,4 MHz): 42,5; 110,8; 111,8; 144,6; 145,0; 149,6 ; (voir la figure 14).

**Données IR** ( $\nu$  en cm<sup>-1</sup>): 3137 ; 3100 ; 1604 ; 1533 ; 1507 ; 1455 ; 1423 ; 1377 ; 1352 ; 1339 ; 1223 ; 1178 ; 1152 ; 1072 ; 1013 ; 968 ; 954 ; 910 ; 877 ; 844 ; 761 ; 705 ; 631 ; 601 (voir la figure 15).

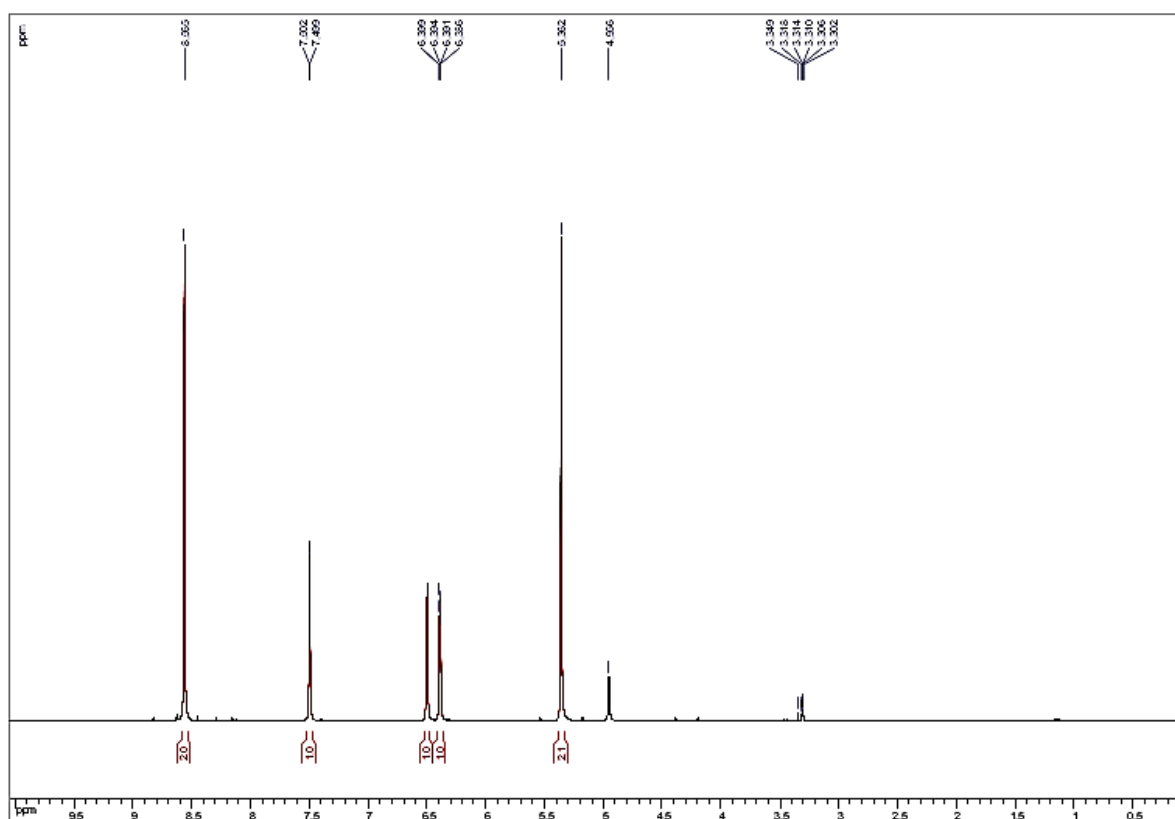


Figure 13. Spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand furmetrz (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz).

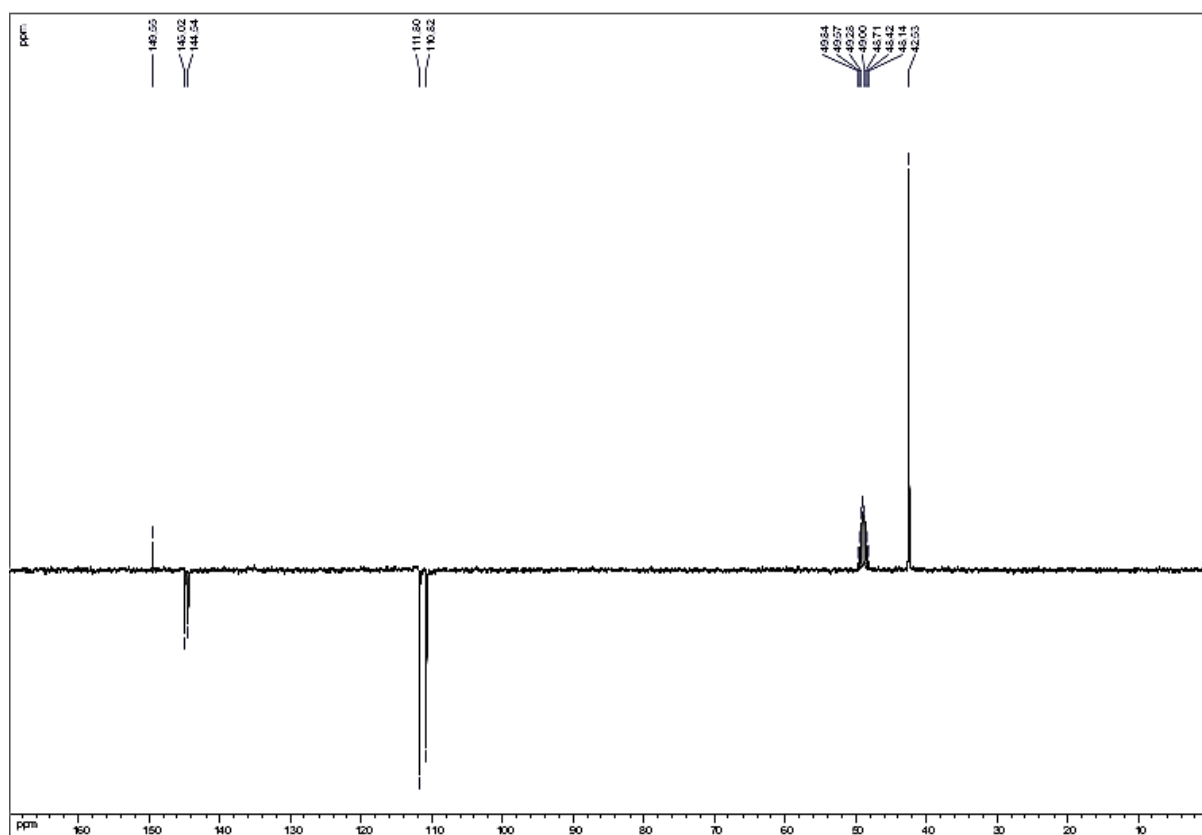


Figure 14. Spectre RMN <sup>13</sup>C du ligand furmetrz (CD<sub>3</sub>OD, 75,4 MHz)

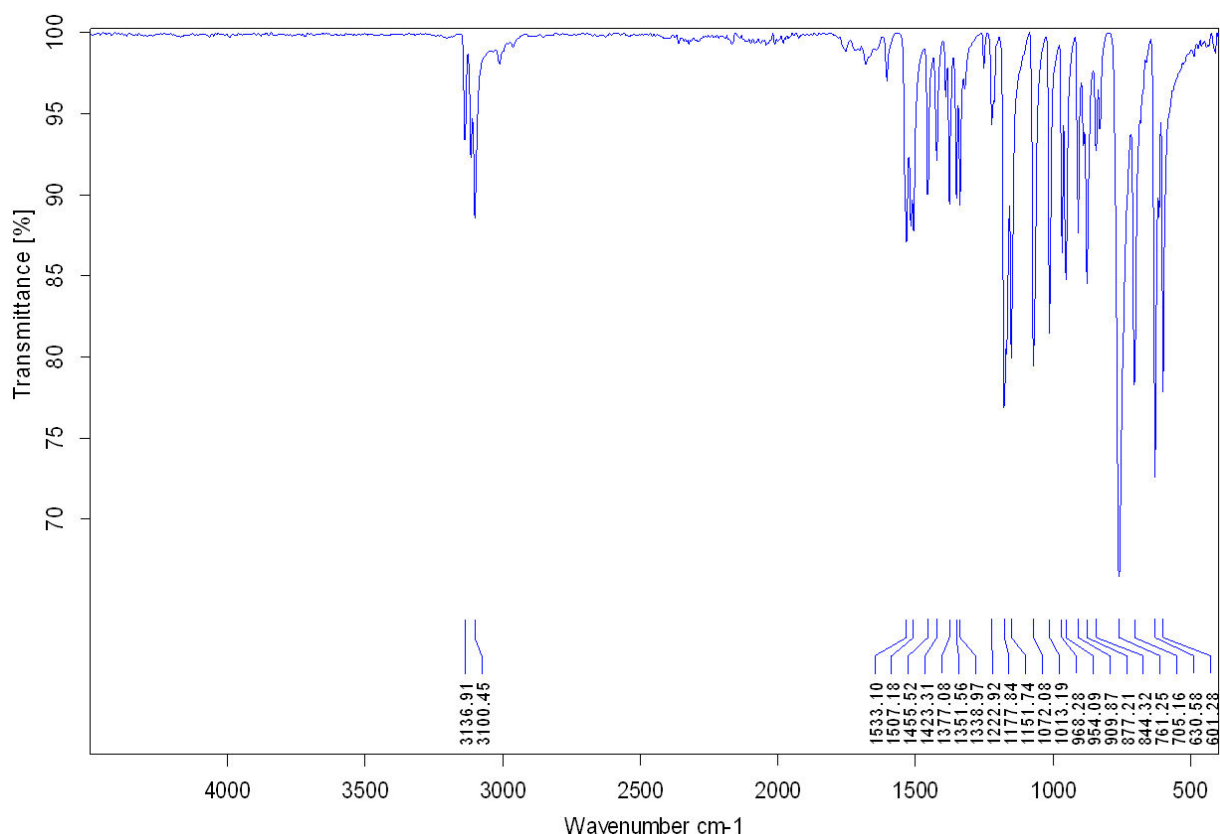


Figure 15. Spectre IR du ligand furmetrz

## 4.2. Synthèse du sel K(tcnsm)

### 4.2.1. Synthèse du 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I)

Une suspension de  $K_2CO_3$  (8,37 g, 60,55 mmol) dans 25 ml du DMF est traitée avec l'addition de 4,0 g (60,55 mmol) de malononitrile. Après 2 heures d'agitation, le mélange est refroidi à 0 °C et le  $CS_2$  (3,6 ml, 66,6 mmol) est ajouté goutte à goutte. La suspension jaune résultante est agitée à température ambiante pendant 45 minutes. L'iodométhane (121,1 mmol, 7,6 ml) et le bromure de tétrabutylammonium (4 g, 10 mmol) sont ensuite ajoutés en 30 minutes. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures à 50 °C puis pendant 36 heures à température ambiante. Le mélange final est dilué avec de l'eau (200 ml) et extrait avec du dichlorométhane (4 x 200 ml). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution de saumure (100 ml) et séchées sur  $MgSO_4$ . Le solvant est éliminé par évaporation et l'huile jaune obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice [hexane/EtOAc, 9,5: 0,5 (v / v)] pour donner le 2 - [(bis-méthylthio) méthylène] malononitrile sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 75% (7,725 g.).

**RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):** 2,76 (s, 6H,  $-\text{SCH}_3$ ) (voir la figure 16).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75,4 MHz):** 184,0 ( $-\text{C}(\text{S-Me})_2$ ) ; 112,8 ( $-\text{CN}$ ) ; 76,3 ( $-\text{C}(\text{CN})_2$ ) ; 19,3 ( $-\text{SCH}_3$ ) (voir la figure 17).

**Données IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3005 ; 2926 ; 2827 ; 2653 ; 2416 ; 2209 ; 1489 ; 1442 ; 1415 ; 1316 ; 1210 ; 983 ; 922 ; 869 ; 707 ; 610 ; 475 ; 457 (voir la figure 18).

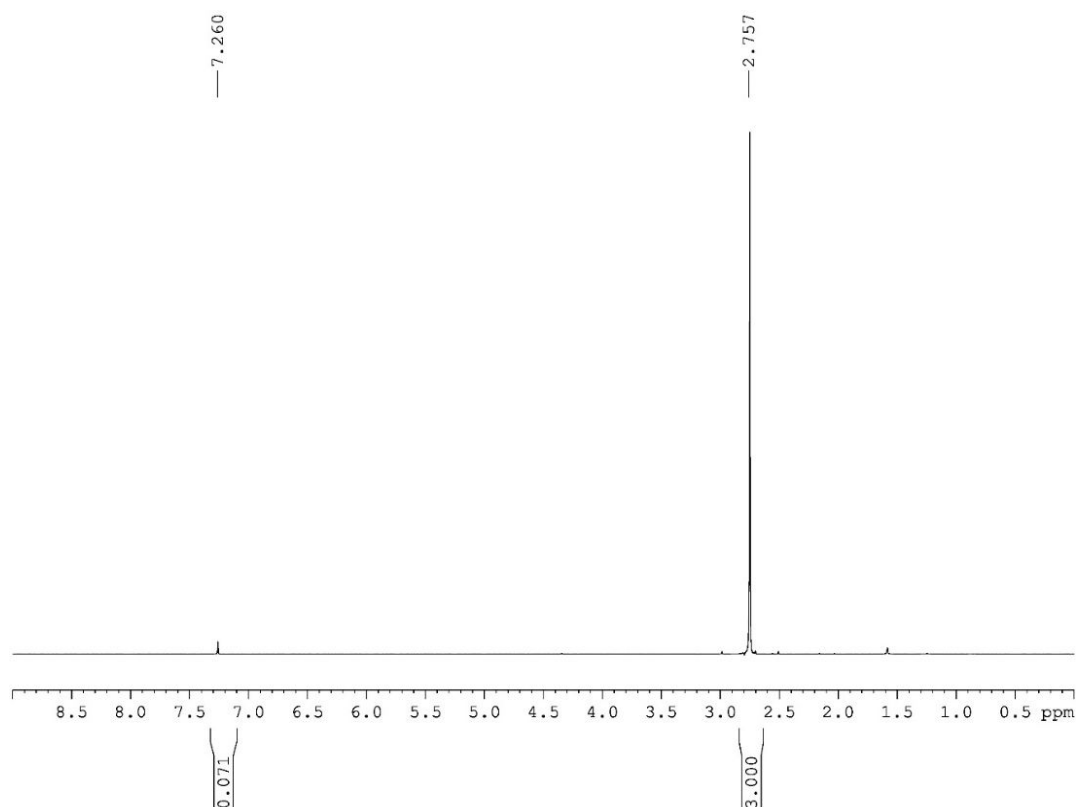


Figure 16. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I) ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

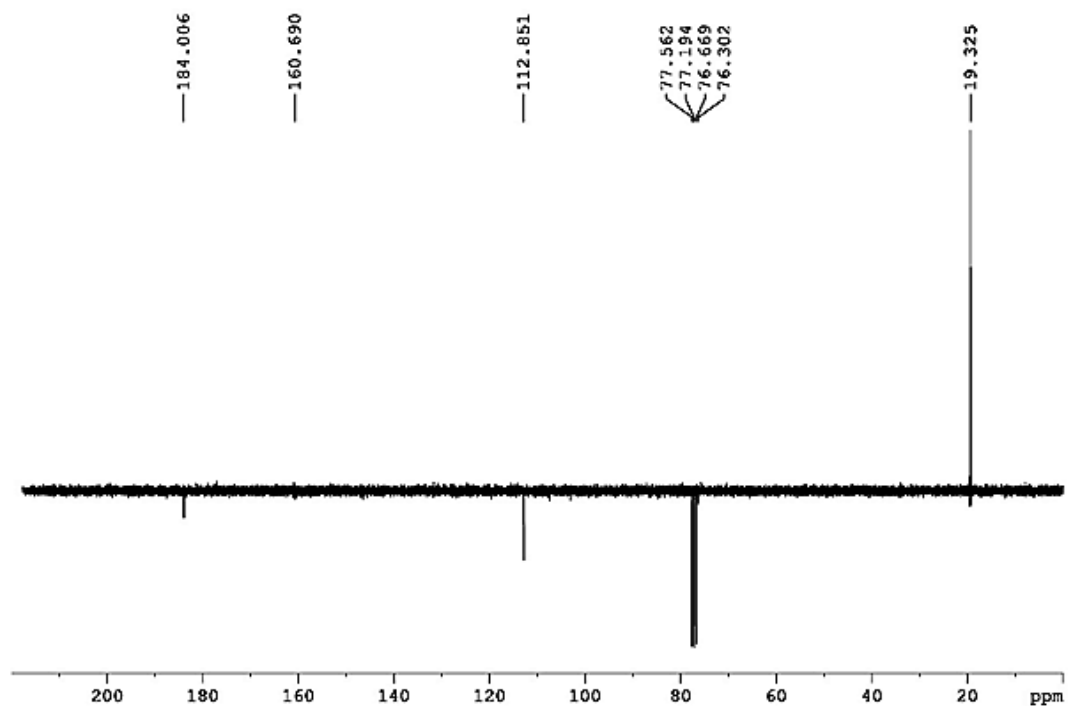


Figure 17. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I) ( $\text{CDCl}_3$ , 75,4 MHz).

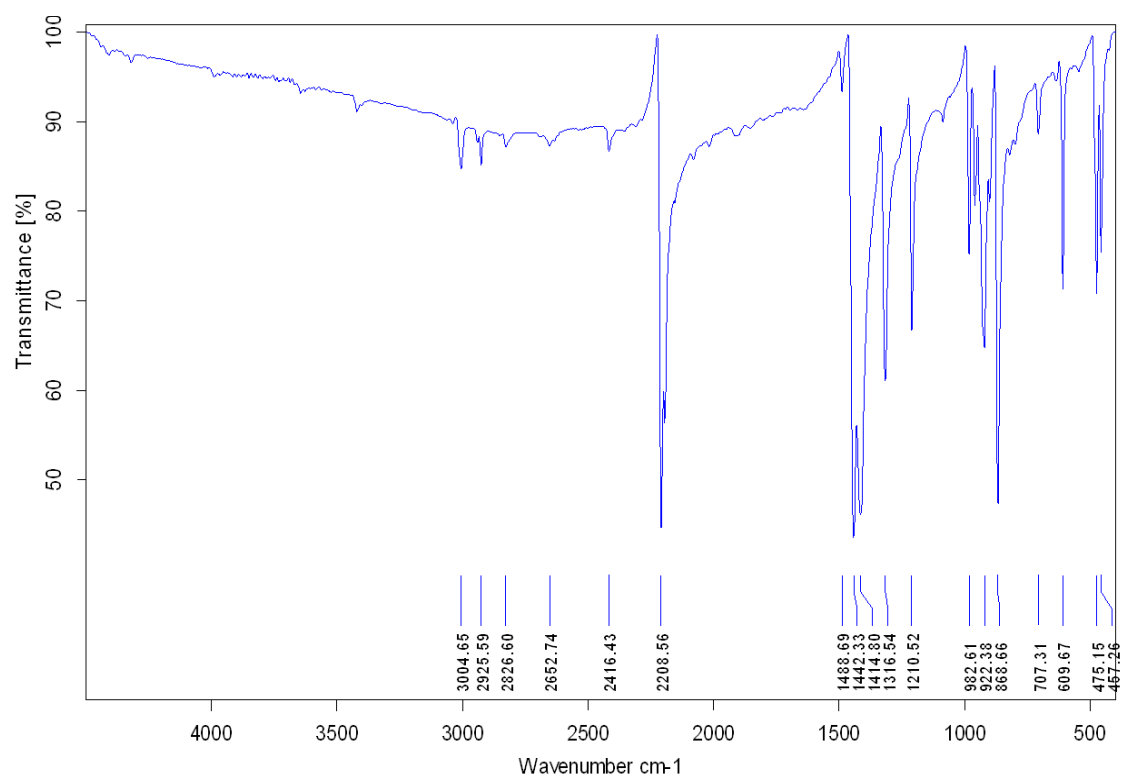


Figure 18. Spectre IR de 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I).

#### 4.2.2. Synthèse du sel 1,1,3,3-tetracyano-2- thiométhylpropénide] de potassium (Ktensme)

Une solution éthanolique (10 ml) contenant 0,66 g (10 mmol) de malononitrile et 1,12g (10 mmol) de tBuOK est ajoutée goutte à goutte à une solution d'éthanol (30 ml) contenant 1,7 g (10 mmol) de 2- [bis (méthylthio) méthylène] malononitrile (I) à 30 °C. La solution résultante est chauffée au reflux pendant 2 heures. Après recristallisation, le composé obtenu est filtré, lavé avec de l'éther diéthylique distillé et séché sous vide pour obtenir une poudre cristalline jaune de sel K (tensme) avec un rendement de 67% (1,516 g).

**RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm) (Acétone- $\text{D}_6$ , 298 K, 300 MHz):** 2,54 (s, 3H -CH $_3$ ) (voir la figure 19).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm) (Acétone- $\text{D}_6$ , 298 K, 125 MHz):** 170,2 (-C(S-Me)) ; 119,0 (-CN) ; 117,0 (-CN) ; 53,6 (-C(CN) $_2$ ) ; 18,4 (-SCH $_3$ ) (voir la figure 20).

**Données IR ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2454 ; 2216 ; 2188 ; 1454 ; 1328 ; 1309 ; 1249 ; 950 ; 929 ; 857 ; 701 ; 643 ; 576 ; 530 ; 477 ; 457 (voir la figure 21).

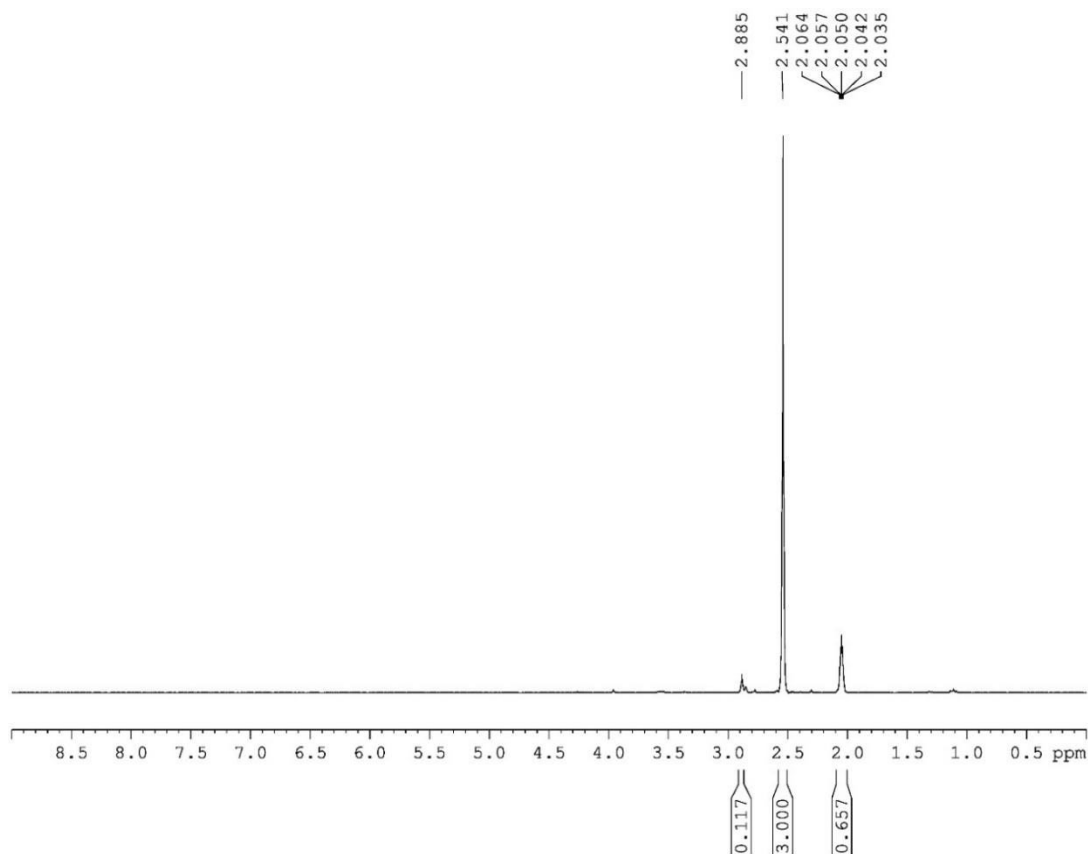


Figure 19. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de K(tensme) (Acetone- $\text{D}_6$ , 300 MHz).

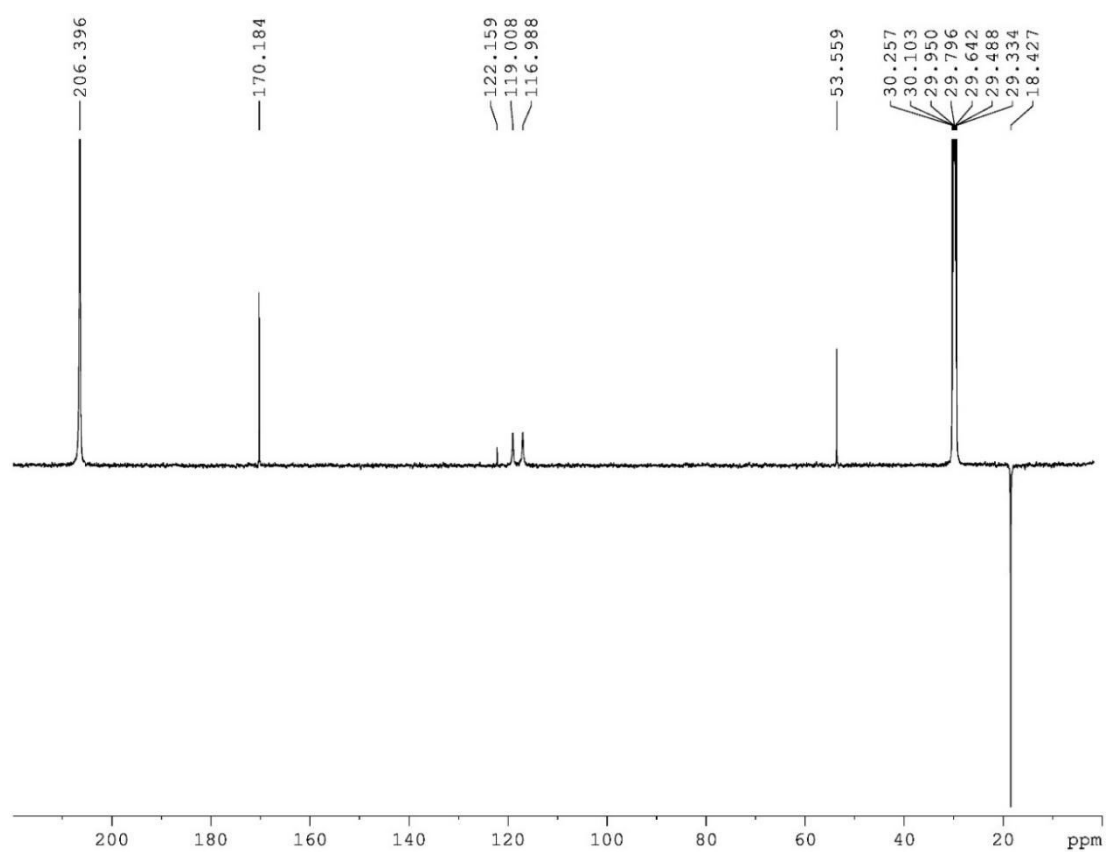


Figure 20. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{K}(\text{tcnsme})$  ( $\text{Acetone-}D_6$ , 125 MHz).

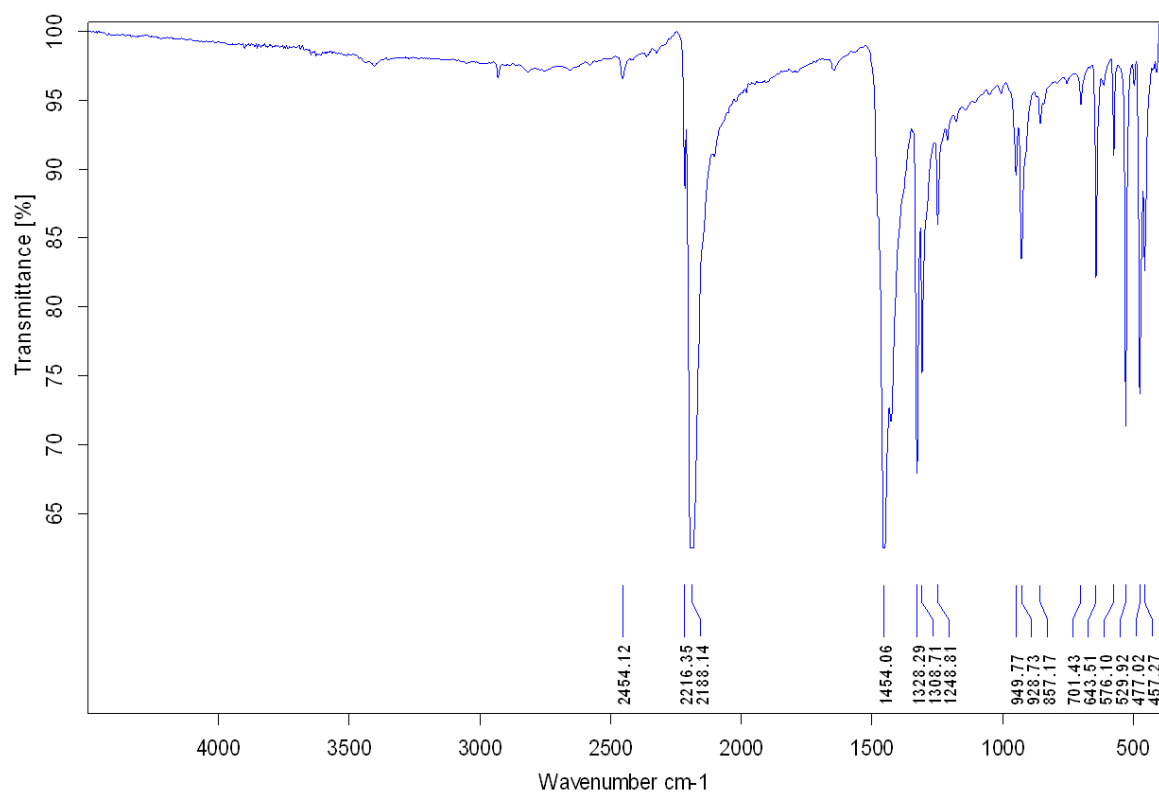


Figure 21. Spectre IR de  $\text{K}(\text{tcnsme})$

### 4.3. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6](4)$

Les cristaux simples du complexe (4) ont été préparés par diffusion lente dans un tube de verre fin (3,0 mm de diamètre). Typiquement, une solution de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (33,8 mg, 0,1 mmol) et  $\text{K}(\text{tcnsme})$  (43,3 mg, 0,2 mmol) dans 10 ml d'un mélange de solvant d'eau distillée et d'acétonitrile avec un rapport de 1/1 et une solution aqueuse de furmetrz (47,7 mg, 0,3 mmol) dans 10 ml d'eau distillée est initialement préparées. La solution aqueuse de furmetrz est placée au fond d'un tube fin de 3,0 mm, sur laquelle on a soigneusement ajouté un mélange de solvant d'eau et d'acétonitrile avec un rapport de 1/1. Ensuite, la solution de  $\text{Fe}(\text{II})$  est ajoutée soigneusement. Des cristaux jaunes de (4) adaptés à la diffraction des rayons X se sont développés à l'interface sur une période de trois semaines avec un rendement de 27% (59,7 mg).

**Données IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3098 ; 3067 ; 3017 ; 2215 ; 2191 ; 1546 ; 1331 ; 1307 ; 1202 ; 1145 ; 1091 ; 1071 ; 1037 ; 1012 ; 908 ; 827 ; 755 ; 696 ; 636 ; 597 ; 574 ; 528 ; 462 (voir la figure 22)

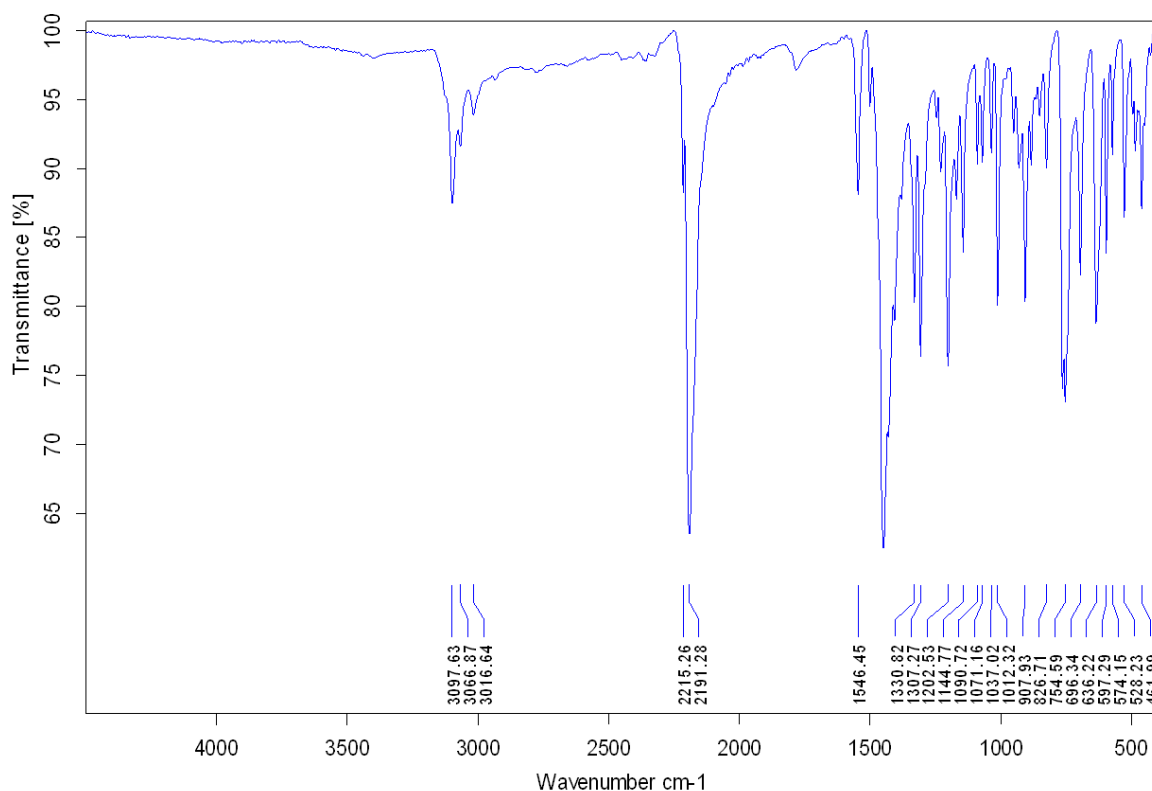


Figure 22. Spectre IR du complexe  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6](4)$

## Références

1. (a) M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5723; (b) O. Roubeau, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 15230;
2. M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Yu. G. Shvedenkov, A. V. Virovets, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *52*, 46-51;
3. Y. M. Klein, N. F. Sciortino, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, S. M. Neville, *Magnetochemistry*, **2016**, *2*;
4. O. G. Shakirova, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, G. A. Berezovskii, D. Y. Naumanov, L. A. Sheludyakova, G. V. Dolgushin, S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2004**, *30*, 473;
5. M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6029;
6. H. Z. Scott, T. M. Ross, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. M. Neville, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 803;
7. Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J. A. K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *7*, 1531-1538;
8. G. Vos, R. A. le Febre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1682;
9. J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Koojiman, A. L. Spek, V. Ksenofontov, P. Gülich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2433;
10. D. Savard, C. Cook, G. D. Enright, I. Korobkov, T. J. Burchell, M. Murugesu, *CrystEngComm.*, **2011**, *13*, 5190;
11. W.-B. Chen, J.-D. Leng, Z.-Z. Wang, Y.-C. Chen, Y. Miao, M.-L. Tong, W. Dong, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7820 ;
12. V. Gómez, J. Benet-Buchholz, E. Martin, J. R. Galan-Mascarós, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 5369;
13. V. Gómez, C. S. de Pipaón, P. Maldonado-Illescas, J. C. Waerenborgh, E. Martin, J. Benet-Buchholz, J. R. Galan-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11924;
14. a) N. Pittala. *Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) Materials: Some Achievements and New Questions*. Thèse soutenue le 24/11/2016, Université de Brest (UBO), UMR CNRS 6521, b) N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 8356.
15. Bayer, H. O.; Cook, R. S.; von Mayer, W. C.; *US Pat.* **1974**, 3,821,376;
16. J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch. B*, **1977**, *32*, 1421.

Chapitre IV

Matériaux bifonctionnels :

« Transition de spin et luminescence »



## Table des matières

### Chapitre IV. Matériaux bifonctionnels « Transition de spin et luminescence »

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                                                                                               | 151 |
| Résultats et discussion.....                                                                                                     | 153 |
| 1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR.....                                                                         | 153 |
| 1.1. Synthèse du ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz).....                                                  | 153 |
| 1.2. Synthèse et caractérisation par IR de $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (7)..... | 153 |
| 2. Etudes structurales .....                                                                                                     | 154 |
| 3. Etudes magnétiques .....                                                                                                      | 160 |
| 3.1. Propriétés magnétiques du dérivé (7) .....                                                                                  | 160 |
| 3.2. Propriétés photomagnétiques du dérivé (7) .....                                                                             | 161 |
| 4. Etudes photoluminescences .....                                                                                               | 162 |
| 5. Conclusion .....                                                                                                              | 165 |
| 6. Partie expérimentale .....                                                                                                    | 166 |
| 6.1. Synthèse du ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz).....                                                  | 166 |
| 6.2. Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (7).....                  | 169 |
| 6.3. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ (8).....                  | 169 |
| Références .....                                                                                                                 | 171 |



## Chapitre IV. Matériaux bifonctionnels « Transition de spin et luminescence »

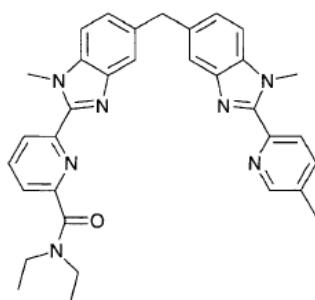
### Introduction

La combinaison de la transition de spin et d'autres propriétés a élargi la portée des matériaux commutables dans les applications futures telle que l'électronique moléculaire. Ainsi, la présence de la transition de spin et de la photoluminescence dans le même matériau pourrait ouvrir de nouvelles voix pour la conception de nouveaux dispositifs miniaturisés telle que de nouvelles générations de multi-capteurs<sup>1-9</sup>.

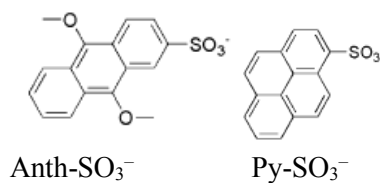
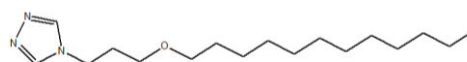
Cette combinaison de ces deux propriétés est plus attrayante parce qu'elle peut être intrinsèquement corrélée lorsque le transfert d'énergie entre le centre de transition de spin et le fluorophore sont réalisables, de sorte que la commutation d'un état de spin à l'autre peut moduler le signal de fluorescence<sup>6</sup>.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, plusieurs tentatives ont été signalées pour la réalisation de tels matériaux bifonctionnels. Actuellement, deux stratégies ont été utilisées pour combiner la transition de spin avec la fluorescence : la première basée sur la synthèse de matériaux composites et la seconde basée sur la préparation du complexe fluorescent à transition de spin dans la même entité chimique. Certains de ces matériaux, présentant les deux propriétés, ont été préparés avec succès via les deux stratégies. Cependant, les synergies entre la transition de spin et la fluorescence dans ces matériaux bifonctionnels sont rarement observées<sup>3</sup>. D'autre part, les deux propriétés peuvent s'annihiler dans un même système<sup>2</sup>, de sorte que la coexistence de la transition de spin et de la fluorescence n'est pas garantie lorsque les deux entités sont combinées. Par conséquent, l'obtention d'une structure bien définie avec un effet corrélé entre la transition de spin et la fluorescence est très importante dans ce domaine, non seulement pour la réalisation de matériaux bifonctionnels, mais aussi pour une compréhension plus approfondie du mécanisme de corrélation.

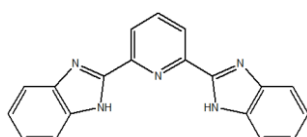
Ce chapitre sera consacré à la synthèse et aux caractérisations structurales, magnétiques et optiques d'un nouveau complexe mononucléaire de formule  $\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tcnsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (**7**), ainsi qu' à l'étude de la synergie entre la transition de spin et la photoluminescence.



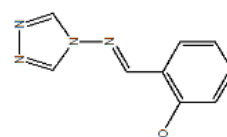
$\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 581 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>1</sup>



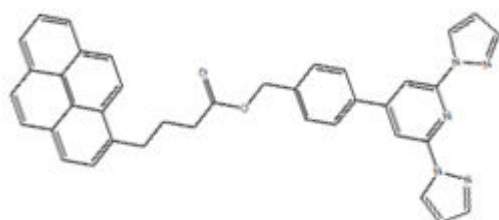
$\lambda_{\text{ex}} = 348 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = /$   
PL n'est pas sensible à l'état de spin<sup>2</sup>



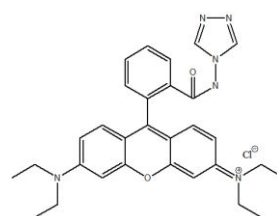
$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 373 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>3</sup>



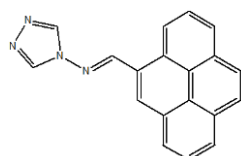
$\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 394 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>4</sup>



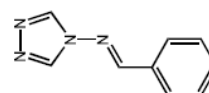
$\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 373, 393 \text{ et } 460 \text{ nm}$   
PL n'est pas sensible à l'état de spin<sup>5</sup>



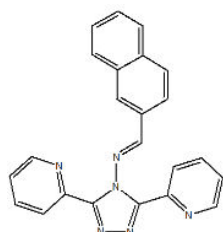
$\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 675 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>6a</sup>



$\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 450-500 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>6a</sup>



$\lambda_{\text{ex}} = 374 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$   
PL est sensible à l'état de spin<sup>6b</sup>



$\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$   
PL n'est pas sensible à l'état de spin<sup>7</sup>

Figure 1. Exemples de ligands rapportés dans la littérature pour matériaux bifonctionnels (PL= photoluminescence).

## Résultats et discussion

### 1. Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR

#### 1.1. Synthèse du ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz)

Le ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz) a été préparé selon une stratégie décrite dans la littérature<sup>10-13</sup>, avec de légères modifications permettant l'amélioration du rendement (voir le schéma 1). Le ligand naphtrz a été synthétisé par addition de trois équivalents du 4-amino-1,2,4-triazole à un équivalent du 1,8-naphthalic anhydride dans l'acide acétique glacial. Le mélange a été porté à reflux sous atmosphère inerte pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le produit est obtenu sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 84%. Ce ligand a été caractérisé par spectroscopie Infra-Rouge, RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C (voir partie expérimentale).

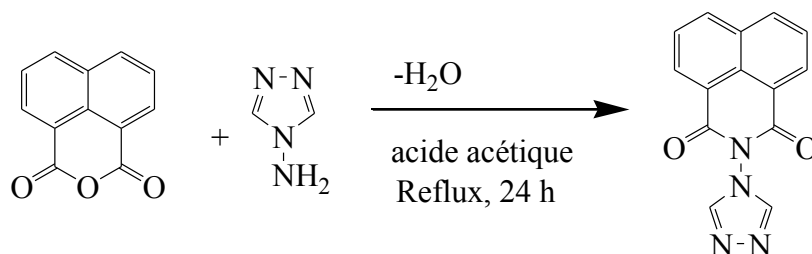


Schéma 1. Synthèse du ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz).

#### 1.2. Synthèse et caractérisation par IR de [Fe(naphtrz)<sub>6</sub>](tcnsme)<sub>2</sub>.4CH<sub>3</sub>CN (7)

Le complexe [Fe(naphtrz)<sub>6</sub>](tcnsme)<sub>2</sub>.4CH<sub>3</sub>CN (7) a été obtenu par réaction à reflux de trois équivalents de naphtrz avec un équivalent du Fe(II) et deux équivalents du K(tcnsme) : une solution d'acétonitrile de Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O est ajoutée à une solution acétonitrile de naphtrz. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 4 heures. Ensuite une solution d'acétonitrile de K(tcnsme) a été ajoutée au mélange réactionnel, puis la solution résultante a été chauffée à reflux pendant 2 heures. Après recristallisation, des cristaux de 7 de couleur jaune ont été obtenus.

Pour connaître le mode de coordination de l'anion polynitrile tcnsme<sup>-</sup> dans le dérivé 7, nous avons comparé les bandes  $\nu_{\text{CN}}$  observées dans la région 2000-2300 cm<sup>-1</sup> à celles observées pour le sel de polynitrile Ktcnsme. Le spectre infrarouge du composé 7 présente une bande située autour de 2189 cm<sup>-1</sup>. Cette bande, attribuée aux vibrations d'élongation des groupements CN du ligand tcnsme<sup>-</sup>, est proche de celles observées pour le sel de potassium Ktcnsme contenant l'anion non coordonné ( $\nu_{\text{CN}}$  : 2188 cm<sup>-1</sup>). Cette observation confirme l'existence de groupements nitrile non coordonnés mais ne permet pas d'exclure la coordination

partielle de l'anion. Pour le ligand naphtrz, les bandes observées à 619 cm<sup>-1</sup>, et à 1582 cm<sup>-1</sup>, sont déplacées vers les plus hautes énergies pour le complexe (7) (627 cm<sup>-1</sup> et 1587 cm<sup>-1</sup>). Ces légers déplacements confirment la coordination du triazole aux centres Fe(II).<sup>14</sup>

## 2. Etudes structurales

La structure cristalline du composé (7) a été déterminée à 100 K dans l'état bas spin puis à 296 K dans l'état haut spin aboutissant à des structures finales de bonne qualité.

Le composé (7) cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique. Le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin. Cette caractéristique permet une description générale de la structure dans les deux états de spin. Les paramètres expérimentaux des résolutions structurales sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale du complexe (7).

| T (K)                                     | 100 (2)                                                                           | 296 (2)                                                                           |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Formule                                   | C <sub>108</sub> H <sub>66</sub> FeN <sub>36</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>108</sub> H <sub>66</sub> FeN <sub>36</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> |
| M (g.mol <sup>-1</sup> )                  | 2179,94                                                                           | 2179,94                                                                           |
| Syst. crist.                              | Monoclinique                                                                      | Monoclinique                                                                      |
| Groupe d'espace                           | P2 <sub>1</sub> /c                                                                | P2 <sub>1</sub> /c                                                                |
| Couleur                                   | Rouge                                                                             | Jaune                                                                             |
| a (Å)                                     | 8,9139(4)                                                                         | 9,0646(7)                                                                         |
| b (Å)                                     | 15,9285(9)                                                                        | 16,0413(11)                                                                       |
| c (Å)                                     | 35,1158(18)                                                                       | 35,656(2)                                                                         |
| β (°)                                     | 90,474(5)                                                                         | 90,122(7)                                                                         |
| V (Å <sup>3</sup> )                       | 4985,7(4)                                                                         | 5184,6(6)                                                                         |
| Z (unité asym)                            | 4                                                                                 | 4                                                                                 |
| d <sub>calcd</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )  | 1,452                                                                             | 1,396                                                                             |
| F(000)                                    | 2240                                                                              | 2240                                                                              |
| μ(mm <sup>-1</sup> )                      | 0,278                                                                             | 0,267                                                                             |
| Nb de réflexions collectées               | 21868                                                                             | 24763                                                                             |
| Limites en 2θ (°)                         | 6,86-58,426                                                                       | 6,834-58,650                                                                      |
| Nb de réflexions indépendantes            | 11291 [R(int) = 0,0838]                                                           | 11340 [R(int) = 0,0942]                                                           |
| R1, wR2                                   | R1 = 0,0948, wR2 = 0,1837                                                         | R1 = 0,1074, wR2 = 0,2252                                                         |
| GooF                                      | 1,092                                                                             | 1,105                                                                             |
| Δρ <sub>max/min</sub> [e/Å <sup>3</sup> ] | 0,688/-1,345                                                                      | 0,407/-0,548                                                                      |

$$^a R1 = \sum |F_o - F_c| / F_o. \quad ^b wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}. \quad ^c GooF = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$$

L'unité symétrique est constituée d'un site de Fe(II) situé sur un centre d'inversion, trois molécules de triazole, un anion (tcnsme)<sup>-</sup> et deux molécules d'acétonitrile. Notons que cette proportion respecte l'équilibre des charges, ainsi que la formule générale [Fe(naphtrz)<sub>6</sub>](tcnsme)<sub>2</sub>.4CH<sub>3</sub>CN. L'ion Fe(II) présente un environnement octaédrique de type FeN<sub>6</sub> constitué de six atomes d'azote provenant des six ligands naphtrz (voir la figure 2).

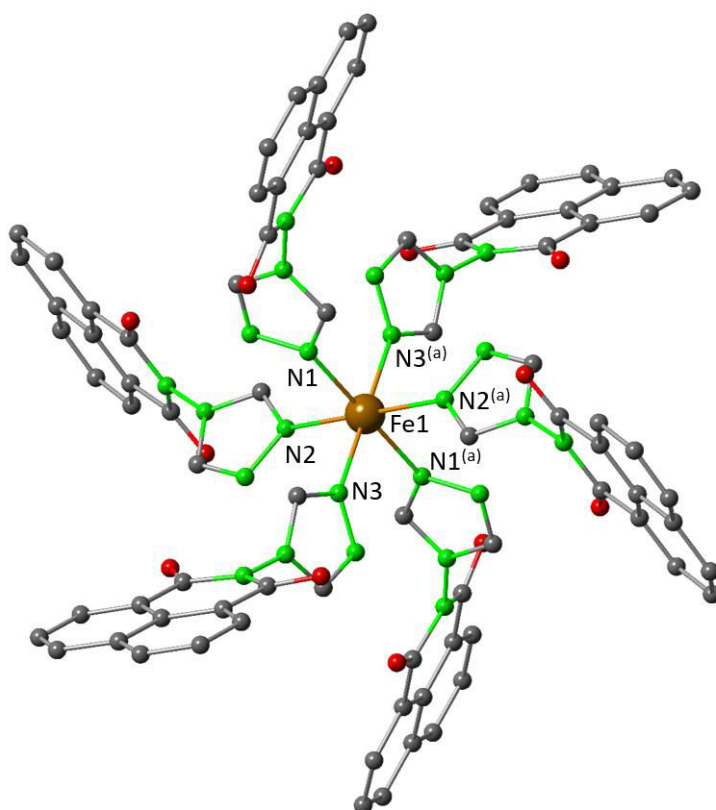


Figure 2. Structure moléculaire du complexe [Fe(naphtrz)<sub>6</sub>](tcnsme)<sub>2</sub>.4CH<sub>3</sub>CN.

Comme nous l'avons déjà souligné, l'évolution de la moyenne des longueurs de liaison Fe-N ( $d_{\langle \text{Fe-N} \rangle}$ ) est un moyen très efficace pour la caractérisation de l'état de spin. Cette longueur augmente de 0,2 Å lorsque le complexe commute de l'état BS à l'état HS. Dans le cas présent, cette distance montre clairement qu'à 100 K le composé **7** est à l'état bas spin ( $d_{\langle \text{Fe-N} \rangle} = 1,995(4)$  Å) et à l'état haut spin à 296 K ( $d_{\langle \text{Fe-N} \rangle} = 2,189(4)$  Å, le tableau 2). Cette observation est caractéristique de la présence d'une transition de spin complète entre 100K et 296 K.

L'examen des angles de liaison N-Fe-N révèle que l'ion Fe(II) adopte une géométrie octaédrique quasi-régulière avec un paramètre de distorsion  $\Sigma$  relativement faible ( $\Sigma < 18$ ) et ne variant pas d'une manière significative d'un état de spin à l'autre. Cette observation est en

accord avec la rigidité du complexe métallique, provoquée par des fortes contraintes engendrées par la présence de six ligands rigides autour du centre métallique.

Tableau 2. Longueurs de liaisons  $\langle Fe-N \rangle$  (Å) et les angles de liaison  $N-Fe-N$  (°) dans composé (7) à 100K et 296K.

| Température/K                                  | 100 (2) K        | 296 (2) K         |
|------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| Fe(1)- N(1)                                    | 1,993(4)         | 2,200(4)          |
| Fe(1)- N(2)                                    | 1,999(4)         | 2,190(4)          |
| Fe(1)- N(3)                                    | 1,994(4)         | 2,176(4)          |
| $\langle Fe-N \rangle$ (Å) <sup>(1)</sup>      | <b>1,995(4)</b>  | <b>2,189(4)</b>   |
| N(1) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(1)                | 180,0            | 180,0             |
| N(1) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(3)                | 91,16(16)        | 87,51(16)         |
| N(1)-Fe(1)-N(3)                                | 88,84(16)        | 92,49(16)         |
| N(1) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(3) <sup>(a)</sup> | 88,84(16)        | 92,49(16)         |
| N(1)-Fe(1)-N(3) <sup>(a)</sup>                 | 91,16(16)        | 87,51(16)         |
| N(3)-Fe(1)-N(3) <sup>(a)</sup>                 | 180,0            | 180,0             |
| N(1) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(2) <sup>(a)</sup> | 88,85(16)        | 91,81(16)         |
| N(1)-Fe(1)-N(2) <sup>(a)</sup>                 | 91,15(16)        | 88,20(16)         |
| N(3)-Fe(1)-N(2) <sup>(a)</sup>                 | 88,11(17)        | 90,02(16)         |
| N(3) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(2) <sup>(a)</sup> | 91,89(17)        | 89,98(16)         |
| N(1) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(2)                | 91,15(16)        | 88,19(16)         |
| N(1)-Fe(1)-N(2)                                | 88,85(16)        | 91,80(16)         |
| N(3)-Fe(1)-N(2)                                | 91,89(17)        | 89,98(16)         |
| N(3) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(2)                | 88,11(17)        | 90,02(16)         |
| N(2) <sup>(a)</sup> -Fe(1)-N(2)                | 180,0            | 180,0             |
| $\Sigma$ <sup>(2)</sup>                        | <b>16,8 (17)</b> | <b>17,26 (16)</b> |
| États de spin                                  | <i>BS</i>        | <i>HS</i>         |

(1) moyenne des distances Fe-N, (2)  $\Sigma$  est égal à la somme de l'écart par rapport à 90 ° des 12 angles cis de l'octaèdre  $FeN_6$ . Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents, (a)=1-x, -y, -z

L'étude attentive des contacts inter-moléculaires les plus courts (interaction  $\pi$ - $\pi$ , liaison hydrogène et contacts de Van der Waals) sur le complexe **7** révèle que, dans le plan (**ab**), les molécules sont connectées entre elles par des interactions de type "recouvrements  $\pi$ - $\pi$ " impliquant deux cycles naphthalènes provenant des molécules adjacentes (voir la figure 4 et le tableau 3 : C4-C10 : 3.538 (9) Å ; C8-C12: 3.517(8) Å à 296 K). Selon l'axe **a**, chaque molécule est connectée à une molécule adjacente par douze contacts de Van der Waals (voir le tableau 3 et la figure 3). En outre, la molécule  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6]^{2+}$ , est connectée à deux anions (tensme)<sup>-</sup> par deux contacts de Van der Waals identiques par symétrie de 2,669(7) Å ( voir la figure 5).

Tableau 3. Les contacts intermoléculaires du composé (**7**) à 296 K.

| D-H...A                               | d(D-A) /Å | d(D-H) /Å | D-H-A/ (°) |
|---------------------------------------|-----------|-----------|------------|
| (tensme) N16 - H16...C16 (trz)        | 3.360 (9) | 2.669 (7) | 131.7 (4)  |
| (naph) O4 - H24...C24 (naph)          | 3.275 (9) | 2.706 (5) | 120, 3 (5) |
| (naph) O2 – H6...C6 (naph)            | 3.298 (9) | 2.718 (5) | 121,2 (5)  |
| (naph) O3 – H29...C29 (trz)           | 3.017 (7) | 2.304 (4) | 133,0 (3)  |
| (naph) O6 – H1...C41 (trz)            | 3.291 (6) | 2.375 (4) | 133,4 (3)  |
| (naph) O1 – H15...C15 (trz)           | 3.229 (8) | 2.544 (5) | 130,7 (4)  |
| C4 <sup>(a)</sup> -C10 <sup>(b)</sup> | 3.538(9)  |           |            |
| C8 <sup>(a)</sup> -C12 <sup>(b)</sup> | 3.517(8)  |           |            |

(a) = -x, -y, -z ; (b) = x, 1+y, z

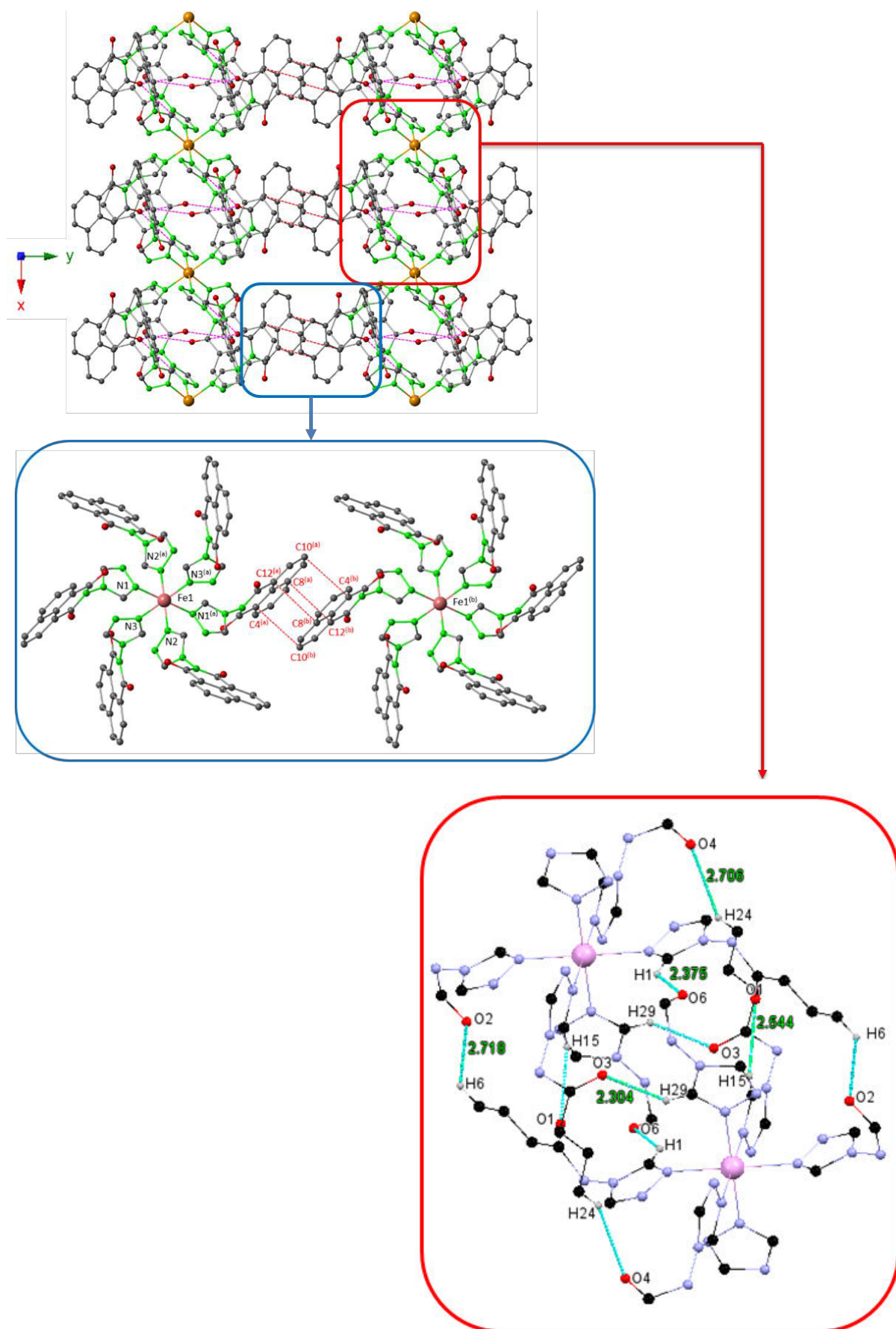


Figure 3. Vue du réseau de la structure du complexe 7 en projection sur le plan (*ab*) à 296 K, permettant de visualiser les contacts intermoléculaires.

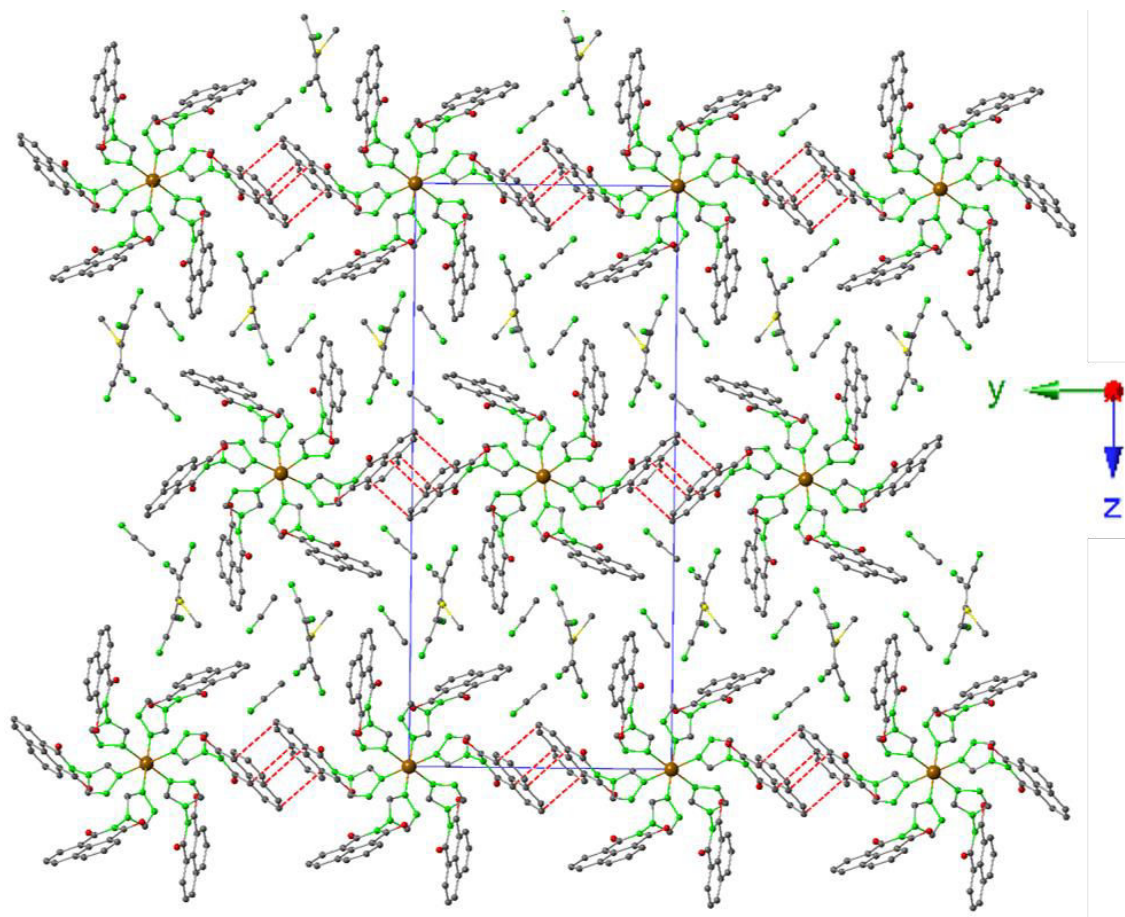


Figure 4. Vue du réseau de la structure du complexe 7 en projection sur le plan (*bc*) à 296 K, permettant de visualiser les contacts intermoléculaires.

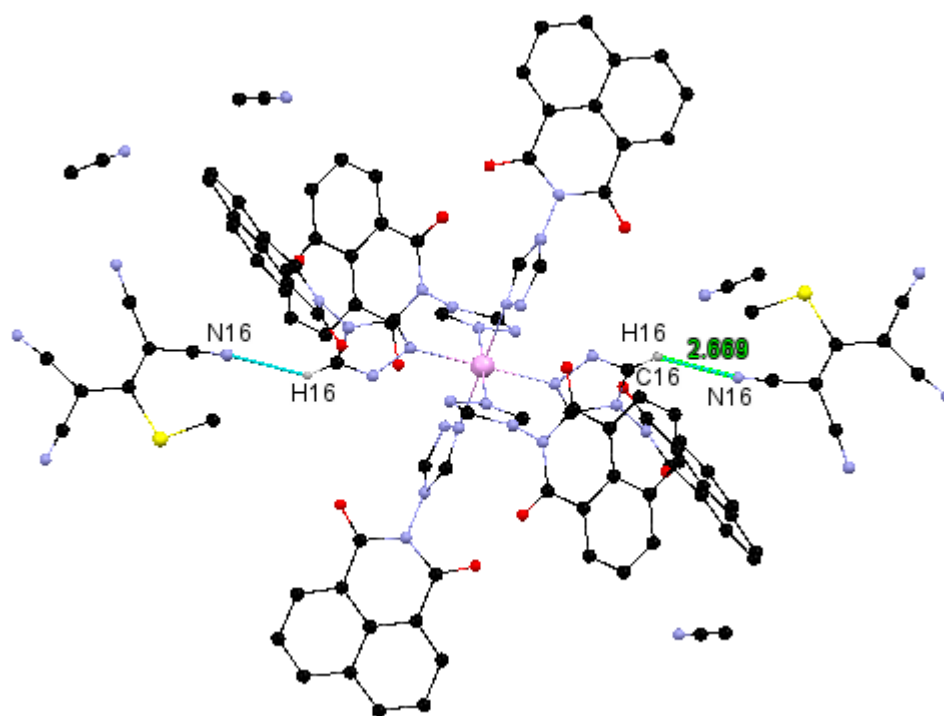


Figure 5. Représentation des interactions intramoléculaires dans le complexe 7.

### 3. Etudes magnétiques

#### 3.1. Propriétés magnétiques du dérivé (7)

Le comportement magnétique du complexe **7** est représenté sur la figure 6 sous la forme du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température dans l'intervalle de 2-300 K. A température ambiante, la valeur de ce produit égale à  $4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , est caractéristique d'un état HS ( $S=2$ ). Elle reste inchangée jusqu'à 180 K où une chute graduelle se produit jusqu'à ce que le produit  $\chi_m T$  atteigne  $0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 70 K. Cette valeur est caractéristique d'un état BS avec la présence d'une fraction HS de 10%.

Cette étude a montré que le composé **7** présente une transition thermique graduelle autour de 114K (figure 6-b).

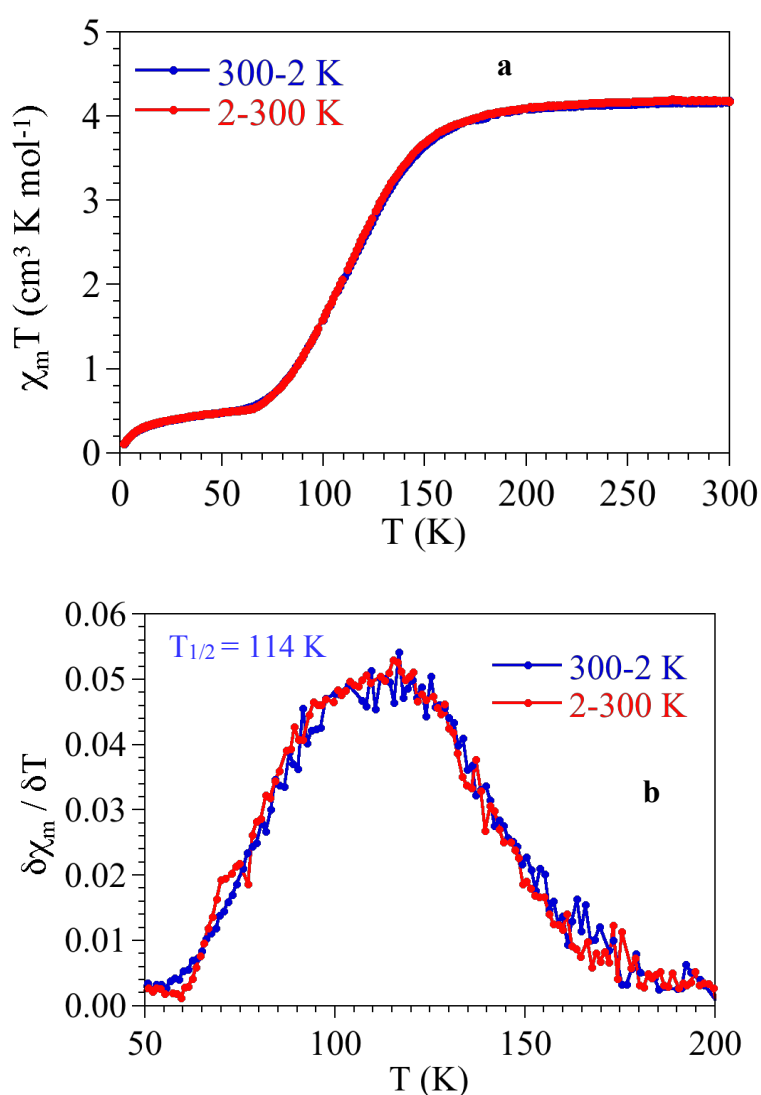


Figure 6. (a) Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé (**7**), (b) La variation thermique de la première dérivée du  $\chi_m$  en fonction de la température du composé (**7**).

### 3.2. Propriétés photomagnétiques du dérivé (7)

A 10 K et avant l'irradiation, la valeur du produit  $\chi_m T$  est de  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Après deux heures d'irradiation avec une longueur d'onde de 532 nm (figure 7), l'état photo-stationnaire est atteint, puis la mesure de  $\chi_m T$  est réalisée dans l'obscurité jusqu'à ce que la valeur du produit  $\chi_m T$  rejoigne la valeur initiale (62 K environ).

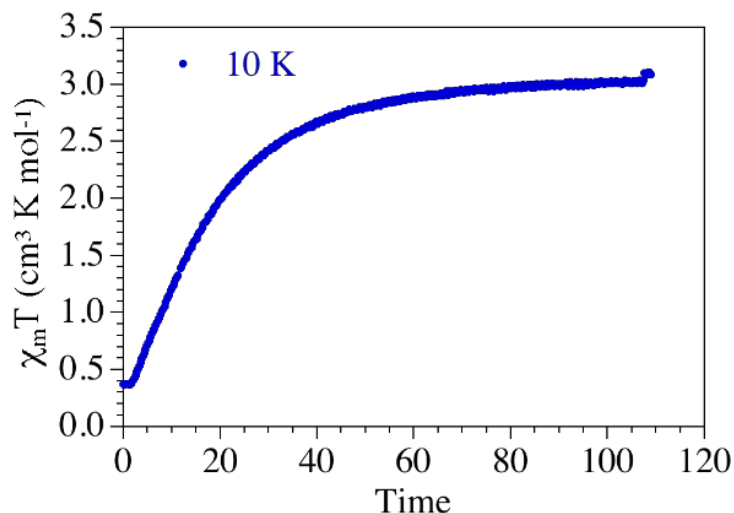


Figure 7. Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction du temps d'irradiation pour le composé (7).

La courbe expérimentale de  $\chi_m T$  en fonction de la température montre, entre 10-35 K, une augmentation de la valeur du produit  $\chi_m T$  comme attendue (effet ZFS de l'état HS photo-induit), pour atteindre une valeur quasiment invariable entre 35-40 K, qui diminue ensuite graduellement jusqu'à une valeur de  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans l'intervalle de 40-62 K (figure 8). Le minimum de la dérivée  $\partial \chi_m T / \partial T$  indique une valeur  $T_{\text{LIESST}}$  de 55 K (figure 9).

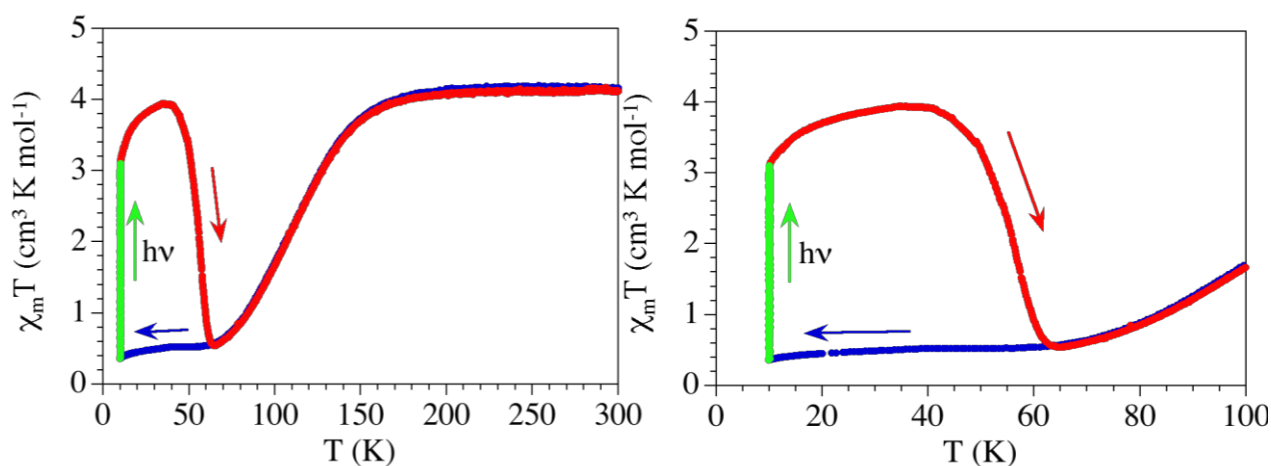


Figure 8. Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé (7).

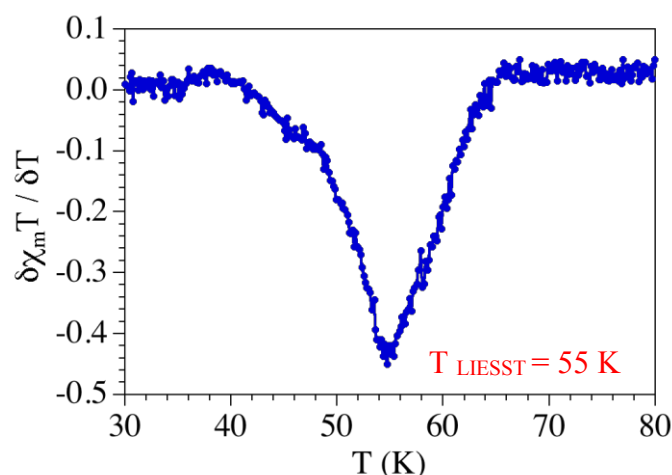


Figure 9. Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé (7)

#### 4. Etude de la photoluminescence

L'étude de photoluminescence (PL) du ligand (naphtrz) et du complexe **7** a été réalisée à l'état solide dans une gamme de température allant de 2 à 300 K (figure 10). Les spectres d'émissions obtenus montrent bien que le ligand et le complexe sont luminescents lorsqu'ils sont excités à 320 nm. Les études ont été réalisées sous faisceau laser, sur les spectres PL du ligand (figure 10-a), nous pouvons observer deux bandes optiques, une première très intense, notée  $I_1$ , centrée autour de 2,5 eV et une seconde beaucoup moins intense, notée  $I_2$ , centrée autour de 3 eV. Quant au complexe, en plus des bandes  $I_1$  et  $I_2$ , similaires aux bandes observées pour le ligand seul, on observe apparition de deux bandes supplémentaires ( $I_3$  et  $I_4$ ) qui sont caractéristiques du complexe. En outre, l'observation de  $I_1$  et  $I_2$  dans le complexe prouve que la nature du ligand n'est pas altérée.

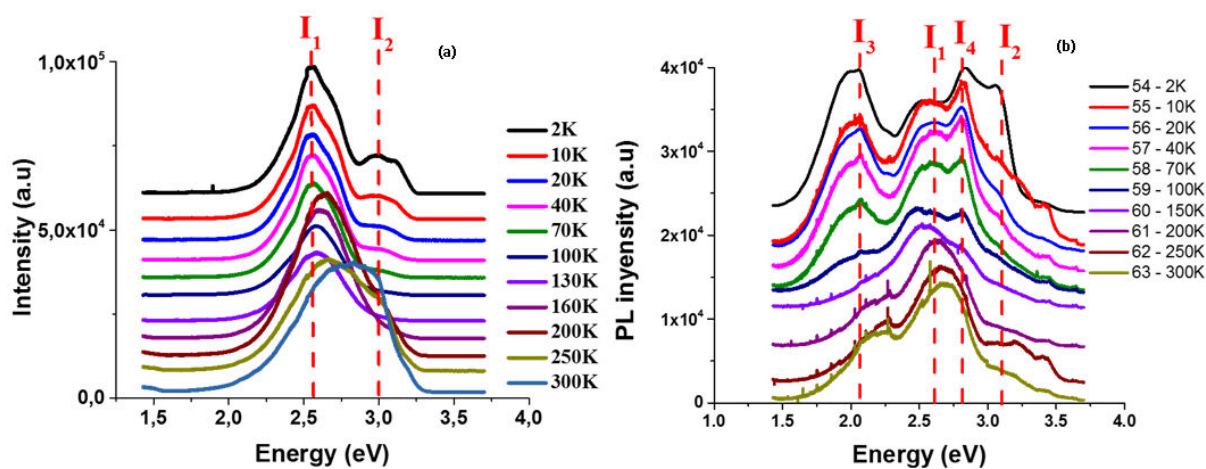


Figure 10. Les spectres d'émission dépendants de la température pour (a) le ligand (naphtrz) et (b) le complexe (7)

Pour étudier la synergie entre la transition de spin et la fluorescence dans ce composé 7, nous avons suivi la variation de la position et de l'intensité d'émission des bandes I<sub>3</sub> et I<sub>4</sub> en fonction de la température et nous les avons comparées avec la variation thermique de la fraction HS (figure 11).

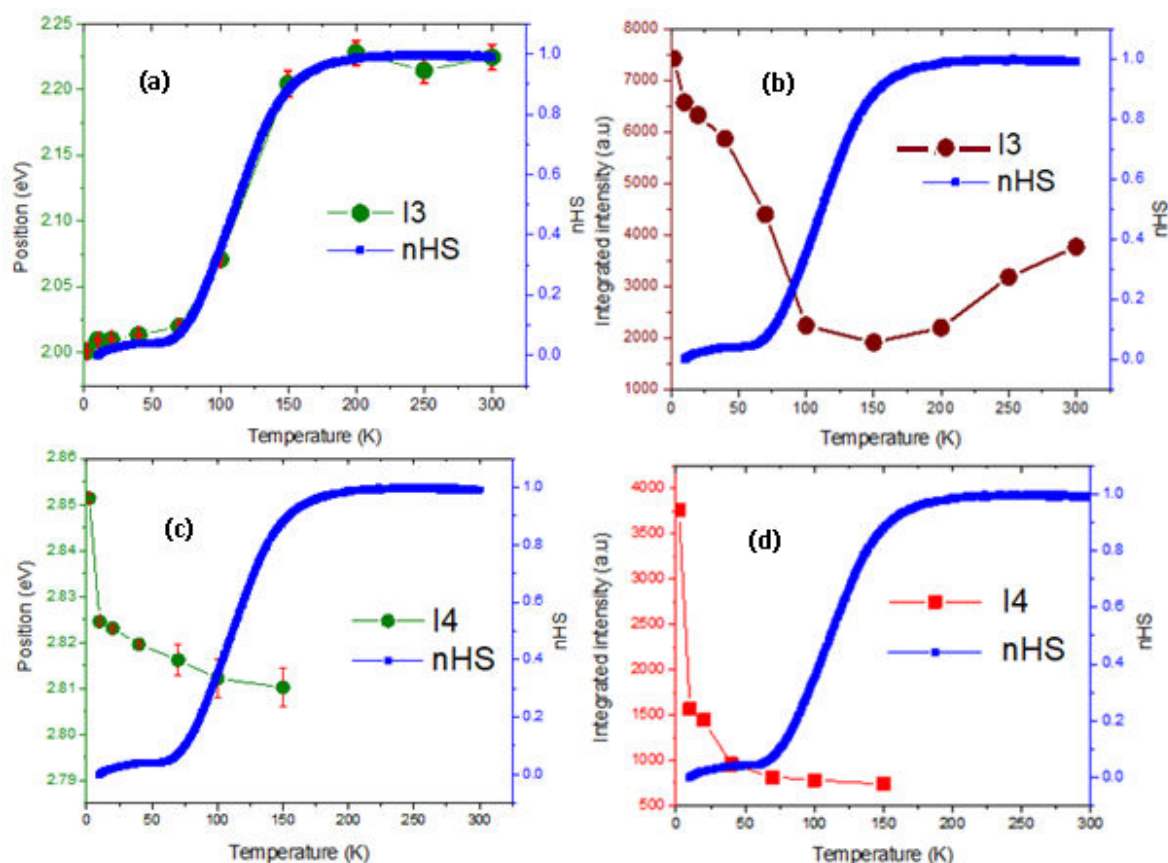


Figure 11. La variation de la position de I<sub>3</sub> (a) et de I<sub>4</sub> (c) Vs la fraction HS en fonction de la température ; l'intensité de I<sub>3</sub> (b) et de I<sub>4</sub> (d) Vs la fraction HS en fonction de la température.

L'examen attentif des résultats (figures 11-a et 11-c) révèle qu'il y a un décalage vers le bleu en fonction de la diminution de la température pour la bande optique I<sub>4</sub> et vers le rouge pour la bande I<sub>3</sub>. En outre, l'énergie d'émission de fluorescence du pic I<sub>3</sub> est clairement couplée de manière synergétique à la transition de spin, car la variation de la position du pic I<sub>3</sub> et de la fraction HS suivent la même allure en fonction de la température (figure 11-a), ce comportement se raccorde parfaitement aux études de Y. Garcia menées sur le composé [Fe<sub>2</sub>(L)<sub>5</sub>(NCS)<sub>4</sub>].4MeOH, dans lequel il avait observé une très bonne corrélation entre l'évolution thermique de la longueur d'onde d'émission et de la fraction HS. De même, son intensité d'émission diminue de façon monotone avec la diminution de la température jusqu'à la température de transition où elle augmente d'une manière plus abrupte (figure 11-b). Ce changement de régime de l'intensité de luminescence à la température de transition indique

clairement que le changement de l'état de spin du Fe(II) affecte les propriétés optiques du ligand fluorescent.

Pour établir la corrélation entre la transition de spin et la fluorescence dans ce complexe, nous avons suivi la position du pic  $I_3$  et son intensité d'émission en fonction de la fraction HS (figure 12). Nous avons établi la relation suivante :

$$E_{I_3} = 2 + 0,35 \cdot \gamma_{HS}$$

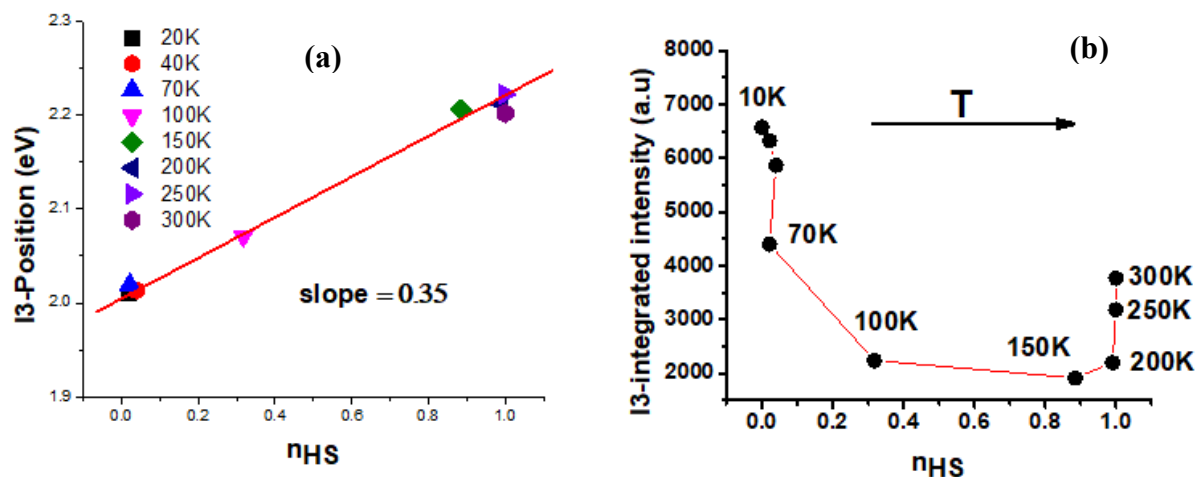


Figure 12. (a) Variation de la position de  $I_3$  en fonction de la fraction HS ; (b) Intensité de  $I_3$  en fonction de la fraction HS indiquant un changement de régime autour de  $n_{HS} \sim 0,5$ .

Ces résultats indiquent que les états de spin des atomes de Fe(II) ont un rôle plus important que l'effet de retrempe thermique dans les propriétés de fluorescence du complexe 7, et montrent que les propriétés optiques peuvent être contrôlées en jouant sur les états de spin du complexe. Ainsi, il est prévu dans un avenir proche de commuter la fraction HS par la lumière grâce à l'effet LIESST en irradiant à 532nm et suivre le comportement du spectre de luminescence sous une irradiation de 320 nm. Une telle mesure nécessite un dispositif approprié et sera menée dans le cadre de collaboration. On aura alors accès à une commutation optique de la luminescence dont les caractéristiques seront comparées à la commutation thermique, présentée dans ce chapitre.

## 5. Conclusion

Avec l'objectif d'obtenir des matériaux bifonctionnels commutables et fluorescents, nous avons synthétisé un nouveau complexe à base du ligand fluorescent (N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide) (**naphtrz**), en combinant les propriétés de la transition de spin et de la fluorescence.

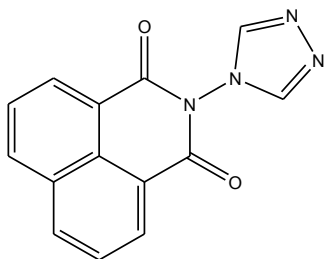
La réaction de ce ligand avec le  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en présence du contre-ion  $(\text{tensme})^-$  a conduit au dérivé (7). L'étude structurale a montré que ce composé est un complexe mononucléaire de formule générale  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ .

Les études magnétique et photomagnétique ont montré que le complexe (7) présente une transition thermique graduelle autour de 114K ainsi que la présence d'effet LIESST avec une température  $T_{\text{LIESST}}$  de 55 K.

L'étude de la photoluminescence sur ce complexe en fonction de la température, indique la présence d'une synergie entre les deux entités fonctionnelles (Fe et naphtrz). Ce premier résultat permettra de mieux comprendre les interactions entre la transition de spin et la fluorescence et d'ouvrir une nouvelle voie pour le développement de matériaux intelligents, en vue d'utilisation comme capteur ou sonde sensible et locale de température.

## 6. Partie expérimentale

### 6.1. Synthèse du ligand N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz)



264,24 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Dans un ballon bicol de 250 ml contenant 4 g (0,02 mol) de 1,8-naphtalique dissous dans 40 ml d'acide acétique glacial, nous avons ajouté, sous agitation, 5g (0,059 mol) de 4-amino-1,2,4-triazole. Le mélange réactionnel est porté à reflux sous azote pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le produit obtenu est filtré, lavé avec de l'eau distillée (3 x 50 ml) et de l'éther diéthylique (2 x 25 ml) et séché sous vide pour obtenir 4.43 g des cristaux jaunes avec un rendement de 84 %.

**RMN <sup>1</sup>H**  $\delta$  (ppm) (DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, 300 MHz): 8,79 (s, 2H, trz-H) ; 8,61(d, 4H, napht-H) ; 7,95 (t, 2H, napht-H) ; (voir la figure 14).

**RMN <sup>13</sup>C**  $\delta$  (ppm) (DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, 125 MHz): 161,3 ; 143,3 ; 135,8 ; 131,8 ; 131,6 ; 127,5 ; 127,4 ; 121,5 (voir les figures 15 et 16).

**Données IR** ( $\nu$  en cm<sup>-1</sup>) : 3135 ; 3058 ; 1718 ; 1681 ; 1659 ; 1582 ; 1515 ; 1438 ; 1392 ; 1326 ; 1235 ; 1222 ; 1175 ; 1152 ; 1137 ; 1119 ; 1078 ; 1066 ; 1031 ; 951 ; 890 ; 853 ; 804 ; 726 ; 697 ; 619 ; 533 ; 466 ; 425 ; (voir la figure 17).

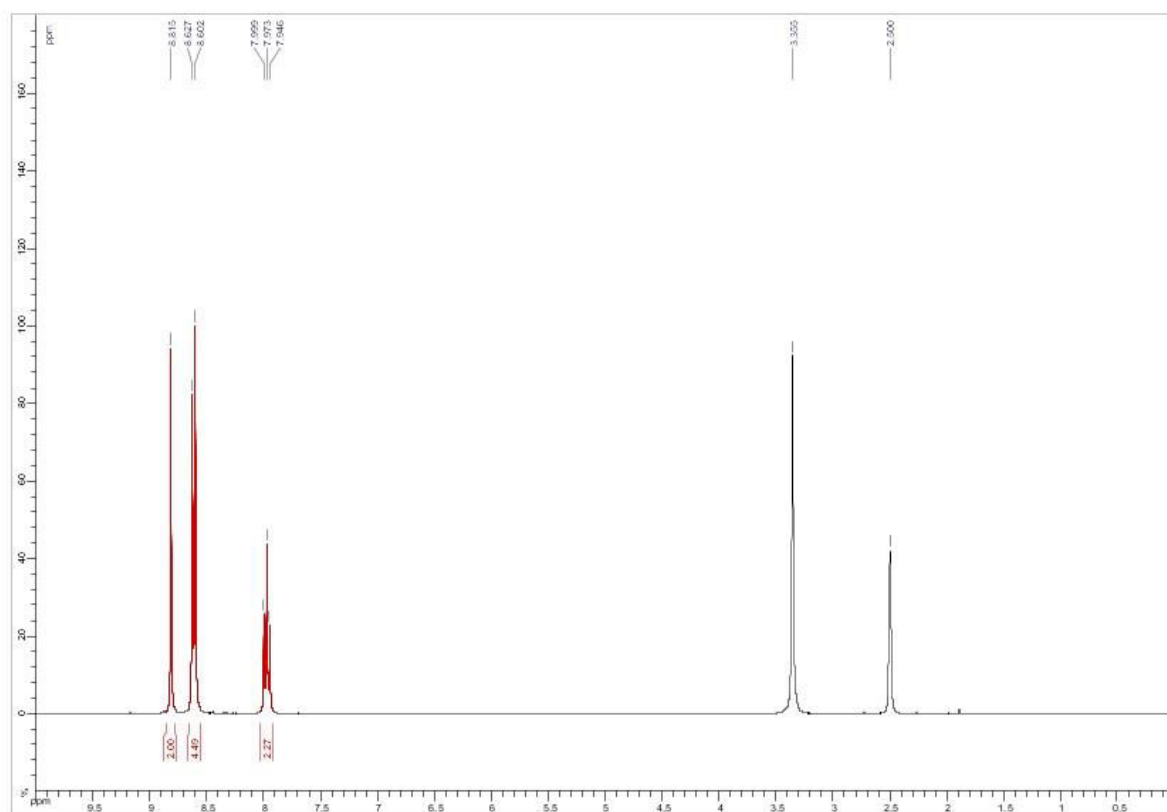


Figure 14. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand naphtrz (DMSO- $d_6$ , 300 MHz).

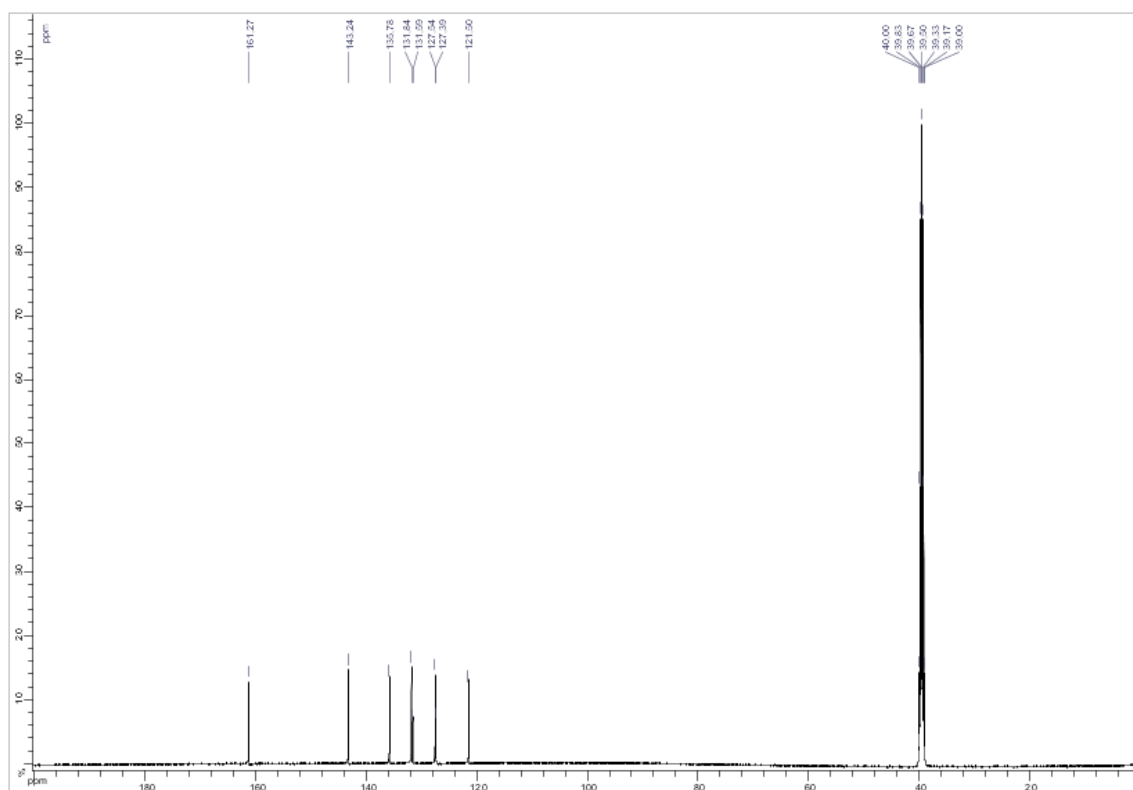


Figure 15. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand naphtrz (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)

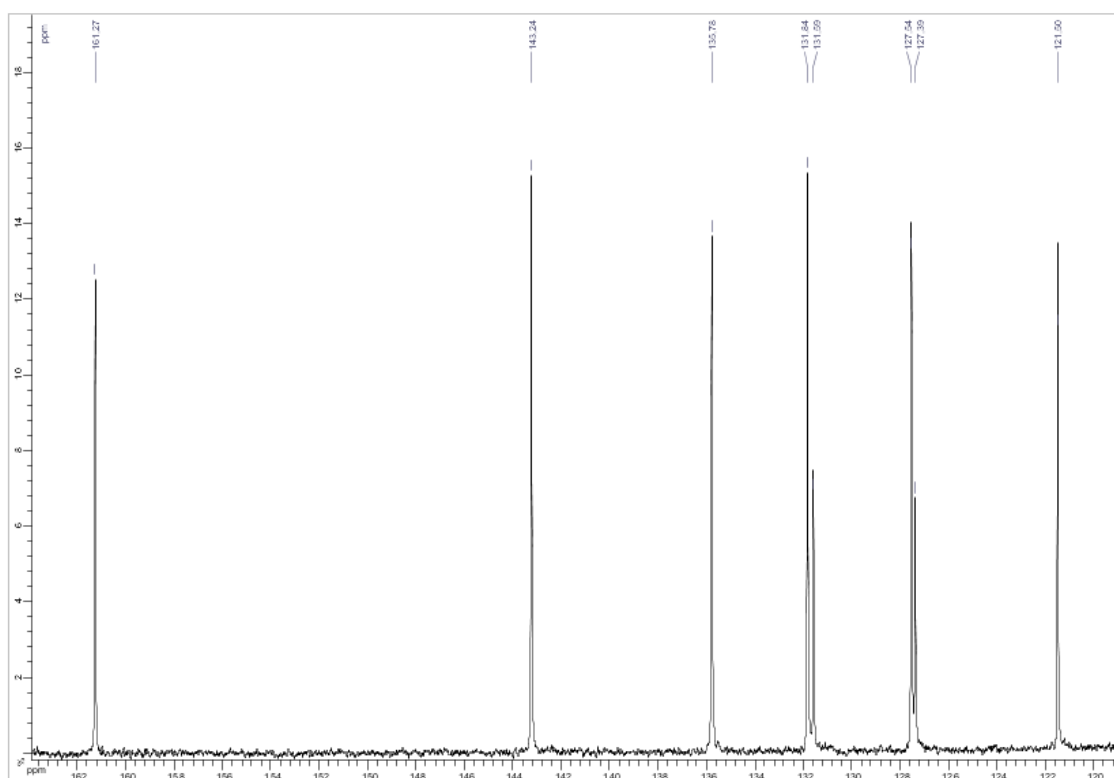


Figure 16. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand naphtrz- Région aromatique

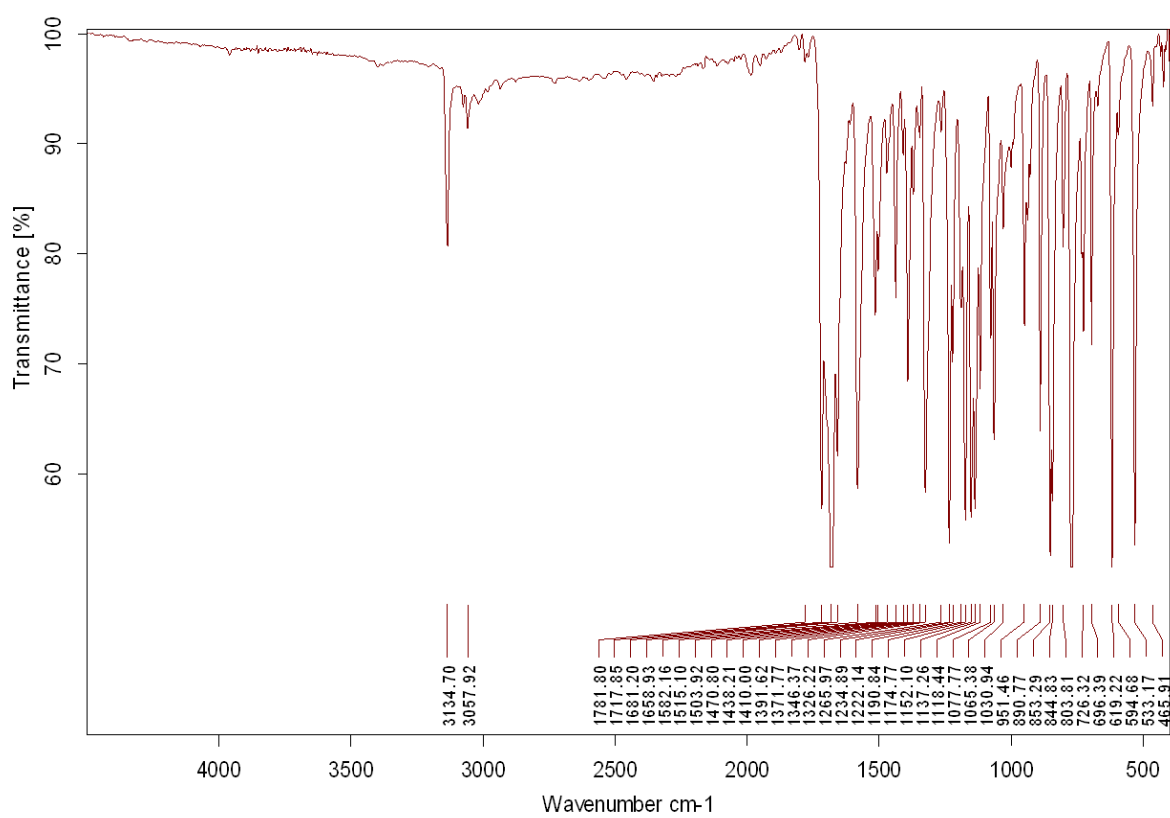


Figure 17. Spectre IR du ligand naphtrz

## 6.2. Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (7)

41 mg de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,12 mmol) sont ajoutées à 10 ml d'une solution d'acétonitrile contenant 96 mg de naphtrz (0,36 mmol). Le mélange réactionnel est porté à reflux. Après 4 heures d'agitation, 5 ml d'une solution d'acétonitrile contenant 55 mg de  $\text{K}(\text{tensme})$  (0,24 mmol) est ajouté au mélange réactionnel, puis la solution résultante est encore chauffée à reflux pendant 2 heures. La solution est alors refroidie à température ambiante et maintenue à 4 °C pendant 20 jours pour obtenir 137 mg des cristaux jaunes avec un rendement 41%.

**Données IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3148 ; 2190 ; 1718 ; 1693 ; 1587 ; 1515 ; 1399 ; 1328 ; 1232 ; 1175 ; 1135 ; 1077 ; 1064 ; 1030 ; 987 ; 943 ; 895 ; 869 ; 840 ; 804 ; 726 ; 699 ; 627 ; 532 ; (figure 18)

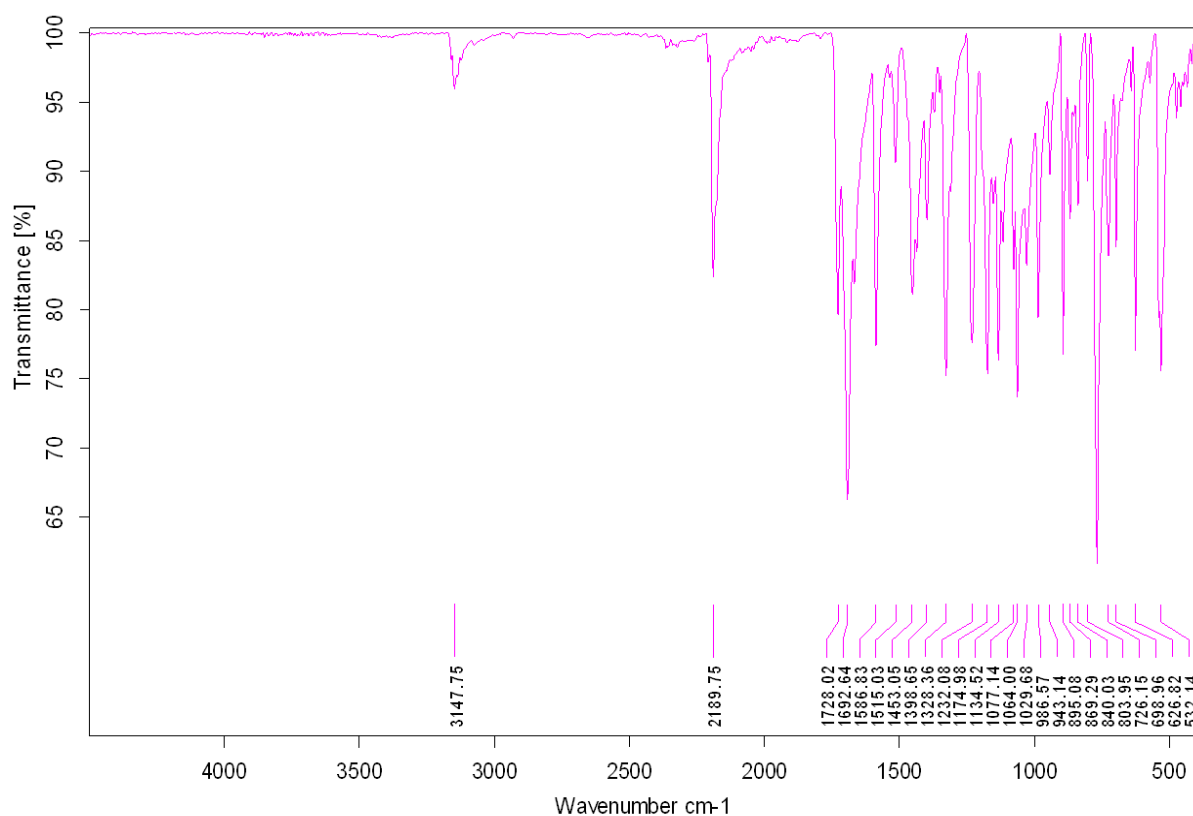


Figure 18. Spectre IR du complexe  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (7)

## 6.3. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ (8)

Le complexe (8) est préparé en suivant la même procédure de préparation que pour le complexe (7), en utilisant du  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (29 mg, 0,12 mmol). La solution résultante est filtrée et maintenue dans un congélateur pendant 2 jours pour obtenir 221 mg des cristaux verts avec un rendement de 83%.

**Données IR** ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3162 ; 3142 ; 2189 ; 1727 ; 1693 ; 1668 ; 1587 ; 1516 ; 1451 ; 1400 ; 1371 ; 1329 ; 1232 ; 1174 ; 1135 ; 1077 ; 1062 ; 1030 ; 1001 ; 973 ; 948 ; 895 ; 860 ; 840 ; 804 ; 727 ; 699 ; 642 ; 627 ; 573 ; 532 ; 476 ; 458 ; 436 ; 418 (figure 19)

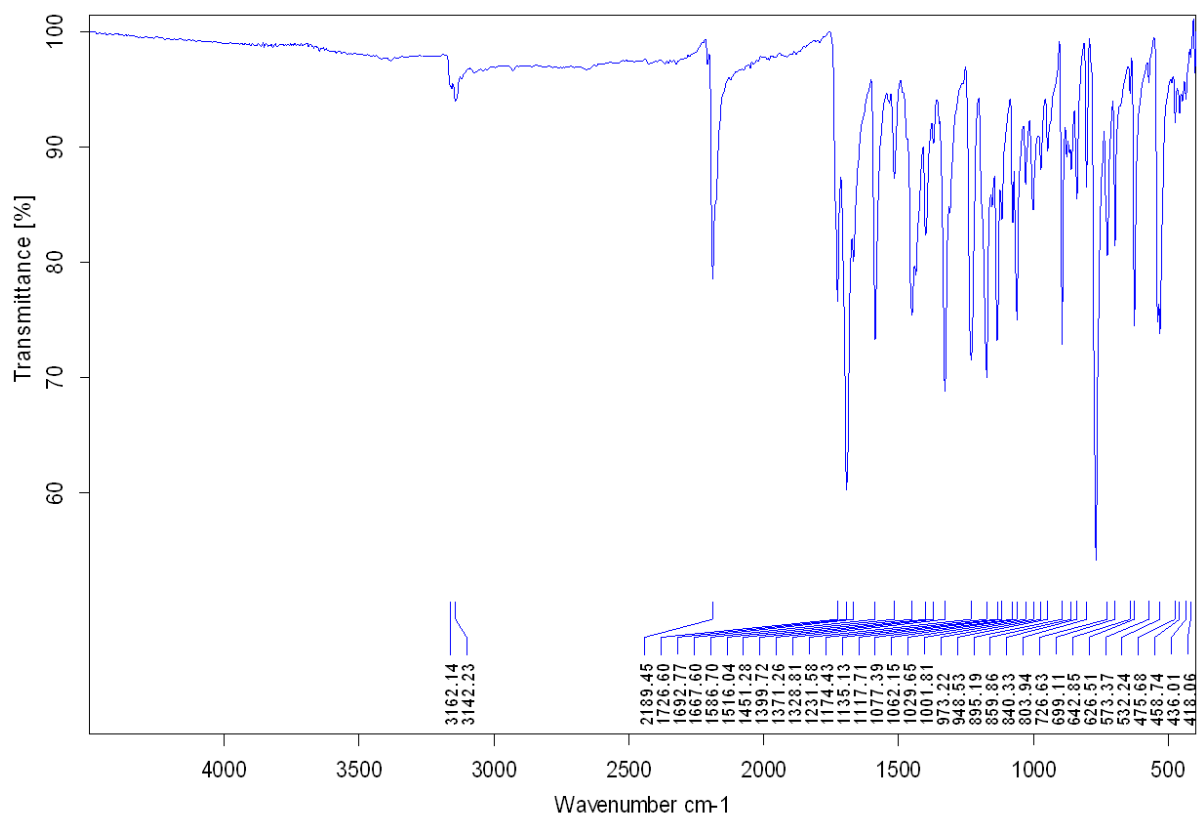


Figure 19. Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{naphtrz})_6](\text{tcnsme})_2 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$  (**8**)

## Références

1. (a) Piguet, C.; Rivara-Minten, E.; Hopfgartner, G.; Bünzli, J.-C. G.; *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1651; (b) Piguet, C.; Rivara-Minten, E.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J.-C. G., Hopfgartner, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 421; (c) Edder, C.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3014.
2. Hasegawa, M.; Renz, F.; Hara, T.; Kikuchi, Y.; Fukuda, Y.; Okubo, J.; Hoshi, T.; Linert, W.; *Chem. Phys.*, **2002**, 277, 21.
3. Matzukizono, H.; Kuroiwa, K.; Kimizuka, N.; *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 446.
4. Garcia, Y. ; Robert, F. ; Naik, A. D. ; Zhou, G. ; Tinant, B. ; Robeyns, K. ; Michotte, S. ; Piriaux, L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850.
5. González-Prieto, R.; Fleury, B.; Schramm, F.; Zoppellaro, G.; Chandrasekar, R.; Fuhr, O.; Lebedkin, S.; Kappesa, M.; Ruben, M.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7564.
6. (a) Wang, C.-F.; Li, R.-F.; Chen, X.-Y.; Wei, R.-J.; Zheng, L.-S.; Tao, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1574; (b) Wang, C.-F.; Sun, M.-J.; Guo, Q.-J.; Cao, Z.-X. ; Zheng, L.-S.; Tao, J.; *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 14322.
7. Wang, J. L.; Liu, Q.; Lv, X. -J.; Wang, R. -L.; Duan, C.-Y.; Liu, T.; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 18552.
8. B. Schäfer, T. Bauer, I. Faus, J.A. Wolny, F. Dahms, O. Fuhr, S. Lebedkin, H.-C. Wille, K. Schlage, K. Chevalier, F. Rupp, R. Diller, V. Schünemann, M.M. Kappes, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2017**.
9. K. Senthil Kumar; M. Ruben; *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, 346, 176–205.
10. J. A. Kitchen, N. Zhang, A. B. Carter, A. J. Fitzpatrick, & G. G. Morgan, *J. Coord. Chem.*, **2016**, 69, 2024-2037.
11. S. Banerjee, J. A. Kitchen, S. A. Bright, J. E. O'Brien, D. C. Williams, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8522.
12. S. Mallakpour, Z. Rafiee, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90, 2861-2869.
13. A. D. Andricopulo, R. A. Yunes, V. C. Filho, R. Correa, A. W. Filho, A. R. S. Santos, R. J. Nunes, *Acta Farm. Bonaerense*, **1998**, 17, 219-224.
14. J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch. B*, **1977**, 32, 1421.



## Conclusion générale



## Conclusion générale

Ce travail concerne la conception de nouveaux systèmes à transition de spin, en particulier ceux faisant intervenir les ligands dérivant du tétraazamacrocyle ou du triazole. Dans un premier temps, l'objectif principal était la conception de nouveaux systèmes coopératifs en utilisant des ligands originaux pour lesquels l'étude, de l'effet de groupements fonctionnels, associés au type de solvants (ou de mélange de solvants) ou de contre-ions sur les propriétés de commutation, devrait fournir des renseignements indispensables permettant de mieux comprendre les caractéristiques des transitions de spin thermiques et photo-induites, et les corrélations structure/propriétés. Dans un second temps, les nouveaux systèmes étudiés, en particulier, ceux faisant intervenir les ligands de type "triazole fonctionnalisé", ont été étendus à l'étude des matériaux polyfonctionnels se caractérisant par la transition de spin et par la photoluminescence (PL).

Pour placer le sujet dans son contexte, nous avons rappelé, dans le chapitre I, l'importance des matériaux commutables dans l'électronique moléculaire pour la miniaturisation des dispositifs d'avenir, ainsi que la notion de la transition de spin et de la photoluminescence, en détaillant, dans une première partie les différents types de transitions de spin qui ont été illustrés par des exemples bibliographiques appropriés, les paramètres physiques ou chimiques jouant un rôle crucial sur les propriétés magnétiques, ainsi que les différentes méthodes physiques et spectroscopiques permettant l'étude de la transition. Cette première partie du chapitre I a été complétée par les aspects bibliographiques concernant les systèmes polynucléaires et polydimensionnels à base des ligands dérivant du triazole. Dans un second temps (deuxième partie du chapitre I), nous avons introduit la notion de photoluminescence en insistant sur les différents types de transitions électroniques dans les molécules, les processus de désactivations radiatives et non radiatives, permettant de bien comprendre le processus photoluminescence et de fluorescence, les différents mécanismes de transfert d'énergie et de transfert d'électrons et les caractéristiques des fluorophores (temps de vie de l'état excité et le rendement quantique). Comme pour la première partie, ce sous-chapitre est complété par des exemples bibliographiques des principaux types de dérivés luminescents (organiques, organométalliques, inorganiques et protéines) et par des exemples de matériaux polyfonctionnels se caractérisant par la transition de spin et la photoluminescence.

Après cette première partie, viennent les trois chapitres (II, III et IV) comprenant l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques développés dans ce mémoire.

Le chapitre II concerne l'étude l'effet des contre-ions et de solvants (ou mélange de solvants) sur la transition de spin, en particulier sur les effets coopératifs, dépendant intimement des interactions intermoléculaires. Cette étude a été réalisée sur un complexe de Fe(II) à base de tétraazamacrocyclole de formule  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylmethyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tétraaza-cyclotétradécane}$ ) préparé, pour la première fois, par le Dr F. El Hajj à l'occasion de ses travaux de thèse<sup>1,2</sup>. Les études magnétiques sur ce dernier ont montré une transition de spin graduelle en accord avec l'absence d'interactions intermoléculaires significatives. Ce complexe cationique, de formule  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$  ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylmethyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tétraaza-cyclotétradécane}$ ), s'avère très stable et s'adaptant facilement avec un grand nombre de contre-ions. C'est dans ce contexte que nous avons repris ce système original pour étudier l'effet des contre-ions et de solvants sur les effets coopératifs. Ainsi, en collaboration avec le Dr E. Milin<sup>3</sup>, nous avons préparé deux autres sels en utilisant des contre-ions plans et dotés de systèmes conjugués susceptibles de transmettre des effets électroniques. Les sels de formules  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) et  $[\text{Fe}(\text{L2})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) ( $\text{tcm}^- = [\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ) ont été ainsi préparés. Pour les trois sels (**1-3**), les études structurales ont révélé un complexe cationique de Fe(II) dans lequel l'ion Fe(II) adopte un environnement octaédrique déformé de type  $\text{FeN}_6$ . L'examen minutieux des interactions intermoléculaires entre le complexe  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ , les différents contre-ions ( $(\text{tcm})^-$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**2**) et  $(\text{BF}_4)^-$  (**3**)) et les molécules de solvants ( $\text{H}_2\text{O}$ ), révèle un réseau monodimensionnel à base de ponts hydrogène pour des dérivés **1-2** alors qu'aucune interaction significative n'a été observée pour le dérivé **3**. Les mesures de susceptibilités magnétiques en fonction de la température, réalisées pour les trois composés, ont montré une transition de spin abrupte et accompagnée d'une boucle d'hystérèse de 9 K pour le sel **1**, se caractérisant par des interactions intermoléculaires significatives ; une transition de spin sans hystérèse pour le sel **2**, se caractérisant par des interactions intermoléculaires légèrement plus faibles ; et une transition de spin graduelle pour le dérivé **3** dans lequel le complexe cationique de Fe(II) est relativement isolé. Cette étude a suggéré, comme attendu, l'effet crucial des interactions hydrogène, à travers les contre-ions ( $\text{tcm}^-$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**2**) et  $(\text{BF}_4)^-$  (**3**)) et les molécules d'eau, sur la coopérativité observée dans les trois sels. Pour apporter une preuve supplémentaire, nous avons réalisé les propriétés magnétiques du dérivé **1** déshydraté. Ceci a montré que ce composé anhydre présente une transition de spin graduelle similaire à celle observée pour le dérivé **3** ne présentant pas de contacts intermoléculaires. Cette étude suggère que la forte coopérativité observée dans le dérivé **1** est clairement provoquée par les interactions hydrogène impliquant les molécules d'eau dans le réseau cristallin.

Au début de ce travail, le doctorant N. Pittala<sup>4</sup> a préparé deux complexes trinucéaires, à base de ligand de type triazole, de formule  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnsR})_6]$  (**5**, **6**) ( $\text{bntrz}$  = 4-(benzyl)-1,2,4-triazole ;  $(\text{tcnsR})^-$  :  $(\text{tcnoet})^-$  = 1,1,3,3-tétracyano-2-thioéthylpropénure (**5**);  $(\text{tcnopr})^-$  = 1,1,3,3-tétracyano-2-thiopropylpropénure (**6**)). Les études magnétiques et calorimétriques ont montré, pour la première fois, une transition complète, autour de la température ambiante, impliquant les trois centres de  $\text{Fe(II)}^{4-5}$ . Cependant, la présence d'une transition de spin en une seule étape paraît surprenante en raison de la présence de deux environnements différents dans les deux complexes (un centre  $\text{Fe(II)}$  central et deux centres  $\text{Fe(II)}$  externes équivalents). L'examen des contacts intermoléculaires révèle que les interactions les plus significatives opèrent le long de la direction  $[001]$ , dans laquelle la transition  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  provoque la contraction du complexe le long de son axe, induisant un éloignement des complexes selon la même direction. Ce réarrangement pourrait être à l'origine de la présence d'une transition de spin en une seule étape, mais qui ne peut cependant, être confirmé que par des études expérimentales et théoriques supplémentaires. Les études structurales ont montré que les groupements fonctionnels des deux ligands utilisés ( $\text{bntrz}$  et  $(\text{tcnsR})^-$ ) dans **5** et **6** jouent un rôle non négligeable dans les contacts inter-trimères. Dans ce contexte, nous avons envisagé, dans le chapitre III, l'étude de l'effet du groupement fonctionnel du triazole sur les propriétés de commutation. C'est ainsi que nous avons préparé le complexe trinucéaire  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tcnsme})_6]$  (**4**) ( $\text{furmetrz}$  = 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole ;  $(\text{tcnsme})^-$  = 1,1,3,3-tétracyano-2-thiométhylpropénure), se distinguant des deux premiers par le groupement fonctionnel lié au noyau triazole. Ce dérivé, présente une transition de spin en deux étapes avec une température de transition ( $T_{1/2}$ ) du fer (II) central supérieure à 385 K, alors que les deux sites de  $\text{Fe(II)}$  périphériques, présentent une transition graduelle autour de 131 K. En plus d'un comportement thermique (deux étapes) différent de celui observé pour les deux premiers, **5-6**, (une étape), les mesures photomagnétiques sur le complexe **4** ont mis en évidence la présence d'effet LIESST avec une  $T_{\text{LIESST}}$  de 58 K. Nous sommes donc en présence de deux systèmes (**4** et **5-6**) se caractérisant par des structures moléculaires et cristallographiques similaires, mais pour lesquels les propriétés magnétiques, thermiques et photo-induites, sont clairement différentes. Pour comprendre ces différences nous avons comparé le nouveau complexe (**4**) à l'un des deux complexes présentant une transition thermique en une seule étape (**5**). Les études détaillées des interactions inter-trimères ont montré l'existence d'un lien entre l'interaction inter-trimère le long de l'axe du trimère et le comportement magnétique du complexe, car nous avons clairement constaté que les faibles interactions inter-trimères favorisent la transition en une seule étape, alors que la transition en

deux étapes est favorisée par de plus fortes interactions le long de l'axe du trimère. Cependant, pour confirmer cette hypothèse des études théoriques de modélisations, en cours, sont indispensables.

L'ensemble de ces résultats et l'expérience acquise dans le domaine de la conception de nouveaux matériaux commutables à base de triazole, nous ont incités à orienter cette thématique vers une nouvelle classe de matériaux polyfonctionnels, avec l'objectif d'étudier des nouveaux matériaux se caractérisant par la transition de spin et la photoluminescence. Plusieurs séries de complexes exhibant de la commutation et de la photoluminescence ont été préparés. Cependant, seul le système le plus caractérisé a été présenté dans ce mémoire. L'association du fluophore N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide (naphtrz) avec l'anion (tcnsme)<sup>-</sup>, en présence d'un sel de Fe(II), a conduit au un dérivé mononucléaire de formule [Fe(naphtrz)<sub>6</sub>](tcnsme)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (**7**). Les études magnétiques et photomagnétiques ont montré que ce dernier présente une transition thermique graduelle autour de 114 K, ainsi que la présence d'effet LIESST avec une température T<sub>LIESST</sub> de 55 K. Les mesures optiques de photoluminescence ont été menées sous une excitation laser de 325 nm à différentes températures, à la fois sur le ligand seul ainsi que sur le composé à transition de spin luminescent (**7**). La comparaison entre les spectres fait apparaître l'existence d'une nouvelle bande dans le complexe de Fe(II) dont les évolutions thermiques de l'intensité et de l'énergie de la bande PL se corrélaient parfaitement avec la transition de spin thermique. Ce résultat prouve la possibilité de contrôler, sans ambiguïté, les propriétés optiques par des excitations extérieures telles que la température, la pression, la lumière, ... Au-delà de l'aspect fondamental, ce travail ouvre des perspectives très innovantes pour l'utilisation de ces matériaux comme capteurs ou étalons de température.

## Références

1. Fatima El Hajj. *Polyazamacrocycles fonctionnalisés pour la conception de nouvelles architectures moléculaires : extension aux complexes à transition de spin*. Thèse soutenue le 17/ 12 / **2010**, Université de Brest (UBO), UMR CNRS 6521, Brest.
2. F. El Hajj, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, S. Triki, H. Handel, R. Tripier, C. J. Gómez-García, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10416.
3. Eric Milin. *Conception de nouveaux complexes à transition de spin à base de ligands contraignants*. Thèse soutenue le 14/ 12 / **2015**, Université de Brest (UBO), UMR CNRS 6521, Brest.
4. Narsimhulu Pittala. *Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) Materials: Some Achievements and New Questions*. Thèse soutenue le 24 / 11 / **2016**, Université de Brest (UBO), UMR CNRS 6521, Brest.
5. N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8356-8359.



Publication acceptée



## Magnetic Bistability in Macrocycle-Based Fe<sup>II</sup> Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent Effects



E. Milin



B. Benaicha



F. El Hajj



V. Patinec



S. Triki



M. Marchivie



C. J. Gómez-García



S. Pillet



Université de Bretagne Occidentale



Invited for the cover of this issue is the group of Smail Triki from Université de Brest, France. The cover image shows the crucial effect of the counter ions and solvent molecules on the spin-crossover behavior of macrocycle-based Fe<sup>II</sup> complexes.

### In one word, how would you describe your research?

Experience-based! The long-term experience of the Brest group in molecular materials, especially spin-crossover (SCO) systems, is a great asset.

### What is the most significant result of this study?

This work contains a detailed study of the effects of counter ion and solvent in a new series of SCO Fe<sup>II</sup> macrocycle-based systems. The most significant finding is an abrupt spin transition with a 9 K wide hysteresis loop ( $T_{1/2, \text{down}} = 136$  K;  $T_{1/2, \text{up}} = 145$  K), for which the cooperative effects are clearly mediated by the solvent, as the anhydrous phase exhibits a gradual SCO behavior. In addition to this magnetic bistability, we have clearly shown that slight structural changes affect elastic interactions drastically.

### What other topics are you working on at the moment?

We develop functional triazole-based ligands for the design of new cooperative SCO polynuclear and multidimensional materials of the so-called "triazole family". The principal objective is to understand the origin of the magnetic bistability occurring even at room temperature in these systems. In this context, we recently developed: (1) a 2D Hoffman-like SCO material with a strong elastic frustration, a hidden, stable, low-spin state accessible by light irradiation, revealing a hidden thermal hysteresis (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01081); (2) a new robust triazole-based salt, [Fe(bntrz)<sub>3</sub>][Pt(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], exhibiting an abrupt spin transition at about 242 K.

### What are the main challenges in the broad area of your research?

Molecular bistability in such switchable materials, which is currently one of the hottest research areas, as it is considered relevant for the next generation of information storage devices. Achieving magnetic bistability accompanied by a hysteretic behavior in molecular magnetic materials is still a challenging aim. The goal is to design SCO materials with perfectly controlled magnetic and photomagnetic behavior by a rational chemical synthetic strategy. However, many issues have to be addressed

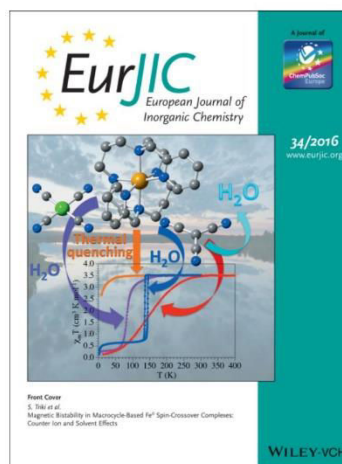
before potential application: (1) optimization of the cooperativity responsible for thermal hysteresis; (2) stabilization of the photoinduced metastable high-spin state; (3) synergetic combination of the SCO behavior and a second property such as magnetic ordering in the same molecular material.

### What prompted you to investigate this topic?

SCO complexes provide nice examples of bistability at easily achievable temperatures, offering interesting opportunities in this topical area.

### What was the inspiration for this cover design?

The aim of this cover is to show the drastic effects of two different anions and the solvent (water) on the magnetic properties of a Fe<sup>II</sup> complex with a macrocyclic ligand.



## Spin-Crossover Complexes

Magnetic Bistability in Macrocyclic-Based Fe<sup>II</sup> Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent EffectsEric Milin,<sup>[a]</sup> Bouabdellah Benaicha,<sup>[a]</sup> Fatima El Hajj,<sup>[a]</sup> Véronique Patinec,<sup>[a]</sup> Smail Triki,<sup>\*,[a]</sup> Mathieu Marchivie,<sup>[a,b]</sup> Carlos J. Gómez-García,<sup>[c]</sup> and Sébastien Pillet<sup>[d]</sup>

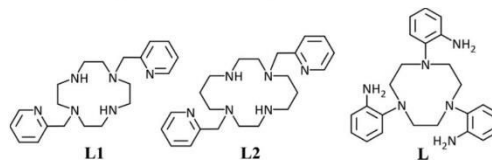
**Abstract:** Two new iron(II) complexes of formula [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) and [Fe(L2)](Ni(CN)<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O (**2**) (L2 = 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; tcm<sup>−</sup> = [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> = tricyanomethanide anion) have been synthesized and characterized by X-ray diffraction and magnetic measurements and compared with the previously described compound of the same series [Fe(L2)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**3**). The crystal structures of the three compounds show discrete iron(II) complexes in which the Fe<sup>II</sup> ions adopt distorted FeN<sub>6</sub> octahedral geometries. A hydrogen-bonding network involving the water molecules and the different counter ions, tcm<sup>−</sup> in **1** and [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> in **2**, leads to chains for both compounds whereas compound **3** reveals no

significant intermolecular contacts. For **1**, the magnetic measurements show an abrupt and incomplete high-spin→low-spin (HS→LS) spin transition (ST) with a hysteresis of 9 K (*T*<sub>1/2</sub><sup>down</sup> = 136 K; *T*<sub>1/2</sub><sup>up</sup> = 145 K) that is also optically observed. Compound **2** presents slightly weaker intermolecular contacts and shows an abrupt ST at 85 K without hysteretic behaviour. Finally, compound **3**, in which the Fe<sup>II</sup> complex is well isolated, exhibits a gradual spin transition centred at 150 K. Detailed X-ray diffraction studies performed at various temperatures (293–120 K) show strong modifications of the iron coordination sphere in **1** and **3**, in agreement with the presence of a ST in this temperature range in both complexes.

## Introduction

Designing new coordination complexes that exhibit the spin-crossover (SCO) phenomenon is one of the most important challenges in the field of magnetic molecular materials.<sup>[1]</sup> In general, spin transition occurs for first-row transition-metal complexes with d<sup>4</sup>–d<sup>7</sup> electronic configurations when the spin-pairing energy is close to the splitting energy, producing changes in their magnetic, optical and structural properties.<sup>[1,2]</sup> So far, the most-studied examples are those based on Fe<sup>II</sup> (d<sup>6</sup> configuration), for which a paramagnetic→diamagnetic transition from the high-spin (HS) state (*S* = 2, <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>) to the low-spin (LS) state (*S* = 0, <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) is observed with temperature.<sup>[2,3]</sup> We and others have recently reported a very scarcely investigated approach to the design of new SCO systems involving the use of functionalized polyazamacrocyclic ligands.<sup>[4,5]</sup> The chemical

flexibility of such ligands can be viewed as an excellent asset in the design of new related macrocyclic ligands that facilitate moderate or strong intermolecular interactions in their corresponding metal complexes.<sup>[6,7]</sup> In a previous report based on bis-*N*-functionalized tetraazamacrocycles (Scheme 1)<sup>[4]</sup> we showed that the coordination sphere, and subsequently the ligand-field energy, can be efficiently fine-tuned by varying the size of the fully saturated heterocycle.



Scheme 1. *N*-Functionalized cyclen (L1), cyclam (L2, used in this study) and tacn (L) macrocyclic ligands.

As expected, this approach has led us to a series of two Fe<sup>II</sup> complexes, [Fe(L1)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Fe(L2)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**3**).<sup>[4]</sup> which are based, respectively, on functionalized cyclen [L1 = 1,7-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane] and cyclam [L2 = 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane] ligands (Scheme 1). In both cases, the structures consist of a discrete monomeric [Fe]<sup>2+</sup> cation and two uncoordinated BF<sub>4</sub><sup>−</sup> anions. Despite their structural similarities, the two complexes display different magnetic behaviour: the complex based on the functionalized cyclen ligand (L1) remains in the high-spin ground state (*S* = 2) across the whole temperature range, whereas the complex based on the slightly larger macrocycle

[a] UMR CNRS 6521, Chimie, Electrochimie Moléculaires, Chimie Analytique, Université de Brest, 6 Avenue Victor Le Gorgeu, BP 809, 29285 Brest Cedex, France  
E-mail: Smail.Triki@univ-brest.fr  
<http://www.umr6521.cnrs.fr/>

[b] Université de Bordeaux, ICMCB, 87 Av. Doc. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France  
E-mail: Mathieu.Marchivie@icmb.cnrs.fr

[c] Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46100 Burjassot, Valencia, Spain  
E-mail: carlos.gomez@uv.es

[d] CRM2, UMR CNRS 7036, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France  
E-mail: sebastien.pillet@univ-lorraine.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201600660>.

(cyclam, L2) presents a gradual HS $\leftrightarrow$ LS SCO conversion with a transition temperature ( $T_{1/2}$ ) of 150 K.<sup>[4]</sup> This behaviour may be attributed to the lack of significant intermolecular interactions, as observed in [Fe(L)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> based on the parent macrocycle ligand 1,4,7-tris(2-aminophenyl)-1,4,7-triazacyclononane (L, Scheme 1),<sup>[5a]</sup> for which the gradual transition was explained by the absence of significant intermolecular contacts between the [Fe(L)]<sup>2+</sup> cations.<sup>[4]</sup>

The cationic character of the [Fe(L2)]<sup>2+</sup> complex and its relatively high stability in different solvents allowed us to investigate the effect of the counter ion and/or the solvent on the magnetic cooperativity. In this context, it has been clearly demonstrated by several studies that the cooperativity in such switching materials depends significantly on the intermolecular contacts ( $\pi$ -stacking, hydrogen-bonding and van der Waals contacts) induced essentially by the counter ions and/or the solvent molecules.<sup>[8]</sup> It has been shown that hydrogen-bonding networks generated by anions and/or solvent molecules are able to improve the elastic interactions between the metal active centres at the origin of the abrupt and hysteretic transitions.<sup>[8a–c]</sup> Unfortunately, dense intermolecular contacts did not necessarily lead to stronger cooperativity, as exemplified in many systems showing noticeable hydrogen-bonding and/or  $\pi$ - $\pi$ -stacking contacts with gradual SCO behaviour.<sup>[8d–f,9]</sup> This shows that the enhancement of the SCO cooperativity mediated by hydrogen-bonding and/or  $\pi$ - $\pi$ -stacking interactions may also strongly depend on the geometry and electronic structure of the anions and solvent molecules, which should impose appropriate packing favouring significant elastic interactions, as was suggested for the triazole-based family [Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>](X)<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub>-trz = 4-amino-1,2,4-triazole; X<sup>−</sup> = Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup>, BF<sub>4</sub><sup>−</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>, PF<sub>6</sub><sup>−</sup>, NO<sub>3</sub><sup>−</sup>).<sup>[10]</sup> In this series, the compound containing NO<sub>3</sub><sup>−</sup> as the counter anion exhibits a much wider hysteresis and has been attributed to the planar nature of the nitrate anion.

In this context, we report herein the synthesis, structural characterization and magnetic properties of two novel Fe<sup>II</sup> complexes, [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**; tcm<sup>−</sup> = [C(CN)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> = tricyanomethanide anion) and [Fe(L2)][Ni(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**2**), which exhibit SCO with significant cooperative effects. We also present a magneto-structural relationship based on the geometry of the anions: planar in tcm<sup>−</sup> and [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> and tetrahedral in BF<sub>4</sub><sup>−</sup>.

## Results and Discussions

### Synthesis

Compounds [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) and [Fe(L2)][Ni(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**2**) were prepared by the reaction of aqueous solutions containing Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and the L2 ligand with aqueous solutions of the corresponding salts (K(tcm) in a 1:1:2 molar ratio for **1** and K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]·xH<sub>2</sub>O in a 1:1:1 molar ratio for **2**). Both complexes were obtained by slow evaporation of the resulting solutions at room temperature. In the 3430–3400 cm<sup>−1</sup> region, the IR spectra of **1** and **2** show broad bands that can be assigned to the stretching vibration modes of the water molecules in **1** and **2**. In the 3200–2800 cm<sup>−1</sup> region several narrow medium bands are observed in each spectrum; these have been attributed to

the symmetric N–H and C–H stretching modes of the L2 ligand. Two strong absorption bands observed at around 1450 cm<sup>−1</sup> (1484 and 1462 cm<sup>−1</sup> for **1**; 1461 and 1440 cm<sup>−1</sup> for **2**) have been assigned to CH<sub>2</sub> bending modes and the vibrational bands located at 1605 cm<sup>−1</sup> (**1**) and 1604 cm<sup>−1</sup> (**2**) have been attributed to  $\nu$ (pyridine ring) stretching vibrations.<sup>[11]</sup> In addition, both spectra exhibit strong absorption bands at 2168 cm<sup>−1</sup> (**1**) and 2122 cm<sup>−1</sup> (**2**) ascribed to the  $\nu_{\text{CN}}$  of the (tcm)<sup>−</sup> and [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> anions, respectively. The wavenumbers of these absorption bands are close to those observed in the IR spectra of K(tcm) and K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]·xH<sub>2</sub>O for the uncoordinated (tcm)<sup>−</sup> (2178 cm<sup>−1</sup>) and [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> (2120 cm<sup>−1</sup>) moieties.

### Description of Crystal Structures

Based on the conclusions derived from the thermal variation of the magnetic data (see below), the crystal structure of [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) was determined at different temperatures (see Table 1). However, owing to the relatively low transition temperature observed for **2** (see the Magnetic Properties section below), its crystal data were collected only at room temperature. Thus, the following general structural descriptions of the two compounds relate to the room temperature data (293 K). The relevant structural modifications induced in compound **1** by the variation of the temperature will be discussed below. The unit cell parameters and refinement data for **1** and **2** are given in Table 1 and the relevant bond lengths and angular distortion parameters for both compounds are presented in Table 2. The two compounds display a similar molecular structure for the cationic Fe<sup>II</sup> complex [Fe(L2)]<sup>2+</sup>; the ORTEP<sup>[12]</sup> view of the Fe<sup>II</sup> complex in **1** at room temperature is shown in Figure 1. The two compounds display similar asymmetric units: a [Fe(L2)]<sup>2+</sup> cation, two (tcm)<sup>−</sup> anions and two water molecules in **1**, and a [Fe(L2)]<sup>2+</sup> complex, one [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> anion and one water molecule in **2**, all located in general positions. In both cases, the complexation of the Fe<sup>II</sup> ion with the L2 ligand results in a distorted octahedral geometry with the coordination of four nitrogen atoms from the macrocycle (N1, N2, N3 and N4) and two from the pyridine rings (N5 and N6). The four nitrogen amines span two contiguous faces of the coordination polyhedron, and the pyridine nitrogen atoms occupy the remaining *cis* positions, as observed in [Fe(L2)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,<sup>[4]</sup> which involves the same complex [Fe(L2)]<sup>2+</sup>, and in the parent Ni<sup>II</sup> complexes based on similar macrocyclic ligands (Figure 1).<sup>[11d]</sup>

The average values of the six Fe–N bond lengths in the structures determined at 293 K [2.198(2) Å for **1** and 2.186(3) Å for **2**, Table 2] are in good agreement with the values expected for HS Fe<sup>II</sup> complexes with octahedral geometry.<sup>[13]</sup> As for the previously reported parent compound [Fe(L2)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**3**),<sup>[4]</sup> the Fe–N bond lengths involving the secondary amines of the cyclam ring (N1 and N3) and the N(py) (N5 and N6) are shorter than the two bond lengths involving the nitrogen atoms (N2 and N4) connected to the pyridylmethyl groups (see Table 2). Consequently, the octahedral geometry around the iron atom is highly distorted, as demonstrated by the high values of  $\Sigma$  and  $\Theta$  (Table 2).<sup>[13]</sup>

Table 1. Relevant crystal data for [FeL2](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) and [FeL2][Ni(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**2**).

|                                                  | <b>1</b>        |                 |                                                                  |             | <b>2</b>                                              |
|--------------------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------|
| <i>T</i> [K]                                     | 293             | 140↓            | 120↓                                                             | 140↑        | 293                                                   |
| Colour                                           | yellowish green | yellowish green | red                                                              | red         | Yellow                                                |
| Empirical formula                                |                 |                 | C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub> |             | C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>10</sub> OFeNi |
| Molecular weight                                 |                 |                 | 654.57                                                           |             | 619.21                                                |
| Crystal system                                   |                 |                 | monoclinic                                                       |             | monoclinic                                            |
| Space group                                      |                 |                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                               |             | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                    |
| <i>a</i> [Å]                                     | 11.9999(7)      | 11.973(5)       | 11.3188(6)                                                       | 11.3229(10) | 9.7223(6)                                             |
| <i>b</i> [Å]                                     | 13.8611(7)      | 13.617(5)       | 13.8978(8)                                                       | 13.8694(12) | 14.2350(8)                                            |
| <i>c</i> [Å]                                     | 20.2894(10)     | 20.186(5)       | 20.5887(10)                                                      | 20.5558(17) | 20.7767(12)                                           |
| [°]                                              | 105.831(5)      | 106.227(5)      | 106.757(5)                                                       | 106.737(7)  | 93.675(5)                                             |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                       | 3246.8(3)       | 3159.9(19)      | 3101.2(3)                                                        | 3091.4(5)   | 2869.5(3)                                             |
| <i>ρ</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.339           | 1.376           | 1.402                                                            | 1.406       | 1.433                                                 |

Table 2. Bond lengths and distortion parameters for the Fe<sup>II</sup> coordination spheres of **1** at different temperatures in the cooling (↓) and warming (↑) scans, and of **2** at 293 K.<sup>[a]</sup>

| Compound:            | <b>1</b> |          |          |          | <b>2</b> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>T</i> [K]:        | 293      | 140↓     | 120↓     | 140↑     | 293      |
| Fe–N1 [Å]            | 2.195(2) | 2.194(2) | 2.065(5) | 2.060(7) | 2.168(3) |
| Fe–N2 [Å]            | 2.236(2) | 2.233(2) | 2.093(4) | 2.092(6) | 2.219(3) |
| Fe–N3 [Å]            | 2.172(2) | 2.163(2) | 2.059(4) | 2.049(7) | 2.158(2) |
| Fe–N4 [Å]            | 2.228(2) | 2.231(2) | 2.094(4) | 2.110(6) | 2.222(3) |
| Fe–N5 [Å]            | 2.196(2) | 2.198(2) | 2.009(5) | 2.003(8) | 2.171(3) |
| Fe–N6 [Å]            | 2.159(2) | 2.148(2) | 2.002(4) | 1.997(7) | 2.180(3) |
| <Fe–N> [Å]           | 2.198(2) | 2.195(2) | 2.054(4) | 2.052(7) | 2.186(3) |
| Σ <sup>[b]</sup> [°] | 88(1)    | 88(1)    | 58(2)    | 61(4)    | 91(2)    |
| Θ <sup>[c]</sup> [°] | 349(2)   | 345(2)   | 209(4)   | 217(8)   | 353(4)   |

[a] See Table S1 in the Supporting Information for bond angles in the coordination spheres of **1** and **2**. [b] Σ is the sum of the deviation from 90° of the 12 *cis* angles of the FeN<sub>6</sub> octahedron. [c] Θ is the sum of the deviation from 60° of the 24 trigonal angles of the projection of the FeN<sub>6</sub> octahedron onto its trigonal faces.<sup>[13]</sup>

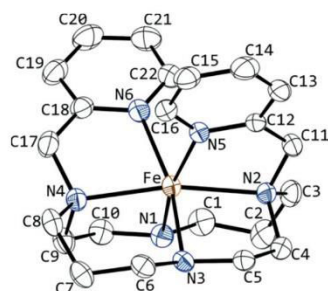


Figure 1. ORTEP<sup>[12]</sup> drawing of the cationic complex of **1** at 293 K (similar molecular structure and atom labeling scheme for **2**). Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

### Magnetic Properties

The magnetic susceptibility ( $\chi_m$ ) of [Fe(L2)](tcm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**1**) was determined over the range 2–400 K in a field of 0.1 T with different cooling and warming rates in the range 0.2–12 K min<sup>-1</sup>. The  $\chi_m T$  versus *T* plot (in which *T* is the temperature) determined upon cooling and warming at a rate of 0.2 K min<sup>-1</sup> is depicted in Figure 2. In the high-temperature region, the  $\chi_m T$  value (3.51 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) is consistent with an *S* = 2 HS state of

the iron(II) complex. Upon cooling,  $\chi_m T$  remains almost constant down to a temperature of around 137 K. Below this temperature, it decreases sharply, which indicates the presence of an abrupt HS–LS transition. The resulting  $\chi_m T$  value of around 0.7 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> indicates that, at low temperature, there exists a fraction of around 20 % of residual Fe<sup>II</sup> ions in the HS configuration. In the temperature range 135–10 K, the  $\chi_m T$  product remains constant, indicative of paramagnetic behaviour of the residual Fe<sup>II</sup> HS species. Below 10 K, the  $\chi_m T$  product shows an abrupt decrease reaching a value of 0.1 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 2 K, which can be attributed to the zero-field splitting (ZFS) of the HS Fe<sup>II</sup> residual fraction.

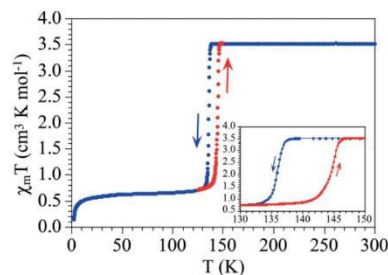


Figure 2. Thermal variation of the  $\chi_m T$  product displaying a first-order spin transition for **1**. Inset: the hysteresis loop observed with a scan rate of 0.2 K min<sup>-1</sup>.

The warming mode reveals the presence of thermal hysteresis. The spin transition temperatures (*T*<sub>1/2</sub>) for the cooling (*T*<sub>1/2</sub><sup>down</sup>) and warming (*T*<sub>1/2</sub><sup>up</sup>) scans are 136 and 145 K, respectively, which indicates a wide hysteresis loop of approximately 9 K. A detailed study of the hysteresis loop as a function of scan rate shows that both transition temperatures (in the cooling and warming scans) are strongly dependent on the scan rate (Figure 3, a). Thus, *T*<sub>1/2</sub> in the cooling scan varies from 136.0 to 123.7 K as the scan rate increases from 0 (settle) to 12 K min<sup>-1</sup> and from 144.7 to 151.4 K in the warming scans (Figure 3, b). Accordingly, the loop width increases from 8.7 to 27.7 K as the scan rate increases from 0 to 12 K min<sup>-1</sup> (Figure 3, b). As can be seen in Figure 3b, the two transition temperatures (*T*<sub>1/2</sub><sup>down</sup> and *T*<sub>1/2</sub><sup>up</sup>) vary linearly with scan rate. Thus, by extrap-

olation, the values of  $T_{1/2}^{\text{down}}$  and  $T_{1/2}^{\text{up}}$  at  $v = 0$  are 135.4 and 144.7 K for the cooling and heating scans, respectively, giving an extrapolated hysteresis loop of 9.3 K. This study also shows that  $T_{1/2}^{\text{up}}$  is less sensitive to the scan rate (it varies by ca. 0.56 K as the scan rate varies by 1 K min<sup>-1</sup>) than  $T_{1/2}^{\text{down}}$  (it varies by ca. 1.0 K as the scan rate varies by 1 K min<sup>-1</sup>). The greater sensitivity of  $T_{1/2}^{\text{down}}$  can be attributed to the lower energy of the complexes during the HS→LS transition, because the transition takes place at lower temperatures. The stability of the hysteresis is confirmed by the reproducibility of the hysteresis after successive thermal cycles (see Figure S1 in the Supporting Information). In addition, differential scanning calorimetry (DSC) studies of **1** show exo- and endothermic transitions with a similar dependence on the scan rate (see Figure S2), in agreement with the magnetic bistability. Thus, the  $T_{1/2}$  values are 134.8, 133.3 and 130.0 K in the cooling scan and 146.3, 147.8 and 149.2 K in the warming scans for scan rates of 0.5, 3.0 and 5.0 K min<sup>-1</sup>, respectively.

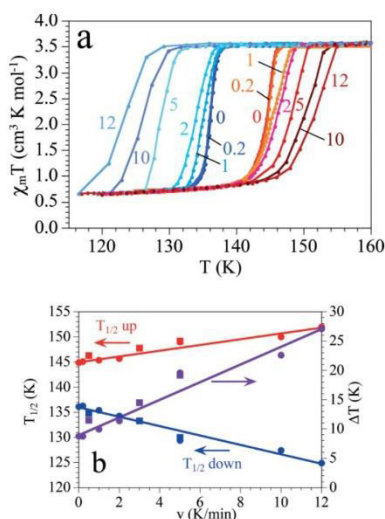


Figure 3. (a) Hysteresis loops of the spin transitions at different scan rates in the range 0–12 K min<sup>-1</sup>. (b) Dependence of both transition temperatures ( $T_{1/2}^{\text{down}}$  and  $T_{1/2}^{\text{up}}$ ) and the hysteresis width ( $\Delta T$ ) on scan rate (square dots were determined by DSC).

The photographs depicted in Figure S3 in the Supporting Information clearly show that this molecular bistability can also be illustrated by the thermochromism observed for this compound because the magnetic hysteresis is optically reproducible. The study of the thermochromic effect also revealed multiple deep cracks in the crystal, probably due to the strong constraints induced by the sharp magnetic transition, as also revealed in Figure S4. However, even after several thermal cycles, this mechanical fragility does not alter the magnetic nor the thermochromic bistability of the system (Figure 3, a and Figure S3). Another interesting aspect of compound **1** is the drastic and complete thermal trapping effect observed when **1** is

cooled very quickly (Figure 4). Thus, when **1** was inserted into the SQUID susceptometer at 10 K (fast cooling), the sample retained the HS configuration (thermal trapping of the HS state). This behaviour is similar to that observed for  $[\text{FeL}(\text{azpy})]\cdot 0.5(\text{azpy})_n$  (azpy = 3,3'-azopyridine, L = N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schiff base), which shows an incomplete hysteretic spin transition at a low cooling rate (0.5 K min<sup>-1</sup>), but, at a higher cooling rate (10 K min<sup>-1</sup>), this polymer chain is completely trapped in the HS state.<sup>[14]</sup> Surprisingly, when this thermally trapped sample is slowly heated to 300 K and then cooled to 10 K (at a scan rate of 2 K min<sup>-1</sup>), the sample does not show the expected spin transition at around 140 K, but remains in the HS state across the whole temperature range (Figure 4). In contrast, when the sample is heated up to 400 K and then cooled again to 10 K at 2 K min<sup>-1</sup>, it shows gradual SCO behaviour at around 140 K, although under these circumstances this SCO behaviour is complete and shows no hysteresis (Figure 4 and Figure S5), unlike the sharp, incomplete and hysteretic transition observed in the original sample. When the sample is heated to 400 K it has to lose at least one of the two water molecules, giving rise to a partially (or totally) dehydrated phase for which the activation energy for the HS→LS transition is significantly reduced. Accordingly, the SCO starts at around 300 K and ends at around 30 K (Figure 4). On the other hand, the loss of water molecule(s) also precludes the formation of the extended hydrogen-bonding network observed in the hydrated phase of this structure (see below), removing the cooperativity of the spin transition, in agreement with the loss of the hysteresis and abruptness of the original spin transition.

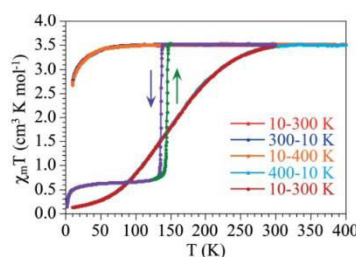


Figure 4. Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for compound **1** after a fast cooling process during different cooling and heating scans at 2 K min<sup>-1</sup>. The violet and green lines show the original spin transitions in the cooling and heating scans, respectively.

Compound  $[\text{Fe}(\text{L}2)][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) also shows an abrupt, almost complete, spin transition although it exhibits no hysteresis and takes place at a lower temperature (83 K, Figure 5 and Figure S6 in the Supporting Information). The  $\chi_m T$  value at low temperatures (ca. 0.28 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) indicates that there is a fraction of around 8 % of Fe<sup>II</sup> complexes in the HS state at low temperatures. In contrast to **1**, compound **2** shows no change in the spin transition when the sample is heated to 400 K. Another difference between the two compounds is that the fast cooling of sample **2** does not produce any thermal trapping of the HS state, as observed in **1**.

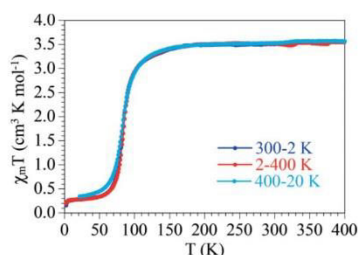


Figure 5. Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for compound **2** before and after heating up to 400 K at a scan rate of 2 K min<sup>-1</sup>.

### Magneto-Structural Relationships

Based on the conclusions drawn from the magnetic data, the crystal structure of **1** was determined at different temperatures: at 293, 140 and 120 K in the cooling mode, and at 140 K in the warming scan (140 $\uparrow$  K). The corresponding structural parameters (Table 1) show that compound **1** crystallizes in the monoclinic  $P2_1/c$  space group and do not reveal any structural phase transition within the measured temperature range (293–120 K). In the following discussion, the average coordination distances  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  and the distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) depicted in Table 2 will be used to assign the spin state of the Fe<sup>II</sup> crystallographic centres ( $\langle\text{Fe-N}\rangle_{\text{LS}} \approx 2.0$  Å;  $\langle\text{Fe-N}\rangle_{\text{HS}} \approx 2.2$  Å), because these parameters are known to be highly sensitive to the Fe<sup>II</sup> spin configuration. At 293 and 140 $\downarrow$  K, the average values of the six Fe–N distances [2.198(2) at 293 K and 2.195(2) Å at 140 $\downarrow$  K] remain relatively constant and the corresponding distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) observed are relatively high and show similar values at the two temperatures [349(2) and 345(2) $^\circ$  for  $\Theta$  at 293 and 140 K respectively and 88(1) $^\circ$  for  $\Sigma$  at both temperatures]. These values are in good agreement with those expected for HS Fe<sup>II</sup> complexes with a distorted octahedral geometry.<sup>[13]</sup> In addition to the angular distortion, the FeN<sub>6</sub> octahedron exhibits systematic elongation in the Fe–N2 and Fe–N4 directions, with an average difference in the Fe–N bond length as large as 0.052 Å ( $\langle\text{Fe-N}\rangle \approx 2.180$  Å for N1, N3, N5 and N6, and  $\langle\text{Fe-N}\rangle \approx 2.232$  Å for N4 and N6). This elongation is different at 120 K in the LS state as the Fe–N5 and Fe–N6 distances to the pyridine rings are much shorter than the macrocycle Fe–N distances.

Strong modifications of the iron coordination sphere are observed when the sample is cooled below 140 K ( $T = 120\downarrow$  K) and when it is heated above 120 K ( $T = 140\uparrow$  K). Thus, on cooling from 140 to 120 K, the  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  distance decreases from 2.195(2) to 2.054(4) Å. At the same time, the trigonal distortion parameters ( $\Sigma$  and  $\Theta$ ) also decrease significantly (Table 1), in agreement with the more regular FeN<sub>6</sub> octahedral geometry expected for the LS state. When a single crystal of **1** is warmed from 120 to 140 K, the average Fe–N distance and the trigonal distortion parameters remains unchanged (see Table 2), in agreement with the hysteretic behaviour revealed by the magnetic data (see above). The average  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  values observed at 120 $\downarrow$  K and 140 $\uparrow$  K [2.054(4) and 2.052(7) Å, respectively] indi-

cate that the complex is mainly in the LS configuration with a HS fraction of about 20 %, thereby confirming the presence of incomplete HS $\rightarrow$ LS thermal conversion in **1**, as revealed by the magnetic data.

For compound **2**, only the 293 K structure is reported. The cationic Fe(L2) complex exhibits a geometry very similar to compound **1**, especially in terms of angular distortion parameters  $\Sigma$  and  $\Theta$ . Elongation of the FeN<sub>6</sub> octahedron is preserved with systematically shorter Fe–N bond lengths ( $\langle\text{Fe-N}\rangle \approx 2.169$  Å for N1, N3, N5 and N6, and  $\langle\text{Fe-N}\rangle \approx 2.220$  Å for N4 and N6). The distortion of the octahedron is therefore intrinsic to this cationic Fe(L2) complex.

Complexes **1** and **2** show very different behaviour to that previously observed for the parent compound [FeL2](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**3**),<sup>[4]</sup> the latter exhibiting gradual SCO behaviour at higher temperatures, in contrast to **1** and **2**, which show abrupt spin transitions (with hysteretic behaviour for **1**). The most important structural difference between complexes **1**, **2** and **3** concerns the trigonal distortion of the iron coordination sphere, which is greater for **1** and **2** than for **3** [ $\Theta = 349(2)$ , 353(4) and 335(4) $^\circ$  for the HS state, respectively] leading to a greater difference between the HS and LS states for **1** and **2** than for **3**. Indeed, it has previously been established that a greater difference in the trigonal distortion between the two states corresponds to lower transition temperatures.<sup>[13c]</sup> Accordingly, compound **1** (with a higher variation of  $\Theta$  between the HS and LS states) presents a lower transition temperature (136–145 K) than compound **3** (150 K). On the other hand, the sharpness of the transition may be the origin of the observed crystal cracks and fractures observed during the spin transition.<sup>[15]</sup> As has been previously shown, the intermolecular interactions, and in particular the hydrogen bonding, play a crucial role in the cooperativity of the transitions.<sup>[13,16]</sup> If we examine the intermolecular contacts ( $\pi$ – $\pi$ -stacking, hydrogen bonding and van der Waals contacts) in both complexes **1** and **2** and compare them with those in the previously described complex **3** (Figure 6), we can find important differences. Thus, compounds **1** and **2** show significant hydrogen bonding mediated by the anions (tcm<sup>–</sup> and [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2–</sup>, respectively) and the water molecules. These hydrogen bonds lead to the supramolecular chain structures depicted in Figure 6 (a and b).

In both cases, the chains are linked by weaker interactions to complete the crystal cohesion in the other directions. Compound **3** does not show any infinite network of short intermolecular contacts connecting indirectly the [Fe(L2)] entities, contrary to the zig-zag infinite motif in compounds **1** and **2**. The packing of compound **3** involves only the presence of hydrogen-bonding interactions between the cationic complex and the BF<sub>4</sub><sup>–</sup> anions (Figure 6, c). This observation agrees with a previous study on the related macrocyclic complex [Fe(L)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [L = 1,4,7-tris(2-aminophenyl)-1,4,7-triazacyclononane, see Scheme 1], which undergoes gradual SCO.<sup>[5a]</sup> In this compound the gradual nature of the magnetic behaviour was attributed to the lack of significant long-range intermolecular interactions. The presence of the hydrogen-bonding networks in **1** and **2** may thus explain the cooperative spin transitions in both compounds.

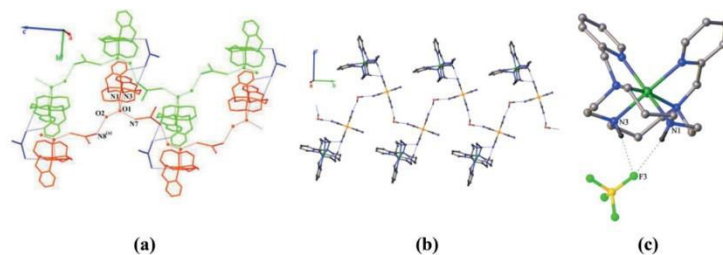


Figure 6. (a) Shortest intermolecular contacts found in **1** at 293 K. The main interactions lead to zig-zag chains along the *c* direction (green and red chains) that are further linked by weaker interactions along the *b* direction (blue bridges). (b) Shortest intermolecular contacts in **2** at 293 K leading to zig-zag chains along the *b* direction. (c) Intermolecular contacts showing the discrete structure in  $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**).<sup>[4]</sup> Fe is drawn in dark green, platinum in orange, nitrogen in blue, carbon in grey, boron in yellow, fluorine in light green, oxygen in red and hydrogen in black. Hydrogen atoms not involved in intermolecular contacts have been omitted for clarity.

To understand how the crystal and lattice parameters are affected by the strong magnetic bistability observed in **1**, the temperature dependence of the lattice parameters of a single crystal of **1** was measured in the 293–120 K range. As expected, all the structural parameters, such as the unit cell parameters (*a*, *b*, *c*, *V*) as well as the average values of the Fe–N distances, show significant changes at the transition temperature (Figure 7 and Table 2). The thermal variation of the unit cell volume reveals a noticeable decrease below the transition temperature and this volume remains relatively constant when the crystal is then warmed from 120 to 140 K, as expected from the hysteretic behaviour of **1**. However, as shown by the thermal variation of the three metric parameters (*a*, *b*, *c*), this contraction is strongly anisotropic, because below the transition, only the *a* parameter shows a thermal decrease; the two other metric parameters (*b* and *c*) reveal unusual significant increases below the magnetic transition (Figure 7). Such anisotropy, similar to that observed in a few  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  complexes,<sup>[16]</sup> involves an expansion in the *bc* plane and a contraction along the *a* axis, which can be related, respectively, to the presence of the strong intermolecular interactions observed in the *bc* plane (see Figure 6, a) and to the absence of any significant hydrogen bonding along the *a* axis. Indeed, hydrogen bonding is observed within the *bc* plane at 293 K between the  $\text{tcm}^-$  anions and the water molecules. In particular, in the *c* direction, the interactions between  $\text{O1-H1d}$  and  $\text{N7}$  [ $\text{O1}\cdots\text{N7}$  distance: 2.808(3) Å and  $\text{O1-H1d}\cdots\text{N7}$  angle: 161(3)°, Table 3], which are among the 10 % strongest O–H $\cdots$ N–C interactions in the CSD database,<sup>[17]</sup> are close to that observed for the room temperature bistable complex  $[\text{Fe}(\text{L}(\text{Hlm})_2)]$  (L: L =  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Schiff base, Hlm = imidazole).<sup>[18]</sup>

From 293 to 140 K, the unit cell volume decreases only slightly and the strongest interactions remain almost unchanged, whereas the others, more affected by the *b* parameter, ( $\text{N1-H1}\cdots\text{O1}$ ,  $\text{N3-H3}\cdots\text{O1}$  and  $\text{O2-H2c}\cdots\text{N8}$ ) become stronger (Table 3). At 120 K, the contraction of the volume of the complex during the spin conversion should drastically affect the strongest interactions. As a consequence, the discrete complex reorients within the crystal. Because the angle is almost unchanged during the spin transition [106.227(5)° at 140 K and 106.737(7)° at 140 K], the unit cell does not undergo any shear

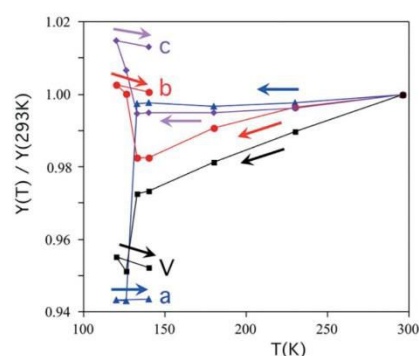


Figure 7. Thermal evolution of the lattice parameters of complex **1**: *a* (blue triangle), *b* (red circle) and *c* (lilac diamond) parameters and unit cell volume *V* (black square) showing the anisotropic contraction of the crystal below the spin transition.

Table 3. Shortest intermolecular contacts in **1** at different temperatures.

| D–H $\cdots$ A                                         | 293 K              |                    |           | 140 K $\downarrow$ | D–H–A [°] | 120 K              |                    |           |
|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|-----------|
|                                                        | <i>d</i> (H–A) [Å] | <i>d</i> (D–A) [Å] | D–H–A [°] |                    |           | <i>d</i> (H–A) [Å] | <i>d</i> (D–A) [Å] | D–H–A [°] |
| $\text{N1}^{\text{[a]}}\cdots\text{H1}\cdots\text{O1}$ | 2.29               | 3.248(3)           | 164.2     | 2.26               | 3.215(2)  | 163.3              | 2.23               | 3.210(6)  |
| $\text{N3}^{\text{[a]}}\cdots\text{H3}\cdots\text{O1}$ | 1.97               | 2.923(3)           | 164.0     | 1.95               | 2.900(2)  | 162.7              | 1.89               | 2.868(6)  |
| $\text{O1-H1c}\cdots\text{O2}$                         | 1.97(2)            | 2.791(3)           | 167(3)    | 1.97(2)            | 2.775(2)  | 167(2)             | 1.94(2)            | 2.769(6)  |
| $\text{O1-H1d}\cdots\text{N7}^{\text{[b]}}$            | 1.99(2)            | 2.808(3)           | 161(3)    | 1.97(2)            | 2.800(2)  | 165(2)             | 1.96(2)            | 2.797(6)  |
| $\text{O2-H2c}\cdots\text{N8}^{\text{[b,c]}}$          | 2.43(2)            | 3.254(4)           | 169(4)    | 2.38(2)            | 3.188(3)  | 161(3)             | 2.16(3)            | 2.961(7)  |

[a] N1 and N3 belong to amino groups in the cationic complex. [b] N7 and N8 belong to the cyano groups in the  $\text{tcm}^-$  anion. [c] Symmetry operator:  $x$ ,  $3/2 - y$ ,  $1/2 + z$ .

stress. The molecular reorientation compensates the shortening of the Fe–N distance to keep these interactions almost unchanged (see Table 3). Such a motion of the complex during the transition involving the elastic constraints of the network may explain the unusual behaviour of the *b* and *c* parameters and the significant damage suffered by the crystal during the transition.

The reorientation of the molecule can be easily evaluated by the recently introduced  $\delta_{xyz}$  parameter,<sup>[19]</sup> which measures the difference in the absolute values of the LS and HS coordinates of all non-hydrogen atoms. Compound **1** has a relatively high  $\delta_{xyz}$  parameter [0.045(2) Å] compared with that obtained for **3** [ $\delta_{xyz}$  = 0.024(2) Å], in agreement with the sharp and hysteretic transition of **1** and the gradual SCO behaviour without hysteresis of **3**. Because this reorientation of the molecule is likely linked to the network of intermolecular interactions, and because it was not possible to obtain the LS crystal structure of **2**, a more detailed examination of the intermolecular contacts in **1** and **2** was performed to explain the differences observed in the magnetic behaviour of the two compounds ( $T_{1/2}$  = 136–145 K, abrupt and with 9 K hysteresis for **1**, versus  $T_{1/2}$  = 83 K, abrupt and with no hysteresis for **2**). It has been shown for a series of SCO compounds of the same family that hydrogen-bonding interactions involving the coordinated N atoms of a SCO complex affect the spin transition temperature.<sup>[19]</sup> Such interactions are present in compounds **1** and **2** and involve the N1 and N3 atoms of the amino groups of the ligands, which act as hydrogen donors, and two different acceptors (water O atoms in **1** and anion N atoms in **2**; Tables 3 and 4).

Table 4. Shortest intermolecular contacts in **2** at 293 K.

| D–H...A                                   | <i>d</i> (H–A) [Å] | <i>d</i> (D–A) [Å] | D–H–A [°] |
|-------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| N1 <sup>[a]</sup> –H1...N7 <sup>[b]</sup> | 2.06               | 3.032(4)           | 169.1     |
| N3 <sup>[a]</sup> –H3...N7 <sup>[b]</sup> | 2.09               | 3.058(4)           | 169.4     |
| O1–H1c...N10 <sup>[b]</sup>               | 1.97(2)            | 2.826(5)           | 177(5)    |
| O1–H1d...N9 <sup>[b,c]</sup>              | 2.04(2)            | 2.890(4)           | 167(4)    |

[a] N1 and N3 belong to amino groups of the cationic complex. [b] N7, N10 and N9 belong to the cyano group of the [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> anion. [c] Symmetry operator: 3/2 − *x*, −1/2 + *y*, −1/2 − *z*.

The different natures of the acceptor atoms in **1** and **2** may well explain the different behaviour observed for **1** and **2** (especially the lack of hysteresis and the unchanged behaviour after heating **2** at 400 K). The abrupt nature of the spin transition in both compounds can also be easily explained by the long-range intermolecular interactions found in both compounds (see above), which lead to zig-zag chains that are further connected by weaker intermolecular contacts. Analysis of the classical donor–acceptor distances (Table 3 and Table 4) shows that these interactions are quite similar in both compounds at ambient temperature, even if the intermolecular contacts are slightly shorter in **1** than in **2** [ $d_{\text{N3–H3...O1}}$  = 2.923(3) Å,  $d_{\text{O1–H1c...O2}}$  = 2.791(3) Å and  $d_{\text{O1–H1d...N7}}$  = 2.808(3) Å for **1** and  $d_{\text{N1–H1...N7}}$  = 3.032(4) Å,  $d_{\text{O1–H1c...N10}}$  = 2.826(5) Å for **2**].

A more complete way to analyse intermolecular interactions by using the Hirshfeld surfaces was previously proposed.<sup>[20]</sup> The Hirshfeld surface of a molecule can be viewed as the isosurface, at which the electron density is dominated by the molecule in

the crystal, that is, inside the surface the electron density is dominated by the contribution of the considered molecule, whereas outside the surface it is dominated by the rest of the crystal. The intermolecular interactions can be monitored in terms of the distance of an atom from the surface, noted  $d_i$  if the atom is inside the surface and  $d_e$  outside. The  $d_i/d_e$  couple is then representative of an interaction and can be plotted as a 2D map, known as the fingerprint, to visualize the intermolecular interactions.<sup>[21]</sup> Additionally, the parameter  $d_{\text{norm}}$  was later introduced to visualize significant intermolecular interactions directly at the Hirshfeld surface.<sup>[22]</sup> This parameter is equal to zero when the sum of the  $d_i$  and  $d_e$  distances are equal to the sum of the van der Waals radii of the considered atoms. The regions of the Hirshfeld surface at which  $d_{\text{norm}}$  is negative are shown in red and represent significant interactions. We calculated the Hirshfeld surfaces and corresponding fingerprint plots for compounds **1** and **2** by using the program Crystal-Explorer.<sup>[23]</sup> The results obtained for **1** and **2** are presented in Figure 8 and show that the intermolecular interactions are of a different nature in each complex.

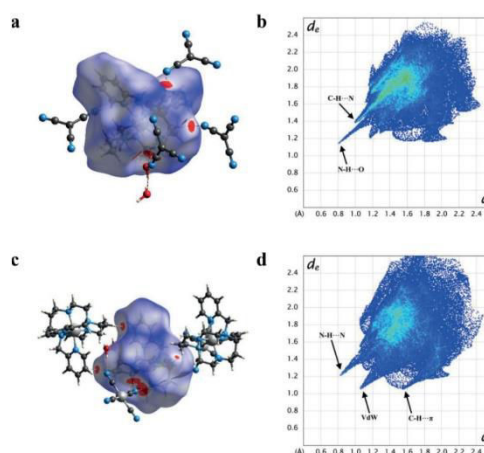


Figure 8. (a,c) Hirshfeld surfaces with the strongest intermolecular contacts (in red on the surfaces) showing the interactions mediated by the  $\text{tcm}^-$  anion in **1** (a) or the direct complex-to-complex contacts through C–H... $\pi$  (top left) or van der Waals (top right) interactions in compound **2** (c). (b,d) The fingerprints of **1** and **2**, respectively, showing the nature of the strongest C–H...N and N–H...O interactions for **1** (b) and the N–H...N, van der Waals and C–H... $\pi$  interactions for **2** (d). Points on the plot with no contribution to the surface are left uncolored, and points with a contribution to the surface are colored blue for a small contribution through to light blue for points with higher contribution.

The sharp spikes for  $d_e/d_i$  couples at 1.2/0.8 on the fingerprints in both cases reveal that the strongest interactions in **1** and **2** are of the same type and correspond to hydrogen bonds that lead to the zig-zag chains. The other interactions appear to be different: inter-chain contacts are essentially ensured by hydrogen-bond-like interactions mediated through the  $(\text{tcm})^-$  anions in **1** (spike at  $d_e/d_i$  = 1.4/1.0 on the fingerprint), whereas they are ensured only by van der Waals and C–H... $\pi$  contacts

directly between the molecular complexes in **2**. As both complexes show a similar minimal distance from each other [ $d_{\text{Fe-Fe}} = 8.1310(5)$  and  $8.1068(5)$  Å for **1** and **2**, respectively], the nature of the interactions linking the complexes together may play a crucial role in the hysteretic behaviour of **1**.

## Conclusions

A new series of macrocyclic-based SCO complexes of general formula  $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{X}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{X} = 2(\text{tcm})^-$ ;  $n = 2$  (**1**);  $\text{X} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $n = 1$  (**2**);  $\text{X} = 2(\text{BF}_4)^-$ ,  $n = 1$  (**3**)] have been prepared and structurally and magnetically characterized. The three compounds contain similar discrete  $[\text{Fe}(\text{L}2)]^{2+}$  iron complexes formed with the hexadentate *N*-functionalized macrocycle ligand L2 [1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane]. Careful examination of the intermolecular contacts in **1–3** revealed no significant intermolecular contacts in **3** and short hydrogen bonds between the water molecules and the  $(\text{tcm})^-$  (**1**) or  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**2**) counter ions. These contacts lead to zig-zag chains along the *c* direction that are linked by weaker interactions in the *b* direction for **1**, to zig-zag chains along the *b* direction that oscillate in the *c* direction for **2**, and the absence of any significant intermolecular contact in **3**.<sup>[4]</sup> These structural observations are in good agreement with the magnetic studies because **1** exhibits an incomplete abrupt spin transition with a 9 K wide hysteresis loop ( $T_{1/2}^{\text{down}} = 136$  K;  $T_{1/2}^{\text{up}} = 145$  K), **2** presents moderate intermolecular contacts and shows an abrupt spin transition at 85 K without hysteretic behaviour and finally compound **3**, in which the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  complexes are almost isolated, shows gradual SCO behaviour at 150 K. Another interesting point concerns the magnetic behaviour of the dehydrated phase of **1**; the results of this study suggest that the strong cooperative effects observed in **1** are mediated by the water molecules because the anhydrous phase exhibits a gradual SCO behaviour similar to that observed in compounds **3**.

In addition to the magnetic bistability observed in **1**, we have clearly shown in this study that slight structural changes in such systems (solvent or counter ions) may generate dramatic changes in the physical properties. However, the crucial effect of the counter ion on the SCO behaviour observed in this study cannot be exclusively attributed to the counter ion, but also to the solid-state packing, which significantly affects the elastic interactions and the SCO behaviour, as exemplified by several polymorphic systems.<sup>[24]</sup>

## Experimental Section

**Physical Measurements:**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded with a Bruker Avance 400 (400 MHz) or AMX-300 (300 MHz) spectrometer. IR spectra were recorded in the range 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  with an FT-IR BRUKER ATR VERTEX70 spectrometer. X-ray diffraction analyses were performed by using an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer. DSC measurements were performed with a DSC-1/LN2 Mettler Toledo calorimeter at scan rates of 0.5, 2.0 and 5.0  $\text{K min}^{-1}$ . Variable-temperature magnetic susceptibility measurements were carried out on ground single crystals of compounds **1** and **2** (with masses of 12.60 and 0.86 mg for **1** and **2**, respectively) with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometer in the

temperature range 2–400 K in cooling and warming modes with an applied magnetic field of 0.1 T. The susceptibility data are corrected for the sample holders (sealed plastic bags), previously measured under the same conditions, and for the diamagnetic contributions, as deduced by using Pascal's constant tables ( $\chi_{\text{dia}} = -383.8 \times 10^{-6}$  and  $-354.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  for **1** and **2**, respectively).<sup>[25]</sup> The magnetic measurements were performed at different cooling and warming rates in the range 0.2–12.0  $\text{K min}^{-1}$  (sweep mode), stabilizing the temperature for 1 min before each measurement (settle mode). The dehydrated samples were measured by using porous paper bags instead of plastic ones. Elemental analyses were performed at the Service de microanalyse, CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette.

**Ligand Synthesis:** The tetraazamacrocyclic 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L2) was prepared as described previously and characterized by NMR spectroscopy (see Figures S7 and S8 in the Supporting Information).<sup>[26]</sup>  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 8.20$  (d, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 7.28 (td, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 7.10 (d, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 6.78 (dd, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 3.53 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 2.45–2.35 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ), 2.32–2.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ), 1.47–1.58 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz):  $\delta = 158.0$ , 148.3, 135.4, 122.5, 121.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 58.7 ( $\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 53.8, 51.1, 48.9, 46.9 ( $\text{CH}_2\alpha\text{-N}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ppm.

**Synthesis of  $[\text{Fe}(\text{L}2)](\text{tcm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**):** Compound **1** was prepared by slowly adding (addition time ca. 30 s) an aqueous solution of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5 mL, 33.7 mg, 0.1 mmol) to an aqueous solution (5 mL) of the L2 ligand (38.2 mg, 0.1 mmol). The resulting yellow solution was treated with an aqueous solution (5 mL) of  $\text{K}(\text{tcm})$  (25.8 mg, 0.2 mmol)<sup>[27]</sup> to give an off-white precipitate which was dissolved in water (2 mL). Slow evaporation of the resulting dark-yellow solution at room temperature gave yellowish green prismatic single crystals of **1**, which were collected by filtration and washed with cold water (yield: 32.4 mg, 49 %). FTIR:  $\tilde{\nu} = 3421$  (br), 3233 (m), 3195 (m), 2939 (m), 2910 (m), 2852 (m), 2168 (vs), 1605 (m), 1484 (s), 1462 (s), 1442 (m), 1297 (m), 1157 (s), 1092 (m), 1074 (s), 965 (m), 773 (s), 761 (m), 645 (s), 563 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{FeN}_{12}\text{O}_2$  (654.56): calcd. C 55.0, N 25.7, H 5.9; found C 54.8, N 25.6, H 6.0.

**Synthesis of  $[\text{Fe}(\text{L}2)][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**):** Compound **2** was prepared by a similar procedure to **1**: an aqueous solution (5 mL) of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (33.7 mg, 0.1 mmol) was slowly added to an aqueous solution (5 mL) of the L2 ligand (38.2 mg, 0.1 mmol). The resulting yellow solution was treated with an aqueous solution (10 mL) of  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (24.10 mg, 0.1 mmol). Slow evaporation of the resulting solution produced yellow prismatic single crystals of **2**, which were collected by filtration and washed with cold water (yield: 39.0 mg, 63 %). FTIR:  $\tilde{\nu} = 3412$  (br), 3203 (br), 2925 (m), 2874 (m), 2122 (s), 1633 (s), 1604 (s), 1539 (m), 1461 (s), 1440 (s), 1387 (m), 1291 (m), 1156 (s), 1092 (m), 1073 (s), 1034 (s), 972 (m), 923 (m), 762 (s), 727 (m), 644 (m), 571 (m), 530 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{FeN}_{10}\text{NiO}$  (619.19): calcd. C 50.4, N 22.6, H 5.8; found C 50.1, N 22.8, H 5.9.

**Structure Determinations:** Crystallographic studies on compound **1** were performed at 293, 140, 120 and 140 K again after cooling the sample to 120 K and on compound **2** at 293 K. All the data were collected with an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation. Data were collected on single crystals of  $0.09 \times 0.10 \times 0.32 \text{ mm}^3$  (**1**) and  $0.14 \times 0.18 \times 0.21 \text{ mm}^3$  (**2**). The data collections were performed by using  $1^\circ \omega$  scans with exposure times of 150 and 80 s per frame for **1** and **2**, respectively. The unit cell determinations and data reductions were performed by using the CrysAlis program suite<sup>[28]</sup> on the full set of data. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses using the Sir97 program<sup>[29]</sup> and refined on  $F^2$

by weighted anisotropic full-matrix least-squares methods using the SHELXL97 program.<sup>[30]</sup> Both software programs were used within the OLEX2 package.<sup>[31]</sup> Owing to the low absorption coefficients of these compounds, only semi-empirical absorption corrections were needed and were performed by the multiscan method.<sup>[28]</sup> Several attempts to solve the crystal structure of **1** in the LS state below 130 K failed. As shown in the photographs in Figure S4 in the Supporting Information, a single crystal of **1** ( $0.12 \times 0.46 \times 0.48$  mm<sup>3</sup>) was subjected to strong constraints induced by the sharp magnetic transition, which led to multiple deep cracks that made difficult crystal data collections at low temperatures. However, when a relatively small single crystal ( $0.09 \times 0.10 \times 0.32$  mm<sup>3</sup>) was covered with oil and slowly cooled, the deep cracks observed on bigger single crystals were avoided. This led us to relatively good crystal data collections at 293, 140↓ and 120↓ K (in the cooling mode) and at 140↑ K (in the heating mode) to reach the HS (293 and 140↓ K) and LS (120↓ and 140↑ K) states (see Table 1 and Table S1).

CCDC 892671 (for **1**, 293 K), 1439356 (for **1**, 140↓ K), 1439357 (for **1**, 120↓ K), 1439358 (for **1**, 140↑ K) and 1469135 (for **2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

## Acknowledgments

The authors acknowledge the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Brest University, the French Ministère de la Recherche and French Ministère des Affaires Étrangères et Européennes (PHC Maghreb project number 30255ZJ), the Agence Nationale de la Recherche (ANR) (project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01) and the Spanish Generalitat Valenciana (projects PrometeoII/2014/076, GVACOMP2015-246 and ISIC). F. E. H. thanks the Région Bretagne for a Ph. D. grant.

**Keywords:** Macrocylic ligands · N ligands · Iron · Spin crossover · Magnetic properties

- [1] See, for example: a) V. Gómez, C. Sáenz de Pipaón, P. Maldonado-Illescas, J.-C. Waerenborgh, E. Martin, J. Benet-Buchholz, J.-R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11924; b) P. Gülich, A.-B. Gaspar, Y. García, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *9*, 342; c) S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880; d) M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62; e) M.-Y. Chen, X.-R. Chen, W.-H. Ninga, X.-M. Ren, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39126; f) J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203; g) M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119; h) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313; i) Y. García, F. Robert, A.-D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15850; j) G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15342; k) F. Setifi, S. Benmansour, M. Marchivie, G. Dupouy, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269.
- [2] See, for example: a) X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D. Shao, X.-Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7857; b) P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 382; c) P. Chakraborty, R. Bronisz, C. Besnard, L. Guénée, P. Pattison, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4049; d) C. Atmani, F. El Hajj, S. Benmansour, M. Marchivie, S. Triki, F. Conan, V. Patinec, H. Handel, G. Dupouy, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559; e) L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2246; f) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2009**, 3404.
- [3] a) J. P. Costes, F. Dahan, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2448; b) Y. García, V. Niel, M. C. Muñoz, J.-A. Real, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 229; c) S. Hayami, R. Moriyama, Y. Shigeyoshi, R. Kawajiri, T. Mitani, M. Akita, K. Inoue, Y. Maeda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7295; d) R. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Onishi, T. Kubo, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 620; e) G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. McKee, C. J. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7192; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7350.
- [4] F. El Hajj, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, S. Triki, H. Handel, R. Tripier, C. J. Gómez-García, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416.
- [5] a) H. J. Shepherd, P. Rosa, I. A. Fallis, P. Guionneau, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 193; b) H. J. Kruger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2450; c) D. W. Blakesley, S. C. Payne, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1979; d) S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 408; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 424.
- [6] a) F. Bellouard, F. Chuburu, N. Kervarec, L. Toupet, S. Triki, Y. Le Mest, H. Handel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 3499; b) C. Li, W.-T. Wong, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2956; F. El Hajj, V. Patinec, S. Triki, H. Handel, M. Marchivie, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1314.
- [7] G. Herve, H. Bernard, N. Le Bris, J. J. Yaouanc, H. Handel, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6861.
- [8] a) M. Steinert, B. Schneider, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2363; b) X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D. Shao, X.-Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7857; c) C. Lochenie, W. Bauer, A. P. Railliet, S. Schlamp, Y. Garcia, B. Weber, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11563; d) Z. Ni, M. P. Shores, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10727; e) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8406; f) B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 483.
- [9] a) Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1614; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1652; b) L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, V. Mereacre, Z.-M. Wang, A. K. Powell, S. Gao, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4856; c) G. Dupouy, S. Triki, M. Marchivie, N. Cosquer, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358.
- [10] M. M. Dirtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5723.
- [11] a) X.-H. Bu, X.-C. Cao, W. Chen, R.-H. Zhang, T. Clifford, *Polyhedron* **1998**, *17*, 289; b) X.-H. Bu, W. Chen, L.-J. Mu, Z.-H. Zhang, R.-H. Zhang, T. Clifford, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2095; c) X.-H. Bu, W. Chen, Z.-H. Zhang, R.-H. Zhang, S.-M. Kuang, T. Clifford, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 110; d) A. S. Bat-sanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, D. Maffeo, H. Puschmann, J. A. G. Williams, *Polyhedron* **2001**, *20*, 981.
- [12] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849.
- [13] a) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921; b) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2005**, *61*, 25.
- [14] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, B. Weber, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5389.
- [15] P. Guionneau, S. Lakhroufi, M. H. Lemee-Cailleau, G. Chastanet, P. Rosa, C. Mauriac, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *542*, 52.
- [16] a) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2003**, *59*, 479; b) S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real, C. Faulmann, *Chem. Commun.* **2005**, 69; c) K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6688; d) D. J. Harding, W. Phonsri, P. Harding, I. A. Gass, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, L. Liu, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6340.
- [17] CSD search on OH...NC interactions, December **2015**.
- [18] a) B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10252; b) B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dirtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3193.
- [19] I. Nemeč, R. Herchel, Z. Trávníček, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4474.
- [20] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19.
- [21] a) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378; b) J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **2004**, *60*, 627.

- [22] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 37, 3814.
- [23] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer*, version 3.1, University of Western Australia, **2012**.
- [24] a) R.-J. Wei, B. Li, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, 509, 1170; b) F. Højland, H. Toftlund, S. Yde-Anderson, *Acta Chem. Scand.* **1983**, A37, 251; c) H. Paulsen, H. Grönsteudel, W. Meyer-Klaucke, M. Gerdan, H. F. Grönsteudel, A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Winkler, H. Toftlund, A. X. Trautwein, *Eur. Phys. J.* **2001**, B23, 463; d) B. Li, R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1558; e) J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 703.
- [25] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [26] G. Royal, V. Dahaoui-Gindrey, S. Dahaoui, A. Tabard, R. Guillard, P. Pulumbi, C. Lecomte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1971.
- [27] R. A. Carboni, *Org. Synth.* **1959**, 39, 64.
- [28] *Xcalibur CCD/RED CrysAlis Software System*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, **2006**.
- [29] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, C. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [30] Crystal structure refinement with SHELXL-97: G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, 71, 3.
- [31] OLEX2, a complete structure solution, refinement and analysis program, see: O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.

Received: June 3, 2016  
Published Online: August 6, 2016

**SUPPORTING INFORMATION**

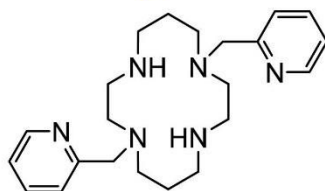
**DOI:** 10.1002/ejic.201600660

**Title:** Magnetic Bistability in Macrocycle-Based Fe<sup>II</sup> Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent Effects

**Author(s):** Eric Milin, Bouabdellah Benaïcha, Fatima El Hajj, Véronique Patinec, Smail Triki,\* Mathieu Marchivie, Carlos J. Gómez-García, Sébastien Pillet

**General remarks.** All reactions were carried out under aerobic conditions.  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and solvents used for the syntheses were purchased from commercial sources and used without further purification. Cyclam was prepared according to the method previously reported [1]. The salt K(tcm) was prepared according to reference [2].

**Synthesis of L2.** The tetraazamacrocyclic 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L2) was prepared as previously described and characterized by NMR spectroscopy (see Figures S1 and S2) [3].



Structure of tetraazamacrocyclic 1,8-bis(2'-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L2)

#### References:

- [1] G. Herve, H. Bernard, N. Le Bris, J. J. Yaouanc, H. Handel, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6861-6864.
- [2] R. A. Carboni, *Org. Synth.* **1959**, 39, 64-68.
- [3] G. Royal, V. Dahaoui-Gindrey, S. Dahaoui, A. Tabard, R. Guillard, P. Pullumbi, C. Lecomte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1971-1975.

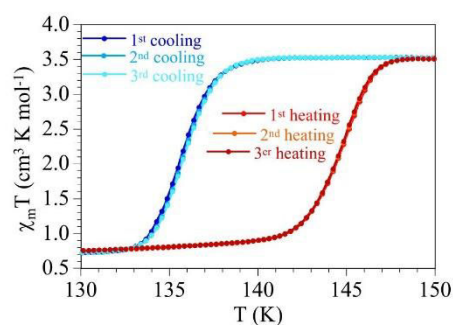
**Table S1.** Bond lengths (Å), bond angles and distortion parameters (°) of the Fe(II) coordination spheres for **1** at different temperatures in the cooling (↓) and warming (↑) scans, and for **2** at 293 K.

| Compound       | <b>1</b>  |           |            |          | <b>2</b>   |
|----------------|-----------|-----------|------------|----------|------------|
| <i>T</i> / K   | 293       | 140↓      | 120↓       | 140↑     | 293        |
| Fe-N1          | 2.195(2)  | 2.194(2)  | 2.065(5)   | 2.060(7) | 2.168(3)   |
| Fe-N2          | 2.236(2)  | 2.233(2)  | 2.093(4)   | 2.092(6) | 2.219(3)   |
| Fe-N3          | 2.172(2)  | 2.163(2)  | 2.059(4)   | 2.049(7) | 2.158(2)   |
| Fe-N4          | 2.228(2)  | 2.231(2)  | 2.094(4)   | 2.110(6) | 2.222(3)   |
| Fe-N5          | 2.196(2)  | 2.198(2)  | 2.009(5)   | 2.003(8) | 2.171(3)   |
| Fe-N6          | 2.159(2)  | 2.148(2)  | 2.002(4)   | 1.997(7) | 2.180(3)   |
| <Fe-N>         | 2.198(2)  | 2.195(2)  | 2.054(4)   | 2.052(7) | 2.186(3)   |
| N6 Fe N3       | 166.81(7) | 166.92(5) | 172.33(17) | 171.6(3) | 167.31(12) |
| N6 Fe N1       | 89.28(7)  | 89.00(6)  | 90.21(17)  | 90.3(3)  | 88.21(10)  |
| N3 Fe N1       | 94.52(7)  | 94.60(6)  | 93.63(18)  | 94.3(3)  | 95.16(10)  |
| N6 Fe N5       | 89.86(7)  | 90.30(6)  | 88.04(17)  | 87.6(3)  | 88.04(10)  |
| N3 Fe N5       | 89.33(7)  | 89.03(6)  | 88.95(17)  | 88.7(3)  | 91.46(10)  |
| N1 Fe N5       | 166.56(7) | 166.75(5) | 172.69(16) | 172.4(3) | 165.81(11) |
| N6 Fe N4       | 78.56(7)  | 78.84(5)  | 83.00(17)  | 82.9(3)  | 79.02(11)  |
| N3 Fe N4       | 89.46(7)  | 89.21(5)  | 90.76(16)  | 90.6(3)  | 89.36(11)  |
| N1 Fe N4       | 81.90(6)  | 81.88(5)  | 84.42(16)  | 84.0(3)  | 81.51(10)  |
| N5 Fe N4       | 111.05(7) | 110.95(5) | 102.40(17) | 102.9(3) | 111.15(11) |
| N6 Fe N2       | 110.51(7) | 110.14(5) | 102.31(16) | 102.5(3) | 110.09(11) |
| N3 Fe N2       | 82.19(6)  | 82.48(5)  | 84.31(16)  | 84.5(2)  | 82.20(10)  |
| N1 Fe N2       | 89.59(7)  | 89.68(5)  | 90.47(17)  | 90.5(3)  | 89.87(10)  |
| N5 Fe N2       | 78.17(7)  | 78.14(5)  | 82.98(17)  | 82.8(3)  | 78.59(11)  |
| N4 Fe N2       | 167.59(7) | 167.67(5) | 172.67(17) | 172.4(3) | 167.37(11) |
| <sup>a</sup> Σ | 88(1)     | 88(1)     | 58(2)      | 61(4)    | 91(2)      |
| <sup>b</sup> Θ | 349(2)    | 345(2)    | 209(4)     | 217(8)   | 353(4)     |

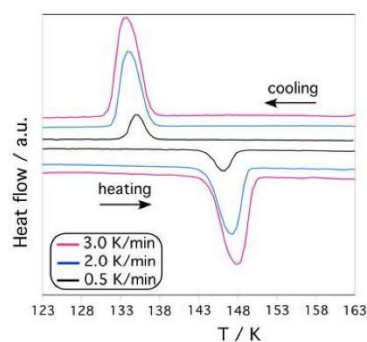
<sup>a</sup>Σ [1] is the sum of the deviation from 90° of the 12 cis-angles of the FeN<sub>6</sub> octahedron; <sup>b</sup>Θ [1] is the sum of the deviation from 60° of the 24 trigonal angles of the projection of the FeN<sub>6</sub> octahedron onto its trigonal faces.

#### References.

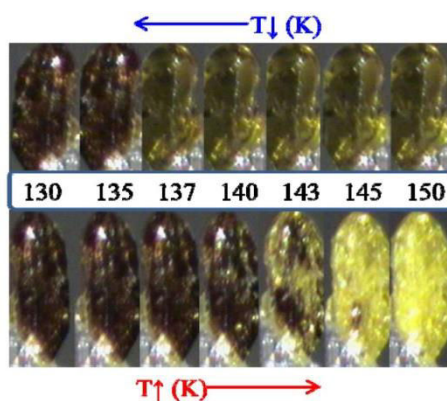
[1] a) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921-8931; b) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97-128; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B* **2005**, *B61*, 25-28.



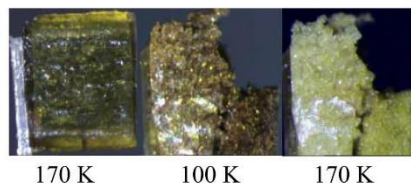
**Figure S1.** Three consecutive thermal cycles at 0.2 K/min performed in compound **1** showing the stability of the hysteresis cycle.



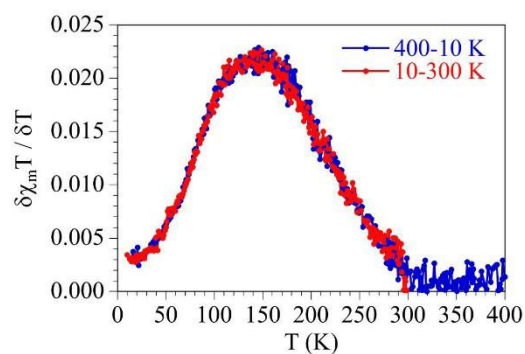
**Figure S2.** DSC study for **1** showing the exo- and endo-thermic transitions, with the temperature scan rate 0.5, 2.0 and 3.0 K•min<sup>-1</sup>.



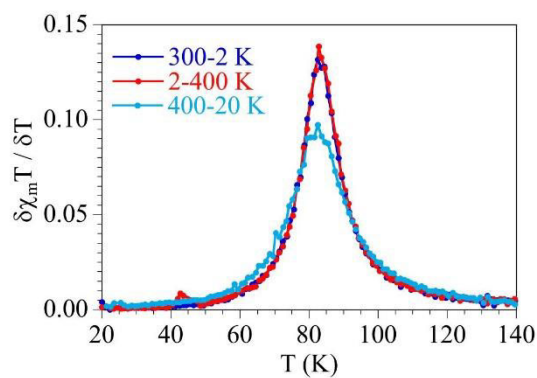
**Figure S3.** Photographs showing the color change around the critical region (yellowish green and red colors correspond to *HS* and *LS* states, respectively), the thermochromic bistability and the deep cracks observed on a single crystal of **1**.



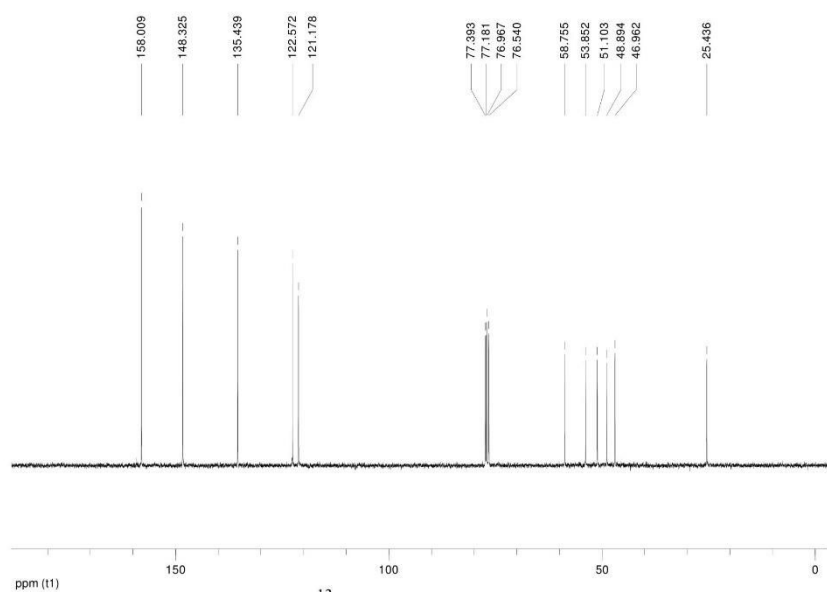
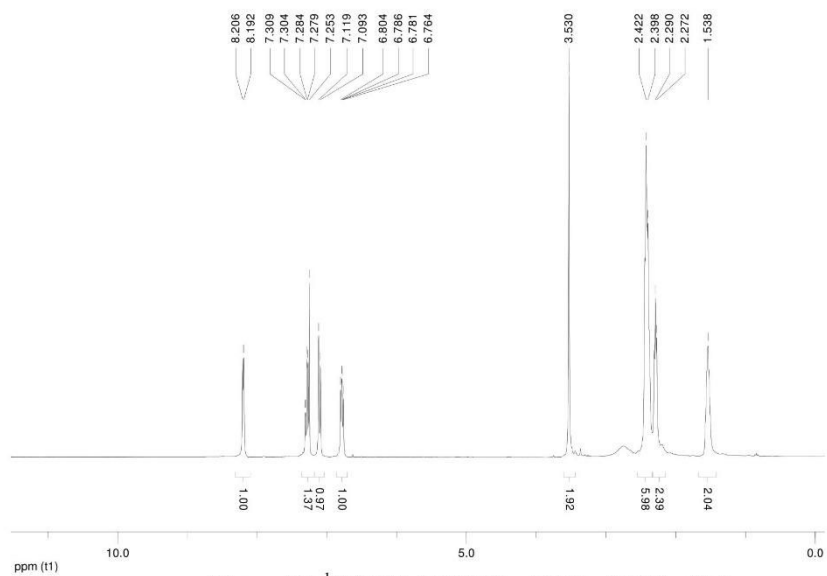
**Figure S4.** Deep cracks observed for **1** from  $T = 170\downarrow$  to  $T = 170\uparrow$  K.



**Figure S5.** Thermal variation of the first derivative of the  $\chi_m T$  product with the temperature for compound **1** after heating the sample at 400 K.



**Figure S6.** Thermal variation of the first derivative of the  $\chi_m T$  product with the temperature for compound **2** before (300-2 K) and after (400-20 K) heating the sample at 400 K.





## Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels

**Résumé :** Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la conception et les études magnéto-structurales de nouveaux systèmes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à transition de spin (*TS*), en particulier ceux faisant intervenir les tétraazamacrocycles fonctionnalisés et les ligands de type 4-R-1,2,4-triazole. L'objectif principal est l'étude de l'effet de substitution ou de solvants (ou mélange de solvants) sur le comportement élastique de ces matériaux originaux. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de solvant et contre-ions sur les propriétés de commutation, dans une série des complexes  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{X}).n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylméthyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tétraaza-cyclotétradécane}$ ,  $\text{X} = 2(\text{tcm})^- = 2[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ,  $n = 2$  (**1**) ;  $\text{X} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $n = 1$  (**2**) ;  $\text{X} = (\text{BF}_4)^-$ ,  $n = 1$  (**3**)). Cette étude a clairement élucidé l'effet crucial des interactions hydrogène, à travers les contre-ions et les molécules de solvants, sur la coopérativité observée dans la série des trois sels. Dans un second temps, l'utilisation des ligands de type 4-R-1,2,4-triazole nous a permis l'étude de deux systèmes commutables : (i) le premier concerne un complexe trinucéaire de formule  $[\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tensme})_6]$  (furmetrz = 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole ; (tensme) $^- = 1,1,3,3\text{-tétracyano-}2\text{-thiométhylpropène}$ ), pour lequel les études magnétiques ont mis en évidence une transition thermique en deux étapes et un effet LIESST avec une  $T(\text{LIESST})$  de 58 K. La comparaison de ce dérivé à d'autres systèmes similaires, mais présentant une transition de spin en une seule étape, révèle que la présence de deux étapes est favorisée par de fortes interactions le long de l'axe du trimère ; (ii) le second système concerne l'étude de plusieurs séries de matériaux polyfonctionnels exhibant la transition de spin et la photoluminescence. Le résultat le plus marquant concerne la synthèse et l'étude du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2.4\text{CH}_3\text{CN}$  (naphtrz = N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide) pour lequel les études magnétiques et optiques ont montré l'existence des deux propriétés, d'une manière synergétique. Ce résultat prouve la possibilité de contrôler, sans ambiguïté, les propriétés optiques par des excitations extérieures telles que la température, la pression, la lumière, ... Au-delà de l'aspect fondamental, ce travail ouvre aussi des perspectives très originales pour l'utilisation de ces matériaux comme capteurs ou étalons de température

**Mots clés:** Ligands, 1,2,4-Triazole, Matériaux polyfonctionnels, Haut spin, Bas spin, Transition de spin, Photoluminescence.

## New switchable materials based on N-donor ligands: towards the polyfunctional systems

**Abstract:** This work is dedicated to the design and magnetostructural studies of new  $\text{Fe}(\text{II})$  spin crossover (SCO) systems, in particular those involving the functionalized macrocycle and the 4-R-1,2,4-triazole triazole ligands. The principal objective concerns the study of the substitution and solvent effects on the SCO characteristics. In the first step, we have studied the solvent and the counter-ion effects, on the SCO behavior, in the series  $[\text{Fe}(\text{L2})](\text{X}).n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L2} = 1,8\text{-bis}(2'\text{-pyridylméthyl})\text{-}1,4,8,11\text{-tétraaza-cyclotétradécane}$ ,  $\text{X} = 2(\text{tcm})^- = 2[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ,  $n = 2$  (**1**) ;  $\text{X} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $n = 1$  (**2**) ;  $\text{X} = (\text{BF}_4)^-$ ,  $n = 1$  (**3**)), based on the macrocycles ligands. We have clearly shown in this study that the strong cooperative effects are mediated by the water solvent molecules and the counter-ions involved in the hydrogen bonding in the crystal packing. In the second step, the use of the 4-R-1,2,4-triazole functionalized triazole ligands led us to two original switchable systems: (i) the first one concerns the trinuclear complex of formulae  $\text{Fe}_3(\text{furmetrz})_6(\text{tensme})_6$  (furmetrz = 4-(furan-2-ylmethyl)-1,2,4-triazole; (tensme) $^- = 1,1,3,3\text{-tetracyano-}2\text{-thiométhylpropénide}$ ), for which the magnetic study reveals a two-step SCO transition and a LIESST effects with a  $T(\text{LIESST})$  of 58 K. Examination of the intermolecular interactions in this complex and other parent trinuclear systems exhibiting complete one-step spin transition, revealed that the presence of the two-step behavior is clearly favored by strong inter-trimer interactions along the trimer axis; (ii) the second system the design and syntheses of to several series of polyfunctional materials exhibiting SCO and luminescent behaviors. In this new way, the most significant result concerns an original discrete  $\text{Fe}(\text{II})$  complex of formulae  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tensme})_2.4\text{CH}_3\text{CN}$  (naphtrz = N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide), for which the magnetic and photoluminescent studies showed that this material exhibits synergistic SCO and luminescent behaviors. This proves the possibility to control the luminescent properties through simple external perturbations such as temperature, pressure, light irradiation, ... In addition, beyond the fundamental aspect, this work open new innovative perspectives for the use of such original materials as sensors or standards of temperature.

**Key words:** Ligands, 1,2,4-Triazole, Polyfunctional Materials, High spin, Low spin, Spin Crossover (SCO), Photoluminescence.