



**HAL**  
open science

# Complexes à transition de spin : extension aux systèmes polyfonctionnels

Emmelyne Cuza

► **To cite this version:**

Emmelyne Cuza. Complexes à transition de spin : extension aux systèmes polyfonctionnels. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2020. Français. NNT : 2020BRES0056 . tel-03376432

**HAL Id: tel-03376432**

**<https://theses.hal.science/tel-03376432>**

Submitted on 13 Oct 2021

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE  
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

**Emmelyne CUZA**

## **Complexes à Transition de spin : extension aux systèmes polyfonctionnels**

Thèse présentée et soutenue à Brest, le 30 octobre 2020

Unité de recherche : UMR CNRS 6521 CIEL

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Valérie MARVAUD      Directeur de recherche CNRS, Université La Sorbonne, Paris, France  
Yann GARCIA          Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique

### **Composition du Jury :**

Président :      Paul-Alain JAFFRES      Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France  
Examineurs : Valérie MARVAUD      Directeur de recherche CNRS, Université La Sorbonne, Paris, France  
                 Yann GARCIA              Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique  
                 Fabrice POINTILLART      Chargé de recherche CNRS, Université de Rennes 1, Rennes, France

Dir. de thèse :      Françoise CONAN      Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France  
Co-dir. de thèse :      Smail TRIKI              Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France

### **Invité(s)**

Nathalie COSQUER      Maître de Conférences, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France



## Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe CIEL ("Chimie Inorganique et Electrochimie : Bio-inorganique et Matériaux Moléculaires) de l'UMR CNRS 6521 « Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique » de l'Université de Bretagne Occidentale.

En premier lieu, je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, à savoir Madame Françoise Conan et Monsieur Smail Triki, tous deux professeurs à l'Université de Bretagne Occidentale, pour leur accueil, leur encadrement, et la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années passées. Ils ont été pour moi une source d'inspiration et de savoir indispensable. Encore une fois, permettez-moi de leur présenter ici toute ma gratitude et renouveler mes remerciements

Un grand merci aussi à Madame Valérie Marvaud, directrice de recherche à l'Université de la Sorbonne de Paris, Monsieur Yann Garcia, professeur à l'Université Catholique de Louvain (Belgique), d'avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteur, à Monsieur Paul-Alain Jaffrès, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Monsieur Fabrice Pointillart, chargé de recherche de recherche à l'Université de Rennes 1, pour leur participations d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail en particulier le Dr. S. Pillet (CR,CNRS) de l'institut Jean Barriol de Nancy pour m'avoir accueilli lors de mon séjour, ainsi que tous nos collaborateurs sans qui ces travaux n'auraient pas été possibles : le Prof. C. J. Gómez-García (Espagne), le Dr. S. Benmansour Souilamas (Espagne), le Dr. G. Chastanet (Bordeaux), le Dr. M. Marchivie (Bordeaux), le Prof. J.-L. Fillaut (Rennes), le Prof. K. Boukheddaden (Versailles) ainsi que le Prof. T. Aubry et toute son équipe (Brest).

Je remercie l'Université de Bretagne Occidentale ainsi que la Région Bretagne d'avoir financé cette thèse.

J'exprime mes remerciements chaleureux à toute l'équipe CIEL qui m'a soutenue dans mes recherches, en particulier le Dr. Nathalie Cosquer, et je profite de cette l'occasion qui m'est donnée pour remercier chaleureusement mes collègues pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Enfin je tiens à remercier ma famille qui m'a soutenue, encouragée et réconfortée et pour la confiance qu'elle m'a accordée, tout au long de mes études ; mes amis pour leur joie de vivre et leurs amitiés à toute épreuve.

Merci à tous -



# Sommaire

## Glossaire

Glossaire.....	009
----------------	-----

## Introduction générale

<b>Introduction générale.....</b>	<b>011</b>
Introduction et objectifs de thèse.....	011
Références.....	012

## Chapitre I. Le phénomène de transition de spin

<b>I. Généralité sur la transition de spin.....</b>	<b>019</b>
A. Généralités.....	019
B. Histoire.....	019
<b>II. Mécanisme du phénomène à transition de spin.....</b>	<b>020</b>
A. Généralités : mécanisme du phénomène de transition de spin.....	020
B. Cas de l'ion Fe (II).....	023
<b>III. Signatures structurale, optique et magnétique.....</b>	<b>026</b>
A. Modifications structurales.....	026
B. Modifications optiques.....	029
C. Caractérisation de la transition de spin.....	030
<b>IV. Phénomènes entraînant la transition de spin.....</b>	<b>034</b>
A. Coopérativité et transition de spin.....	034
B. Modulations physiques.....	039
C. Influences des modifications chimiques.....	051
<b>V. Matériaux polyfonctionnels.....</b>	<b>056</b>
A. Luminescence.....	057
B. Photoluminescence.....	057
C. Exemples de complexes à transition de spin fluorescent.....	059
<b>VI. Références.....</b>	<b>062</b>

## **Chapitre II. Polymorphisme et isomorphisme dans les complexes anionique à transition de spin**

<b>I. Introduction générale et synthèses des ligands</b> .....	<b>075</b>
A. Introduction générale.....	075
B. Les ligands tris(2-pyridyl)méthane (tpCR) .....	079
C. Synthèse du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt) .....	080
<b>II. Complexes polymorphes à transition de spin à base du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane(tpCOEt)</b> .....	<b>082</b>
A. Introduction.....	082
B. Résultats et discussion.....	083
C. Conclusion .....	103
<b>III. Complexes isomorphes à transition de spin à base du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)</b> .....	<b>105</b>
A. Introduction.....	105
B. Résultats et discussion.....	105
C. Conclusion .....	128
<b>IV. Conclusion Générale</b> .....	<b>129</b>
<b>V. Références</b> .....	<b>132</b>

## **Chapitre III. Composés trinuécléaires à base de ligand triazole**

<b>I. Introduction générale</b> .....	<b>141</b>
A. Généralités .....	141
B. Les ligands de type 4R-1,2,4-triazole.....	144
C. Complexes à base de 1,2,4-triazole .....	146
<b>II. Effet d'un groupement luminescent sur des dérivés 4R-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin</b> .....	<b>154</b>
A. Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	154
B. Étude du complexes (6).....	156
<b>III. Conclusion</b> .....	<b>169</b>
<b>IV. Références</b> .....	<b>171</b>

## Chapitre IV : Nouvelle approche : matériaux polyfonctionnels

<b>I. Introduction</b> .....	<b>181</b>
<b>II. Matériaux hybrides à base de films de Nafion</b> .....	<b>185</b>
A. Synthèses et observations .....	185
B. Caractérisations du composé NHP-F1-[Fe(NH <sub>2</sub> -Trz) <sub>3</sub> ] .....	188
C. Conclusion .....	197
<b>II. Matériaux coopératifs à base de Nafion™ NR50</b> .....	<b>198</b>
A. Synthèses et observations .....	198
B. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	199
C. Conclusion .....	200
<b>III. Conclusion</b> .....	<b>201</b>
<b>IV. Références</b> .....	<b>202</b>

### Conclusion Générale

<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>207</b>
----------------------------------	------------

### Experimental Part

<b>I. General consideration</b> .....	<b>217</b>
<b>II. Physical measurements and characterizations</b> .....	<b>218</b>
A. Infrared spectroscopy .....	218
B. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) characterization .....	218
C. X-ray diffraction data .....	218
D. Elemental analysis data .....	219
E. Magnetic Measurements .....	219
F. Thermogravimetric Analyzers (TGA) .....	220
G. Differential Scanning calorimetry (DCS) .....	220
<b>III. Ligands synthesis</b> .....	<b>221</b>
A. Trispyridylmethane family synthesis .....	221
B. Synthesis of 4-(naphthalen-1-ylmethyl)-1,2,4-triazole (naphtrtz) .....	223
C. KtCNSR salt : Potassium [1,1,3,3-tetracyano-2-thiopropylpropenide] K(tCNSPr) .....	224
<b>IV. Complexes synthesis</b> .....	<b>226</b>



A. Synthesis of complexes (1) to (5).....	226
B. Synthesis of complexe (6).....	230
<b>VI. Nafion doping.....</b>	<b>231</b>
A. Generalities.....	231
B. Doping of Nafion membrane .....	231
C. Doping of Nafion beads .....	233
<b>VI. New functionalized ligand .....</b>	<b>234</b>
A. Naphtalene group .....	234
B. Pyrene group: 2,2',2''-(((4,5a1-dihdropyren-1-yl)methoxy)-methanetriyl)-tripyridine .....	239
<b>VII. Reference.....</b>	<b>240</b>

### Annexes

<b>Annexes.....</b>	<b>245</b>
---------------------	------------

### Publications acceptées/ soumises

<b>Publications acceptées / soumises .....</b>	<b>266</b>
<b>I. Spin Cross-Over (SCO) Anionic Fe(II) Complexes Based on the Tripodal Ligand Tris(2-pyridyl)ethoxymethane (Acceptée).....</b>	<b>A1</b>
<b>II. Spin Crossover and High-Spin State in Fe(II) Anionic Polymorphs (Soumise).....</b>	<b>B1</b>
<b>III. Iron(II) Spin Crossover (SCO) Materials Based on Dipyridyl-N-Alkylamine (Acceptée).....</b>	<b>C1</b>

TS : Transition de Spin

$T_{1/2}$  : Température à laquelle la moitié des molécules ont changé d'état de spin

$T_{1/2}\uparrow$  :  $T_{1/2}$  en chauffage

$T_{1/2}\downarrow$  :  $T_{1/2}$  en refroidissement

BS : Bas Spin

HS : Haut Spin

$\chi_m T$  : Produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température

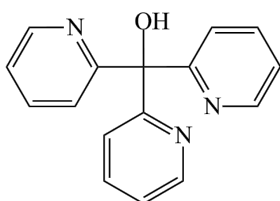
LIESST : Light-Induced Excited Spin State Trapping

R-LIESST : Reversed Light-Induced Excited Spin State Trapping

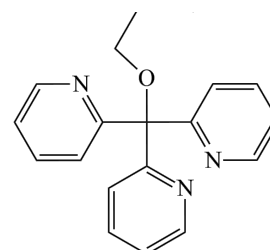
PL : Photo-luminescence

$\nu$  : Bande de vibration en  $\text{cm}^{-1}$

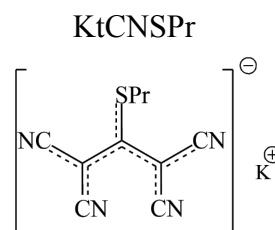
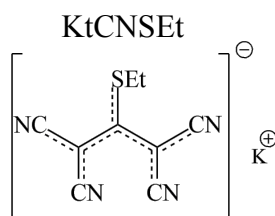
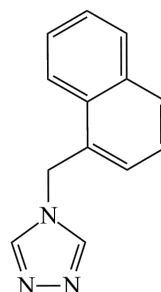
tpCOH : Tris(2-pyridyl)méthanol



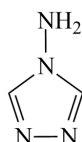
tpCOEt : Tris(2-pyridyl)éthoxyméthane



naphtrtz : 4-(Naphtalèn-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole



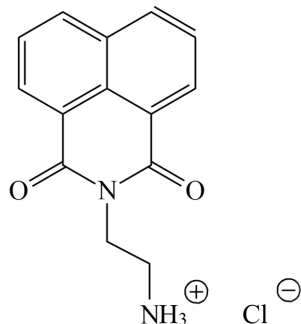
NH<sub>2</sub>-Trz : 4-amino-1,2,4-triazole



NHP : Nafion™ HP

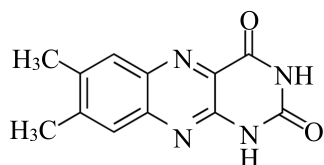
NR50 : Nafion™ NR50

F1 : Fluorophore 1 : chlorhydrate de 2-(2-aminoéthyl)-1*H*-benzo[de]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione

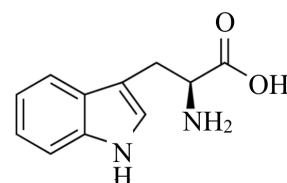


TS : [Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

Lumichrome



Tryptophane



Depuis la fin des années 1990, le développement de nouvelles technologies est en plein essor. En effet, la croissance grandissante de la demande dans le domaine de l'informatique, du stockage d'informations ainsi que de l'affichage, nécessite une miniaturisation des composants électroniques. Cependant, leur réduction est à l'heure actuelle un problème. L'approche traditionnelle dite « Top Down », basée sur l'utilisation du silicium, commence à atteindre ses limites, du point de vue de la taille (toujours plus petit) mais aussi de la capacité à reproduire les effets de systèmes macroscopiques dans les systèmes microscopiques, en évitant des effets thermodynamiques (dissipation de la chaleur), et physiques (interférences, effets de surface). De ce fait, une autre alternative est proposée aujourd'hui appelée approche « Bottom Up » qui part du principe d'utiliser des molécules possédant des propriétés optiques, électriques et/ou magnétiques afin d'obtenir des composants électroniques moléculaires. C'est dans ce contexte qu'intervient le développement de nouveaux matériaux commutables à partir de complexes de métaux de transition présentant la propriété de transition de spin.<sup>[1-4]</sup> Ce développement constitue l'objectif principal des travaux réalisés par l'équipe Matériaux Commutables du laboratoire CEMCA de l'UMR-CNRS 6521 à Brest, équipe dans laquelle les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés. Depuis plusieurs années, notre groupe a développé la chimie de nouveaux ligands anioniques polynitriles,<sup>[5]</sup> et s'est investi dans la conception de ligands polyazotés originaux, afin de concevoir de nouveaux complexes à transition de spin présentant des architectures et des dimensions variées.<sup>[6]</sup> Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce cadre, il se décompose principalement en quatre parties.

Après des rappels bibliographiques décrivant le phénomène de transition de spin (TS) et ses développements récents (Chapitre I), nous nous intéresserons, dans le chapitre II, au développement de nouveaux matériaux de Fe(II) à TS, élaborés à partir d'un ligand de la famille du tris(2-pyridyl)méthane. Ce chapitre sera lui-même divisé en deux sections, l'une présentera le polymorphisme dans ces complexes, l'autre les effets d'un co-ligand anionique sur les propriétés de transition de spin.<sup>[7]</sup>

L'objectif des travaux présentés dans le chapitre III est le développement de nouveaux systèmes multifonctionnels. Nous décrirons ainsi un nouveau complexe trinuécléaire de Fe(II), synthétisés à partir d'un dérivé du 1,2,4-triazole fonctionnalisé par un groupement luminophore.

Enfin, le chapitre IV est consacré aux possibilités d'insertions de complexes à transition de spin dans des matrices polymères de type Nafion<sup>TM</sup>. L'objectif est d'utiliser les polymères

comme matrices "hôtes" susceptibles de faire "cohabiter" deux cations fonctionnels (complexes à transition de spin cationiques et groupements fluorescents cationiques), avec l'objectif de concevoir des matériaux multifonctionnels modulables. Cette dernière partie est une étude préliminaire qui cependant ouvrira de nouvelles perspectives qui seront développées dans une conclusion générale.

1. J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, 268, 265.
2. J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 221.
3. K. S. Murray, C. J. Kepert, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I* (Eds.: P. Gütlich, H.A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 195.
4. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3313.
5. **a)** T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, R. M. Scribner, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2775 ; **b)** R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2778 ; **c)** W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2783 ; **d)** W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2788 ; **e)** W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2795 ; **f)** B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman, H. F. Mower, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2806 ; **g)** G. N. Sausen, V. A. Engelhardt, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2815.
6. **a)** S. Triki, J. Sala Pala, M. Decoster, P. Molinié, L. Toupet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 113; **b)** S. Triki, F. Thétiot, J. S. Pala, S. Golhen, J. M. Clemente-Juan, C. J. Gómez-García, E. Coronado, *Chem. Commun.*, **2001**, 2172 ; **c)** F. Thétiot, S. Triki, J. S. Pala, C. J. Gómez-García, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1687 ; **d)** F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1837 ; **e)** F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, S. Golhen, *Inorganica Chim. Acta*, **2003**, 350, 314 ; **f)** S. Triki, F. Thétiot, F.

- Vandeveld, J. Sala-Pala, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4086 ; **g**) S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi, S. Triki, M. Marchivie, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1468 ; **h**) F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, J.-R. Galán-Mascarós, J. M. Martínez-Agudo, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *2004*, 3783 ; **i**) F. Setifi, S. Benmansour, M. Marchivie, G. Dupouy, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, et al., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1269 ; **j**) 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 ; **k**) G. Dupouy, S. Triki, M. Marchivie, N. Cosquer, C. J. Gómez-García, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Lecomte, S. Asthana, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358 ; **l**) M. Mguenar Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, S. Triki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 305 ; **m**) E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652 ; **n**) B. Benaicha, K. Van Do, A. Yangui, N. Pittala, A. Lussion, M. Sy, G. Bouchez, H. Fourati, C. J. Gomez-Garcia, S. Triki, K. Boukheddaden, *Chem. Sc.*, **2019**, *10* (28), 6791 ; **o**) N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8356.
7. **a**) C. D. Mekuimemba, F. Conan, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57* (4), 2184 ; **b**) K. Nebbali, C. D. Mekuimemba, C. Charles, S. Yefsah, G. Chastanet, A. J. Mota, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57* (19), 12338.



# Chapitre I

## Le phénomène de transition de spin





## Table des matières

### Chapitre I. Le phénomène de transition de spin

<b>I. Généralité sur la transition de spin.....</b>	<b>019</b>
A. Généralités.....	019
B. Histoire.....	019
<b>II. Mécanisme du phénomène à transition de spin.....</b>	<b>020</b>
A. Généralités : mécanisme du phénomène de transition de spin .....	020
B. Cas de l'ion Fe (II).....	023
<b>III. Signatures structurale, optique et magnétique.....</b>	<b>026</b>
A. Modifications structurales .....	026
B. Modifications optiques.....	029
C. Caractérisation de la transition de spin.....	030
1. Mesures de la susceptibilité magnétique .....	032
2. Spectroscopie Raman et Infrarouge.....	032
3. Diffraction des rayon-X, mesures structurales.....	033
4. Spectroscopie Mössbauer .....	033
5. Mesures de microscopie optique.....	033
<b>IV. Phénomènes entraînant la transition de spin.....</b>	<b>034</b>
A. Coopérativité et transition de spin.....	034
1. Transition de spin graduelle.....	035
2. Transition de spin abrupte.....	035
3. Transition incomplète.....	036
4. Transition de spin graduelle multi-étape .....	038
5. Transition de spin avec hystérèse .....	038
B. Modulations physiques .....	039
1. La température : approche thermodynamique.....	039
2. La pression.....	043

3. Le champ magnétique.....	045
4. L'irradiation lumineuse.....	045
a. Effet LD-LISC.....	046
b. Effet LIESST et R-LIESST .....	047
C. Influences des modifications chimiques.....	051
1. Influence de la modification du ligand .....	051
2. Influence de la modification du contre-ion.....	052
3. Influence du solvant.....	054
4. Polymorphisme .....	055
<b>V. Matériaux polyfonctionnels .....</b>	<b>056</b>
A. Luminescence .....	057
B. Photoluminescence.....	057
C. Exemples de complexes à transition de spin fluorescent.....	059
<b>VI. Références.....</b>	<b>062</b>

## I. Généralité sur la transition de spin

### A. Généralité

Dans le domaine des matériaux commutables, on remarque que depuis de nombreuses années, un phénomène particulier a attiré l'attention du monde scientifique : le phénomène de transition de spin. En effet, celui-ci suscite un intérêt en raison de ces nombreuses applications potentielles, notamment dans le domaine du stockage d'informations, des capteurs ou encore dans l'affichage, comme expliqué ci-dessous.<sup>[1-2]</sup>

Ce phénomène se rencontre principalement dans les complexes dans lesquels le centre métallique est un métal de transition, de couche de valence variant de  $d^4$  à  $d^7$ . Il ne se produit que lorsque l'énergie d'appariement des électrons notée  $P$  est environ égale à l'énergie du paramètre du champ cristallin  $\Delta_o$ . Il induit une transition réversible par le biais de perturbations extérieures telles que la température, l'irradiation lumineuse, la pression, un champ magnétique, un champ électrique...<sup>[1-3]</sup> Cette perturbation engendre l'existence de deux états qui découlent de la transition d'un électron d'une couche orbitale à une autre. Ce phénomène représente un modèle de la bistabilité moléculaire caractérisée par deux formes distinctes appelées état Haut Spin *HS* et état Bas Spin *BS*. Cette variation d'état de spin est accompagnée d'une modification des propriétés physiques du composé telles que le volume, la couleur ainsi que des propriétés magnétiques qui en découlent.

### B. Histoire

En 1931, un nouveau phénomène est rapporté pour la première fois par Cambi et Szegő, concernant des complexes de Fe (III) à base de dithiocarbamate N,N-disubstitué qui ont montré des anomalies lors de leurs mesures de susceptibilité magnétique.<sup>[4]</sup>

C'est Pauling, en 1936, qui va identifier ce phénomène en tant que transition de spin en étudiant l'oxygénation de l'hème.<sup>[5]</sup> Ce comportement bien qu'intéressant ne connaîtra son essor que dans les années 1960, avec la découverte du premier complexe de Co (II) à transition de spin, à savoir  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_2]\text{I}_2$  [L = bis- (2,6-pyridindialdihydrazone)] décrit par Stoufer et al.<sup>[6]</sup>

Deux ans plus tard, Madeja et al. exposèrent le premier complexe à transition de spin de Fe (II),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>[7a]</sup> Mais c'est l'équipe de Baker et al. qui a démontré la présence d'un phénomène qu'ils n'ont pas alors défini.<sup>[7b]</sup>

Il faudra attendre 1964 pour voir apparaître la notion de transition de spin. En effet Ewald et al.<sup>[8]</sup> ont alors proposé que ce phénomène de conversion de spin d'un composé ne se produit que lorsque le paramètre du champ cristallin (énergie du champ des ligands) est équivalent à l'énergie moyenne d'appariement des électrons de valence sur les orbitales atomiques d.

Depuis lors, de nombreux articles et ouvrages ont été consacrés à la description de ce phénomène,<sup>[1]</sup> ouvrages principalement dédiés à la première série des métaux de transition 3d.

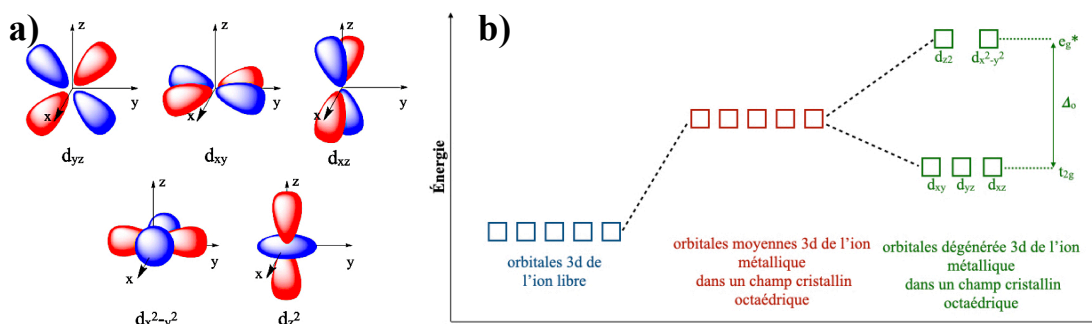
## II. Mécanisme du phénomène à transition de spin

### A. Généralités : mécanisme du phénomène de transition de spin

Comme écrit précédemment, le phénomène de transition de spin s'applique à la première série des métaux de transition. La théorie du champ des ligands permet de mieux comprendre et d'expliquer ce phénomène dans le cas d'un complexe octaédrique. De ce fait, nous allons faire quelques rappels qui nous semblent nécessaires afin d'expliquer la transition de spin.

Si l'on regarde de plus près les complexes octaédriques des métaux de couche de valence  $3d^n$ , la formation d'un complexe de symétrie octaédrique ( $O_h$ ) engendre un éclatement des niveaux d'énergies des orbitales d (niveaux dégénérés dans le cas de l'ion libre) pour donner deux jeux d'orbitales :

- $t_{2g}$  : couche non liante et triplement dégénérée ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) qui est stabilisée ;
- $e_g^*$  couche anti-liante et doublement dégénérée ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) qui est déstabilisée car les lobes des orbitales atomiques sont orientés dans la même direction que le ligand (Figure 1).



**Figure 1.** a) Représentation des orbitales d en fonction des plans d'orientation ; b) représentation schématique de la dégénérescence des orbitales d pour les cas de 3d<sup>4</sup> à 3d<sup>7</sup>.

La différence d'énergie qui sépare les deux niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin  $\Delta_o$  qui est le paramètre de force du champ et est égal à 10 Dq. L'énergie  $\Delta_o$  est en corrélation avec la symétrie du cation métallique ainsi qu'avec la nature des ligands coordonnés au métal.

Pour n inférieur ou égal à 3 ou n supérieur ou égal à 8, une seule configuration électronique est possible,  $t_{2g}^n$  ( $n \leq 3$ ) et  $(t_{2g})^6(e_g^*)^{n-6}$  ( $n \geq 8$ ).

En revanche, si nous nous intéressons aux configurations électroniques d<sup>4</sup>-d<sup>7</sup>, nous pouvons observer en fonction de l'énergie  $\Delta_o$  deux configurations possibles, différentes de par l'état de spin total de l'ion métallique (Tableau 1).

Couche de valence 3d <sup>n</sup>	Ion	Nombre d'électrons célibataires		Configuration électronique	
		HS	BS	HS	BS
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	1		t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	
d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	2		t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	3		t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	4	2	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*1</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup>
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	5	1	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	4	0	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup>
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	3	1	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*1</sup>
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	2		t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*2</sup>	
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	1		t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*3</sup>	
d <sup>10</sup>	Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	0		t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> , e <sub>g</sub> <sup>*4</sup>	

**Tableau 1.** États de spin et configurations électroniques des métaux de transition 3d<sup>n</sup>.<sup>[23]</sup>

Deux états sont observés, l'état haut spin et l'état bas spin. Les métaux concernés par ce phénomène sont essentiellement les métaux de la première série de transition, le chrome ( $\text{Cr}^{\text{II}}$ ), le manganèse ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ), le fer ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) et le cobalt ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ) (Tableau 2).

Métaux	Couche orbitalaire	Référence
Chrome (II)	$3d^4$	1a,9,10
Manganèse (II)	$3d^5$	11
Manganèse (III)	$3d^4$	9, 11c, 12
Fer (II)	$3d^6$	1,2,13-17
Fer (III)	$3d^5$	1,2,15-18
Cobalt (II)	$3d^7$	1a,13,19,20
Cobalt (III)	$3d^6$	1a,11,19,

**Tableau 2.** Métaux de transition de la couche  $3d^n$  à transition de spin et références.

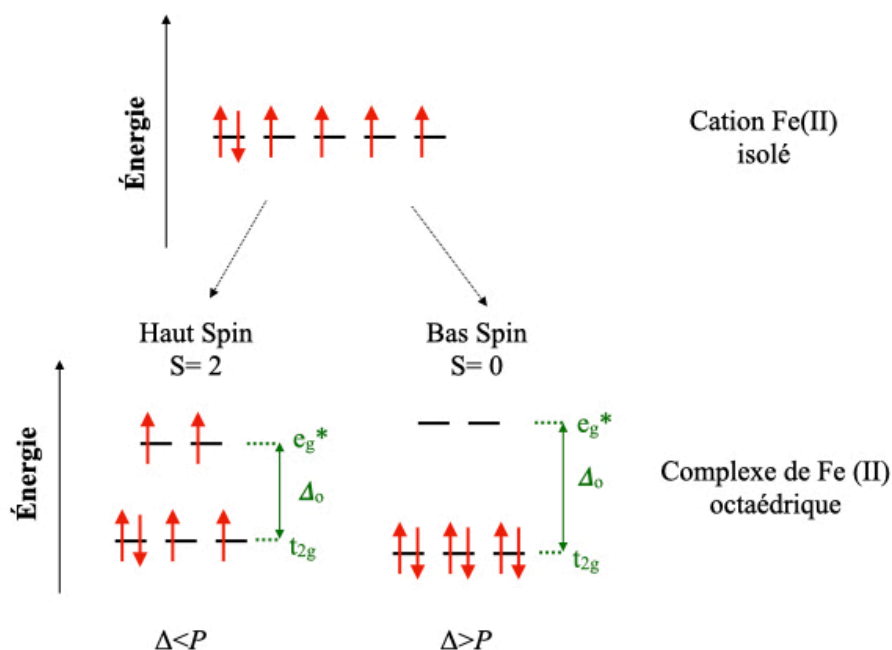
Par ailleurs, il est important de souligner que les métaux de transition des séries 4d et 5d présentent un paramètre du champ cristallin plus élevé (environ 50% plus élevé d'une série à l'autre) et largement plus grand que l'énergie d'appariement des électrons. De fait, les complexes formés sont donc généralement à l'état BS et ils ne peuvent pas en théorie présenter la propriété de transition de spin. Nous pouvons noter cependant, qu'en 2015, Marvaud et al. ont montré la présence d'une transition de spin photo-induite dans un complexe de Molybdène (IV)-Zinc (II) dans lequel le  $\text{Mo}(\text{IV})$  sous effet photo-induit passe de  $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{BS}} (S = 0)$  à  $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}} (S = 1)$ . Cette transition est rendue possible par l'environnement très spécifique autour du molybdène qui dans ce cas permet une élancement de la liaison Mo-C (élasticité), qui impacte alors l'énergie du système permettant la diminution de l'énergie des orbitales anti-liantes, diminuant ainsi  $\Delta_o$ .<sup>[21]</sup>

Des phénomènes similaires se retrouvent dans certains complexes de nickel (II), de configuration  $d^8$ , pour lesquels il est possible d'observer une transition induite par un changement de géométrie du complexe.<sup>[22]</sup>

Cependant, nous ne développerons pas plus ces différents exemples puisque dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes uniquement intéressés à l'ion  $\text{Fe}(\text{II}) 3d^6$ .

## B. Cas du cation Fe (II)

Lorsque l'ion Fe (II) est dans son état fondamental et isolé, il se trouve dans la configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^64s^0$ . Lors de la formation du complexe octaédrique, du fait de la levée de la dégénérescence des orbitales d, deux possibilités de configurations électroniques existent, dépendant de la nature des ligands et donc de la force du champ des ligands générée par ceux-ci (Figure 2).



**Figure 2.** État de spin du cation métallique Fe(II) isolé et états de spin de l'ion Fe(II) dans un environnement octaédrique.

Dans le cas d'un ligand à champ faible, l'énergie  $\Delta_0$  est faible et les électrons se répartissent dans les niveaux selon la règle de Hund. Les cinq orbitales d occupées conduisent à la configuration  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  donnant une valeur de spin total  $S = 2$  engendrant un état paramagnétique, appelé l'état Haut Spin (HS), dont le terme fondamental est  ${}^5T_{2g}$  (voir le diagramme de Tanabe-Sugano représenté sur la Figure 3).

Inversement, en présence d'un ligand à champ fort,  $\Delta_0$  est grand et largement supérieur à l'énergie d'appariement des électrons qui ne peuvent pas atteindre l'orbitale anti-liante  $e_g^*$ . On aura la configuration électronique  $(t_{2g})^6(e_g)^0$  et donc un état diamagnétique résultant d'une



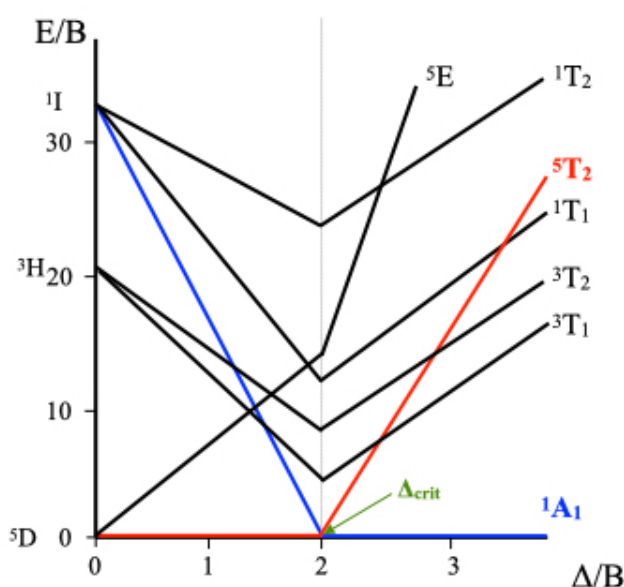
valeur de spin total nulle  $S = 0$ . Cet état est noté état Bas Spin (BS) et est défini par le terme fondamental  $^1A_{1g}$ .

Afin d'obtenir les conditions idéales pour observer le phénomène de transition de spin, il est nécessaire que  $\Delta_o = P$ . Le **Tableau 3**, présente les domaines d'énergie du champ des ligands. Ces domaines permettent de définir les valeurs de champ pour lesquelles il est possible d'observer le passage d'un état de spin à un autre sous l'influence de perturbations extérieures. C'est ce passage qui est appelé transition de spin.

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

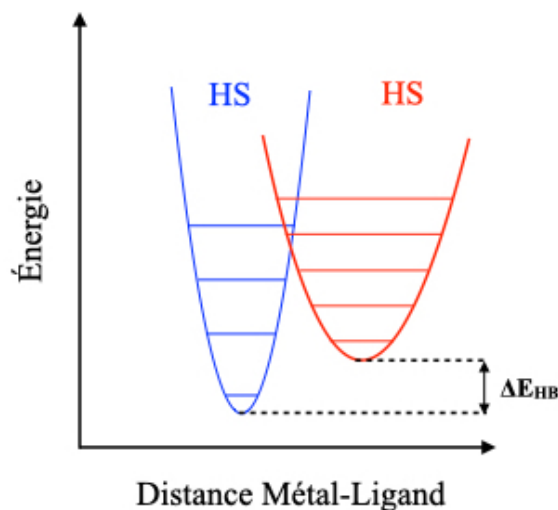
**Tableau 3.** Valeurs du champ cristallin associé à un état de spin pour l'ion Fe (II).<sup>[24]</sup>

Comme évoqué ci-dessus, on définit pour un cation métallique en symétrie  $O_h$   $d^6$ , deux termes spectroscopiques  $^1A_{1g}$  et  $^5T_{2g}$ . Ces deux termes ont un point de croisement noté  $\Delta_{crit}$  dans une région correspondant à  $\Delta_o = P$  (**Figure 3**).



**Figure 3.** Diagramme de Tanabe-Sugano simplifié pour un ion métallique  $d^6$  dans une géométrie octaédrique ( $O_h$ ), les indices g ont été omis pour plus de clarté.<sup>[23,25]</sup>

C'est en ce point que la transition thermo-induite peut avoir lieu, cependant elle est en réalité centrée sur un intervalle d'énergie très réduit. Cette transition interviendra lorsque la différence entre les plus faibles énergies possibles (énergie au point zéro) des deux états (HS et BS) seront de même ordre de grandeur que l'énergie thermique tel que  $\Delta E_{HS_0} = E_{HS_0} - E_{BS_0} = k_b T$  ( $k_b$  étant la constante de Boltzmann, que  $k_b = 0,69 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[26,27]</sup> (Figure 4).



**Figure 4.** Représentation schématique du diagramme de Jablonski en milieu adiabatique ( $T=0 \text{ K}$ ) dans le cas d'un complexe de Fe(II).<sup>[27]</sup>

En général, l'énergie au point zéro de ces états correspond à la somme des contributions électroniques et vibrationnelles. La transition de spin peut alors être considérée comme une conversion induite par la température et directement liée à l'entropie.

Cependant, pour observer la transition dans un complexe de Fe(II), il nécessaire que plusieurs facteurs soient réunis :

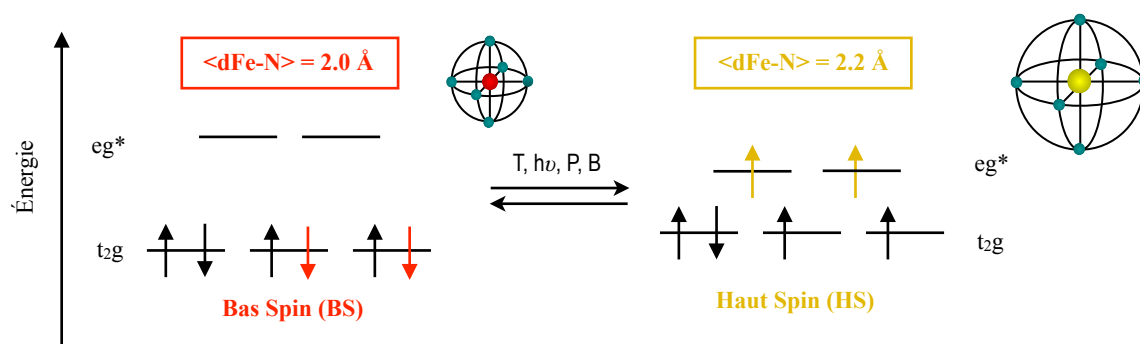
- l'environnement autour du métal doit être proche de la symétrie Oh ;
- l'octaèdre formé doit être constitué d'atomes donneurs, en général d'atomes d'azote, formant une sphère de coordination de type  $[\text{FeN}_6]$ , issus principalement d'hétérocycles aromatiques qui permettent d'obtenir deux valeurs d'énergies proches  $\Delta_o = P$ .<sup>[1,2,28]</sup> On peut noter cependant qu'il existe plusieurs exemples de complexes dans lesquels la sphère de coordination est différente, associant des atomes donneurs autres que ceux d'azote. Ces composés, pouvant présenter une transition, possèdent des sphères variant de  $\text{FeO}_4\text{N}_2$ <sup>[29]</sup>,  $\text{FeO}_2\text{N}_3$ <sup>[30]</sup>,  $\text{FeN}_5\text{O}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{FeC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>[32]</sup>, à  $\text{FeP}_4\text{Cl}_2$ <sup>[33]</sup>, ou encore  $\text{FeN}_4\text{S}_2$ <sup>[34]</sup>.

### III. Signatures structurale, optique et magnétique

#### A. Modification Structurale

Comme évoqué précédemment, la transition de spin est en réalité le passage d'électrons d'un niveau orbitalaire à un autre (passage de deux électrons du niveau  $t_{2g}$  au niveau  $e_g^*$  et inversement).

Ce transfert d'électrons induit un changement structural de l'octaèdre  $[\text{FeN}_6]$  qui résulte en une réduction du volume du polyèdre de coordination d'environ 25 % lors du passage de l'état HS à l'état BS.<sup>[35,36]</sup>



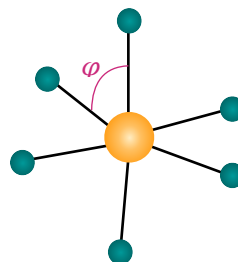
**Figure 5.** Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination d'un complexe de Fer(II) lors d'une transition de spin.

En effet, à l'état bas spin ( $t_{2g}^6$ ), l'absence d'électron sur le niveau  $e_g^*$  anti-liant entraîne une contraction des liaisons  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  qui sera d'autant plus marquée que l'état de valence du métal est faible et que les ligands sont neutres et non saturés (Figure 5). À l'inverse, lorsque l'état  $e_g^*$  est peuplé (état haut spin  $t_{2g}^4, e_g^{*2}$ ), les lobes des orbitales anti-liantes pointent vers les atomes coordonnés au métal, repoussant alors les ligands. La sphère de coordination se dilate et donc les longueurs de liaisons  $\langle \text{Fe-N} \rangle$  sont plus grandes. On peut ainsi définir un écart moyen des longueurs de liaison  $\Delta_{\langle \text{Fe-N} \rangle}$ , entre les phases HS et BS, de l'ordre de 0,2 Å (avec  $d_{\text{HS}\langle \text{Fe-N} \rangle} = 2,2 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{BS}\langle \text{Fe-N} \rangle} = 2,0 \text{ \AA}$ ).<sup>[37-40]</sup> En comparaison, cet écart pour les complexes de Fe(III) est de l'ordre de 0,1 Å et pour les complexes de Co(II) de 0,14 Å. On pourra noter cependant, que selon la nature de l'ion métallique impliqué, l'écart entre les valeurs HS-BS,  $\Delta_{\langle \text{M-N} \rangle}$ , peut être parfois plus important.<sup>[36]</sup>

À ce phénomène élastique s'ajoute la distorsion des angles  $\langle \text{N-Fe-N} \rangle$  qui impacte grandement l'octaèdre.<sup>[41]</sup> Cette déformation peut être évaluée à l'aide de plusieurs outils mathématiques tels que le paramètre de distorsion  $\Sigma$ <sup>[42-46]</sup> ou encore le paramètre de distorsion trigonale  $\Theta$ .<sup>[47]</sup>

Des deux, le paramètre  $\Sigma$  est le plus utilisé. Il est défini comme la somme des écarts à  $90^\circ$ , notés  $\varphi$ , des 12 angles cis  $\langle \text{N-Fe-N} \rangle$  (Figure 6).

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} | \varphi_i - 90 |$$



**Figure 6.** Expression littérale du paramètre  $\Sigma$  et représentation de l'angle  $\langle \text{N-Fe-N} \rangle$  cis ( $\varphi$ ).

Dans le cas d'un octaèdre idéal la valeur du paramètre  $\Sigma$  est égale à  $0^\circ$ , elle augmente avec la déformation du polyèdre. Nous pouvons noter que celle-ci dépend de la nature du ou des ligand(s) entourant le cation métallique et notamment de leur denticité (Tableau 4).<sup>[35,48]</sup>

Denticité du ligand	$\Sigma_{\text{BS}}(^{\circ})$	$\Sigma_{\text{HS}}(^{\circ})$
1	10	15-30
2	40-50	70-80
3	$\sim 90$	$\sim 140$

**Tableau 4.** Valeurs du paramètre selon la denticité du ligand dans le cas d'un complexe de Fe(II) à transition de spin.

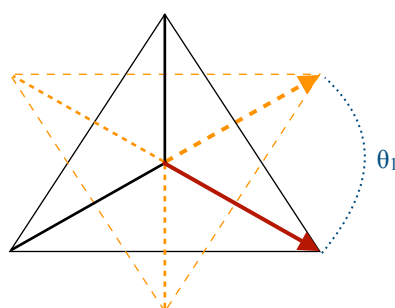
En effet, un ligand monodentate sera moins contraignant qu'un ligand bi- ou tri-dentate. Cependant, pour les denticités supérieures ou égales 4, il faut prendre en compte la flexibilité et les différentes conformations possibles du ligand.

Généralement pour les complexes présentant une transition de spin, la variation  $\Delta\Sigma$  montre un changement d'environ 30 %<sup>[42,44]</sup> entre l'état BS et l'état HS, avec un paramètre  $\Sigma$

plus petit à l'état BS, et une sphère de coordination allant vers l'octaèdre parfait. On peut aussi noter que ce paramètre ne dépend pas de la température mais uniquement de l'état de spin dans lequel se trouve le complexe.

Le paramètre de distorsion trigonale  $\Theta$  permet quant à lui d'examiner plus précisément les états de spin via la géométrie de la sphère de coordination.<sup>[49,50]</sup> Ce paramètre est calculé par la somme des 24 angles  $\theta_i$ ,  $\theta_i$  étant l'angle obtenu  $\langle \text{N-Fe-N} \rangle$  lors de la projection d'un des axes  $C_3$  de l'octaèdre sur le plan défini par l'une des faces de l'octaèdre tel qu'illustré sur la [figure 7](#). Plus  $\Theta$  sera différent de  $60^\circ$ , plus l'octaèdre sera déformé.

$$\Theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \theta_i|$$

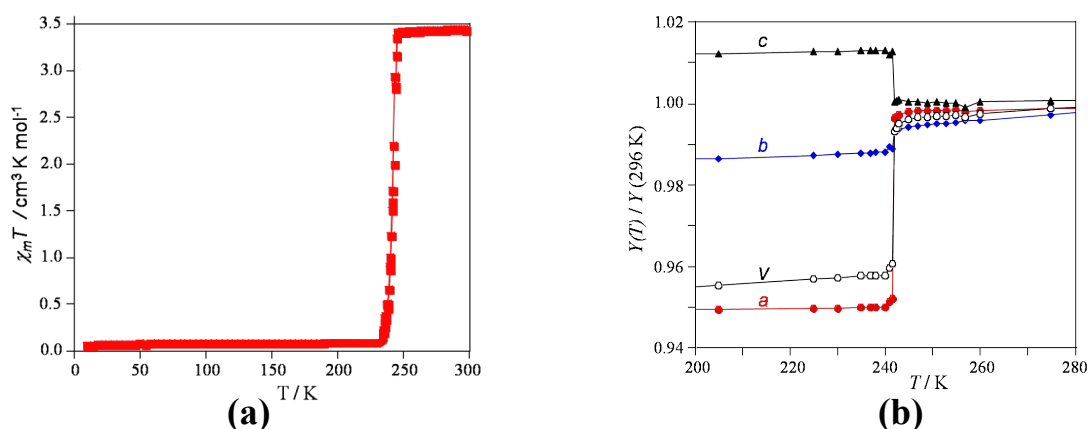


**Figure 7.** Représentation et expression des écart à  $60^\circ$  des angles  $\langle \text{N-Fe-N} \rangle$  ( $\Theta$ ) dans le cas d'un complexe de type  $[\text{FeN}_6]$ .

Par ailleurs, le passage de l'état HS  $\rightarrow$  BS impacte les caractéristiques géométriques de la maille du cristal. Ainsi, cette transition peut être déterminée par la variation des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ , des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , ainsi que par le volume de la maille dont en moyenne les variations sont comprises entre 1 et 5 %, <sup>[35]</sup> même si dans de plus rares cas, cela peut aller jusqu'à 10% <sup>[51]</sup>. On note aussi que la transition de spin peut induire une modification de la maille s'accompagnant d'un changement de groupe d'espace. <sup>[35,52]</sup>

Par exemple, pour le dérivé  $[\text{Fe}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , les paramètres structuraux ainsi que le volume de la maille ont été étudiés en fonction de la température ([Figure 8](#)). <sup>[53]</sup> Ces études ont permis de montrer que les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  évoluent linéairement avec la température jusqu'à 242 K (variation due à la contraction du cristal lorsqu'il est refroidi). En deçà de cette température, le paramètre  $a$  subit une diminution significative centrée autour de la température de transition. Le volume quant à lui diminue d'environ 5 %. Dans cet exemple,

les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  ont permis de définir que la contraction de la maille lors de la transition se faisait de façon anisotrope. Ces observations indiquent clairement que ces modifications sont dues à la transition de spin.



**Figure 8.** a) Variation thermique du produit  $\chi_m T$  ; b) variation des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $v$  pour le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (bntrz : 4-(Benzyl)-1,2,4-triazol)

Ainsi, les modifications structurales sont propres à chaque complexe et ne peuvent donner lieu à une classification plus générale. Toutefois, nous pouvons remarquer que pour une famille de complexes donnée, il ressort de grandes tendances concernant les variations structurales (paramètres de maille) ainsi que les modifications géométriques moléculaires (déformation de l'octaèdre de coordination).

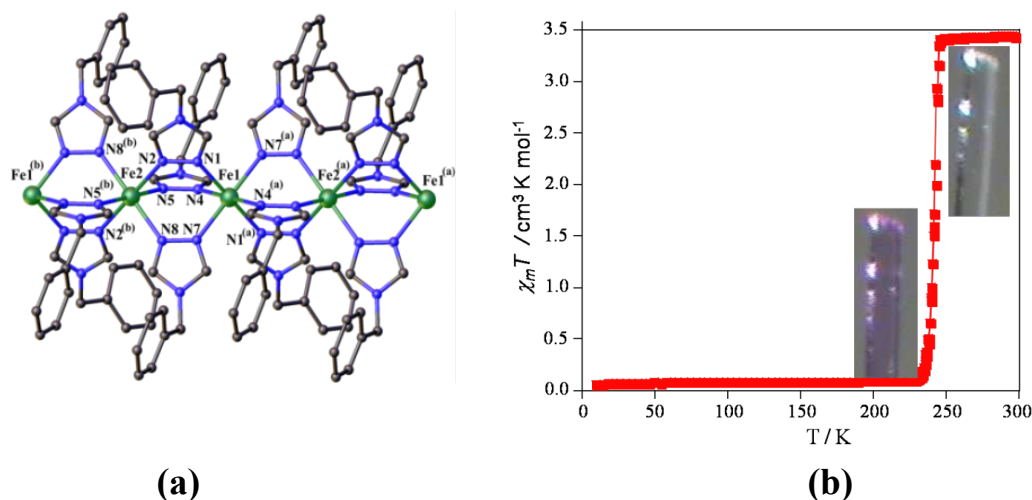
## B. Modifications Optiques

Une transition de spin est fréquemment accompagnée d'un net changement de couleur du matériau (thermochromisme). Généralement, les complexes de Fer(II) à BS sont de couleurs foncées (rouge, violet...) alors qu'à l'état HS, ils présentent des couleurs beaucoup plus claires (blanc, jaune...).

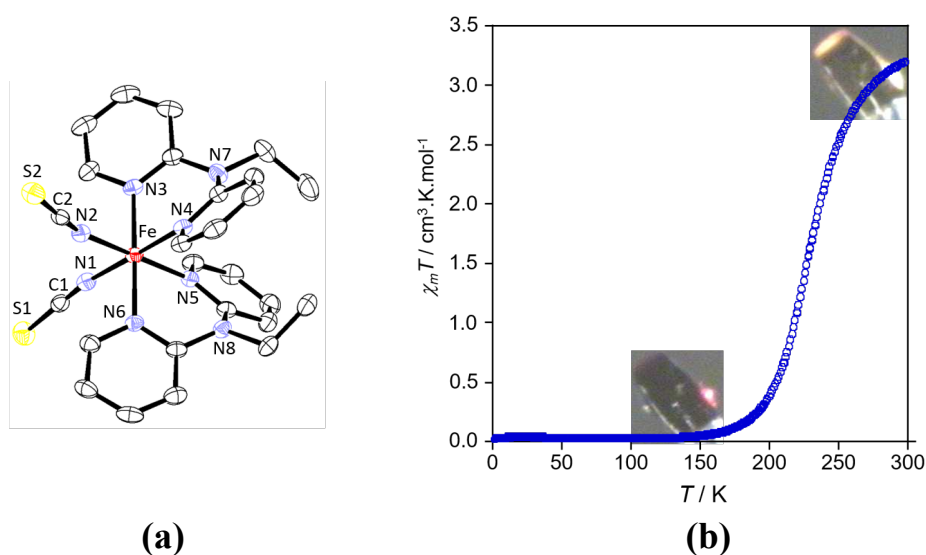
Parmi les complexes récemment obtenus au laboratoire, notons par exemple que les dérivés à base de ligands triazole, tels que  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figure 9), sont blancs (ou incolores) à l'état haut spin et roses à l'état bas spin.<sup>[53]</sup>

Dans le cas de complexes contenant des anions cyanés (polynitriles ou  $\text{XCN}^-$  avec  $\text{X} = \text{BH}_3, \text{Se}, \text{S}$ ), l'état HS est la plupart du temps caractérisé par une coloration jaune tandis que

l'état BS donne des cristaux plus foncés de couleur rouge. Le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  (dpea = 2,2'-dipyridyl-*N*-ethylamine ; NCS : thiocyanate ; Figure 10) en est un exemple.<sup>[54]</sup>



**Figure 9.** a) Structure et b) variation thermique du produit  $\chi_m T$  de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{III}}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  avec photos du cristal à 293 K (HS incolore) et à 200 K (BS rose).<sup>[53]</sup>

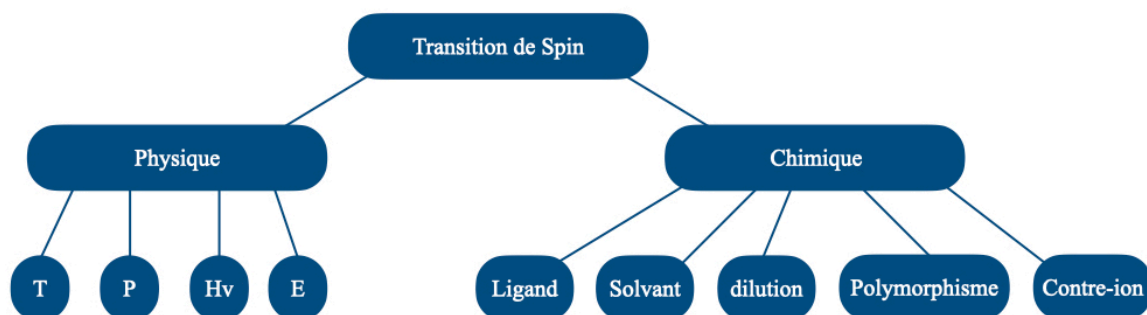


**Figure 10.** a) Structure et b) variation thermique du produit  $\chi_m T$  de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  avec photos du cristal à 293 K (HS jaune) et à 100K (BS rouge).<sup>[54]</sup>

### C. Caractérisation de la transition de spin

Comme cité précédemment, la transition d'un électron d'une couche orbitalaire à une autre dans le cas du phénomène de transition de spin n'est possible que lorsque l'énergie d'appariement des électrons (P) est comparable au paramètre du champ cristallin ( $\Delta_o$ ).

Pour ce faire néanmoins, il est nécessaire d'apporter ou soustraire de l'énergie via différentes perturbations pouvant être issues soit d'un phénomène physique, soit d'un phénomène chimique. Notons que la température (T), la pression (P), la lumière (hv), et le champ magnétique sont les perturbations extérieures les plus utilisées (Schéma 1).



**Schéma 1.** Facteurs principaux influençant la transition de spin.

Un des principaux défis de l'étude de la transition de spin est sa caractérisation. Pour ce faire, nous pouvons nous appuyer sur des techniques de mesures sensibles aux changements intervenant lors de cette transition et modifiant les propriétés électroniques, vibrationnelles, magnétiques, mais encore structurales. De fait, les techniques les plus utilisées sont la mesure de la susceptibilité magnétique, la spectroscopie Mössbauer (pour les ions Fe(II) et Fe(III)), la diffraction des Rayons X et les spectroscopies infrarouge et Raman.<sup>[55]</sup>

La variation de spin s'accompagne de plusieurs variations micro- et macroscopiques permettant de définir le type de transition. Les techniques utilisées s'appuient sur des changements :

- de densité électronique ;
- des propriétés magnétiques ;
- des distances métal-ligand ;
- des propriétés vibrationnelles ;
- des propriétés optiques ...



## 1. Mesures de la susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ( $\chi = f(T)$ ) sont les mesures les plus utilisées afin de caractériser la transition de spin.<sup>[3a,55]</sup> En effet, les propriétés magnétiques dépendent de la nature de la transition ainsi que du nombre d'électrons mis en jeu. Ces mesures sont généralement représentées par la susceptibilité magnétique molaire par la température en fonction de la température ( $\chi_m T = f(T)$ ), où sous la forme de la fraction  $\gamma_{HS}$  en fonction de la température ( $\gamma_{HS} = f(T)$ ). Ces mesures permettent de définir  $T_{1/2}$  qui est la température à laquelle la moitié des molécules ont changé d'état de spin. Lorsqu'il y a la présence d'une hystérèse, on peut noter deux  $T_{1/2}$  un en refroidissement  $T_{1/2\downarrow}$  et un en chauffage  $T_{1/2\uparrow}$ .

## 2. Spectroscopie Raman et Infrarouge

La spectroscopie vibrationnelle est une méthode de choix pour discuter des transitions thermiques entre l'état HS et l'état BS. Le comportement étudié dans ce cas est le changement de fréquence de bandes de vibration caractéristiques lors du passage d'un état de spin à un autre.<sup>[55,57,58]</sup> Normalement, dans le cas d'un composé à l'état HS, l'orbitale anti-liante  $e_g^*$  est occupée induisant une plus haute multiplicité et donc un allongement des liaisons métal-ligand. Ceci implique donc que les fréquences seront plus basses à l'état HS qu'à l'état BS. Et dans les systèmes  $d^6$  Fe(II), cet effet est très net, avec un déplacement pouvant atteindre  $200 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[59]</sup> Les deux spectroscopies étudiées sont :

- la spectroscopie infrarouge : elle peut être utilisée dans la région du moyen infrarouge (vibration et élongation des liaisons des ligands comme les bandes de vibrations  $\nu_{C=N}$  vers  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) comme du lointain infrarouge (vibration et élongation de la liaison métal-ligand entre  $200$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ ). Elle nécessite cependant une préparation du produit pouvant entraîner une déformation de l'allure des transitions (broyage).
- la spectroscopie Raman : l'intérêt de cette spectroscopie est sa facilité à atteindre la région du lointain infrarouge, la préparation des échantillons est plus simple qu'en infrarouge (pas de broyage, ni de pastillage). Cependant cette méthode a quelques inconvénients, l'inconvénient majeur réside dans le fait que dans certains cas, la spectroscopie Raman ne peut mesurer que la phase HS.<sup>[60]</sup>

### 3. Diffraction des rayons X, mesures structurales

La diffraction des rayons X sur monocristal permet à la fois de suivre et de comprendre la relation structure/propriétés par la connaissance des interactions intra et intermoléculaires, mais aussi elle permet de décrire l'évolution de la transition par rapport à la structure (paramètre de maille). Comme nous l'avons vu précédemment (Cf. III.A.), les variations des distances métal-ligand ainsi que les déformations d'angles sont caractéristiques d'une transition de spin.

### 4. Spectroscopie Mössbauer

L'application de la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a débuté avec Gütlich<sup>[56]</sup> et a prouvé être une méthode sensible pour déterminer l'état de spin d'un complexe de fer. En effet, cette spectroscopie permet avec précision d'étudier les interactions hyperfines des niveaux d'énergie nucléaire atomique et leurs perturbations.<sup>[55]</sup>

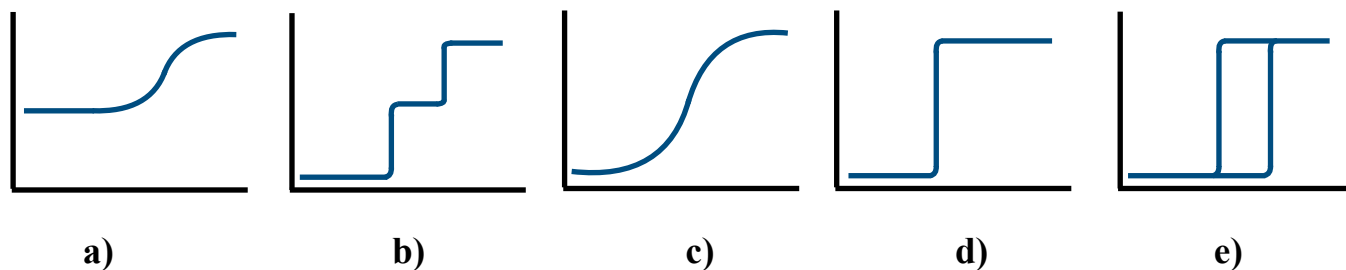
Les variations d'états HS/BS ainsi que des degrés d'oxydation du fer peuvent être déterminées par déplacement isomérique  $\delta$  (décalage de l'énergie de résonance) et par couplage quadrupolaire  $\Delta E_Q$  (interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et un gradient de champ électrique). Ces spectres représentent l'absorption en fonction d'une vitesse, qui permet d'extraire la fraction de surface de l'un des états de spin en fonction de la température.

Cependant, cette méthode nécessite l'utilisation du  $^{57}\text{Fe}$  qui est un isotope du fer peu fréquent. Il faut donc une quantité de produit non négligeable afin d'obtenir des résultats.

### 5. Microscopie optique

Les mesures de microscopie optiques sont possibles lorsque le matériaux possède la propriété de thermochromisme. Comme vu précédemment, les complexes à TS sont peu colorés à l'état HS, alors qu'à l'état BS, ils sont foncés. Dans le cas de complexes à base de triazole, ceux-ci sont souvent incolores à l'état HS comme le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3]$   $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>[53]</sup> qui présente une transition abrupte. L'utilisation de la microscopie optique a permis de définir que la transition de spin était du première ordre (coopérative).

En résumé, parmi ces méthodes que nous venons de présenter, les plus utilisées restent les mesures magnétiques. Les représentations, les plus courantes de ce phénomène sont décrites soit par la variation de la fraction en pourcentage du produit à l'état HS ( $\gamma_{HS}$ ) en fonction de la température, soit par la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température ( $\chi_m T$ ). La représentation graphique permet alors de définir plusieurs comportements décrits ci-après (Schéma 2).



**Schéma 2.** Représentation graphique de la TS **a)** TS graduelle incomplète ; **b)** TS multi-étapes complète ; **c)** TS graduelle ; **d)** TS abrupte ; **e)** TS abrupte avec hystérèse.

#### IV. Phénomènes entraînant la transition de spin

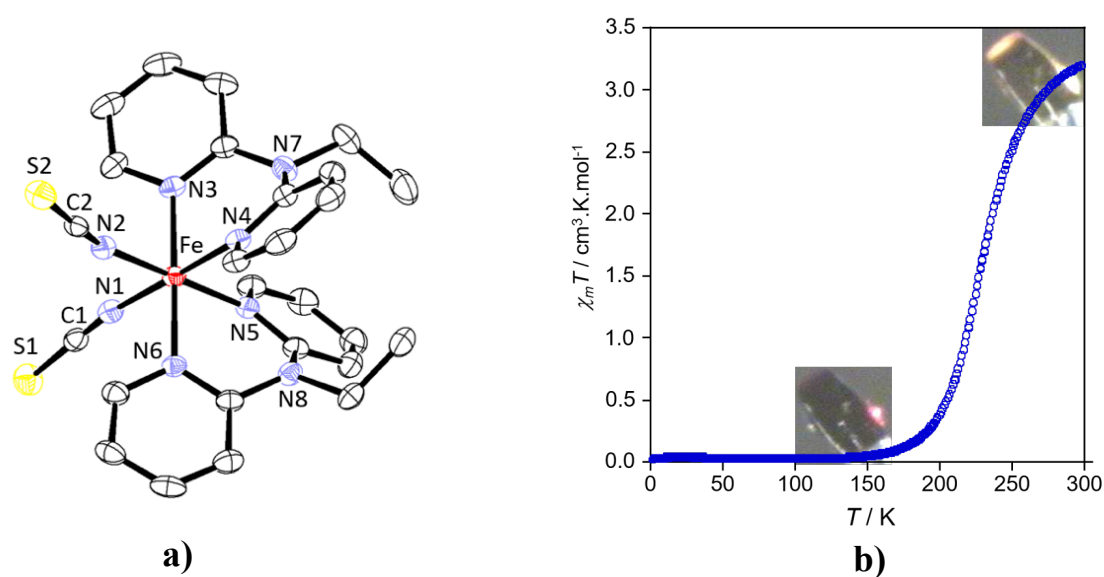
##### A. Coopérativité et transition de spin

Comme évoqué ci-dessus, il est possible de définir différentes signatures magnétiques qui vont caractériser des transitions soit incomplètes (a), multi-étapes (b), graduelles (c), abruptes (d) ou encore abruptes avec hystérèse (e).

Ces différents comportements sont directement liés à la nature des interactions intermoléculaires (Force de Vander Waals, liaisons hydrogènes ou encore empilements de type  $\pi$ - $\pi$ ) existant dans le solide. C'est ce que l'on appelle la coopérativité qui est une notion définie comme étant la capacité de propagation de la distorsion moléculaire (variation des longueurs de liaisons Fe-N, déformation de la sphère de coordination FeN<sub>6</sub>) d'un centre métallique à un autre via le réseau.

## 1. Transition de spin graduelle

Dans le cas d'un complexe, dans lequel les interactions sont faibles, le système est alors peu coopératif. Cela se traduit par une transition de spin graduelle. Ce comportement est alors plutôt présenté comme étant une conversion de spin. La transition se fait sur une plus large gamme de températures. Les centres métalliques ne communiquent pas entre eux et sont donc indépendants, comme nous pouvons l'observer sur la [Figure 11](#), avec le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  qui présente une transition autour de 229 K.<sup>[54]</sup>



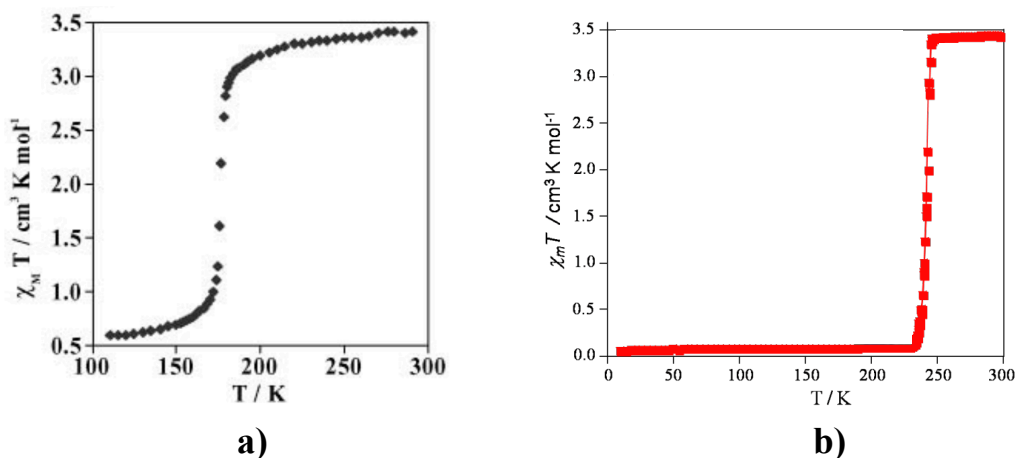
**Figure 11.** a) Structure et b) variation thermique du produit  $\chi_m T$  de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  avec photos du cristal à 293 K (HS jaune) et à 100K (BS rouge).<sup>[54]</sup>

À noter que ce type de comportement de transition graduelle est généralement observé en solution.<sup>[61]</sup>

## 2. Transition de spin abrupte

Les transitions abruptes s'observent pour des systèmes bien plus coopératifs. En effet, ceux-ci présentent des interactions intra- et intermoléculaires plus importantes. Chaque centre métallique influence donc l'état de spin de ses proches voisins. Le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ([Figure 12a](#)) est le premier dérivé de Fe (II) à avoir été décrit ; il présente une transition abrupte vers 170 K.<sup>[27g]</sup> Plus récemment, comme vu en III.A, notre équipe a

préparé le système  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  qui montre une transition abrupte à 242 K<sup>[53]</sup> (Figure 12b).

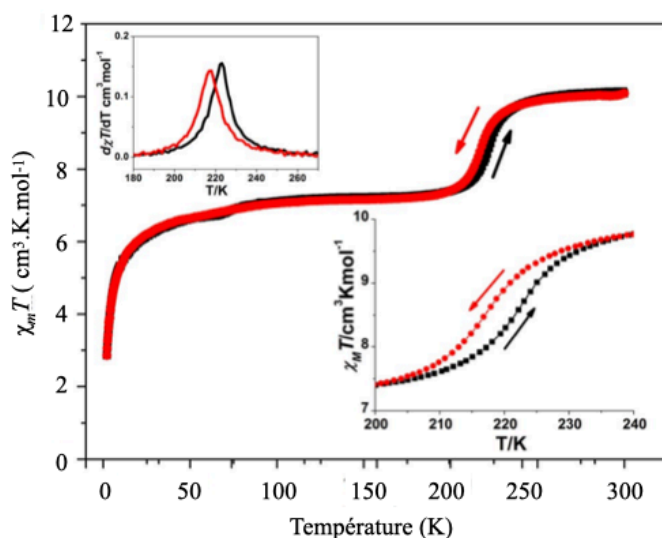


**Figure 12.** **a)** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe mononucléaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[27g]</sup> ; **b)** variation thermique du produit  $\chi_m T$  du polymère 1D  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[53]</sup>

### 3. Transition de spin incomplète

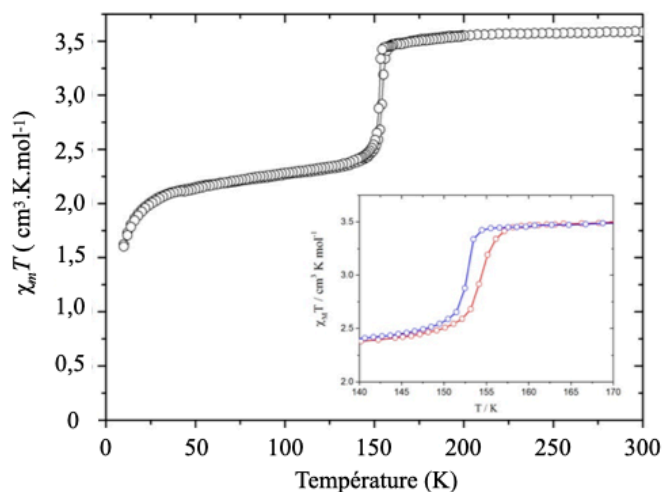
Il existe aussi des transitions dites incomplètes. Dans ce cas, l'ensemble des complexes Fe (II) du réseau ne transitent pas tous. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène ; la première est due à une cinétique de transition. En effet, si la température de transition est relativement basse, intervient un phénomène de blocage de l'état HS sous l'effet d'une pseudo-trempe thermique.

La deuxième raison est liée à la présence au sein du composé de plusieurs centres métalliques ayant des environnements différents. Dans ce cas, il est possible que seul l'un des centres métalliques subisse le phénomène de transition. Cette situation se retrouve de façon récurrente dans les trimères de Fe (II) associant des ligands de type triazole. Ainsi, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{NH}_2\text{-trz})_6(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{SCN})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , décrit par Chen et al.<sup>[63]</sup> possède une transition incomplète attribuée au seul ion Fe (II) en position centrale, la transition étant caractérisée par une température  $T_{1/2} = 220 \text{ K}$  (Figure 13).



**Figure 13.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{NH}_2\text{-trz})_6(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{SCN}).4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[58]</sup>

Un autre exemple décrit au laboratoire par E. Milin<sup>[62]</sup> concerne le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}].3\text{H}_2\text{O}$  qui présente une transition de premier ordre incomplète à 153 K correspondant à une transition d'un état HS-HS à un état HS-BS. Il est intéressant de noter que l'analyse des données cristallographiques a permis de définir que l'état métastable HS-BS provenait de l'existence de frustrations élastiques causées par la présence d'interactions antiferroélastiques qui bloquent donc la transition (liaison autour du fer se bloquant) (Figure 14).

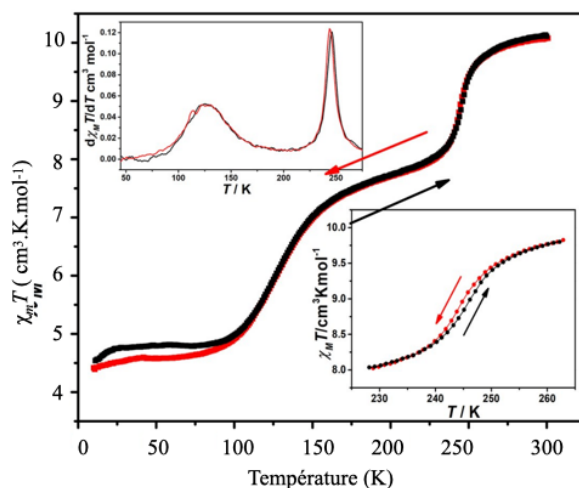


**Figure 14.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}].3\text{H}_2\text{O}$  (trz-py = 4-(2-pyridyl)-1,2,4,4*H*-triazole).<sup>[62]</sup>

#### 4. Transition de spin multi-étapes

Une transition de spin, en plusieurs étapes, est rendue possible lorsqu'un complexe contient plusieurs cations Fe (II). En effet, on observe dans ce cas plusieurs températures de transition, séparées par un plateau situé à une valeur du produit  $\chi_m T$  définie par le nombre de centres métalliques ayant transité.

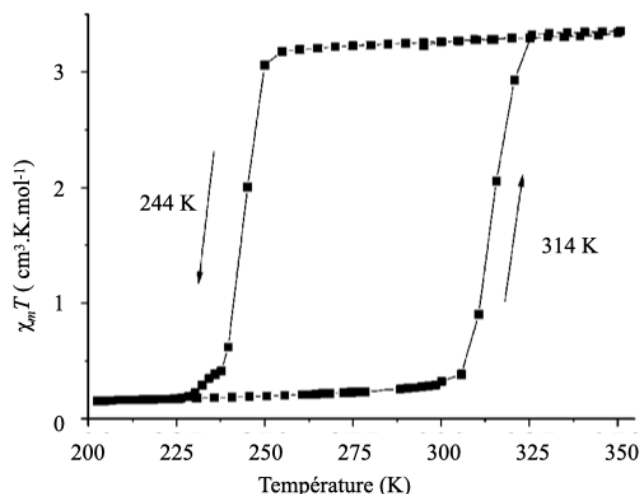
Par exemple, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{NH}_2\text{-trz})_6(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{SCN})_n$ <sup>[63]</sup> présente une transition incomplète multi-étapes, la première transition intervenant à 245 K et la seconde à 125 K (Figure 15).



**Figure 15.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{NH}_2\text{-trz})_6(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{SCN})_n$ .<sup>[63]</sup>

#### 5. Transition de spin avec hystérèse

Le dernier cas de transition de spin se retrouve au sein des systèmes les plus coopératifs. On observe alors une hystérèse thermique pour laquelle on définit deux températures, de chauffage notée  $T_{1/2}\uparrow$  et de refroidissement notée  $T_{1/2}\downarrow$ . Ce comportement est extrêmement intéressant car le composé possède la propriété de bi-stabilité magnétique, propriété recherchée pour de futures applications. Sur la Figure 16, est présenté le produit de la susceptibilité molaire par la température en fonction de la température du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}(\text{HIm})_2]$  (L = diethyl (E,E)-2,2'-[1,2-phenylenebis(iminomethylidene)]-bis[3-oxobutanoate et HIm = imidazole).<sup>[64]</sup> Celui-ci présente une transition de spin abrupte avec hystérèse formant une boucle de 70 K de largeur et caractérisée par les deux températures de transition à 314K et à 244 K.



**Figure 16.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}(\text{HIm})_2]$ .

## B. Modulations physiques

### 1. La température : approche thermodynamique

*Approche thermodynamique*<sup>[27]</sup>

Lorsqu'un composé à transition de spin subit une perturbation extérieure, il peut transiter de l'état HS à l'état BS, et inversement. Cette transition à pression constante peut être vue comme un équilibre thermique entre les deux phases. Elle peut être déterminée via l'enthalpie libre :

$$G = H - TS \quad (1)$$

Les propriétés thermodynamiques qui en découlent sont décrites par la différence d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) entre l'état HS et l'état BS ; qui est définie telle que :

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

où  $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$  est la variation de l'enthalpie et  $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$  représente la variation d'entropie.<sup>[65]</sup>

À la température de transition notée  $T_{1/2}$  (température à laquelle la moitié des molécules ont changé d'état de spin), le pourcentage de molécules à l'état HS est égal au pourcentage de molécules à l'état BS correspondant à  $\Delta G = 0$ , d'où, il vient :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (3)$$



Pour mieux comprendre ces équations, on peut définir le terme enthalpique  $\Delta H$  comme deux entités, l'entité enthalpique  $\Delta H_{el}$  (contribution électronique indépendante de la température) et l'entité enthalpique  $\Delta H_{vib}$  (contribution vibrationnelle).<sup>[66]</sup> La variation d'entropie  $\Delta S$ , quant à elle, est divisée en plusieurs contributions :

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{trans} + \Delta S_{rot} \quad (4)$$

avec  $\Delta S_{el}$  et  $\Delta S_{vib}$  correspondant respectivement à la contribution électronique et vibrationnelle ;  $\Delta S_{trans}$  et  $\Delta S_{rot}$  correspondant aux variations entropiques dues aux translations et aux rotations ; cependant celles-ci peuvent être négligées. L'équation n°4 simplifiée devient :

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} \quad (5)$$

Le terme  $\Delta S_{el}$  peut être également décomposé en deux termes tels que :

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{orb} + \Delta S_{el}^{spin} \quad (6)$$

$\Delta S_{el}^{spin}$  et  $\Delta S_{el}^{orb}$  sont issus de la différence des termes de dégénérescences (changement orbitalaire et moment de spin, soit le passage d'un état singulier à état triplet :  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ).

Pour une transition BS $\rightarrow$ HS, les deux valeurs sont positives et pour un complexe Oh parfait, les deux termes sont à prendre en compte. Néanmoins, la plupart des complexes à TS sont déformés générant une levée de dégénérescence orbitalaire. Le terme  $\Delta S_{el}^{orb}$  est alors négligé car  $\Delta S_{el}^{spin} \gg \Delta S_{el}^{orb}$ . On définit alors les équations suivantes :

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{orb} \quad (7)$$

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{orb} = R \ln \left[ \frac{2S_{HS} + 1}{2S_{BS} + 1} \right] = 13,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (8)$$

avec R représentant la constante des gaz parfaits,  $S_n$  le moment de spin total pour un composé dans l'état n.

Le terme  $\Delta S_{vib}$  qui est la différence d'entropie vibrationnelle peut être défini selon deux composants,  $\Delta S_{vib}^{inter}$  et  $\Delta S_{vib}^{intra}$ , correspondant aux changements de vibration inter- et intramoléculaires.

$$\Delta S_{vib}(T) = R \sum \left( - \ln[1 - e^{-h\nu/k_B T}] + \frac{h\nu}{k_B T} \frac{1}{e^{h\nu_\lambda/k_B T}} \right) \quad (9)$$

Cette contribution vibrationnelle ne vient pas du changement de spin lui-même mais découle des variations élastiques (modification de l'octaèdre) générées lors de la transition de spin.

À partir de ces équations, nous pouvons déterminer que la transition de spin est en réalité contrôlée par l'entropie. Et selon l'équation n° 3 :

- si  $T < T_{1/2}$ , le terme enthalpique libre  $\Delta G > 0$ , le facteur enthalpique  $\Delta H$  sera dominant. L'état BS sera alors l'état le plus stable ;
- si  $T > T_{1/2}$ , le terme enthalpique libre  $\Delta G < 0$ , le facteur entropique  $\Delta S$  sera dominant. L'état HS sera alors l'état le plus stable.

Plusieurs modèles thermodynamiques ont été décrits<sup>[68]</sup>, cependant, nous ne décrivons que celui émis par Slitcher et Drickamer en 1972,<sup>[67]</sup> les modèles suivants découlant de celui-ci.

#### *Coopérativité et Modèle de Slitcher et Drickamer [27,67]*

En 1972, un modèle thermodynamique, pour des composés à l'état solide, a été décrit pour la première fois par Slitcher et Drickamer.

Ce modèle prend en compte l'entropie notée  $S_{mix}$  qui correspond à l'entropie du mélange HS-BS et la constante  $\Gamma$  représentant les interactions moléculaires. L'entropie  $S_{mix}$  peut être définie comme suit :

$$S_{mix} = -R[\gamma_{BS} \ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS})] \quad (10)$$

Cette théorie permet alors via une variante de l'équation (1) de déterminer l'enthalpie libre  $G$  d'un ion Fe (II) en prenant en compte les interactions intermoléculaires :

$$G = \gamma_{BS} G_{BS} + \gamma_{HS} G_{HS} + \Gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) - TS_{mix} \quad (11)$$

Le paramètre  $\Gamma$  est donc directement relié aux interactions intermoléculaires à l'intérieur du cristal (assemblage) et donc directement lié à la coopérativité. Cependant, dû à sa complexité, ce paramètre est considéré la plupart du temps constant. Nous aurons donc, pour n'importe quelles valeurs de pression  $P$  et de température  $T$ , l'équation à la condition d'équilibre qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right)_{P,T} = 0 \quad (12)$$

Dans le cas d'un système peu coopératif, les interactions peuvent être négligées. On peut définir alors la solution de l'équation n°12 telle que :

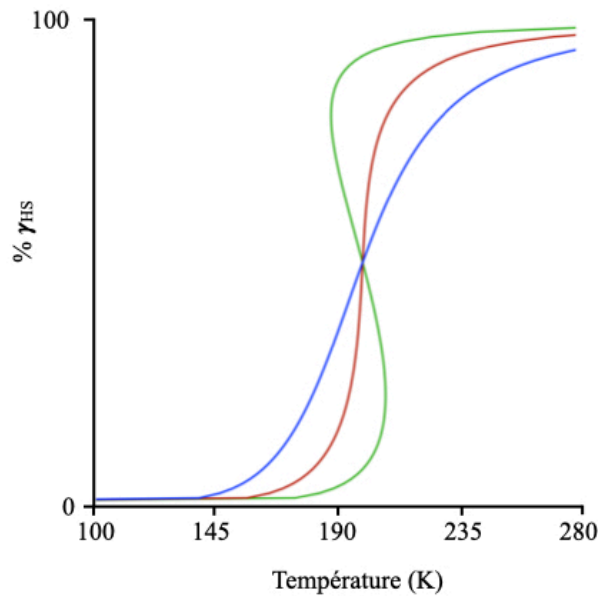
$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right)}} \quad (13)$$

Si l'on prend en compte les interactions, cette équation passe sous la forme (14), mais celle-ci est très approximative :

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln \left( \frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}} \right) + \Delta S} \quad (14)$$

De cette équation, nous pouvons extraire l'équation (15) permettant de représenter trois différentes situations (Figure 17).

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \gamma_{HS}^2} \right)_{P,T,\gamma_{HS}=0,5} = -2\Gamma + 4RT_{1/2} \quad (15)$$



**Figure 17.** Simulation d'une transition thermo-induite via le modèle de Slitcher et Drickamer à des forces d'interactions différentes en considérant les valeurs théorique  $\Delta H = 13\ 000\ \text{KJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $T_{1/2} = 180\ \text{K}$ , avec  $\Gamma = 2RT_{1/2}$ ,  $\Gamma < 2RT_{1/2}$  et  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ .

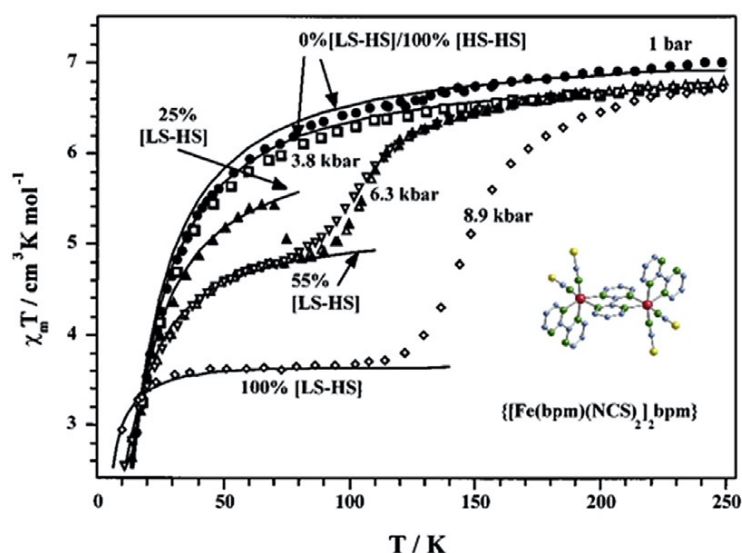
À partir de la représentation graphique de  $\gamma_{HS}$ , trois comportements sont possibles :

- présence d'interactions moyennes à fortes,  $\Gamma = 2RT_{1/2}$ , la transition de spin est abrupte et brusque ;
- présence d'interactions faibles,  $\Gamma < 2RT_{1/2}$ , la transition de spin est graduelle et est appelée conversion de spin ;
- présence d'interactions très fortes,  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ , la transition de spin est abrupte, de premier ordre et possède une hystérèse, où l'on peut définir deux températures de transition  $T_{1/2}$ ,  $T_{1/2}\uparrow$  (chauffage) correspondant à l'enthalpie libre et  $T_{1/2}\downarrow$  (refroidissement) correspondant à la limite de la bi-stabilité.

Ainsi, ce modèle permet de définir que le terme  $\Gamma$  augmente avec la coopérativité augmente, indiquant la présence d'interactions plus fortes et engendrant donc une modification de la transition au sein du composé.

## 2. La pression

Les températures de transition peuvent varier lors de l'application d'une pression qui engendre un plus petit volume (diminution des distances métal-ligands), favorisant l'état BS par une augmentation du champ des ligands. Ceci aura pour conséquence d'augmenter les températures de transition  $T_{1/2}$ . L'exemple suivant présente le complexe dinucléaire  $\{[Fe^{II}(bpm)(NCS)_2]_2bpm\}$  ( $bpm = 2,2$ -bipyrimidine),<sup>[69]</sup> qui à pression atmosphérique, ne présente aucune transition. Il est paramagnétique et révèle un couplage antiferromagnétique aux basses températures. En appliquant une pression d'environ 8,9 kbar, les interactions antiferromagnétiques disparaissent et on observe une transition de 50 % (BS-HS) à une température  $T_{1/2} = 150$  K (Figure 18).



**Figure 18.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe dinucléaire  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpm})(\text{NCS})_2]_2\text{bpm}\}$  à différentes pressions.<sup>[69]</sup>

Pour expliquer ce comportement, rappelons la loi de Clausius Clapeyron qui montre que la température de transition augmente lorsqu'une pression est appliquée.<sup>[67,70]</sup>

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\Delta V_{\text{HB}}(p)}{\Delta S_{\text{HB}}(p)} \quad (16)$$

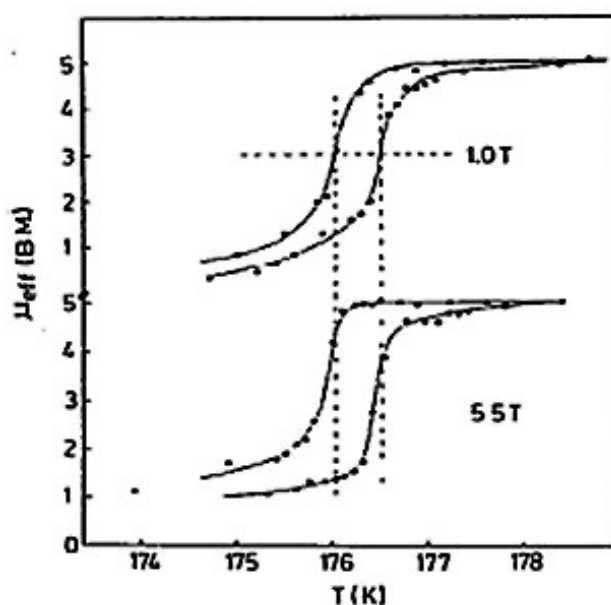
Dans cette équation  $\Delta S_{\text{HB}}(p) > 0$  représente l'entropie du changement d'état de spin,  $\Delta V_{\text{HB}}(p)$  est la variation du volume en fonction de la pression et  $T_c$  est la température de transition de spin dépendance de la pression.

Ainsi, l'application d'une pression peut avoir plusieurs effets :

- la température de transition augmente, cependant la transition est plus graduelle à des pressions élevées ;<sup>[71]</sup>
- la température de transition augmente et permettra d'obtenir un composé plus coopératif avec apparition d'hystérèse ;<sup>[72]</sup>
- Une transition de spin peut devenir complète à partir d'une transition de spin incomplète avec augmentation de la température de transition.<sup>[73]</sup>

### 3. Le champ magnétique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'application d'une pression stabilise l'état BS. L'application d'un champ magnétique peut lui aussi perturber le processus de transition de spin, mais dans le sens inverse. Le champ magnétique, permettra de stabiliser l'état HS engendrant une diminution de la température de transition. En effet, celui-ci stabilisera l'état de spin le plus magnétique via l'effet Zeeman qui a été observé pour la première fois en 1983 par Gütlich et al.<sup>[74]</sup> lorsque ceux-ci ont appliqué un champ magnétique de 5,5 T sur le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen : 1,10-orthophenanthroline), ils ont remarqué un décalage de la transition de 0,11 K vers les températures plus basses (Figure 19). En 2004, l'équipe de Bousseksou et al.<sup>[75]</sup> a complété cette étude en appliquant des champs très intenses. Ils ont réussi avec un champ magnétique de 32 T à diminuer la température d'environ 2 K. On notera cependant, que l'effet du champ magnétique sur la transition de spin n'est que très faible en comparaison des autres effets physiques la perturbant.



**Figure 19.** Influence d'un champ magnétique statique sur la transition de spin thermique du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>[74]</sup>

### 4. L'irradiation lumineuse

L'utilisation d'une irradiation lumineuse afin de commuter d'un état de spin à un autre est, depuis quelques années, en pleine expansion en raison de ses potentielles applications en

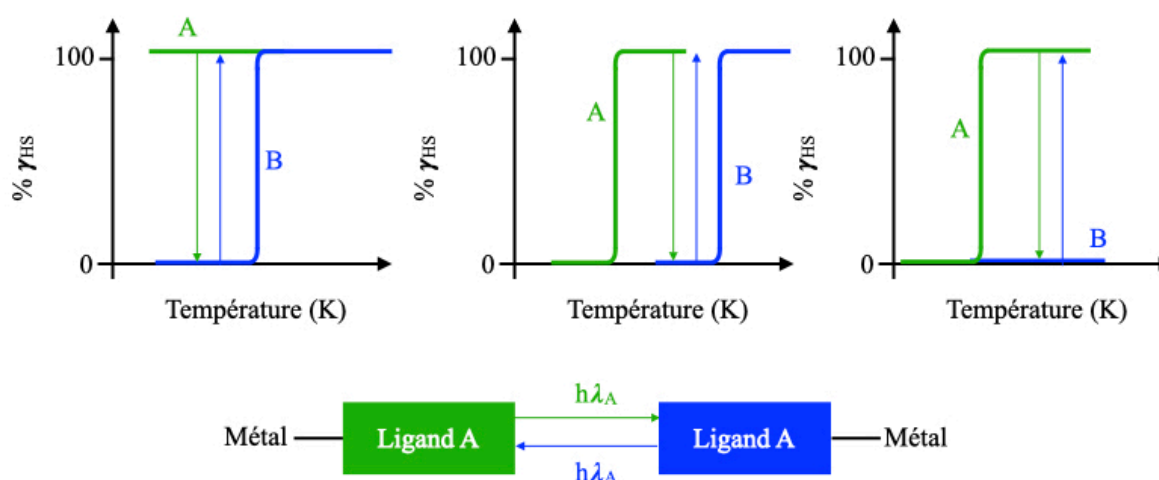
électronique moléculaire (notamment en stockage d'information et en affichage). Il existe trois méthodes pour y parvenir :

- l'effet LD-LISC ( Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)<sup>[76,77]</sup> : irradiation lumineuse sur le ligand ;
- l'effet LIESST/R-LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping)<sup>[76,78]</sup> et SOXIESST (Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping )<sup>[76,79]</sup>: irradiation lumineuse sur le matériau (complexe métallique) ;
- LIPTH (Light Perturbed Thermal Hysteresis)<sup>[76,80]</sup> : irradiation lumineuse sur le complexe dans sa boucle d'hystérèse.

Nous nous intéresserons aux deux premiers effets LD-LISC et LIESST.

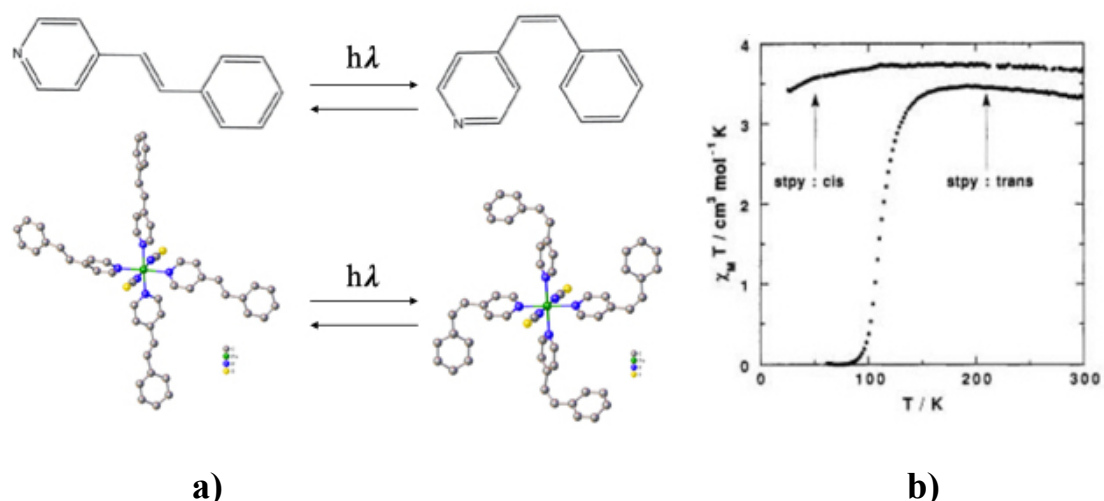
### a. Effet LD-LISC

L'effet LD-LISC consiste en une perturbation de l'état de spin du métal via une réaction photochimique sur le ligand. Pour exister, il est nécessaire que les deux photo-isomères générés soient stables et aient un champ des ligands différent. C'est le cas typiquement des isomères cis/trans photo-isomérisés et photo-cyclisés (champ des ligands dépendant principalement de la géométrie qui induit la délocalisation électronique). Ces isomères engendreront des comportements magnétiques différents (noté A avant excitation lumineuse et B, après) (Schéma 3).



**Schéma 3.** Représentation de l'effet LD-LISC (fractions HS en fonction de la température sous irradiation lumineuse).<sup>[76,77]</sup>

Les premières expériences photochimiques étudiant l'effet LD-LISC ont été réalisées par Boillot et al.<sup>[81]</sup> Ils ont étudié la photo-isomérisation du ligand 4-styrylpyridine. En effet, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  peut se trouver sous deux formes *cis* et *trans*, et l'on observe une différence de comportement entre le composé *cis* qui est paramagnétique et le composé *trans* qui présente une transition de spin autour de 108 K (Figure 20).

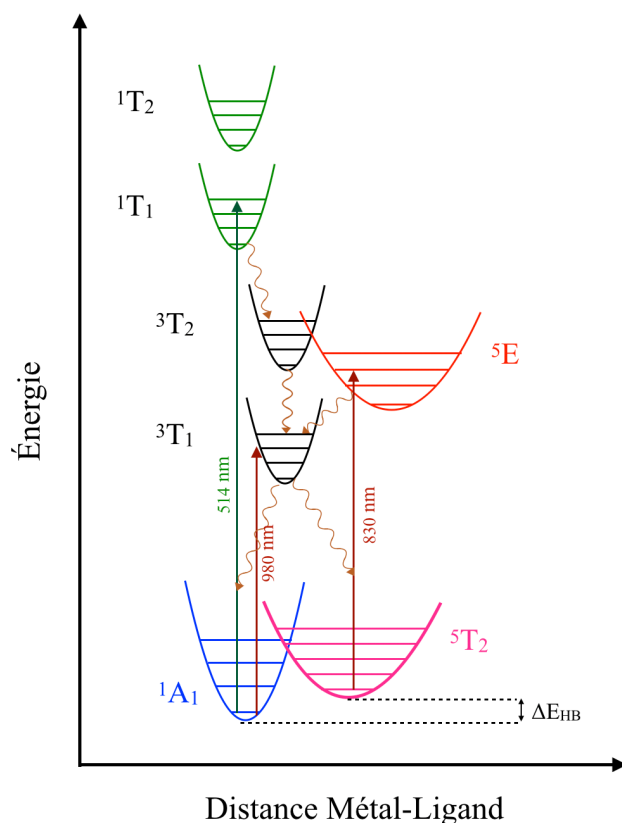


**Figure 20.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  des isomères *cis* et *trans* du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ .<sup>[77,81]</sup>

### b. Effet LIESST et R-LIESST

L'effet de la lumière a été observé pour la première fois en 1982 par Mc Garvey et al.<sup>[82]</sup> sur des complexes de Fe (II) en solution. Ils ont mis en évidence que l'utilisation d'une lumière (laser) perturbe l'équilibre  $^1A_1 \rightarrow ^5T_2$ . Deux ans plus tard, c'est le groupe de Decurtins qui a pour la première fois mis en évidence l'effet LIESST sur une phase solide avec le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$  (ptz=1-propyltétrazole).<sup>[78]</sup> Il a montré qu'à 20 K le composé initialement à l'état BS ( $^1A_1$ ), sous l'effet d'une irradiation lumineuse de longueur d'onde 514 nm, existait à l'état HS métastable ( $^5T_2$ ) dont la durée de vie était supérieure à  $10^6$  s. Le mécanisme proposé par les auteurs est représenté en figure 21 via un diagramme de Jablonski.



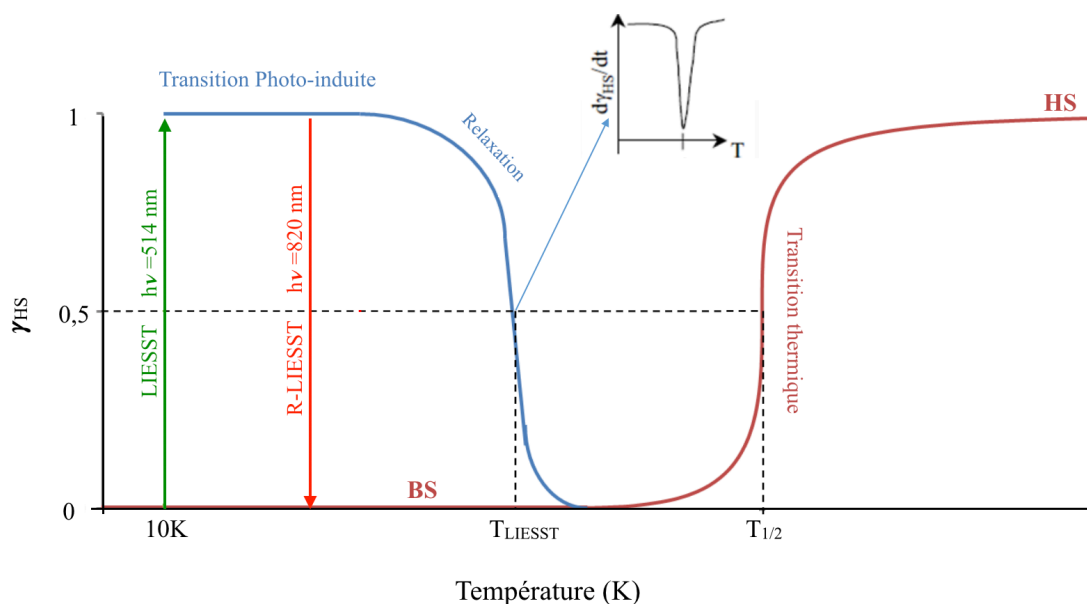


**Figure 21.** Diagramme de Jablonski illustrant les effets LIESST et reverse-LIESST pour un cation Fe (II) en géométrie Oh.

Sous l'effet d'une irradiation lumineuse (en général autour de 514 nm), on peuple l'état excité  $^1T_1$ . Cet état non stable, relaxe de manière non radiative rapidement en deux étapes, vers l'état métastable HS  $^5T_2$ .<sup>[76,78]</sup> Le retour à l'état original  $^1A_1$  (état BS), est quant à lui beaucoup plus lent et parfois, impossible selon les distances métal-ligands qui peuvent être assez importantes. Le phénomène inverse noté R-LIESST (reverse-LIESST) a été mis en évidence deux ans plus tard, soit en 1986, par A. Hauser sur le même complexe, en irradiant celui-ci à une longueur d'onde de 820 nm (région du proche infrarouge).<sup>[83]</sup> L'état photo-excité atteint est alors l'état  $^5E$  puis la relaxation s'effectue également en deux étapes avec le passage par l'état  $^3T_1$  avant de conduire à l'état fondamental  $^1A_1$  (BS).

À la fin des années 90, dans un but de rationalisation et afin de pouvoir comparer les différents complexes présentant cette propriété, un protocole de mesure a été proposé et le terme  $T_{LIESST}$  a été introduit.<sup>[72b]</sup> La température  $T_{LIESST}$  est obtenue si un composé à basse température (10 K) est irradié avec une longueur définie (514/820 nm), et possède une augmentation significative du produit  $\chi_m T$ . Une fois irradié et stable, le composé se trouve

dans état photo-induit HS. Lors de la remontée en température, on observe une diminution brusque de la valeur au-delà de la température notée  $T_{\text{LIESST}}$  qui représente le processus de relaxation, on retournera donc à un état stable BS (Figure 22).

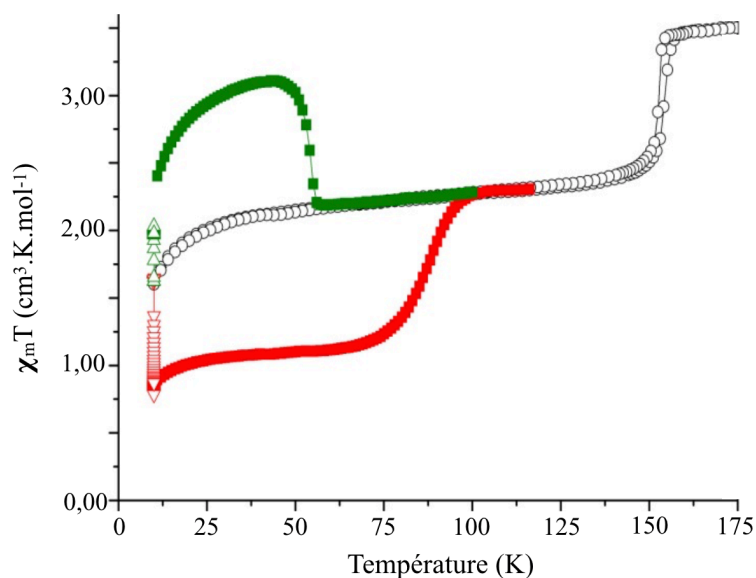


**Figure 22.** Variation de la fraction HS en fonction de la température et de l'irradiation : effets LIESST et reverse-LIESST. *Insert* : représentation graphique de la fonction  $\partial(\chi_m T)/\partial T$ .

La température  $T_{\text{LIESST}}$  représente donc la température à laquelle 50 % des centres métalliques sont revenus à l'état BS, elle correspond donc au minimum de la dérivée en fonction de la température.

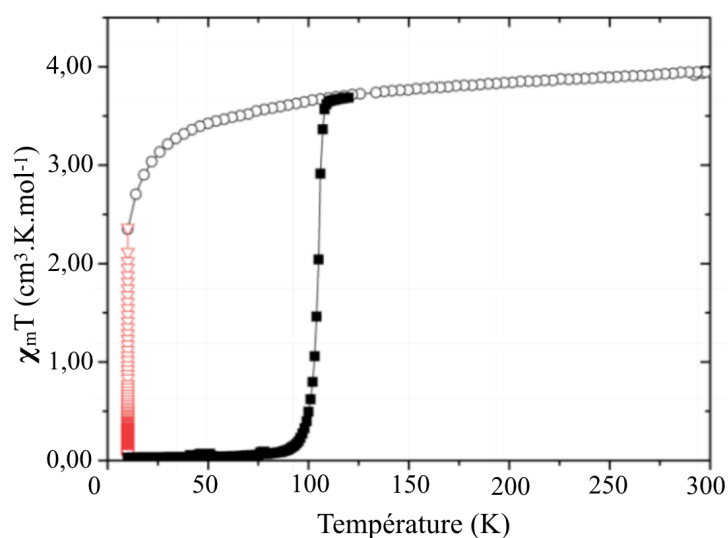
$$\frac{\partial \chi_m T}{\partial T} \quad (16)$$

Récemment, au sein de notre équipe, plusieurs composés possédant des effets LIESST et R-LIESST ont été décrits. Le premier, obtenu par E. Milin en 2016,<sup>[62]</sup>  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}].3\text{H}_2\text{O}$ , montre une transition incomplète, l'irradiation à 510 nm à 10 K, induit un état HS métastable avec une température  $T_{\text{LIESST}}$  de 52 K. Ce même composé possède également un effet R-LIESST, lorsqu'irradié à 830 nm, caractérisé par une température  $T_{\text{R-LIESST}} = 85$  K (Figure 23).



**Figure 23.** Évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{trz-py})_2\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}].3\text{H}_2\text{O}$  sous excitation lumineuse à 510 nm, et à 830 nm.<sup>[62]</sup>

Plus récemment, en 2018, il a été décrit un complexe paramagnétique,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{phOH-trz})\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}].2\text{H}_2\text{O}$  (3phOH-trz = 4-(3-hydroxyphényl)-1,2,4-triazole) qui, lors de l'application d'un rayonnement laser de longueur d'onde de 830 nm, présente une transition complète à l'état BS et une température  $T_{\text{R-LIESST}} = 105 \text{ K}$  (Figure 24).



**Figure 24.** Évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{phOH-trz})\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}].2\text{H}_2\text{O}$ , sous excitation lumineuse à 830 nm.<sup>[84]</sup>

### C. Influences des modifications chimiques

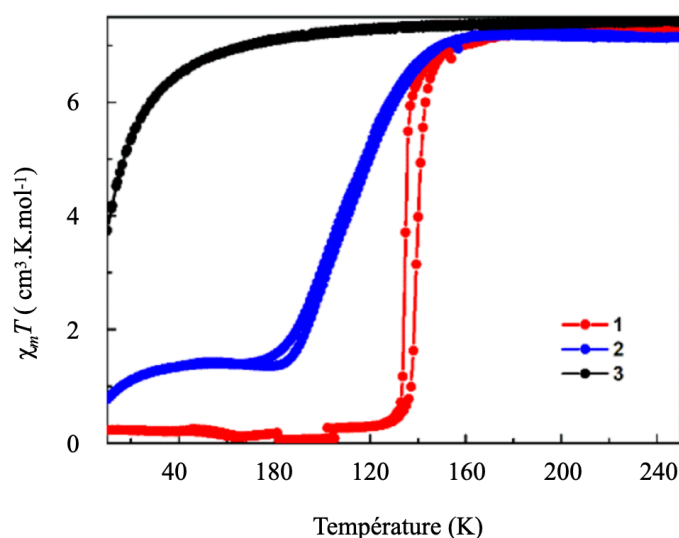
Comme évoqué précédemment, en plus des phénomènes physiques l'influençant, la transition dépend de paramètres chimiques (Cf. Schéma 2).

Ces facteurs agissent principalement sur l'environnement chimique du cation métallique et donc de l'octaèdre entraînant des modifications au niveau moléculaire (soit sur le champ des ligands, soit sur la géométrie de l'octaèdre ou dans le réseau cristallin).

#### 1. Influence de la modification du ligand

La modification chimique la plus étudiée concerne la nature du ligand. En effet, celle-ci joue un rôle décisif sur la transition. La conception et la modification du ligand permettent de moduler les propriétés électroniques et stériques et donc de faire varier la force du champ des ligands.

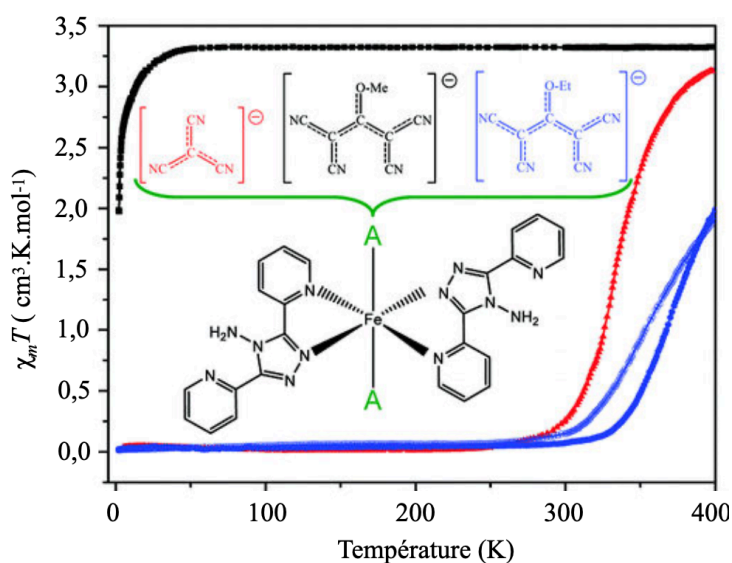
En 2019, Wang et al.<sup>[85]</sup> ont étudié l'influence de la position et de la nature d'un groupement (-Cl, -CH<sub>3</sub>) au sein du ligand x-N-phénylméthylène-4-amino-1,2,4-triazole (xL), x étant la position que prend le groupement sur le cycle aromatique soit en méta, en para ou en ortho, dans les complexes de type [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(xL)<sub>5</sub>(NCS)<sub>4</sub>].yMeOH. Ainsi, les composés substitués en ortho ont une transition complète ; ceux substitués en méta présentent une transition en deux étapes, incomplètes et à des températures plus basses ; et enfin, lorsque substitués en para, les composés sont paramagnétiques (100 % HS) (Figure 25).



**Figure 25.** Influence de la substitution et la nature du ligand dans les complexes neutres [Fe<sub>2</sub>(xL)<sub>5</sub>(NCS)<sub>4</sub>].yMeOH (- ortho, - méta, - para), pour x = -Cl.<sup>[85]</sup>

Ils ont montré que la substitution n'a aucun effet électronique notable et que seules les modifications stériques (induisant des modifications structurales) ont une incidence sur le phénomène de transition.

Un autre exemple a été décrit, par Dupouy et al. en 2008,<sup>[86]</sup> sur une série de complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{abpt})_2(\text{A})_2]$ , (abpt = 4-amino-3,5-bis (pyridin-2-yl) -1,2,4-triazole). L'étude s'est portée sur l'influence du ligand anionique polynitrile  $\text{A}^-$ . Les anions utilisés dans ce cas sont  $\text{tcm}^-$  (tricyanométhane),  $\text{tCNOMe}^-$  (1,1,3,3-tétracyano-2-méthoxypropénure) et  $\text{tCNOEt}^-$  (1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxypropénure). Le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{abpt})_2(\text{tCNOMe})_2]$  ne présente aucune transition, le composé est 100 % BS. Lorsque  $\text{tCNOMe}^-$  est remplacé par  $\text{tCNOEt}^-$  ou par  $\text{tcm}^-$ , le champ des ligands est impacté de manière assez importante pour conduire dans les deux cas à des transitions graduelles (Figure 26).



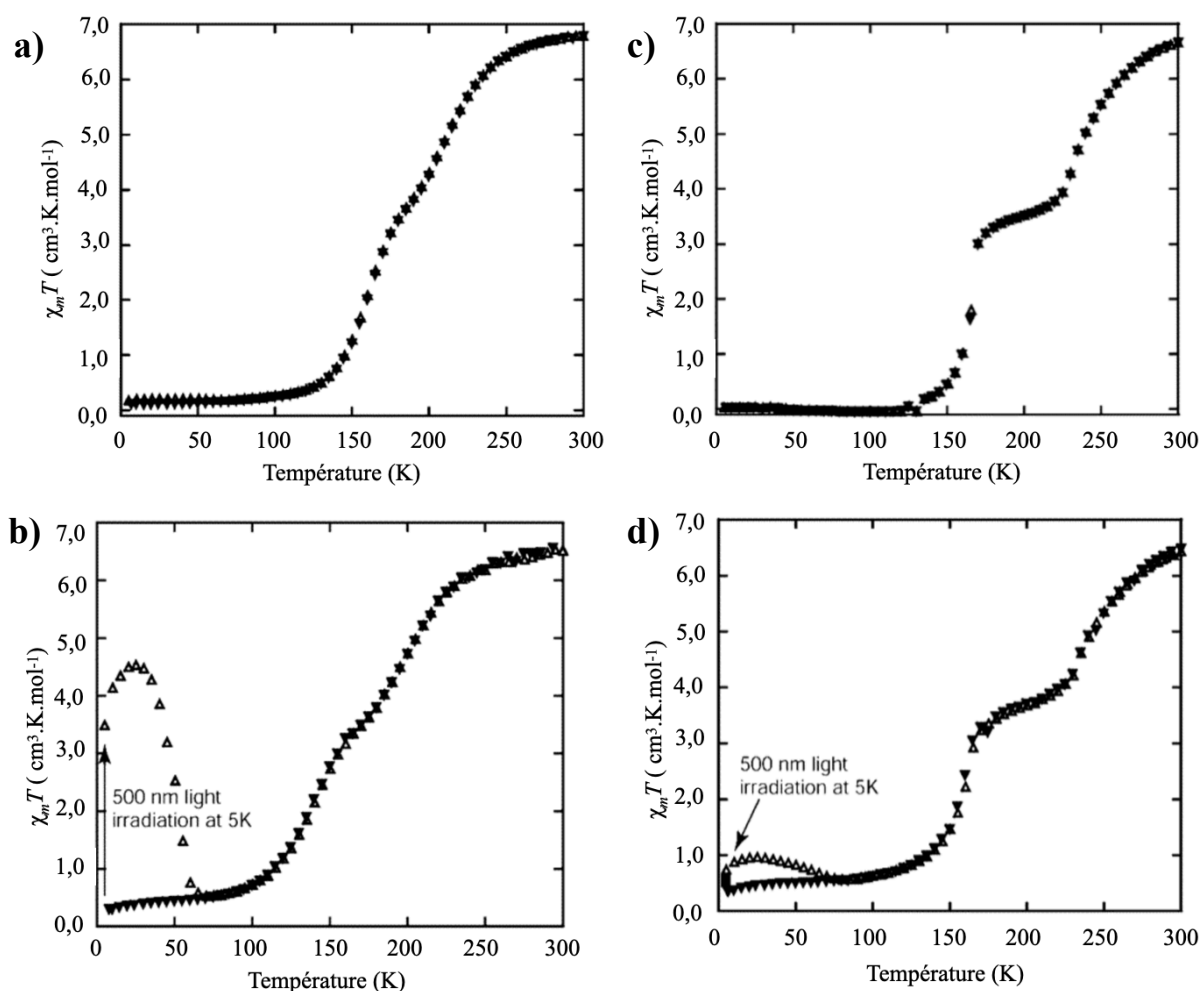
**Figure 26.** Influence de la substitution et la nature du ligand dans les complexes neutres  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{abpt})_2(\text{A})_2]$  (-  $\text{tcm}^-$ , -  $\text{CNOEt}^-$ , -  $\text{tCNOMe}^-$ ).<sup>[86]</sup>

## 2. Influence de la modification du contre-ion

Dans le cas des complexes ioniques, le système nécessite un contre-ion. La nature et la taille de celui-ci influencent grandement l'organisation de l'assemblage cristallin (interactions

intermoléculaires), car les anions présents dans le réseau jouent un rôle non négligeable sur la coopérativité et donc sur les caractéristiques de transition.

Le groupe de Matsumoto<sup>[87]</sup> a étudié l'influence de l'anion dans une famille de composés  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]\text{X}$  avec  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$  ligand hexadentate ( $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}} = \text{Tris}[2-(((2\text{-méthylimidazol-4-yl})\text{-méthylidène})\text{-amino})\text{-éthyl}]\text{amine}$ ) et  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ . Ils ont montré que la taille du contre-ion impacte de manière significative les interactions des couches inter- et intramoléculaires au sein du réseau, ce qui modifie alors les signatures magnétiques de la transition. Tous les complexes montrent une transition en deux étapes, avec un allongement du plateau selon la taille du contre-ion (Figure 27).

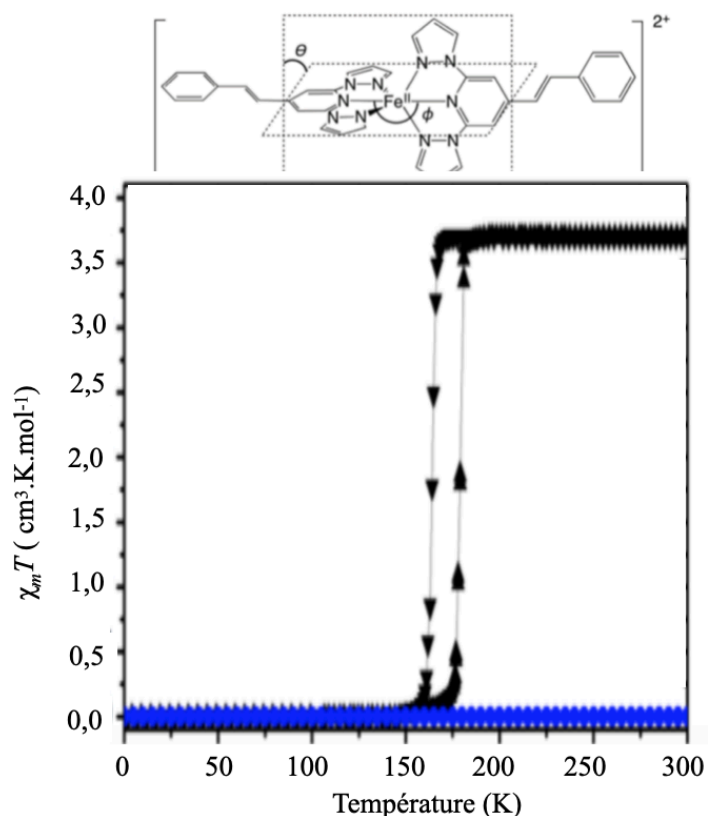


**Figure 27.** Influence de la modification de l'anion dans les systèmes  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]\text{X}$  avec **a)**  $\text{ClO}_4^-$ , **b)**  $\text{BF}_4^-$ , **c)**  $\text{PF}_6^-$  et **d)**  $\text{AsF}_6^-$ .<sup>[87]</sup>

### 3. Influence du solvant

La nature des solvants dans les complexes à transition de spin peut jouer un rôle majeur dans l'allure des transitions.

Un exemple assez simple de ce phénomène a été décrit par Fumanal et al.<sup>[88]</sup> Ils ont étudié l'effet du solvant (acétone ou carbonate de propylène) dans le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{E-dpsp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{Solvant}$  ( $\text{E-dpsp} = 2,6\text{-bis}(1\text{H-pyrasol-1-yl})\text{-5-styrylpyridine}$ ) (Figure 28).



**Figure 28.** Influence du solvant dans les complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{E-dpsp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{Solvant}$  avec - acétone et - CP.<sup>[88]</sup>

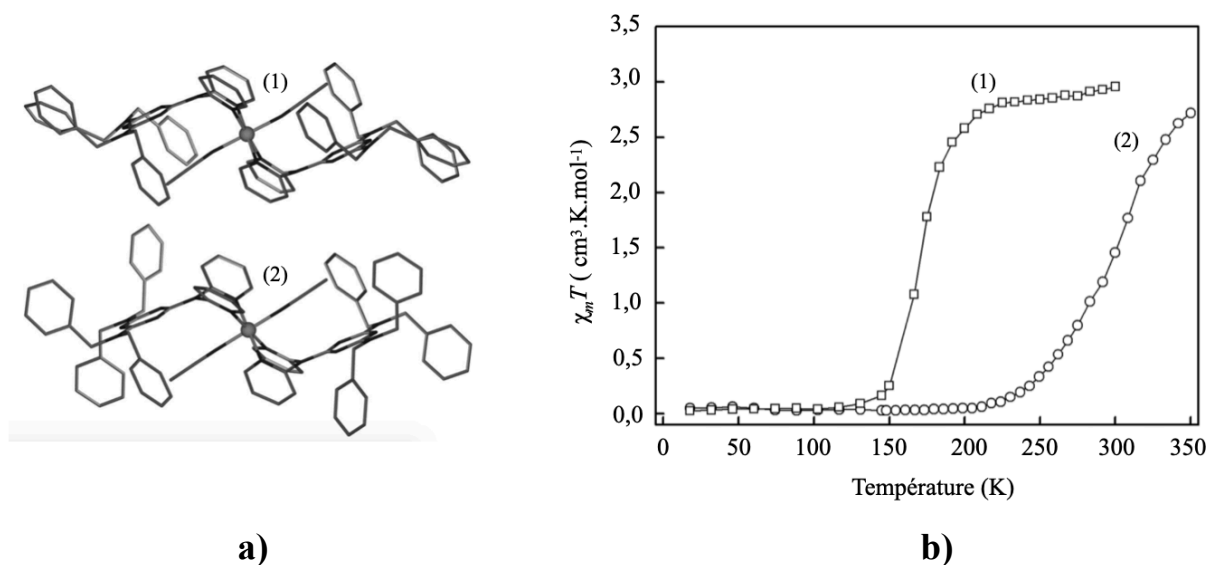
Dans ce cas, ils ont observé que lors du remplacement de l'acétone par du carbonate de propylène (CP), la transition abrupte avec hystérèse ( $T_{1/2\uparrow} = 179 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 164 \text{ K}$ ) observée avec l'acétone disparaît. Le dérivé devient un complexe diamagnétique (100% BS) en présence de PC. Ils ont conclu que le composé contenant de l'acétone possède une sphère de coordination très déformée influençant grandement l'enthalpie  $\Delta H_{el}$  (Cf. Section IV.B.1). Celui contenant du CP présente une sphère de coordination peu déformée, il n'a donc aucun impact sur cette enthalpie. Dans le cas de l'acétone, il est clair que le solvant induit une

distorsion de la géométrie du complexe Oh, ainsi que de nombreuses interactions au sein de l'assemblage cristallin.

#### 4. Polymorphisme

Lorsque cela est possible, l'étude du polymorphisme dans les complexes à transition de spin<sup>[89]</sup> est intéressante car elle permet de mieux comprendre l'impact de la structure sur les propriétés de transition de spin.

Un exemple de cette influence a été décrit en 2012 par Murray et al.,<sup>[90]</sup> pour les composés  $\alpha$ -trans-[Fe<sup>II</sup>(NCS)<sub>2</sub>(DBB)<sub>2</sub>] (1) et  $\beta$ -trans-[Fe<sup>II</sup>(NCS)<sub>2</sub>(DBB)<sub>2</sub>] (2) (Figure 29).



**Figure 29.** Effet du polymorphisme sur la transition de spin **a)** représentation des structures de (1) et (2) ; **b)** étude des propriétés magnétiques des composés (1) et (2) .<sup>[90]</sup>

Les transitions de spin de ces deux complexes sont très différentes. En effet le complexe (1) présente une transition relativement abrupte et complète avec une température  $T_{1/2} = 170$  K alors que le complexe (2) montre une transition complète mais graduelle autour de 300 K. Les deux complexes co-cristallisent, leur différence première réside en leur groupe d'espace qui est monoclinique  $P2_1/C$  pour (1) et triclinique  $P_{-1}$  pour (2). C'est l'arrangement et l'orientation du ligand DBB au sein du complexe du fait d'interactions intermoléculaires très différentes qui induisent des groupes d'espace différents entre les deux phases.



## V. Matériaux polyfonctionnels

Jusqu'à présent nous n'avons présenté que des exemples de complexes présentant la seule propriété de transition de spin. Comme nous l'avons déjà évoqué ces systèmes sont intéressants puisqu'ils permettent d'envisager des applications en jouant sur la température, la pression... Une évolution récente dans le domaine concerne le développement de nouveaux matériaux dans lesquels plusieurs propriétés coexistent et ou interagissent, tel que décrit dans quelques exemples récents.<sup>[91]</sup> Ces matériaux bifonctionnels allient la propriété magnétique à la conductivité<sup>[92]</sup>, ou à des propriétés optiques (telles que la luminescence),<sup>[93-95]</sup> ou à des propriétés diélectriques.<sup>[96]</sup> Une autre approche consiste, en jouant sur la nature des substituants portés par les ligands à élaborer des cristaux liquides commutables<sup>[97]</sup> ou encore à inclure des complexes à TS dans des matrices polymériques (nanoparticules, dopages...). Ces derniers exemples permettant d'envisager un développement à l'échelle industrielle plus accessible.

Dans le cas de nos travaux, nous avons abordé deux approches.

D'une part nous sommes intéressés aux matériaux possédant les propriétés de transition de spin et de luminescence, propriété intéressante tout d'abord par son aspect théorique (changement d'énergie affectant la transition), mais aussi comme méthode de détection de la transition de spin.<sup>[94,96]</sup> Il existe dans la littérature<sup>[94-96,98-99]</sup> quelques exemples de composés à transition de spin luminescents, mais ceux-ci restent assez rares. Cependant, on observe deux stratégies de synthèse distincte, la première étant l'ajout d'un groupement luminophore de façon covalente à un complexe métallique à transition de spin (par le ligand notamment)<sup>[94-95]</sup>, et la seconde via le contre-ion d'un complexe ionique.<sup>[107]</sup>

D'autre part, nous avons étudié les possibilités d'inclure nos systèmes dans des matrices polymériques organiques à savoir des polymères dérivés du Nafion®. En effet, leur insertion/dépôt sur un polymère pourrait alors permettre de nombreuses applications. Dans la plupart des cas, l'utilisation des matériaux à transition de spin dans les polymères s'effectue via des nanoparticules (spin coating, dispersion).<sup>[100]</sup>

Dans cette partie, nous aborderons les généralités sur la luminescence, les systèmes à base de polymères seront décrits dans le chapitre IV.

## A. La luminescence et l'émission

La luminescence consiste en une émission d'un rayonnement électromagnétique d'origine non thermique, à la différence de l'incandescence. C'est en fait une émission de lumière, dans la région de l'ultraviolet à l'infrarouge, d'une substance qui restitue sous la forme de photons une partie de l'énergie absorbée (état électronique excité).<sup>[101]</sup>

Il existe en réalité plusieurs types de radiations suivant le mode d'excitation :

- la photoluminescence, excitation via des photons : fluorescence et phosphorescence en sont deux sous-catégories,
- la radioluminescence, excitation via des radiations ionisantes (X,  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ),
- l'électroluminescence, excitation via un champ électrique (LED),
- la thermoluminescence, excitation via la température,
- la bioluminescence, excitation via des réaction chimiques, phénomène assez commun dans la nature,
- la sonoluminescence, excitation via des ultra-sons.

Dans notre cas, nous nous intéressons particulièrement à la fluorescence et à la phosphorescence.

## B. Photoluminescence

La luminescence est provoquée par l'absorption d'un photon (Schéma 4).

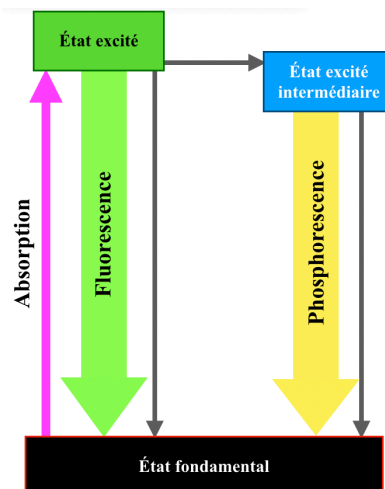
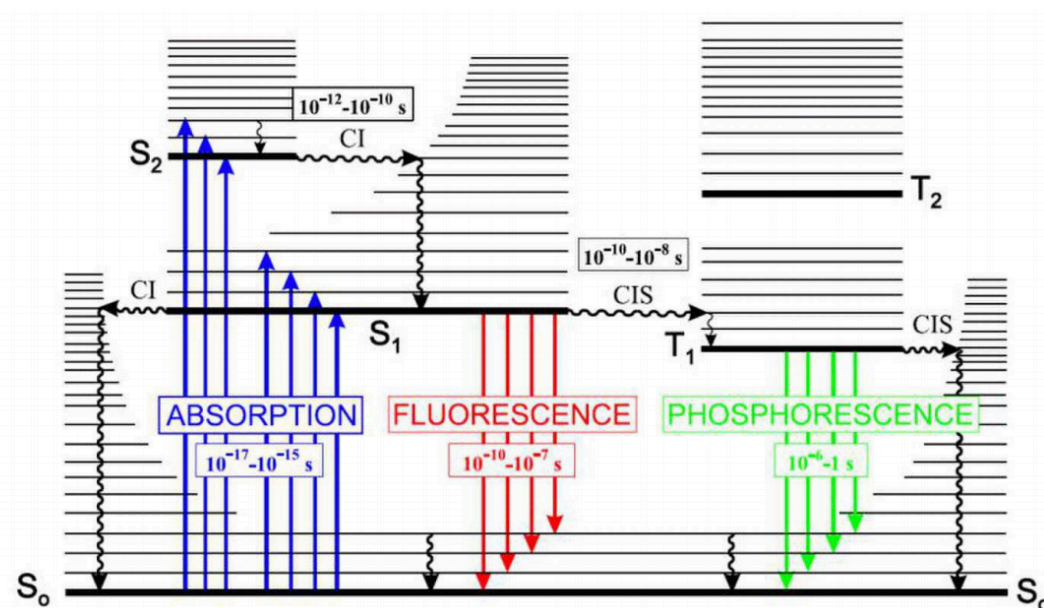


Schéma 4. Schématisation de l'absorption d'un photon.

Comme indiqué ci-dessus, le terme photoluminescence regroupe les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. La différence entre les deux réside dans la durée de la phase intermédiaire lors de la désexcitation. Dans le cas de composés fluorescents, l'émission est immédiate et de l'ordre de la nanoseconde, alors que pour des composés phosphorescents, l'émission dépasse la microseconde voire la seconde.

Sous irradiation, un composé dit luminescent est capable d'absorber l'énergie (photon) impliquant le passage des électrons de la couche fondamentale à un état excité<sup>[103]</sup> (Figure 30).



**Figure 30.** Diagramme des niveaux énergétiques de Perrin-Jablonski<sup>[102]</sup> S<sub>0</sub> = état fondamental, S<sub>n</sub> = état excité singulet d'ordre n, T<sub>n</sub> = état triplet d'ordre n, CI = conversion interne, CIS = croisement intersystèmes, encadrés = durées moyennes des différents phénomènes en seconde.

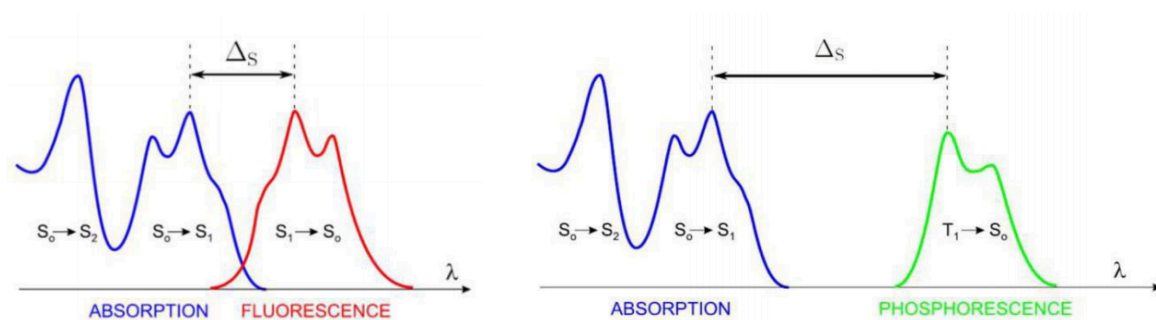
Afin de revenir à son état fondamental, l'espèce excitée peut passer par deux chemins :

- le premier : le composé relaxe via une conversion interne (CI), c'est la fluorescence ;
- le second : l'état fondamental subit un croisement intersystèmes (CIS) et accède à un état triplet T<sub>1</sub>, c'est la phosphorescence.

L'émission phosphorescente est dite transition interdite car elle passe d'un état triplet (T<sub>1</sub>) à un état singulet (S<sub>0</sub>). La perte d'énergie issue de la relaxation induit une diminution de

l'énergie, par rapport à l'énergie des photons absorbés. Les spectres de photoluminescence se trouvent donc à des énergies plus basses.

Ce déplacement vers les plus basses énergies est noté déplacement de Stokes<sup>[101]</sup> ( $\Delta_S$ ) (Figure 31), et est défini comme l'écart entre la position du maximum de la première bande d'absorption et celle du maximum du spectre d'émission.



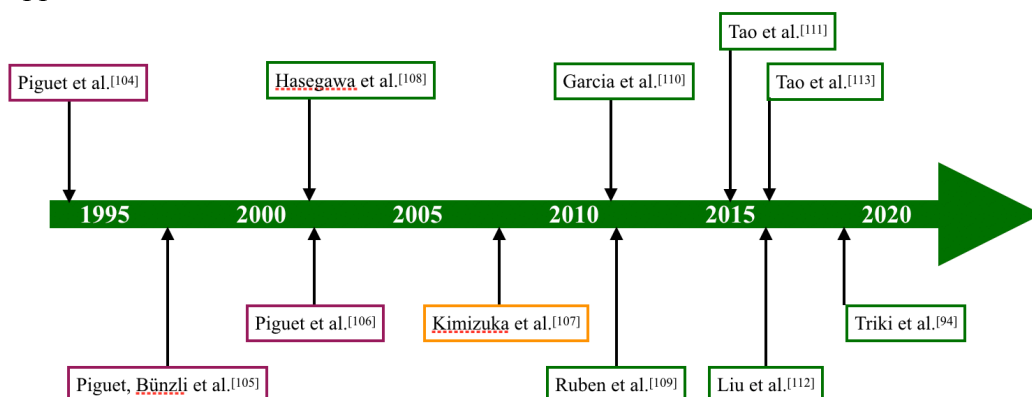
$\Delta_S$  (cm-1) : déplacement de Stokes

**Figure 31.** Représentation théorique du déplacement de Stokes pour la fluorescence et la phosphorescence.<sup>[101]</sup>

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux composés à transitions de spin fluorescents.

### C. Exemples de complexes à transition de spin fluorescents

Comme indiqué en Figure 32, ces dernières années, plusieurs matériaux bifonctionnels ont été rapportés.



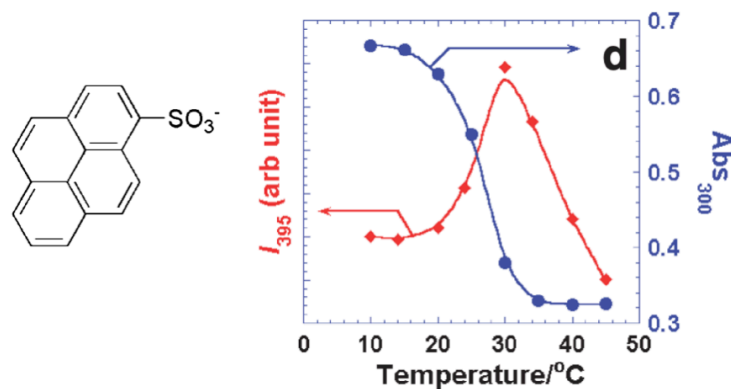
**Figure 32.** Développement des matériaux à transition de spin fluorescents.<sup>[104]</sup>

La bifonctionnalité de ces matériaux est obtenue soit :

- par l'intégration d'un groupement luminophore sur un ligand ;<sup>[94,108-113]</sup>
- par l'association d'un métal des terres rares au complexe ;<sup>[104-106]</sup>
- par l'utilisation d'un luminophore comme contre ion du cation à transition de spin.<sup>[107]</sup>

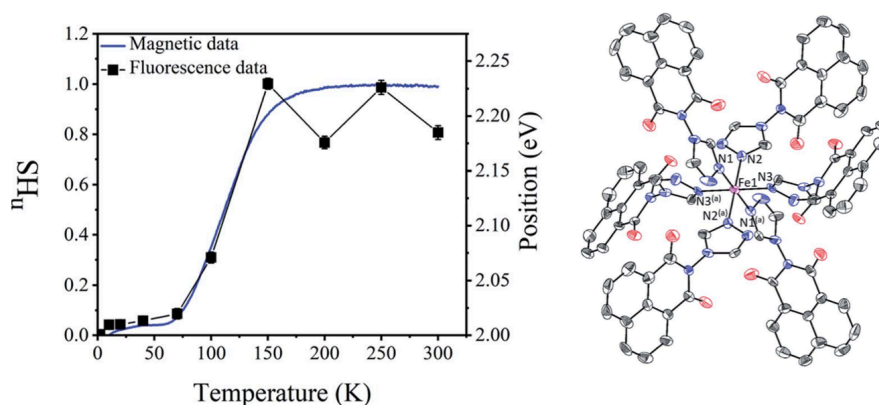
Les premiers exemples sont apparus dans les années 1990 et ont été décrits par Piguet et al.<sup>[104,105]</sup> Les auteurs ont rapporté une série de complexes métalliques associant transition de spin et métaux des terres rares. Ces travaux ont été les premiers à introduire l'idée que le fer (II) pouvait agir comme modulateur de la luminescence des ions lanthanides dans les complexes hétérodimétalliques. L'une des séries est formée à partir du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^2)_2]^{2+}$  ( $\text{L}^2$  : 2-{6-[1-(3,5-diméthoxybenzyl)-1*H*-benzimidazol-2-yl]pyridin-2-yl}-1,1'-diméthyl-5,5'-mééthylène-2'-(5-méthylpyridin-2-yl)bis[1*H*-benzimidazole]) et donne par réaction avec des lanthanides Ln (Ln : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) le complexe  $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^2)_3]^{5+}$ . Celui-ci présente un thermochromisme dans l'acétonitrile entre 243 et 333 K. Les études magnétiques réalisées en solution ont montré que les complexes hétérodimétalliques présentent des transitions de spin partielles. Le complexe composé de Eu (III)  $[\text{LnFe}^{\text{III}}(\text{L}^2)_3]^{5+}$ , a montré que l'état de spin du Fe (II) impacte la luminescence du complexe (blocage de la luminescence).<sup>[105]</sup>

En 2008, l'équipe de Kimizuka et al.<sup>[107]</sup> a présenté un nouveau complexe, composé de chaînes hydrophobes, le  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tris}(4-(3\text{-dodécyloxypropyl})-1,2,4\text{-triazole}))\text{L}_2]$  (L : 9,10-diméthoxyanthracène-2-sulfonate ou L : 1-pyrènesulfonate). C'est le contre-ion qui est luminescent. Les interactions sont donc de type ionique. Le complexe se présente dans le toluène sous forme de nanofibres présentant une transition de spin. Dans les deux cas, seul le complexe avec pour contre-ion le 1-pyrènesulfonate montre qu'à l'état BS, la luminescence de ce contre-ion est bloquée via le transfert d'énergie dû à la transition. Ce blocage résulte du transfert de charge métal-ligand. Lorsque celui-ci passe à l'état HS, la luminescence réapparaît à partir du passage de l'état BS vers le HS (à environ 20 °C), cependant celle-ci diminue à nouveau après 30 °C à cause de l'instabilité de la molécule à cette température (Figure 33).



**Figure 33.** a) Ligand anionique 1-pyrènesulfonate ; b) représentation de l'abondance des nanofibres de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tris}(4\text{-}(3\text{-dodécyloxypropyl)-1,2,4-triazole})_3)]$  avec l'anion 1-pyrènesulfonate dans le toluène.<sup>[107]</sup>

Enfin depuis, plusieurs exemples de complexes, formés avec un groupement luminophore attaché au ligand, ont été synthétisés.<sup>[108-113]</sup> Récemment, en 2019, notre équipe a décrit le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{naphtrz})_6](\text{tcsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ , (naphtrz : N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide ; (tcsme)<sup>-</sup> : anion 1,1,3,3-tétracyano-2-thiométhylpropénure). Celui-ci est fluorescent, et présente une transition graduelle avec  $T_{1/2} = 114 \text{ K}$ . Ce complexe montre une bonne corrélation entre la fluorescence et la transition de spin, indiquant alors que la transition de spin module la fluorescence du complexe<sup>[94]</sup> (Figure 34).



**Figure 34.** a) Représentation de la fraction HS du complexe  $[\text{Fe}(\text{naphtrz})_6](\text{tcsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  corrélée aux résultats observés par fluorescence ; b) représentation ortep du complexe monomérique  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{naphtrz})_6](\text{tcsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>[94]</sup>

## VI. Références

1. **a)** M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter I-III **b)** P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top Curr. Chem.*, **2004**, 233.
2. **a)** O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718 ; **b)** O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, 1998, 279, 44 ; **c)** M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, 2493.
3. **a)** P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2024 ; **b)** J.-F. Létard, *Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550 ; **c)** O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2152 ; **d)** J. A. Kitchen, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2072 ; **e)** B. Weber, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2493 ; **f)** S. Brooker, J. A. Kitchen, *Dalton Trans.*, **2009**, 7331 ; **g)** O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
4. **a)** L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti R. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809 ; **b)** L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1931**, 64, 2591 ; **c)** L. Cambi, L. Szegö, A. Cagnasso, *Atti, R. Accad. Naz. Lincei*, **1932**, 15, 266 ; **d)** L. Cambi, L. Szegö, A. Cagnasso, *Atti, R. Accad. Naz. Lincei*, **1932**, 15, 329 ; **e)** L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1933**, 66, 656 ; **f)** L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1937**, 70, 2067.
5. L. Pauling, C. D. Coryell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1936**, 22, 210.
6. R. C. Stouffer, D. H. Bush, W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732.
7. **a)** K. Madeja, E. König, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, 25, 377 ; **b)** W. A Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
8. A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1964**, 280, 235.
9. Y. Garcia, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.*, Vol. 234; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **2004**, 49
10. **a)** D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L.F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *Chem. Comm.*, **1989**, 1322 ; **b)** M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1993**, 54, 421 ; **c)** P. M. Becker, C. Förster, L.

- M. Carrella, P. Boden, D. Hunger, J. van Slageren, M. Gerhards, E. Rentschler, K. Heinze, *Chemistry Eur. J.*, **2020**, 26(32), 7199.
11. **a)** J. H Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*; **1974**, 96, 7833; **b)** M. E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669 ; **c)** S.-Z. Zhao, C.-Y. Qin, S.Wang, M.Yamashita, Y.-H. Li,W. Huang, *Dalton Trans.*, **2020**, 49(14), 4293.
  12. L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503.
  13. H. J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2450.
  14. E. König, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 471.
  15. S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2008**, 34, 237.
  16. K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3101.
  17. B. Weber, E.-G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 465.
  18. P. J. Van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, Vol. 233, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **2004**, 259.
  19. **a)** R. C. Stoufer, D. W Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1167 ; **b)** D. Gatteschi, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3023; **c)** J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 589 ; **d)** J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255 ; **e)** J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5535 ; **f)** K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schrober, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5457 ; **g)** A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 9-10.
  20. H.-H. Cui, J. Wang, X.-T. Xue, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 9304.
  21. N. Bridonneau, J. Long, J.-L. Cantin, J. von Bardelen, S. Pillet, E.-E. Bendeif, D. Aravena, E. Ruizd, V. Marvaud, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 8229.
  22. **a)** P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1 ; **b)** H.Ma, J. L. Petersen, V. G. Young, Jr., G. T. Yee, M. P. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(15), 5644.
  23. J.-P Launay, M. Verdaguer, *Electrons in Molecules : From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford, **2018**, Chapitre II, 121.



24. L. Capes, *Adressage Optique Des Matériaux À Transition de Spin Du Fer (II)*, thèse Université de Bordeaux, **2000**.
25. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimie Inorganique*, De Boeck, **1996**.
26. **a)** P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 2024 ; **b)** P. Gütlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; **2012**, 638, 15.
27. W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *C. R. Chimie*, **2018**, 21, 1060.
28. **a)** K. Hosoya, T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takeda, J.-F. Meunier, G. Molnar, A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1682 ; **b)** F.-L. Yang, J. Tao, R.-B. Huang, L. S. Sheng, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 911 ; **c)** P. A. Anderson, T. Astley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. Skelton, E. R. T. Tiekink, H. Toftlund, A. H. White, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3505 ; **d)** S. Imatomi, T. Sato, T. Hamamatsu, R. Kitashima, N. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 2375 ; **e)** J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121 ; **f)** C. J. Adams, M. C. Muñoz, R. E. Waddington, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10633 ; **g)** J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062 ; **h)** G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Azomì, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 745 ; **i)** J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 203 ; **j)** E. Milin, S. Belaïd, V. Patinec, S. Triki, G. Chastanet, M. Marchivie, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9038 ; **k)** D. Müller, C. Knoll, B. Stöger, W. Artner, M. Reissner, P. Weinberger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 984 ; **l)** T. Ueno, Y. Ii, T. Fujinami, N. Matsumoto, S. Iijima, Y. Sunatsuki, *Polyhedron*, **2017**, 136, 13.
29. **a)** L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Chem. Commun.*, 2010,46, 2554 ; **b)** L. Zhang, G.-C. Xu, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1043 ; **c)** D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 271; **d)** A. Bousseksou, L. Salmon, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282, 209 ; **e)** B. Weber, E. Kaps, J. Weigand, C. Carbonera, J.-F. Letard, K. Achterhold, F. G. Parak, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 487.
30. **a)** S. M. Nelson, P. D. A. McIlroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waidel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 991 ; **b)** S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi,

- Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3240 ; c) H. Liu, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 122511.
31. M. Quesada, P. de Hoog, P. Gamez, O. Roubeau, G. Aromí, B. Donnadieu, C. Massera, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1353.
32. S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3240.
33. E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1241.
34. a) A. Arroyave, A. Lennartson, A. Dragulescu-Andrasi, K. S. Pedersen, S. Piligkos, S. A. Stoian, S. M. Greer, C. Pak, O. Hietsoi, H. Phan, S. Hill, C. J. McKenzie, M. Shatruk, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 5904 ; b) C. Hogue, H. L. C. Feltham, R. G. Miller, S. Brooker, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 4152.
35. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J-F. Létard, D. Chasseau, *Top Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97 .
36. E. Collet, P. Guionneau, *C. R. Chimie*, **2018**, 21, 1133.
37. E. König, *Complex Chem*, Springer Berlin Heidelberg, **1991**, 51.
38. H. J. Shepherd, P. Rosa, I. A. Fallis, P. Guionneau, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, 73, 193.
39. P. Gütlich, Y. Garcia, H. Spiering, *Magnetism: Molecules to materials IV*, Wiley-VCH : Weinheim, **2003**.
40. P. Guionneau, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 382.
41. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, Zarembovitch, *J. Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152.
42. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546.
43. J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2100.
44. P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC*, **2001**, 4, 161.
45. F. A. Deeney, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan; J. Nelson, S. J. Teat, W. Clegg, *Dalton Trans.*, **1998**, 1837.

46. M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, 1035.
47. M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, **2005**, 61, 25.
48. C. Atmani, *Approche polyédrique à base d'anions polynitrile : vers une nouvelle génération de matériaux à transition de spin*, Université de Bretagne occidentale, **2011**.
49. M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, 1035.
50. **a)** K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5147 ; **b)** J.K. McCusler, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2100.
51. A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J. F. Létard, P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2, 796.
52. M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 289, 62.
53. N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.*, **2016**, 29(2), 490.
54. T. Houari, E. Cuza, D. Pinkowicz, M. Marchivie, S. Yefsah and S. Triki, *Crystals*, **2018**, 8, 401.
55. J. A. Wolny, V. Schünemann, Z. Németh, G. Vankó, *C. R. Chimie*, **2018**, 21, 1152.
56. P. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry – Fundamentals and Applications*; Springer-Verlag, **2011** ; **c)** P. Gütlich, *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Ed. R. H. Herber, **1984**, 27 ; **d)** P. Gütlich, Y. Garcia, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2010**, 217, 012001.
57. J.A. Wolny, R. Diller, V. Schüneman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 16, 2635.
58. J.-P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J.J. MCGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 85.
59. A. Vargas, M. Zerara, E. Krausz, A. Hauser, L. Max, D. Lawson, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 1342.

60. N. Ould Moussa, G. Molnar, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 503.
61. K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top Curr. Chem*, **2004**, 233, 195.
62. E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11652.
63. W.-B. Chen, J.-D. Leng, Z.-Z. Wang, Y.-C. Chen, Y. Miao, M.-L. Tong, W. Dong, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 7820.
64. B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 10098.
65. L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2,173.
66. P. Gülich, *Met. Complexes, Springer berlin Heidelberg*, **1981**, 83.
67. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
68. **a)** K.F. Purcell, M.P. Edwards, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2620 ; **b)** R. Zimmermann, E. König, *J. Phys. Chem. Solid.*, **1977**, 38, 779 ; **c)** A.B. Koudriavtsev, *Chem. Phys.*, **1999**, 241, 109 ; **d)** J.D. Eshelby, *Solid State Phys.*, **1956**, 79 ; **e)** S. Ohnishi, S. Sugano, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **1981**, 14 , 39.
69. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, J. A. Real, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 12266.
70. A. B. Gaspar, G. Molnár, A. Rotaru, H. J. Shepherd, *C. R. Chimie*, **2018**, 21, 1095.
71. **a)** A. Galet, A.B. Gaspar, G. Agusti, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J. A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3571 ; **b)** V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7723.
72. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2274.
73. **a)** A. Galet, A. B. Gaspar, M.C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2949 ; **b)** E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 837.
74. Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 50.
75. **a)** A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden, J. P. Tuchagues, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 65; **b)** A.

- Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, 13, 451.
76. G. Chastanet, M. Lorenc, R. Bertoni, C. Desplanches, *C. R. Chimie*, **2018**, 21, 1075.
77. **a)** C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273. **b)** J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115.
78. **a)** S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, A., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1; **b)** S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, A., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2174.
79. D. Collison, C. D. Garner, C. M. Mc Grath, J. F. W. Mosselmans, M; D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Toung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 4371.
80. **a)** F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, P. Gütllich, *Hyper. Inter.*, **2000**, 126, 155 ; **b)** E. Freysz, S. Montant, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 394, 318 ; **c)** J. Degert, N. Lascoux, S. Montant, S. Létard, E. Freysz, G. Chastanet, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 206. 75
81. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.*, **2001**, 234, 261.
82. J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, **1982**, 906.
83. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543.
84. M. Mguenar Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, S. Triki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 305.
85. C.-F. Wang, Z.-S. Yao, G.-Y. Yang, J. Tao, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 1309.
86. G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8921.
87. M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Mastumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8406.
88. M. Fumanal, F. Jimenez, J. Ribas-Arino, S. Vela, *Inorg. chem.*, **2017**, 56, 4474.
89. J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 703.
90. T. M. Ross, B. Moubaraki, S. M. Neville, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1512.

91. **a)** M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaloz, F. M Romero, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 473 ; **b)** A. B. Gaspar, V. Ksebofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 2661 ; **c)** M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2068.
92. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447.
93. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3313.
94. B. Benaicha, K. V. Do, A. Yangui, N. Pittala, A. Lusson, M. Sy, G. Bouchez, H. Fourati, C. J. Gomez-García, S. Triki, K. Boukheddaden, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 6791.
95. **a)** C. Lochenie, K. Schötz, F. Panzer, H. Kurz, B. Maier, F. Puchtler, S. Agarwal, A. Köhler, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 700 ; **b)** J. Yuan, S.-Q. Wu, M.-J. Liu, O. Sato, H.-Z. Kou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 9426.
96. H.-B. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15074.
97. Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, O. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gütllich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4269.
98. Y. Garcia, F. Robert, A. D. Maik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850.
99. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter XIII.
100. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter XIV.
101. B. Valeur, *Molecular Fluorescence- Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
102. B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence-Principles and Applications*, Wiley-VCH : Weinheim, **2012**.
103. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter XIII.

104. C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Hopfgartner, J.-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1651.
105. C. Piguet, E. Rivara-Minten, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli G. Hopfgartner, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 421.
106. C. Edder, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3014.
107. H. Matzukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 446.
108. M. Hasegawa, F. Renz, T. Hara, Y. Kikuchi, Y. Fukud, J. Okubo, T. Hoshi, W. Linert, *Chem. Phys.*, **2002**, 277, 21.
109. Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850.
110. R. González-Prieto, B. Fleury, F. Schramm, G. Zoppellaro, R. Chandrasekar, O. Fuhr, S. Lebedkin, M. Kappesa, M. Ruben, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7564.
111. C.-F. Wang, R.-F. Li, X.-Y. Chen, R.-J. Wei, L.-S. Zheng, J. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1574.
112. C.-F. Wang, M.-J. Sun, Q.-J. Guo, Z.-X. Cao, L.-S. Zheng, J. Tao, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 14322.
113. J. L. Wang, Q. Liu, X.-J. Lv, R.-L. Wang, C.-Y. Duan, T. Liu, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 18552.

# Chapitre II

## Polymorphisme et isomorphisme dans les complexes anionique à transition de spin





## Table des matières

### Chapitre II. Polymorphisme et isomorphisme dans les complexes anionique à transition de spin

<b>I. Introduction générale et synthèses des ligands</b> .....	<b>075</b>
A. Introduction générale.....	075
B. Les ligands tris(2-pyridyl)méthane (tpCR).....	079
C. Synthèse du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt).....	080
1. Synthèse du précurseur tris(2-pyridyl)méthanol (tpCOH).....	080
2. Synthèse du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt).....	081
<b>II. Complexes polymorphes à transition de spin à base du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane(tpCOEt)</b> .....	<b>082</b>
A. Introduction.....	082
B. Résultats et discussion.....	083
1. Synthèse de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$ ( <b>1</b> ) et $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$ ( <b>2</b> ).....	083
2. Caractérisations structurales des composés ( <b>1</b> ) et ( <b>2</b> ).....	085
3. Propriétés magnétiques des composés ( <b>1</b> ) et ( <b>2</b> ).....	091
4. Spectroscopie infrarouge à température variable.....	094
5. Corrélation structure-propriétés.....	096
C. Conclusion.....	103
<b>III. Complexes isomorphes à transition de spin à base du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)</b> .....	<b>105</b>
A. Introduction.....	105
B. Résultats et discussion.....	105
1. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>3</b> ), $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCSe})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>4</b> ) et $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCBH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>5</b> ).....	105
2. Caractérisations structurales des composés ( <b>3</b> ), ( <b>4</b> ) et ( <b>5</b> ).....	106
3. Propriétés magnétiques des composés ( <b>3</b> ), ( <b>4</b> ) et ( <b>5</b> ).....	114

4. Spectroscopie infrarouge et corrélation du complexe (3), (4) et (5).....	121
C. Conclusion .....	128
<b>IV. Conclusion Générale .....</b>	<b>129</b>
<b>V. Références.....</b>	<b>132</b>

## I. Introduction générale et synthèses des ligands

### A. Introduction générale

La première partie de ce chapitre, concerne l'étude de nouveaux complexes à transition de spin (TS) à base de ligands tripodaux de la famille des tris(2-pyridyl)méthane (tpCR). Même si cette famille de composés a déjà été étudiée au sein de notre équipe par le passé,<sup>[1]</sup> dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés tout particulièrement au composé tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt). (Schéma 1)

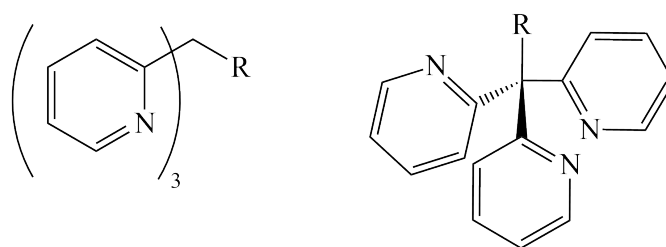
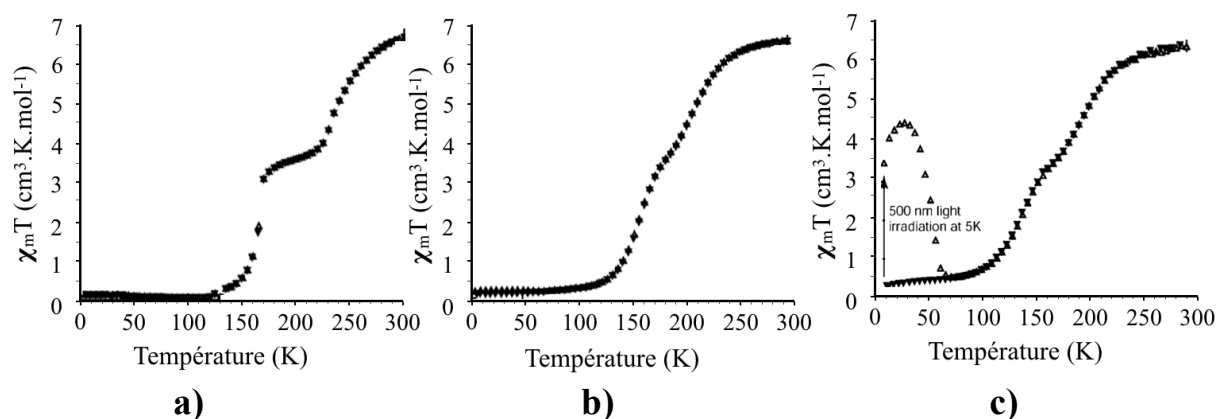


Schéma 1. Représentation du ligand type tpCR.

Ainsi, dans un premier temps, ce travail s'est focalisé sur la compréhension du phénomène de complexation de l'ion Fe(II) avec ces ligands, en particulier sur leur propension à favoriser le polymorphisme.<sup>[2]</sup> Dans un second temps, nous avons étudié l'impact des co-ligands anioniques se distinguant par des champs de ligands très différents dans le but de comprendre leur effet sur la transition de spin.

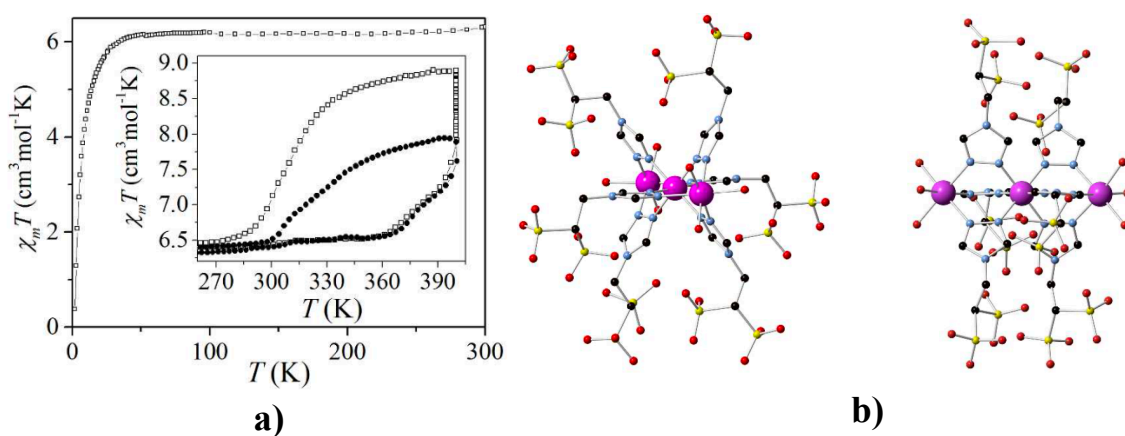
Il est important de noter que les complexes anioniques sont peu fréquents dans le domaine de la transition de spin et concernent principalement des dérivés des ions Fe(III)<sup>[3-8]</sup> et Fe(II)<sup>[2-9,14]</sup>. Dans le cas de l'ion métallique Fe(II), seuls trois systèmes distincts ont été décrits à ce jour. Le premier exemple publié en 2003<sup>[9]</sup> concerne une série de complexes de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ),  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$  étant le ligand tris[2-(((2-méthylimidazol-4-yl)méthylidène)amino)éthyl]amine qui agit comme un ligand hexadentate, soit neutre ou déprotonné, donnant lieu à la formation de deux complexes, l'un cationique  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}]^{2+}$ , l'autre anionique  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]^-$ , montrant chacun des propriétés de transition de spin. À l'état solide, ces systèmes peuvent être décrits comme des structures bi-dimensionnelles résultant d'interactions entre deux espèces Fe(II) à transition de spin, anionique et cationique. Cependant dans cet article, les auteurs n'ont pas isolé de sels simples,

de type alcalin ou tétraalkylammonium, de l'anion complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{LMe}]^-$ , permettant de discuter de la stabilité de celui-ci en solution (Figure 1).



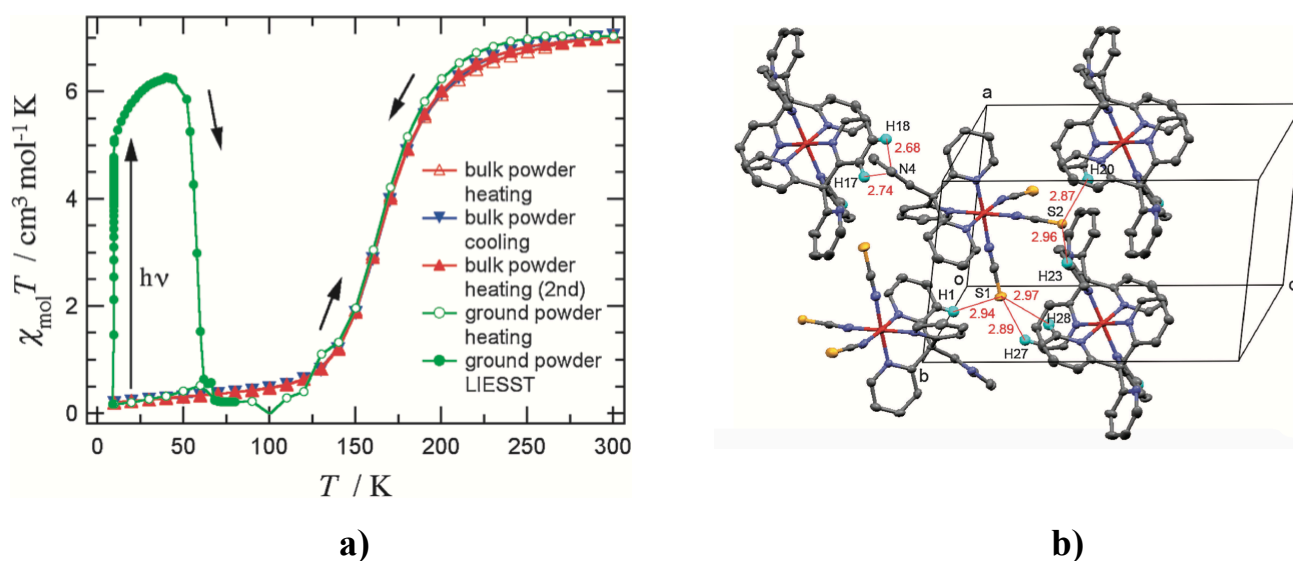
**Figure 1.** Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé en a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{LMe}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{LMe}]\text{PF}_6$  ; en b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{LMe}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{LMe}]\text{ClO}_4$  et en c)  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{LMe}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{LMe}]\text{BF}_4$ .<sup>[9]</sup>

Le deuxième exemple<sup>[10]</sup> concerne un complexe trinuéaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$  comportant le ligand anionique pontant le 4-(1,2,4-triazol-4-yl)éthanedisulfonate) (L). Ce composé possède une transition incomplète, car seul l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  central du trimère présente une transition de spin située au-dessus de la température ambiante, avec une large hystérèse qui peut atteindre environ 85 K de largeur lorsque le composé est refroidi à des vitesses très lentes (inférieure à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (Figure 2). Ce comportement est similaire à celui observé pour la majorité des trimères de  $\text{Fe}(\text{II})$  à base de ligands triazole. Ce point important sera discuté dans le chapitre III.



**Figure 2.** a) Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$  ; b) Représentation du complexe anionique  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ .<sup>[10]</sup>

La troisième famille concerne les complexes de Fe(II) à base de ligand tris(2-pyrididyl)méthane. Les premiers complexes à transition de spin de cette famille ont été rapportés en 2012 par Ishida et al.,<sup>[11]</sup> et sont synthétisés à partir du ligand rigide tétrakis(2-pyrididyl)méthane (py<sub>4</sub>C). Le complexe décrit est un complexe mononucléaire anionique de formule [Fe<sup>II</sup>((py<sub>4</sub>C)(NCS)<sub>3</sub>)<sup>-</sup>] dans lequel le métal est entouré d'un ligand tripodal tridentate (via les atomes d'azote des pyridine) et de trois anions thiocyanate comme co-ligands terminaux (Figure 3).



**Figure 3.** a) Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé [Fe<sup>II</sup>(py<sub>4</sub>C)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(py<sub>4</sub>C)<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> ; b) Arrangement moléculaire du composé à 100 K.<sup>[11]</sup>

Depuis, cette série de composé s'est enrichie avec d'autres complexes récapitulés dans le **Tableau 1**. L'ensemble des complexes connus est construit à partir d'une brique simple correspondant au complexe anionique [Fe<sup>II</sup>L(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (L ligand de type tris(2-pyrididyl)méthane), même si certains de ces exemples montrent un pont  $\mu$ -NCS. De plus, nous avons pu remarquer que tous ces composés présentent des propriétés magnétiques, certains des propriétés photo-magnétiques intéressantes.<sup>[11,15]</sup>

Complexe	Température de Transition	Type de coordination
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_4\text{C})_2][\text{Fe}^{\text{II}}((\text{py}_4\text{C})(\text{NCS})_3)_2]$ <sup>[111]</sup> [py <sub>4</sub> C = tetrakis(2-pyridyl)méthane]	$T_{1/2} = 161 \text{ K}$ $T_{\text{LIESST}} = 58 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_3\text{COH})(\text{NCS})_3](1\text{-PrOH})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[12]</sup> [py <sub>3</sub> COH = tris(2-pyridyl)methanol]	$T_{1/2} = 282 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_3\text{COH})(\text{NCS})_3](\text{H}_2\text{O})$ <sup>[15]</sup>	$T_{1/2\downarrow} = 224 \text{ K}$ and $T_{1/2\uparrow} = 246 \text{ K}$ $T_{\text{LIESST}} (36 \%) = 26 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_3\text{COH})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2](\text{PrOH})_2$ <sup>[16]</sup>	$T_{1/2} = 207 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[(\text{ph})_4\text{P}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_3(\text{py}_3\text{CCH}_3)]$ <sup>[13]</sup> [py <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> = 1,1,1-tris(pyridin-2-yl)éthane]	$T_{1/2} = 290 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpc-OMe})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_n]$ <sup>[1b]</sup>	$T_{1/2} = 199 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpc-OBn})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2]$ <sup>[1a]</sup>	Complexe ferromagnétique	(N, N', N'')
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}((2\text{-py})_3\text{C-}n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})(\text{NCS})_3]$ <sup>[14]</sup> [(2-py) <sub>3</sub> C- <i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> = 1,1,1-Tris(2-pyridyl)nonadécane]	$T_{1/2} = 185 \text{ K}$	(N, N', N'')
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py}_3\text{CR})(\text{NCS})_3]$ <sup>[17]</sup> (R <sub>1</sub> = C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (n = 1–7) and R <sub>2</sub> C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> CO <sub>2</sub> (n = 1–6))	$T_{1/2}$ autour de 320 K (1) $T_{1/2}$ autour de 220 K (2)	(N, N', N'')

**Tableau 1.** Récapitulatif des complexes à bases de tpCR et de Fe (II) récapitulant les transitions de spin obtenus pour chacun d'entre-eux.

Ces complexes anioniques présentent un intérêt particulier car ils permettent la conception de nouveaux matériaux bi-fonctionnels via l'introduction de contre-ions susceptibles de posséder des propriétés physiques spécifiques, telles que la luminescence ou encore des propriétés de conduction. Il est intéressant de noter que dans la famille des ligands tripodaux de type tris(2-pyridyl)méthane, l'obtention de sel est possible.<sup>[13,14]</sup> On peut alors associer le complexe anionique avec une grande variété de cations du plus simple, comme les tétraalkylammonium, au plus sophistiqué comme les complexes métalliques cationiques, certains possédant la propriété de TS.

Dans le cadre présent, nous avons choisi, dans un premier temps, de caractériser les complexes associant un cation simple, le tétraéthylammonium. Cependant avant de présenter

les principaux résultats, il nous a paru intéressant de faire un bref rappel bibliographique sur l'état de l'art dans la chimie de ces ligands.

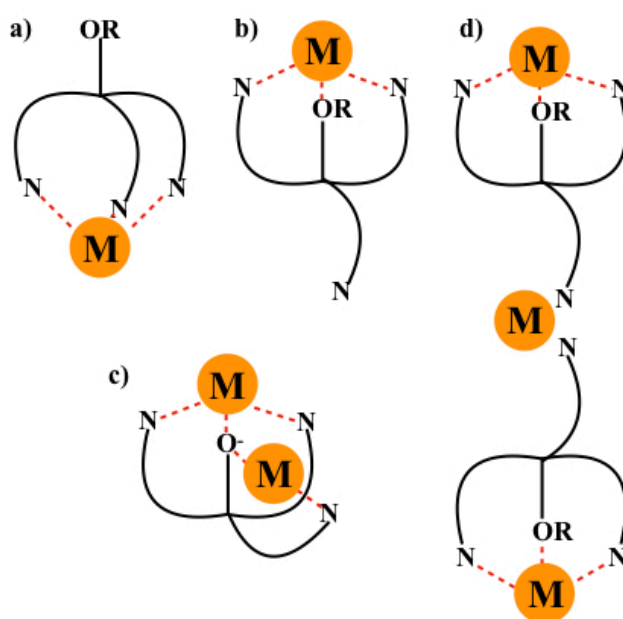
### B. Les ligands tris(2-pyridyl)méthane (tpCR)

Dans cette famille, le ligand le plus simple a été décrit par Wilbaut et al. en 1951<sup>[18]</sup> : le tris(2-pyridyl)méthanol (tpCOH). (Schéma 1; R = -OH)

Il faudra attendre les années 80 pour voir l'apparition des premiers complexes métalliques coordonnés avec ce ligand.<sup>[19]</sup> Ainsi, le ligand tpCOH, neutre, s'est révélé être un bon chélate pour certains ions métalliques.<sup>[20]</sup> En effet, selon la nature du métal utilisé, Szczepura et al.<sup>[21]</sup> ont montré que cette famille de ligands pouvait adopter quatre modes de coordination différents : tétradentate, tridentate, bidentate et bis(bidentate) dépendant fortement de la nature du métal (Schéma 2).

Ces différents modes de coordination permettent d'envisager de nombreuses possibilités d'obtention de polymorphes et d'isomères.

Ces ligands sont de bons chélates, car ils possèdent non seulement trois atomes donneurs, les atomes d'azote des groupes pyridine, mais aussi, ils imposent une certaine contrainte de par leur rigidité et leur géométrie.



**Schéma 2.** Mode de coordination possible des systèmes tpCOR a) (N, N', N'')-tpCOR<sup>[21]</sup> ; b) (N,N',O)-tpCOR<sup>[21,22]</sup> ; c) (N, N', O)-(tpCO-, N'')<sup>[23]</sup> ; d) (N, N', O)(μ-N'')-tpCOR<sup>[11]</sup>.

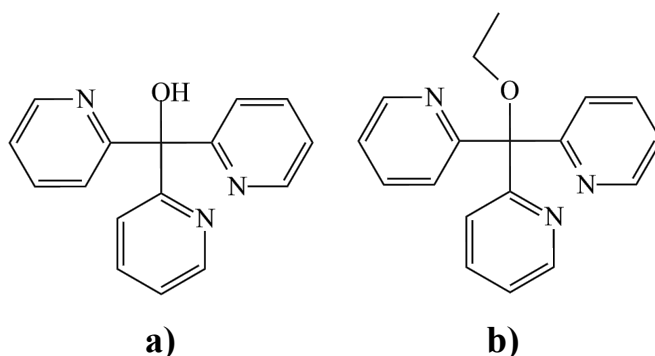


Outre ses propriétés intrinsèques, le ligand tpCOH peut aussi être fonctionnalisé via une substitution de la fonction alcool. C'est ainsi, que dans le cadre de cette étude, nous avons abordé la chimie de coordination du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt), décrit pour la première fois par White et al.<sup>[24]</sup> Toutefois, il a été très peu étudié au contraire des ligands tpCOH, -Me, peu encombrants ou des ligands faisant intervenir des groupements plus larges tels que les dérivés tpCOBn, -Py, -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>.

Dans le suite de ce chapitre, nous nous intéresserons tout d'abord à la description de la synthèse du ligand tpCOEt, puis nous décrirons deux complexes comme les deux premiers polymorphes anioniques à transition de spin. Enfin, nous décrirons trois complexes isomorphes afin d'étudier les effets du co-ligands anioniques sur les propriétés magnétiques

### C. Synthèse du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)

Le ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt), a été synthétisé à partir du précurseur tris(2-pyridyl)méthanol (tpCOH), lui même obtenu en deux étapes selon les travaux de Stack et al.<sup>[20a]</sup>, et de White & al.<sup>[24]</sup>.



**Schéma 3.** Structure des ligands, **a)** tris(2-pyridyl)méthanol (tpCOH) et **b)** tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt).

#### 1. Synthèse du précurseur tris(2-pyridyl)méthanol (tpCOH)

Le précurseur tpCOH a été préparé selon des méthodes déjà décrites dans la littérature avec de légères modifications permettant une augmentation significative du rendement de la synthèse (88-97 % au lieu de 60 %).

La synthèse détaillée est développée en partie expérimentale. Cependant, nous en ferons ici une brève description : ce dérivé a été synthétisé en deux étapes via la formation d'une

lithiopyridine (Schéma 4), elle-même obtenue par l'action du n-butyllithium sur la 2-bromopyridine à  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puis s'ensuit une réaction de addition nucléophile de la dipyridylcétone sur ce lithien afin d'obtenir le composé attendu.

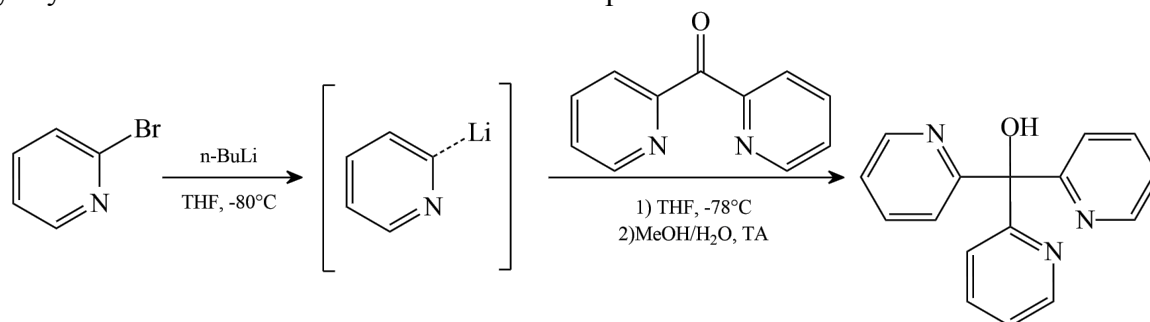


Schéma 4. Synthèse du ligand tpCOH.

## 2. Synthèse du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)

Le ligand tpCOEt a été obtenu, quant à lui, selon les méthodes décrites par Stack et al. [20a] en modifiant légèrement les conditions expérimentales (cf. Partie expérimentale). Il a été obtenu par la déprotonation du ligand tpCOH par l'hydrure de sodium, suivie d'une réaction de substitution nucléophile avec de l'iodoéthane (Schéma 5).

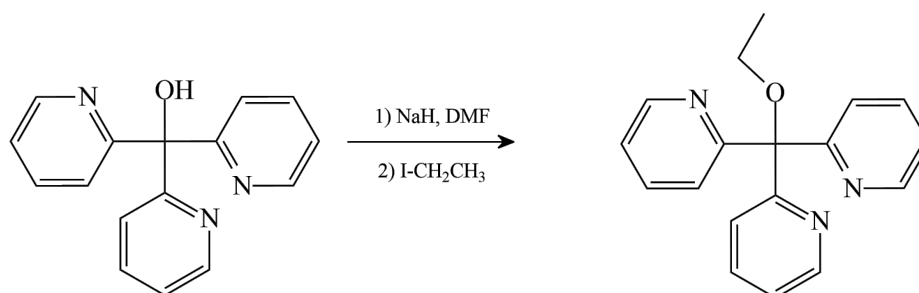


Schéma 5. Synthèse du ligand tpCOEt.

## II. Complexes polymorphes à transition de spin à base de ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)

### A. Introduction

Dans le cas des complexes tridentates, à notre connaissance, aucun cas de polymorphisme structural n'a été rapporté à ce jour. Cependant, ce phénomène est assez fréquent dans les complexes à TS comme montré dans une revue récente de Tao et al.<sup>[25]</sup>

Ainsi, sans en faire une présentation exhaustive, nous pouvons citer notamment deux exemples qui ont particulièrement retenu notre attention.

Le polymorphisme peut survenir lorsque le complexe à TS est photo-excité ou refroidi (symmetry breaking). On observe alors un changement structural tel que rapporté par Thomson et al.<sup>[26]</sup> en 2004 pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}]$  ( $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}) =$  dihydrobis(pyrazolyl)borate et phen = 1,10-phénanthroline). Il a été montré qu'une perte de symétrie se produisait lors du passage de l'état HS à BS, l'état HS correspondant à une maille monoclinique  $C2/c$  qui devient moins symétrique (triclinique  $P-1$ ) lorsque le composé commute à l'état BS par refroidissement. De même lorsque le composé est photo-excité, celui-ci commute à l'état HS et retrouve sa symétrie initiale ( $C2/c$ ).

Le second système a été étudié par C.F. Sheu,<sup>[27]</sup> en 2008, et concerne deux polymorphes du complexe  $[\text{t}\{-\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2\}\}]$  (abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) obtenus lors du processus de cristallisation. D'après ces travaux, bien que cristallisant dans le même groupe d'espace, les polymorphes rapportés possèdent des comportements magnétiques très différents. En effet l'un d'eux est paramagnétique alors que le second présente une transition incomplète en deux étapes avec un effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping). Les différences de comportement magnétique ont été attribuées à l'influence de l'assemblage au sein des réseaux de chaque composé.

Dans la suite de ce travail, nous allons décrire deux polymorphes de formules  $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N})_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_n$  ( $n=1,2$ ), de même type que le second système mentionné ci-dessus

## B. Résultats et discussion

### 1. Synthèse de $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$ (**1**) et $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$ (**2**)

Les complexes  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**) et  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**) sont des polymorphes dont nous avons pu déterminer que l'un correspond à la phase thermodynamique et l'autre à la phase cinétique. En effet, les complexes (**1**) et (**2**) co-cristallisent à basse température ainsi qu'à température ambiante selon le temps d'agitation entre chaque étape, le temps de filtration, mais surtout la température à laquelle nous travaillons ainsi que l'humidité.

Nous pouvons noter, cependant, que le complexe (**3**) qui sera décrit dans la seconde partie de ce chapitre a aussi co-cristallisé à température ambiante avec les dérivés (**1**) et (**2**).

L'obtention de monocristaux de (**1**) a été rendue possible par une évaporation lente d'un mélange d'une solution 1/1 méthanol/acétonitrile comportant le ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt), le chlorure de fer (II) anhydre ainsi que le sel de thiocyanate de tétraéthylammonium. Le complexe (**1**) a été obtenu sous forme de cristaux cubiques orange au bout de 3 jours à - 28°C. Notons que l'agitation lors de l'ajout des réactifs ne doit pas dépasser 15 minutes, et que le temps, entre l'arrêt de l'agitation et la mise à froid, doit être inférieur à 10 minutes. Si cela n'est pas respecté la phase (**2**) apparaît.

Le complexe (**2**) quant à lui est obtenu avec les mêmes réactifs, à l'exception du sel de chlorure de fer (II) qui cette fois-ci est hydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), en milieu méthanolique uniquement. Les monocristaux, sous forme de plaquettes jaune pâle, ont été récupérés au bout de 5 minutes à température ambiante. Si l'on attend trop longtemps avant de filtrer, on voit apparaître sur leur surface des germes de la phase (**1**). L'obtention de cette phase cristalline n'est possible qu'à 20°C.

Nous pouvons donc conclure sur le fait que la phase (**2**) est en réalité la phase cinétique, car celle-ci apparaît rapidement lors de la synthèse des complexes. La phase (**1**) quant à elle, est plus lente à obtenir. De plus, la phase (**2**) se dégrade lorsque laissée trop longtemps à l'air alors que la phase (**1**) ne montre aucun signe de dégradation au cours du temps.

La synthèse détaillée et les données infrarouge, ainsi que les diffractogrammes sur poudre à température ambiante des deux complexes sont décrits dans la partie expérimentale.

Ces composés étant des polymorphes, leurs spectres infrarouge sont, comme attendu, identiques. Cependant, il nous a paru important de présenter ici certaines bandes de vibration, notamment les bandes des cycles aromatiques des pyridines du ligand tripodal (tpCOEt), et celles correspondant aux bandes de vibrations  $\nu_{C\equiv N}$  des ligands anioniques  $NCS^-$  (Tableau 2).

Bande de vibration (cm <sup>-1</sup> )	tpCOEt	(Et <sub>4</sub> N)NCS	(1)	(2)
$\nu_{C=N,aromatique}$	1586 (F)	-	1592 (m)	1593 (m)
$\nu_{C\equiv N}$		2055 (F)	2060 (F)	2060(F)

**Tableau 2.** Bandes infrarouge caractéristiques du ligand tpCOEt, de l'anion ( $NCS^-$ ) et des complexes (1) et (2).

Les spectres des deux complexes présentent une bande de vibration  $\nu_{C=N}$ , située à 1592 cm<sup>-1</sup> (1) et 1593 cm<sup>-1</sup> (2), attribuable aux groupements aromatiques du ligand. Le ligand non-coordiné possède une bande intense dans cette région à 1586 cm<sup>-1</sup>. Le léger déplacement vers les plus hautes énergies de cette bande indique la coordination du groupement aromatique pyridinique au métal. De plus, on observe à 2060 cm<sup>-1</sup>, une bande de vibration caractéristique des  $\nu_{C\equiv N}$  dans les deux composés. Cette bande comme la précédente se déplace de 5 cm<sup>-1</sup>, par rapport à celle de l'anion non coordiné, vers les plus hautes énergies confirmant la coordination de l'anion au centre métallique.

La bande dans la région de 2000-2100 cm<sup>-1</sup> permet de déterminer le mode de coordination de l'anion  $NCS^-$  (Cf. partie expérimentale). En effet, cet anion ambidentate peut se coordiner de trois manières différentes (Schéma 6).



**Schéma 6.** a) mode N-terminal (ligand isothiocyanato) ; b) mode S-terminal (ligand thiocyanato) ; c) mode pontant.

La spectroscopie infrarouge permet ainsi de définir le mode de liaison de ce ligand. [28-30] En effet, dans le cas où l'atome d'azote est lié au métal, le ligand est alors appelé ligand isothiocyanato et est caractérisé par des bandes de vibration se trouvant entre 2000 et 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Si le métal est lié au soufre, nous aurons un ligand thiocyanato et les bandes de vibration seront observées dans la région 2120-2080  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas présent, la bande de vibration étant observée à 2060  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons l'attribuer sans ambiguïté à une forme isothiocyanato coordonnée au métal, observation en accord avec les caractérisations structurales (Cf.II.B-) que nous présentons dans le paragraphe suivant.

### 2. Caractérisations structurales des composés (1) et (2)

Les complexes  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**) et  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**) ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. Le complexe (**1**) a été étudié à l'Université de Bretagne Occidentale à Brest (source  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )). Le complexe (**2**), ne diffractant pas correctement, a été enregistré en utilisant une source au cuivre à Nancy (Institut de Jean Barriol, UMR CNRS 7036), en collaboration avec le Dr. S. Pillet (source  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ )).

La structure cristalline du composé (**1**) a été déterminée à 110 K et à 293 K. La structure de la phase comportant le dérivé (**2**) a été déterminée à 90 K et à 150 K. Le [Tableau 3](#) récapitule les données cristallographiques les plus pertinentes, les données complètes sont à retrouver en partie expérimentale.

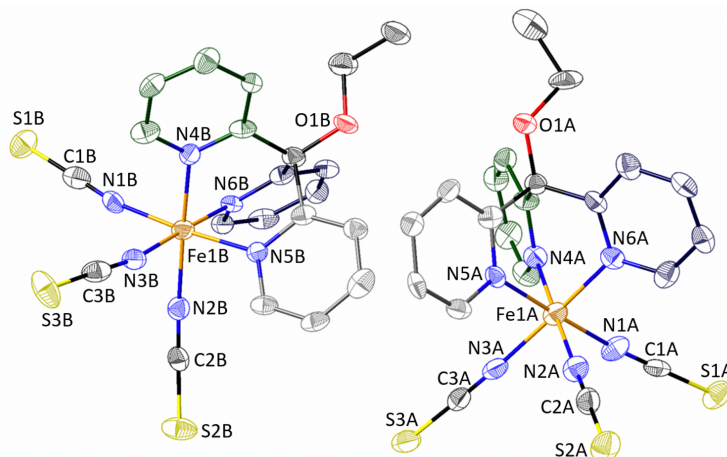
Composé	(1)		(2)	
Température / K	293	110	150	90
Couleur	Orange	Rouge	Jaune	
Formule brute	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>		C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> Fe <sub>1</sub> N <sub>7</sub> O <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	
Masse	1303,37		651,68	
Groupe d'espace	<i>P-1</i>		<i>Pca21</i>	
Système cristallin	Triclinique		Orthorhombique	
<i>a</i> / Å	10,5283(9)	10,3809(6)	15,7868(9)	15,6999(6)
<i>b</i> / Å	16,8703(14)	16,6105(9)	14,5350(7)	14,4810(3)
<i>c</i> / Å	20,8317(16)	20,1835(11)	14,0806(6)	13,9943(4)
$\alpha$ / °	70,837(7)	70,108(5)	90	90
$\beta$ / °	76,159(7)	75,477(5)	90	90
$\gamma$ / °	90,385(7)	89,594(4)	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3378,8(5)	3156,3(3)	3231,0(3)	3181,61(16)
<i>Z</i>	2		4	
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,281	1,371	1,340	1,361
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,664	0,711	5,826	5,916
F(000)	1368,0	1368,0	1368,0	1368,0
2 $\theta$ range (deg)	6,568 - 50	6,576 - 49,996	8,27-154,76	6,10 - 152,99
Reflection totale	21404	20983	18838	31466
Réflexions Unique / R <sub>int</sub>	11881 / 0,0675	11067/ 0,0887	5678 / 0,0550	6405 / 0,0558
GooF <sup>c</sup> sur F <sup>2</sup>	0,973	0,986	1,013	1,065
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> on <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) / wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all)	0,0701 / 0,1491	0,0736 / 0,1632	0,0635 / 0,1896	0,0359 / 0,0905
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) / $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,32/-0,30	0,84/-0,62	0,63/-0,70	0,39/-0,42

<sup>a</sup>R<sub>1</sub> =  $\Sigma|F_o - F_c|/F_o$ ; <sup>b</sup>wR<sub>2</sub> =  $[\Sigma((F_o^2 - F_c^2))^2 / (\Sigma F_o^2)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>GooF =  $[(\Sigma(\omega(F_o^2 - F_c^2)))^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}$ .

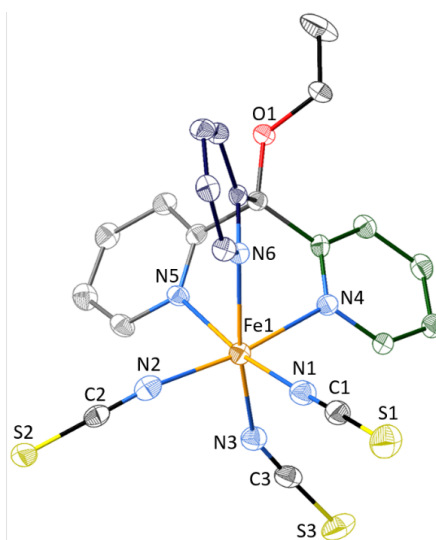
**Tableau 3.** Données cristallographiques et paramètres d'affinements des dérivés (1) et (2).

Les complexes (1) et (2) cristallisent dans deux groupes d'espaces différents. Le dérivé (1) cristallise dans le groupe *P-1* du système triclinique alors que le composé (2) cristallise dans le groupe *Pca21* du système orthorhombique.

L'unité asymétrique de **(1)** se compose de deux complexes anioniques de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpcOEt})(\text{NCS})_3]^-$  notés *A* et *B*, ainsi que de deux contre-ions (deux cations tétraéthylammonium) tous situés en positions générales (**Figure 4**). Dans le dérivé **(2)**, l'unité asymétrique comprend un seul complexe anionique de Fe(II)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]^-$  associé à un cation  $[(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)^+]$ , tous deux cristallographiquement isolés et situés sur une position générale (**Figure 5**). Ces deux unités asymétriques conduisent aux formules suivantes :  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$  **(1)** et  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$  **(2)**.



**Figure 4.** Représentation des deux unités anioniques :  $[\text{Fe1A}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]^-$  et  $[\text{Fe1B}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]^-$  du complexe  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$  **(1)**. Les contre-ions  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.



**Figure 5.** Représentation de l'unité anionique :  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]^-$  du complexe  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$  **(2)**. Les contre-ions  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.



Au sein des unités anioniques de Fe(II), les ions métalliques sont coordonnés par le ligand chélate neutre tpCOEt en mode de coordination N, N', N'' (Schéma 2) ainsi que par trois anions isothiocyanate en mode N-terminal ( $\kappa$ N-SCN) pour compléter la sphère de coordination. Les ions Fe (II) (Fe1A, Fe1B pour **(1)** et Fe1 pour **(2)**) sont hexacoordinés par six atomes d'azote, trois d'entre-eux provenant des groupements pyridine du ligand tpCOEt (N4A, N5A, N6A et N4B, N5B, N6B pour **(1)** ; N4, N5, N6 pour **(2)**), et les trois autres des co-ligands N-terminaux NCS ((N1A, N2A, 3A et N1B, N2B, N3B et pour **(1)** ; N1, N2, N3 pour **(2)**).

Les longueurs et angles de liaisons <Fe-N> et <N-Fe-N> sont récapitulés dans les Tableaux 4 et 5 pour les deux dérivés.

Composé	<b>(1)</b>				<b>(2)</b>	
	295 K		100 K		150 K	90 K
Centre Fe	Fe1A	Fe1B	Fe1A	Fe1B	Fe1	Fe1
Fe1-N1	2,114(6)	2,126(5)	1,940(5)	1,951(5)	2,083(6)	2,089(3)
Fe1-N2	2,107(6)	2,084(5)	1,952(5)	1,960(5)	2,078(7)	2,091(4)
Fe1-N3	2,120(6)	2,102(5)	1,981(6)	1,951(5)	2,086(7)	2,101(4)
Fe1-N4	2,187(5)	2,171(4)	1,939(5)	1,949(5)	2,173(5)	2,180(3)
Fe1-N5	2,267(5)	2,351(4)	1,991(5)	1,986(5)	2,258(5)	2,262(3)
Fe1-N6	2,219(5)	2,188(4)	1,954(5)	1,936(5)	2,156(5)	2,166(3)
<d(Fe-N)>	2,169(6)	2,170(5)	1,959(6)	1,955(5)	2,139(7)	2,148(4)

**Tableau 4.** Liaison <Fe-N> (Å) pour les complexes **(1)** et **(2)**. (Cf. Annexes pour tableaux complets)

L'examen de ces données à 295 K pour **(1)** et à 150 K pour **(2)** révèle que les ions Fe(II) dans les deux dérivés sont situés au sein d'un environnement octaédrique FeN<sub>6</sub> déformé. Cette déformation est provoquée par la nette différence de distance <Fe-N> entre les atomes d'azote issus des co-ligands NCS (2.083-2.126 Å) et les atomes d'azote issus des cycles pyridine du ligand chélate (2.156-2.267 Å). Ces valeurs sont en accord avec la présence des deux composés à l'état HS pour **(1)** à 295 K et **(2)** à 150 K.

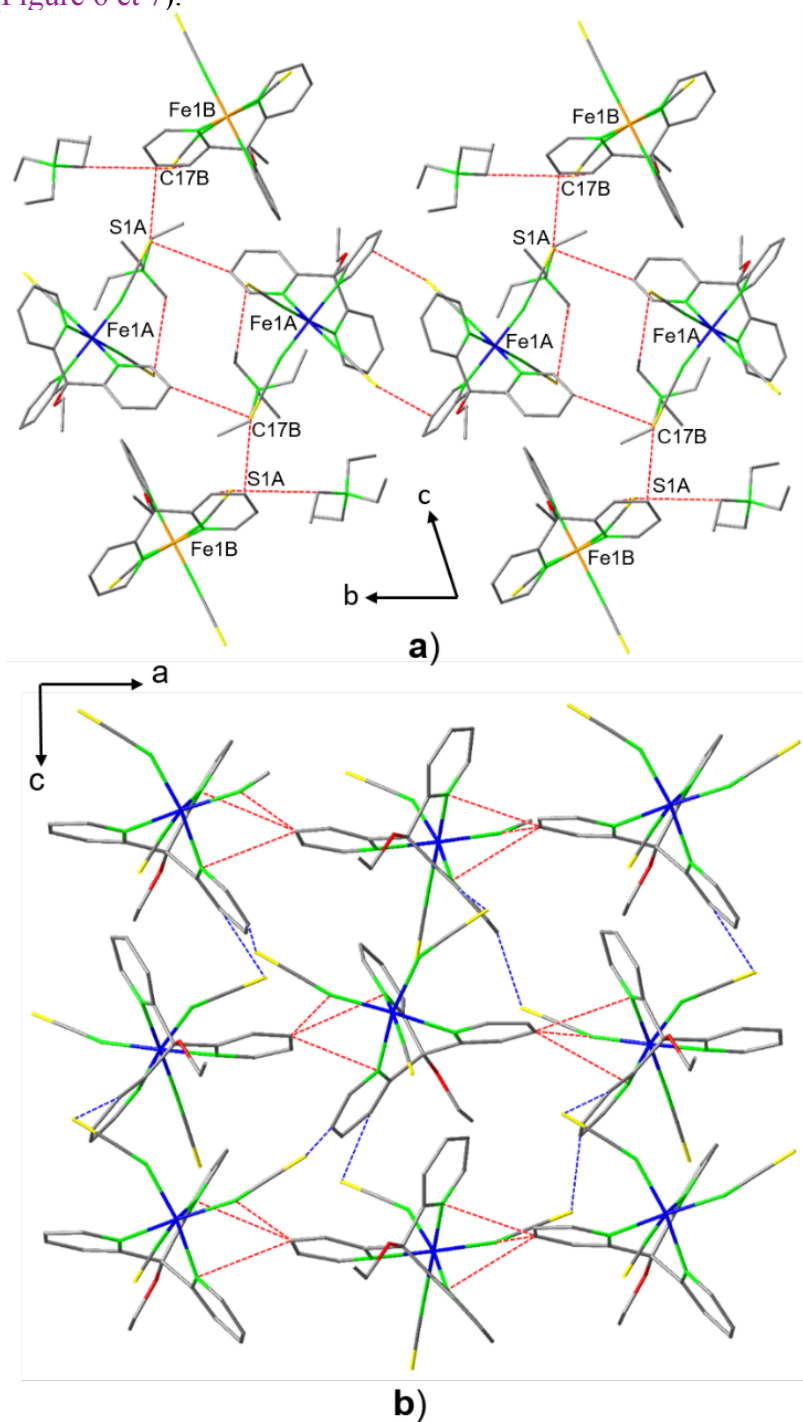
Les distorsions de la sphère de coordination sont d'autant plus accentuées si l'on considère les valeurs des angles <N-Fe-N>. On observe que les angles « cis » sont compris entre 78,3° et 99°, que les angles « trans » varient entre 165,32° et 174,38° induisant des valeurs des paramètres de distorsion importantes ( $\Sigma = 53,4-56,7^\circ$  et  $\Theta = 107,7-148,7^\circ$ ), confirmant la présence de l'état HS (Tableau 5).

Composé	(1)				(2)	
	295 K		100 K		150 K	90 K
Température						
centre Fe	Fe1A	Fe1B	Fe1A	Fe1B	Fe1	Fe1
N1-Fe1-N2	91,1(2)	99,0(2)	89,8(2)	93,5(2)	95,2(3)	95,41(14)
N1-Fe1-N3	95,7(2)	93,5(2)	91,5(2)	90,4(2)	93,7(3)	93,99(13)
N1-Fe1-N4	91,8(2)	90,15(18)	91,6(2)	90,09(19)	91,4(2)	91,16(13)
N1-Fe1-N5	171,3(2)	165,32(18)	178,3(2)	175,19(19)	172,2(2)	171,49(12)
N1-Fe1-N6	91,1(2)	89,01(18)	90,1(2)	90,01(19)	92,3(2)	91,67(13)
N2-Fe1-N3	96,1(2)	92,7(2)	90,8(2)	87,5(2)	95,3(3)	95,78(13)
N2-Fe1-N4	168,3(2)	169,25(19)	177,9(2)	175,86(19)	172,0(2)	171,81(12)
N2-Fe1-N5	90,2(2)	89,97(18)	90,24(19)	89,78(19)	89,0(2)	88,86(12)
N2-Fe1-N6	92,1(2)	91,90(19)	89,7(2)	90,1(2)	95,9(2)	96,20(12)
N3-Fe1-N4	92,6(2)	92,37(18)	90,8(2)	90,3(2)	88,7(2)	88,61(12)
N3-Fe1-N5	90,6(2)	92,72(17)	90,2(2)	93,25(19)	92,6(2)	92,90(12)
N3-Fe1-N6	168,8(2)	174,38(18)	178,3(2)	177,6(2)	166,8(2)	166,20(12)
N4-Fe1-N5	81,87(18)	79,96(16)	99,36(19)	86,79(19)	83,98(19)	84,00(11)
N4-Fe1-N6	78,32(18)	82,58(17)	88,6(2)	92,0(2)	79,4(2)	78,69(11)
N5-Fe1-N6	81,74(18)	79,04(16)	88,2(2)	86,44(19)	80,6(2)	80,53(11)
$\Sigma$	53,4 (2)	56,7 (2)2)	10,6 (2)	19,2(2)	54,6(2)	56,4(2)
$\Theta$	107,7(2)	148,7(2)	26,0(2)	68,0(2)	113,6(2)	119,5(2)

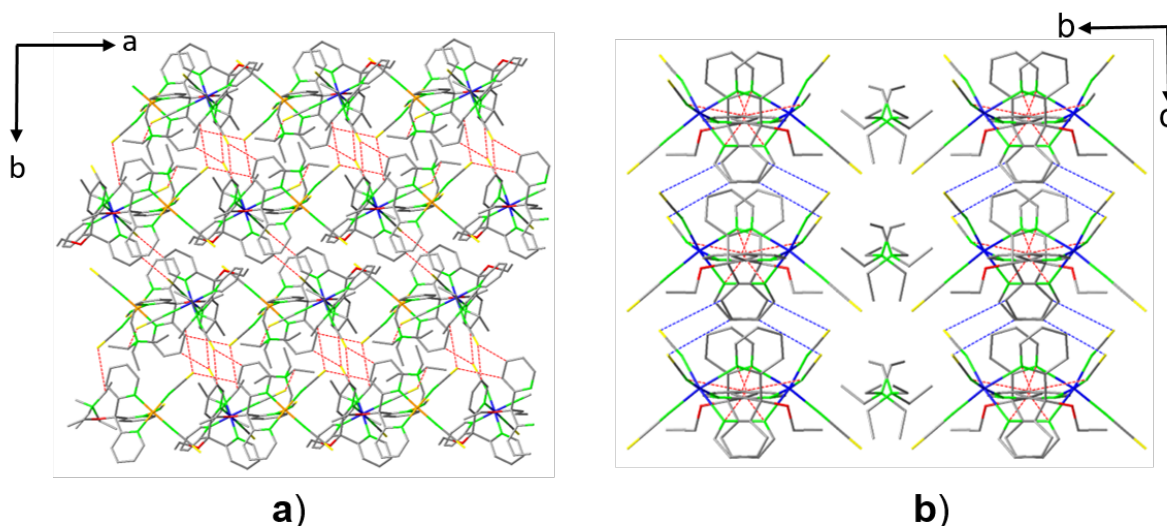
**Tableau 5.** Angle <N-Fe-N> (°) et paramètre de distorsion  $\Sigma$  et  $\Theta$  (°) pour les complexes (1) et (2).<sup>[34]</sup> (Cf. Annexes pour Tableaux complètes)

Un examen minutieux de l'assemblage cristallin des deux polymorphes montre que les principales interactions intermoléculaires résultent de liaisons hydrogène. Il existe dans ces systèmes deux types d'interaction, le premier est l'interaction C-H...N et se situe entre les atomes d'azote des groupes pyridine et les groupes CH des aromatiques au sein du ligand

tpCOEt adjacent. Le second type est représenté par des liaisons hydrogène C-H $\cdots$ S issues des contacts entre atomes terminaux de soufre des co-ligands NCS $^-$  et des atomes de carbone des cycles pyridiniques du ligand tpCOEt ainsi que des groupements -CH $_2$  du contre-ion [(CH $_3$ CH $_2$ ) $_4$ N] $^+$  (Figure 6 et 7).



**Figure 6.** Mise en évidence des courts contacts intermoléculaires en **a)** pour le polymorphe **(1)** en **en b)** pour le polymorphe **(2)** ; distance C $\cdots$ S et C $\cdots$ N de l'ordre de 3,4-3,7 Å et 3,3-3,5 Å).



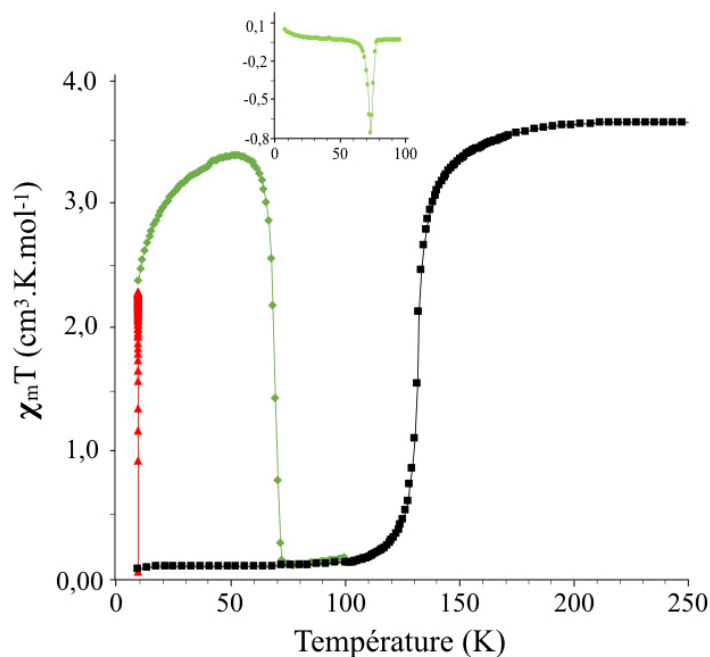
**Figure 7.** Assemblage cristallin des polymorphes (1) en a) et en (2) b) ; les courts contacts intermoléculaires sont représentés en pointillés (CH $\cdots$ S et CH $\cdots$ N).

Cependant, à l'exception de deux courts contacts, relativement courts, de type CH $\cdots$ S, C11B $\cdots$ S3A = 3,597(5) Å et C17B $\cdots$ S1A = 3,522(6) Å, observés entre deux unités anioniques voisines pour le complexe (1) à 295 K, toutes les autres interactions intermoléculaires, assurant la cohésion au sein du réseau cristallin pour les deux complexes, sont nettement supérieures à la somme des rayons de Van der Waals (C $\cdots$ S = 3,50 Å et C $\cdots$ N = 2,85 Å).

Ces courts contacts, assurant la connexion entre les unités anioniques adjacentes, entraînent la formation d'unités tétranucléaires supramoléculaires. Ces unités sont sensibles à la température et seront discutées plus amplement en section II.B.5.

### 3. Propriétés magnétiques des composés (1) et (2)

Les susceptibilités magnétiques molaires des dérivés [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1) et [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>] (2) ont été mesurées dans l'intervalle de température 10-250 K à une vitesse de 0,4 K $\cdot$ min<sup>-1</sup>. La variation du produit thermique  $\chi_m T$  ( $\chi_m$  étant la susceptibilité magnétique molaire déterminée par un ion fer (II)) en fonction de la température est représentée sur les Figures 8 pour le dérivé (1) et 9 pour le composé (2).

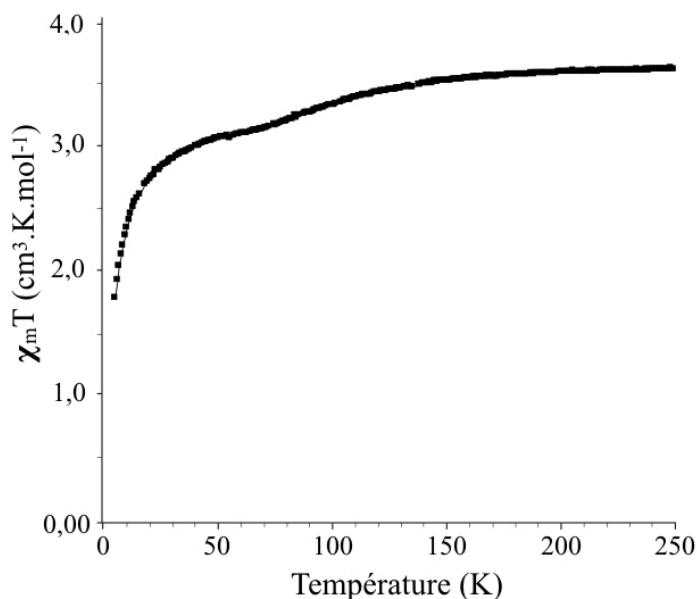


**Figure 8.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé **(1)**.

*insert* : représentation graphique de la fonction  $\partial(\chi_m T)/\partial T$  pour le LIESST.

Pour le dérivé **(1)**, la valeur de  $3,664 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 250 K du produit  $\chi_m T$  est supérieure à la valeur attendue pour un ion Fe(II) isolé, dans un environnement octaédrique à l'état HS ( $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[1,2,11-17]</sup> En dessous de 250 K, le produit  $\chi_m T$  décroît rapidement et de façon abrupte pour atteindre une valeur de  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , suggérant la présence d'un état BS. Ce comportement révèle l'existence d'une transition de spin complète avec une température de transition  $T_{1/2} = 132,3 \text{ K}$ .

L'étude des propriétés photomagnétiques du composé **(1)** a été réalisée à 10 K en irradiant avec un laser de longueur d'onde 514 nm et avec une puissance de  $6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .<sup>[41,42]</sup> Le produit  $\chi_m T$  augmente abruptement après une heure d'irradiation. Le laser a été éteint et la température augmentée à une vitesse de  $0,4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . La valeur de  $\chi_m T$  maximale atteinte est de  $3,389 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  indiquant que le composé est à un état 100% HS. La représentation graphique de la dérivée de la fonction mathématique  $\partial(\chi_m T)/\partial T$ , permet d'accéder à une température  $T_{\text{LIESST}}$  de 70 K.



**Figure 9.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé **(2)**.

Les mesures de susceptibilité magnétique pour le composé **(2)** ont été réalisées dans une gamme de températures allant de 2 à 250 K. La **Figure 9** représente la variation thermique du produit  $\chi_m T$ . À 250 K, la valeur de  $3,638 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est également supérieure à la valeur attendue pour un cation Fe(II) HS, magnétiquement isolé. Le produit  $\chi_m T$  demeure constant jusqu'à 140 K, puis décroît légèrement jusqu'à 70 K pour atteindre la valeur de  $3,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , correspondant à une fraction de 89 % d'ions Fe (II) à l'état HS. En dessous de 40 K, le produit  $\chi_m T$  diminue brusquement pour atteindre  $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 10 K. Cette décroissance nette est attribuée à la levée de dégénérescence à champ nul (ZFS : Zéro Field Splitting) de l'ion Fe(II).<sup>[43]</sup> La légère diminution observée entre 140-70 K peut être attribuée à la présence d'impuretés provenant du complexe **(1)**. La décroissance du produit  $\chi_m T$  en dessous de la température de transition de **(1)** s'explique par le fait que les complexes à transition de spin, dans un milieu dilué, présentent des transitions plus graduelles à des températures plus basses comparées à celles des complexes purs.<sup>[44-48]</sup> Dans notre cas, on observe une diminution d'environ 11 % du produit  $\chi_m T$  correspondant à 5,5 % d'impuretés identifiées comme étant le composé **(1)**, bien que le diffractogramme sur poudre ne permette pas dans ce cas de montrer la présence du complexe **(1)**, ce dernier étant difficilement détectable.

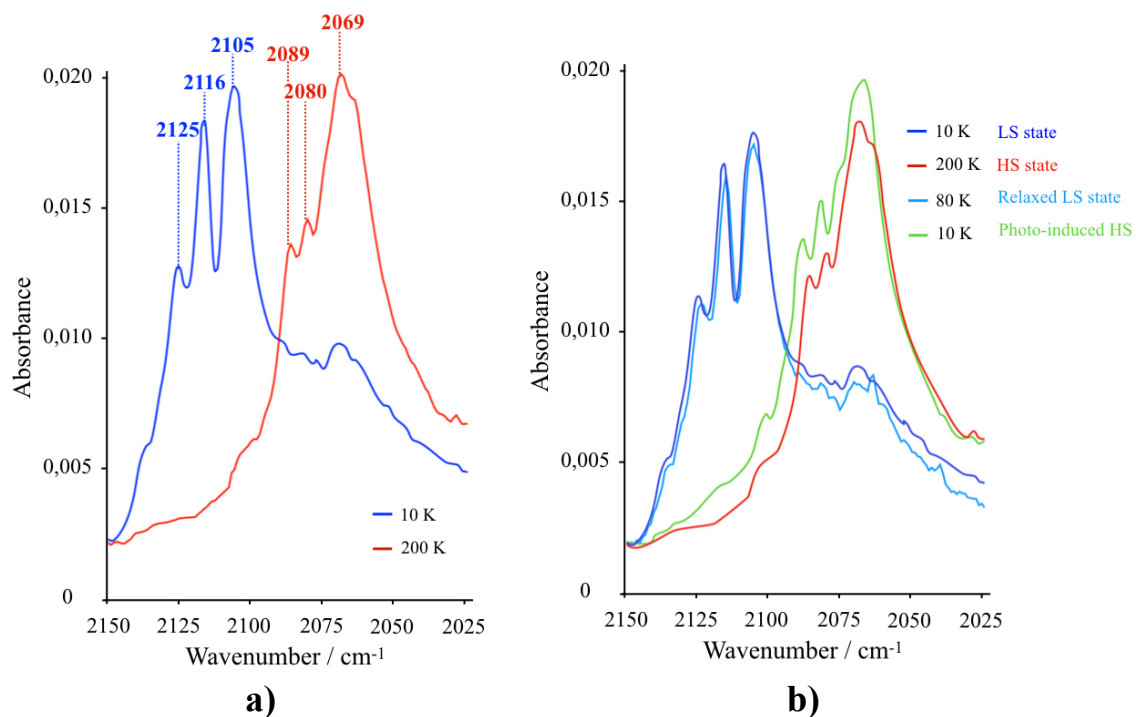
### 4. Spectroscopie infrarouge à température variable

Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, soit l'état de spin ainsi que la présence d'une fraction du composé **(1)** dans le composé **(2)**, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge.

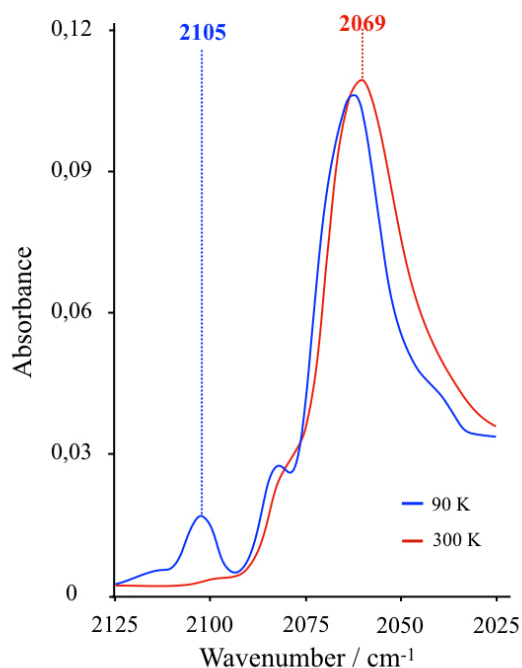
En effet, les caractérisations par spectroscopies infrarouge et Raman ont montré être des outils utiles, car très sensibles, pour définir les états de spin.<sup>[30,48-55]</sup> Nous nous sommes, dans le cas présent, intéressés à l'étude des bandes de vibration  $\nu_{C=N}$  du ligand  $NCS^-$  des deux dérivés **(1)** et **(2)** en travaillant à des températures dans une gamme en accord avec les températures de transition obtenues en magnétisme (**Figure 8**).

Une première série de mesures a été réalisée à Nancy, au sein de l'institut Jean Barriol, UMR CNRS 7036. Nous avons étudié l'évolution des bandes  $\nu_{C=N}$  de 10 K à 200 K pour **(1)** en mode de refroidissement ainsi qu'en mode photo-induit de 10 K à 80 K en travaillant avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 10**). Pour le dérivé **(2)**, nous avons effectué les mesures à Brest, l'une à 90 K et l'autre à 300 K en travaillant cette fois avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ , compte tenu de l'appareillage utilisé (Cf. Partie Expérimentale).

Les spectres infrarouge à l'état HS (200K) et à l'état BS (10K) du dérivé **(1)** sont représentés en **Figure 10-a**. Aux deux températures, trois bandes de vibration à l'état HS et à l'état BS ont pu être définies. À 200 K (état HS), on note les bandes à  $2089\text{ cm}^{-1}$ ,  $2080\text{ cm}^{-1}$  et  $2069\text{ cm}^{-1}$  alors qu'à 10 K, ces bandes sont observables à plus haute énergie ( $2125\text{ cm}^{-1}$ ,  $2116\text{ cm}^{-1}$  et  $2105\text{ cm}^{-1}$ ). De plus, nous pouvons observer que la transition semble être totale, résultat en accord avec ceux obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques. Sur la **Figure 10-b**, on observe que le spectre du produit photo-induit (vert) à 10 K avec un faisceau dispersif à 505 nm (40 mW pendant 5min) est similaire au spectre à 200 K (HS). De même lorsque le composé est relaxé à 80 K, on observe un même spectre que le dérivé **(1)** à 10K (BS).



**Figure 10.** a) Spectres infrarouge du composé **(1)** dans la région 2150-2025 cm<sup>-1</sup>, représentant les bandes sensibles à la variation de température ; b) spectres infrarouge du composé **(1)** dans la région 2150-2025 cm<sup>-1</sup>, selon les différents états de spin de l'état photo-induit.



**Figure 11.** Spectres infrarouge du composé **(2)** dans la région 2125-2025 cm<sup>-1</sup>, représentant les bandes sensibles à la température.



La Figure 11 représente les spectres infrarouge du composé **(2)** à 300 K (100% HS) et à 90 K (HS/BS). La mesure n'ayant été réalisée qu'à faible résolution  $2\text{ cm}^{-1}$ , nous n'observons à température ambiante qu'une bande à  $2069\text{ cm}^{-1}$ , au contraire des basses températures où l'on note la présence de deux bandes : on observe bien la bande située à  $2069\text{ cm}^{-1}$  suggérant l'état HS du composé à 90 K, ainsi qu'une bande à  $2105\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'état BS de la fraction de 5 % du dérivé **(1)**, en accord avec les données magnétiques.

### 5. Corrélation structure-propriétés

Rappelons que dans le cas de l'ion Fe (II), l'état de spin (HS ou BS) peut être défini à partir de valeurs moyennes des distances  $d_{\langle\text{Fe-N}\rangle}$  ( $\langle\text{Fe-N}\rangle_{LS} \approx 2,0\text{ \AA}$  ;  $\langle\text{Fe-N}\rangle_{HS} \approx 2,2\text{ \AA}$ ) ainsi que par les valeurs des paramètres de distorsion de l'octaèdre  $\text{FeN}_6$  ( $\Sigma$  ou  $\Theta$ ).<sup>[31-40]</sup>

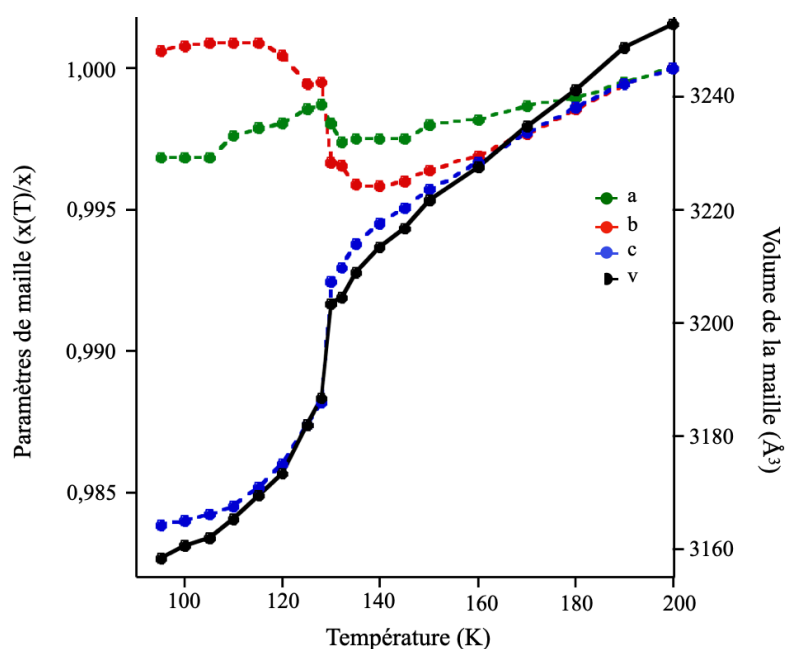
Sur la base des résultats obtenus lors des études magnétiques, spectroscopiques (infrarouge) et cristallographiques, nous avons étudié la corrélation entre structure/propriétés ainsi que la corrélation entre les propriétés magnétiques et les données spectroscopiques.

L'examen des données structurales de **(1)** à 295 K et de **(2)** à 90 et 150 K a montré que les moyennes des distances  $d_{\langle\text{Fe-N}\rangle}$  (pour **(1)**  $d_{\langle\text{Fe1A-N}\rangle} = 2,169(6)\text{ \AA}$  et  $d_{\langle\text{Fe1B-N}\rangle} = 2,170(5)\text{ \AA}$ , pour **(2)**  $d_{\langle\text{Fe1-N}\rangle_{90\text{K}}} = 2,148(4)\text{ \AA}$  et  $d_{\langle\text{Fe1-N}\rangle_{150\text{K}}} = 2,139(7)\text{ \AA}$ ), ainsi que les paramètres de distorsion  $\Sigma$  (pour **(1)**  $\Sigma_{(\text{Fe1A})} = 49,4(2)^\circ$  et  $\Sigma_{(\text{Fe1B})} = 51,8(2)^\circ$  ; pour **(2)**  $\Sigma_{(\text{Fe1})_{90\text{K}}} = 56,4(2)^\circ$  et  $\Sigma_{(\text{Fe1})_{150\text{K}}} = 54,6(2)^\circ$ ), nous indiquent clairement que les composés sont à l'état HS à 295 K pour **(1)**, à 150 K et 90 K pour **(2)**, confirmant également le caractère 100 % HS du dérivé **(2)** entre 150 et 90 K.

Pour le polymorphe **(1)**, un examen minutieux des données structurales (Fe1A et Fe1B) à température ambiante, des données infrarouge ainsi que des données magnétiques, indique clairement la présence d'un ion Fe(II) HS. Ce même composé à 100 K, présente une nette contraction de la sphère de coordination  $\text{FeN}_6$ , caractérisée par les distances  $d_{\langle\text{Fe1A-N}\rangle} = 1,959(6)\text{ \AA}$  et de  $d_{\langle\text{Fe1B-N}\rangle} = 1,955(5)\text{ \AA}$  ainsi que de faibles paramètres de distorsion  $\Sigma$  ( $\Sigma_{(\text{Fe1A})} = 18,3(2)^\circ$  et  $\Sigma_{(\text{Fe1B})} = 19,1(2)^\circ$ ), en accord avec la présence d'un ion Fe(II) BS. Ces données corroborent les études infrarouge, qui ont montré une augmentation de l'énergie des bandes

$\nu_{C\equiv N}$  de 36  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à l'état HS (Figure 10a), ainsi que les mesures magnétiques (Figure 8).

De manière comparable, l'examen des paramètres de maille du composé (1) (Tableau 3), nous indique clairement que celui-ci est à l'état HS à 295 K et à l'état BS à 100 K. Afin de mieux comprendre l'effet de la transition sur le réseau cristallin et le caractère isotrope ou anisotrope de la transition, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (200-90 K). La Figure 12, décrivant l'évolution thermique les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ainsi que du volume, montre des modifications anisotropiques significatives autour de la température de transition.

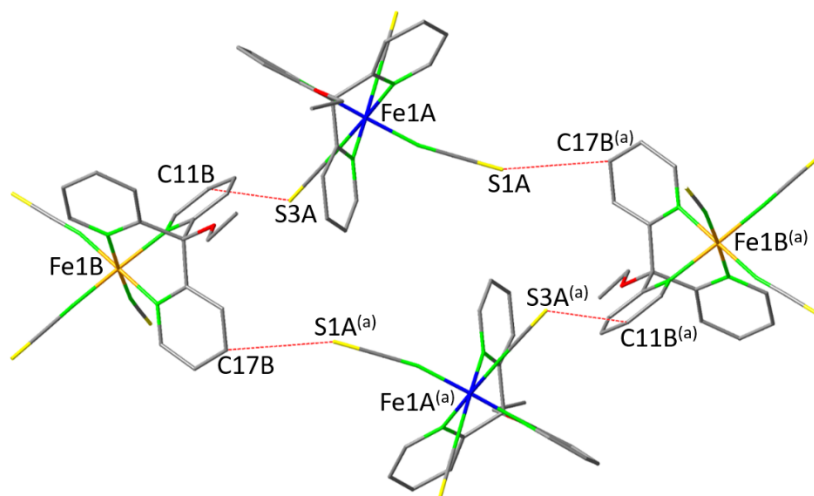


**Figure 12.** Évolution thermique des paramètres de maille du polymorphe (1), révélant le caractère anisotrope de la transition.

Tous les paramètres présentent une diminution graduelle résultant de la contraction thermique du cristal. Autour de la température de transition on observe un changement brutal du paramètre  $c$ , impliquant un changement sur le plan  $ab$  et révélant alors que la contraction du réseau s'effectue principalement le long de la direction [001].

Comme décrit, précédemment, les deux interactions intermoléculaires significatives sont des liaisons de type hydrogène C-H $\cdots$ S, situées entre deux unités anioniques voisines

(C11B...S3A : 3,597(5) Å et C17B...S1A<sup>(a)</sup> : 3,522(6) Å). Ces interactions génèrent un réseau supramoléculaire formé par une succession d'unités tétranucléaires représentées en Figure 13.



**Figure 13.** Interactions intermoléculaires significatives pour le polymorphe **(1)** (C11B...S3A: 3,597(5) Å à 295 K ; 3,475(5) Å à 100 K ; C17B...S1A<sup>(a)</sup>: 3,522(6) Å à 295 K; 3,482(6) Å à 100 K ; (a) 1-x,1-y,-z).

À basse température les courts contacts C17B...S1A<sup>(a)</sup> ne changent pas (variation de 0,04 Å). Au contraire, ceux définis par C11B...S3A présentent un changement plus nets caractérisés par une diminution des contacts C...S passant de 3,597(5) Å à 295 K à 3,475(5) Å à 100 K, induisant la contraction de l'unité tétranucléaire.

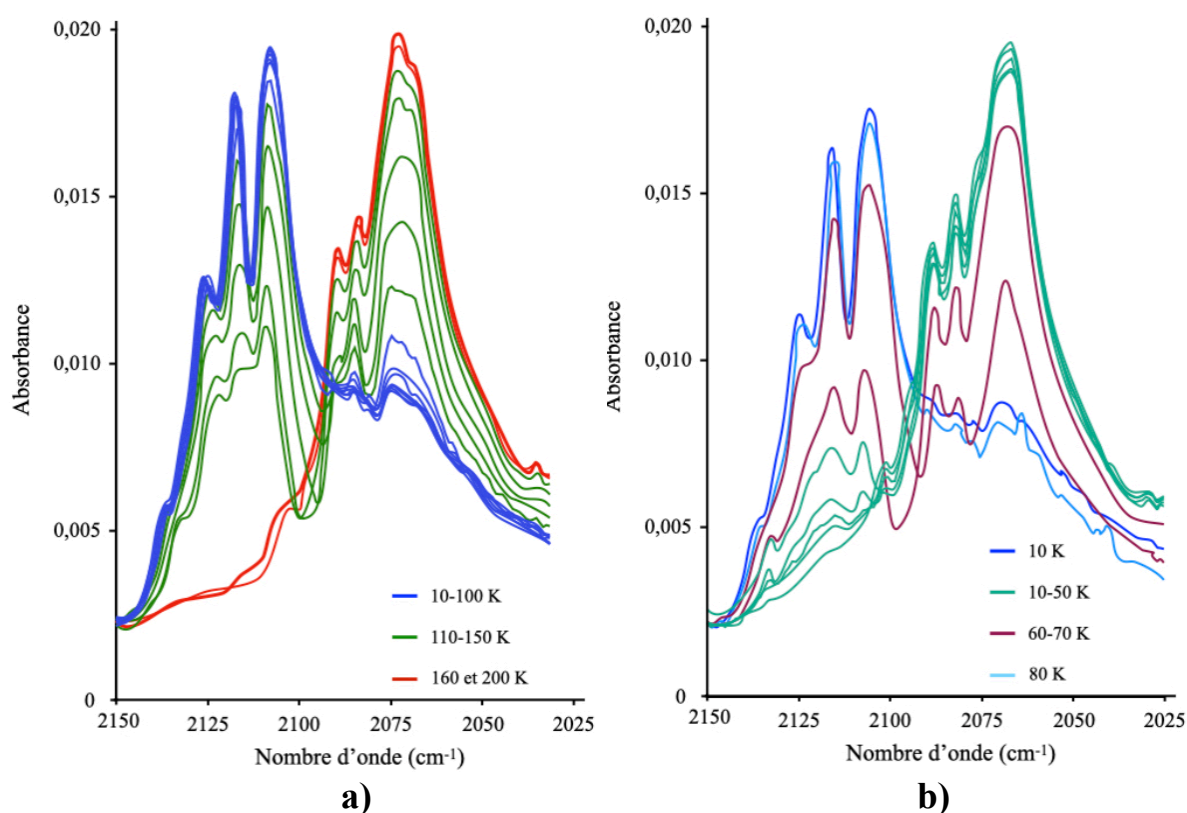
Composé	(1)	
	295 K	100 K
Fe1A...Fe1B	9,826(1) Å	9,286(1) Å
Fe1A...Fe1B <sup>(a)</sup>	12,450(1) Å	11,979(1) Å

**Tableau 6.** Distances entre les centres métalliques de l'unité tétranucléaire du composé **(1)**.

L'examen des distances Fe...Fe (**Tableau 6**) révèle que la différence entre l'état HS et l'état BS est de l'ordre de 0,5 Å. Cette observation est une conséquence directe de la nette

contraction selon la direction [001] correspondant à celle des ions Fe(II) dans le cycle(Fe1A···Fe1B) et (Fe1A···Fe1B<sup>(a)</sup>).

La variation, en fonction de la température, des bandes de vibration  $\nu_{C\equiv N}$  à la fois pour la transition thermo-induite, mais aussi pour la transition photo-induite, a été étudiée dans la région 2150-2025  $\text{cm}^{-1}$ . En accord avec les propriétés magnétiques décrites préalablement nous avons mesuré l'absorbance entre 200 K et 10 K (thermo-induite, Figure 14a) et entre 10 K et 80 K (après irradiation lumineuse à 505 nm, Figure 14b).



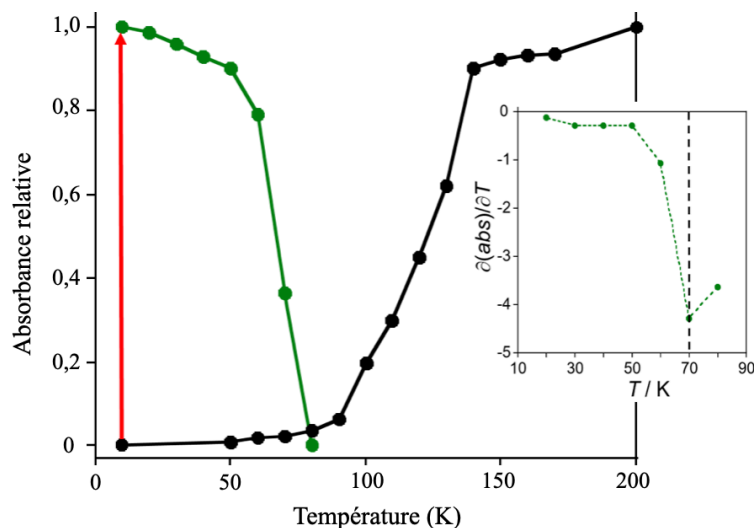
**Figure 14.** a) Spectres infrarouge de (1) en fonction de la température ; b) Spectres infrarouge de (1) après irradiation lumineuse ( $\lambda = 505 \text{ nm}$ , 40 Mw, 5 mn) à 10 K, et chauffage de 10. À 80 K effectués dans l'obscurité.

On observe que les intensités des bandes  $\nu_{C\equiv N(\text{HS})}$  à l'état HS (2069, 2080 and 2089  $\text{cm}^{-1}$ ) décroissent avec la température, alors que les intensités des bandes  $\nu_{C\equiv N(\text{BS})}$  définies comme caractéristiques de l'état BS augmentent (2105, 2116 and 2125  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce même comportement est obtenu lorsqu'on irradie le composé à 10 K, où l'on peut observer l'état

métastable HS. La relaxation en fonction de la température nous permet de définir qu'à 80K, le composé est à l'état 100% BS, en accord avec les études des propriétés magnétiques.

Afin de corrélérer ces données, nous avons tracé l'évolution thermique du maximum en absorbance d'une bande de vibration pour les transitions thermo-induite et photo-induite.

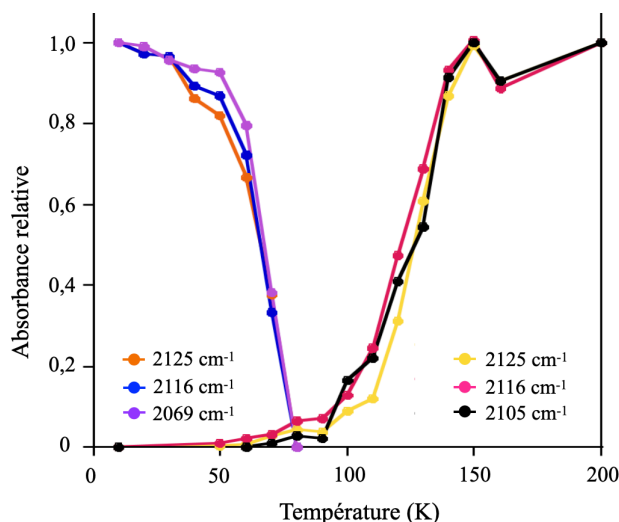
(Figure 15)



**Figure 15.** Évolution thermique du maximum en absorbance de la bande de vibration du polymorphe (1) à 2069  $\text{cm}^{-1}$  (ABS vs. T)(●) (200-10 K), du maximum à 2105  $\text{cm}^{-1}$  (1-ABS vs. T)(●) (10-80K) après irradiation à 505 nm (—). *Insert* : représentation graphique de la fonction  $\partial(\text{abs})/\partial T$  pour le LIESST.

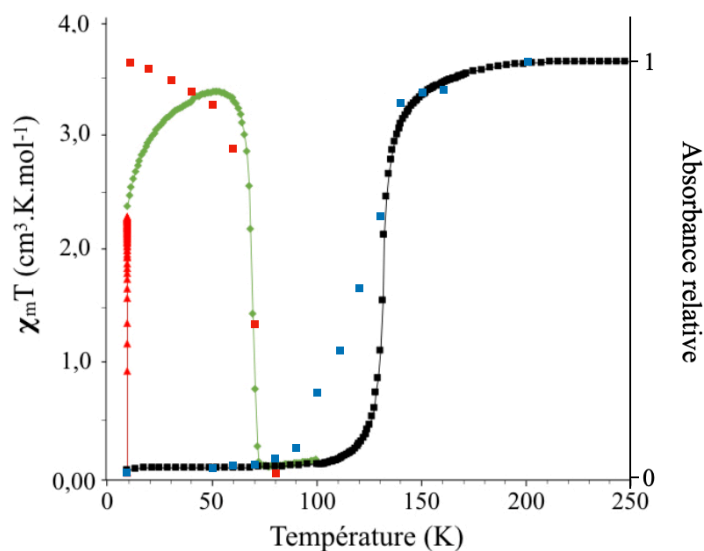
Dans l'intervalle de température 200-10 K, correspondant à la transition thermique de (1), la Figure 15 montre une diminution nette autour de 130 K correspondant bien à la transition observée en magnétisme, puis une augmentation abrupte de l'absorbance à 10 K après irradiation. Dans l'obscurité, l'examen des intensités révèle que l'intensité de la bande de l'état métastable HS diminue de façon abrupte à partir de 60 K, et en traçant  $\partial(\text{abs})/\partial T$  en fonction de la température, on a pu définir un  $T_{\text{LIESST}} = 70$  K, correspondant de façon très similaire au  $T_{\text{LIESST}}$  observé lors des mesures magnétiques (Figure 8).

La superposition des représentations graphiques de l'évolution de toutes les bandes significatives en fonction de la température montre une très bonne corrélation (Figure 16).



**Figure 16.** Évolution thermique du maximum en absorbance des bandes  $\nu_{C\equiv N}$  en fonction de la température pour le polymorphe (1). Représentation  $\nu_{C\equiv N(HS)}$  (ABS vs. T) pour 2069  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C\equiv N(BS)}$  (1-ABS vs. T) pour 2105, 2116 et 2125  $\text{cm}^{-1}$ .

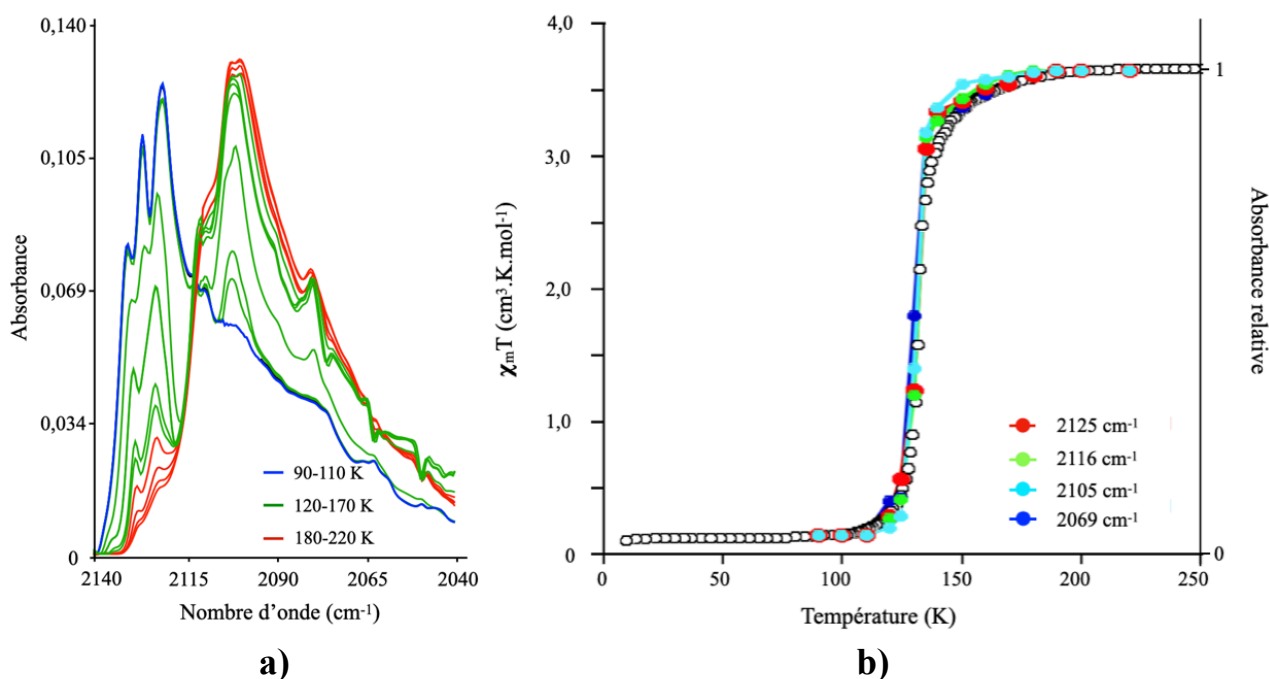
Afin de confirmer la corrélation entre les mesures infrarouge et les propriétés magnétiques, nous avons superposé la Figure 15 et la Figure 8 (Figure 17).



**Figure 17.** Évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température (■), du produit  $\chi_m T$  photo-induit (■) en fonction de la température et évolution de l'absorbance relative des bandes à 2069  $\text{cm}^{-1}$  (■) et de la bande à 2105  $\text{cm}^{-1}$  (■). Représentation  $\nu_{C\equiv N(HS)}$  (ABS vs. T) pour 2069  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C\equiv N(BS)}$  (1-ABS vs. T) pour 2105  $\text{cm}^{-1}$ .

On observe alors une corrélation correcte entre l'évolution du produit  $\chi_m T$  et les absorbances relatives des bandes à 2069 et 2105  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, on note que la transition thermique révélée par spectroscopie infrarouge est plus graduelle. Cet effet est expliqué par la préparation de l'échantillon, le protocole implique le broyage des cristaux afin de préparer une pastille de KBr. Afin de prouver que ce comportement graduel est à l'origine de la nature monocristalline du composé (**1**) dans la pastille de KBr, nous avons mis au point une nouvelle méthode d'échantillonnage qui assure l'« intégrité » des monocristaux. Le protocole implique la préparation d'une pastille de KBr recouverte d'une fine couche de nujol® avant de saupoudrer délicatement l'échantillon à étudier.

Les spectres infrarouge du polymorphe (**1**) ont ainsi été mesurés une seconde fois (Figure 18a). Comme pour la première étude, nous avons alors représenté l'évolution des maximum en absorbance en fonction de la température ainsi que l'évolution thermique du produit  $\chi_m T$  (Figure 18b).



**Figure 18.** a) Évolution des spectres infrarouge de (**1**) en fonction de la température ; b) évolution du produit  $\chi_m T$  ( $\circ$ ) et corrélation avec l'évolution de l'absorbance relative de (**1**) en fonction de la température. Représentation  $\text{VC}=\text{N}(\text{HS})$  (ABS vs. T) pour 2069  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{VC}=\text{N}(\text{BS})$  (1-ABS vs. T) pour 2105, 2116 et 2125  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette superposition montre une excellente corrélation confirmant que le comportement graduel est à l'origine de la présence du polymorphe **(1)** sous forme de microcristaux dans la pastille de KBr. Le broyage influe donc considérablement la transition thermique observée.

Les études structurales, spectroscopiques et magnétiques tendent à considérer le polymorphe **(2)** totalement paramagnétique. On peut alors se poser la question sur la différence notable qui existe entre les deux polymorphes sur les propriétés thermomagnétiques. D'après les études bibliographiques,<sup>[1-2,11-17]</sup> le composé **(2)** semble être l'un des seuls complexes anioniques de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCR})(\text{NCS})_3]^-$  qui ne présente pas de transition. Des études antérieures au sein de l'équipe,<sup>[1]</sup> ont montré que la stabilisation de l'état HS est directement reliée à l'angle du groupement Fe-N-C(E), en effet, plus celui-ci s'éloigne de la linéarité ( $180^\circ$ ), plus il engendre un champ des ligands faible autour de l'ion Fe(II).

Pour le polymorphe **(2)**, bien que les distances Fe-N et les paramètres de distorsion  $\Sigma$  et  $\Theta$  ne présentent aucune différence frappante avec le composé **(1)**, les trois angles Fe-N-C(S) mesurés à 150 K ( $178,2(7)^\circ$  ;  $164,0(6)^\circ$  et  $153,8(6)^\circ$ ) révèlent une caractéristique particulière. L'angle Fe-N4-C3(S3) est celui qui dévie le plus fortement de la linéarité par rapport à tous les complexes anioniques de cette famille publiés à ce jour.<sup>[1-2,11-17]</sup>

Nous pouvons donc conclure que le champ des ligands autour de l'ion Fe(II) dans le cas du composé **(2)** est trop faible pour induire une transition de spin thermo-induite comme déjà observé pour le complexe dinucléaire  $[\{\text{Fe}(\text{tpc-Obn})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2]$ , pour lequel le co-ligand -NCS  $\kappa\text{N-terminal}$  présente lui aussi une faible valeur de l'angle Fe-N-C(S) ( $156.6(4)^\circ$ ).

### C. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons décrit deux nouveaux composés polymorphiques de formule générale  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpcOEt})(\text{NCS})_3]_n$  élaborés à partir du ligand neutre tpcOEt : le dérivé **(1)** ( $n=2$ ), qui est le composé thermodynamiquement le plus stable et le dérivé **(2)** ( $n=1$ ) qui est le complexe cinétique.



L'étude par diffraction des rayons X sur monocristaux, à basse température (100 K) montre une forte modification de la sphère de coordination par rapport à la température ambiante, qui corrobore la présence d'une transition du spin au sein du complexe **(1)**. Ces observations ont été confirmées par des mesures des paramètres de la maille à température variable du composé **(1)**, qui ont révélé le caractère anisotropique de la transition.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré que le complexe **(1)** présente une transition abrupte et complète ( $T_{1/2} = 132,3$  K). Ce même composé présente des propriétés photo-magnétiques à 10 K lorsqu'il est irradié à 514 nm avec une température de  $T_{\text{LIESST}} = 70$  K. Le complexe **(2)**, quant à lui, ne présente aucune transition de spin, il demeure dans l'état 100% HS dans la gamme de température étudiée. En effet, la transition observée, correspondant à une fraction d'environ 5 %, peut être attribuée à une impureté qui est certainement due à la présence du complexe **(1)** au sein de cette phase. La co-cristallisation systématiquement observée rend difficile la séparation des deux composés.

La dépendance thermique des intensités des bandes de vibration dans la région 200-10 K, et 10-80 K après excitation lumineuse, révèle un changement abrupte autour de 130 K correspondant à la transition de spin observée pour le composé **(1)**. La variation de la dérivée  $\partial(\text{abs})/\partial T$  en fonction de la température de ce composé est en accord avec la valeur trouvée en  $T_{\text{LIESST}}$  (70 K) lors de l'étude de photo-magnétisme.

Ces travaux ont permis d'observer les effets du broyage sur notre composé (diminution de la coopérativité au sein du réseau) et de ce fait, permis de développer un nouveau protocole de préparation qui s'est avéré très efficace, en particulier pour les systèmes coopératifs.

Il a été montré enfin, en considérant les propriétés du polymorphe **(2)**, que l'angle de la liaison Fe-N-C(S) a un impact non négligeable sur la transition de spin. En effet, plus celui-ci s'écarte de la linéarité, plus le champ des ligands sera réduit et plus l'état HS sera stabilisé.

### III. Complexes isomorphes à transition de spin à base du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt)

#### A. Introduction

Dans le domaine de la transition de spin, l'effet des ligands anioniques joue un rôle important dans la commutation, en particulier sur les températures de transition. En effet, en modulant la nature de l'anion coordonné, par exemple en utilisant des ligands cyanés (NCE, E = S, Se, BH<sub>3</sub>), ou des anions polynitrile,<sup>[36,38,56]</sup> on peut obtenir des champs des ligands très différents.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la famille des anions NCE<sup>-</sup> avec E = S, Se, ou BH<sub>3</sub>. En effet, dans la littérature,<sup>[57]</sup> ces ligands ont montré qu'ils généraient des champs différents, pouvant être classés de la façon suivante : NCBH<sub>3</sub><sup>-</sup> < NCSe<sup>-</sup> < NCS<sup>-</sup>. Dans la continuité du travail décrit dans la première partie de ce chapitre, nous avons envisagé l'étude de l'effet de ces anions sur la transition de spin dans les systèmes à base de ligand tripodaux, dans le but notamment de moduler la température de transition.

À noter qu'au sein de la famille des tris(2-pyridyl)méthane, à ce jour aucun composé comportant l'anion NCSe<sup>-</sup> et NCBH<sub>3</sub><sup>-</sup> n'a été décrit. Nous rapportons, ci-après, trois nouveaux composés isomorphes, de formule générale [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>CN (E = S (**3**), Se (**4**), ou BH<sub>3</sub> (**5**)).

#### B. Résultats et Discussion

##### 1. Synthèse de [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>CN (**3**), [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCSe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>CN (**4**) et [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCBH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>CN (**5**)

Les trois composés (**3**), (**4**) et (**5**) ont été obtenus sous forme de monocristaux respectivement de couleur orange (**3**) et rouge (**4**) et (**5**), par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile contenant le co-ligand anionique NCE<sup>-</sup> avec une solution méthanolique de chlorure de fer (II) et du ligand neutre tris(2-pyridyl)éthoxyméthane à -32°C. Ces trois complexes, bien qu'obtenus rapidement, ont montré des différences de stabilité. Les complexes (**3**) et (**5**) sont stables alors que le complexe (**4**) se dégrade rapidement hors de sa solution mère.

Du fait de cette instabilité, nous avons seulement résolu les structures des composés **(3)** et **(5)**. Cependant les paramètres de maille du composé **(4)** ont été déterminés. Notons que les analyses élémentaires (voir partie expérimentale) sont en accord avec l'analyse structurale et avec le caractère isomorphe des trois composés.

### 2. Caractérisations structurales des composés **(3)**, **(4)** et **(5)**

#### *Description générale*

En accord avec les couleurs observées à température ambiante et à basse température, ainsi qu'avec leurs propriétés magnétiques (Cf. III.B.3), les données des structures cristallines des composés **(3)** et **(5)** ont été collectées.

Un monocristal du composé **(3)** de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ayant la forme d'un parallélépipède d'environ  $0,488 \times 0,08 \times 0,055 \text{ mm}^3$  a été sélectionné et par la suite, un enregistrement complet des intensités diffractées a été réalisé à 293 K ainsi qu'à 100 K. La structure cristalline a été déterminée à 100 K dans l'état bas spin puis à 293 K dans l'état haut spin.

Le dérivé **(5)**  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCBH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  a seulement été caractérisé à 200 K, du fait de sa faible stabilité. Le monocristal choisi a également la forme d'un parallélépipède de  $0,356 \times 0,060 \times 0,050 \text{ mm}^3$  et a été affiné de la même manière.

Les paramètres des mailles et d'affinements ainsi que les distances et angles de liaisons les plus pertinents sont indiqués dans les **Tableaux 7** et **8**.

Les paramètres structuraux (groupe d'espace, paramètre de maille et formule) montrent clairement que les deux composés **(3)** et **(5)** sont isomorphes. Nous notons, que même si la structure du composé **(4)** n'a pu être obtenue, il a été possible de déterminer sa maille à 105 K, maille comparable à celles des dérivés **(3)** et **(5)** ( $a = 12,09(13) \text{ \AA}$  ;  $b = 12,39(15) \text{ \AA}$  ;  $c = 17,31(7) \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 76,12(8)^\circ$  ;  $\beta = 86,77(17)^\circ$  ;  $\gamma = 63,56(13)^\circ$  ;  $v = 2251 \text{ \AA}^2$ ) confirmant aussi le caractère isomorphe des trois dérivés.

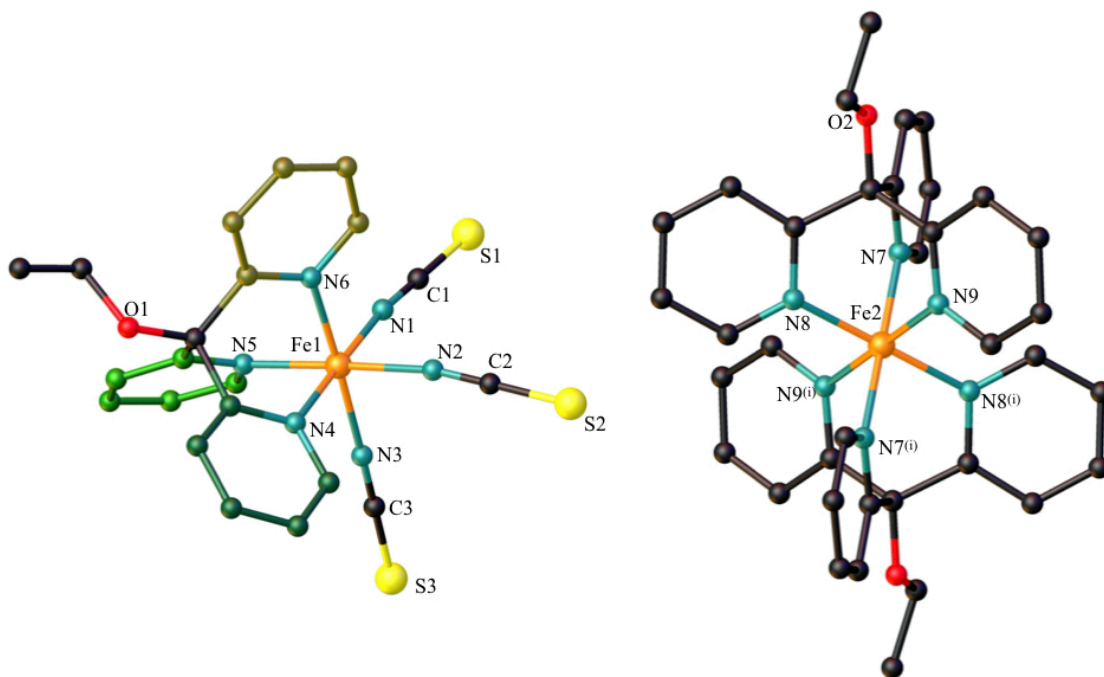
Composé	(3)		(5)
Température / K	293	100	200
Couleur	Orange	Rouge	Rouge
Formule brute	C <sub>82</sub> H <sub>74</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub>		C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub> B <sub>6</sub>
Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1763,52		1654,16
Groupe d'espace	<i>P-1</i>		<i>P-1</i>
Système cristallin	Triclinique		Triclinique
<i>a</i> / Å	11,6683(5)	11,432(5)	11,6827(8)
<i>b</i> / Å	11,9026(7)	11,829(5)	12,0204(10)
<i>c</i> / Å	17,1711(9)	16,857(5)	16,9162(11)
$\alpha$ / °	78,192(5)	78,072(5)	78,389(6)
$\beta$ / °	88,279(4)	88,037(5)	87,805(6)
$\gamma$ / °	66,544(5)	65,879(5)	65,767(7)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2137,9(2)	2032,4(14)	2119,3(3)
<i>Z</i>	1	1	1
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1,370	1,441	1,296
$2\theta$ range / deg	6,834 - 58,856	6,527 - 58,824	6,508 - 58,484
Réflexion totale	18918	26672	15798
Réflexions Unique / R <sub>int</sub>	9830 / 0,0458	9534 / 0,0722	9651 / 0,0690
Data avec $I > 2\sigma(I)$	5988	6916	5050
N <sub>var</sub>	528	523	526
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> on $I > 2\sigma(I)$ / wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all)	0,0602 / 0,1670	0,0524 / 0,1477	0,0685 / 0,1410
Goof <sup>c</sup> sur F <sup>2</sup>	1,019	1,066	0,993
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) / $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,807 / -0,732	1,124 / -0,975	0,783 / -0,570

<sup>a</sup>R<sub>1</sub> =  $\Sigma|F_o - F_c|/F_o$ ; <sup>b</sup>wR<sub>2</sub> =  $[\Sigma((F_o^2 - F_c^2)^2)/(wF_o^2)]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>Goof =  $[(\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}))]^{1/2}$ .

**Tableau 7.** Données cristallographiques et paramètres d'affinements des complexes [Fe(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe(tpCOEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>CN (E = S (**1**), BH<sub>3</sub> (**3**)).

L'unité asymétrique des trois structures contient un cation [Fe(tpCOEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (ion Fe2) centré sur un centre d'inversion, un anion [Fe(tpCOEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (ion Fe1) ainsi qu'une molécule de solvant, l'acétonitrile, ceux-ci localisés sur des positions générales (Figure 19). Les ions Fe (II) dans ces complexes sont hexa-coordinés à six atomes d'azote : pour l'unité cationique [Fe(tpCOEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, l'ion Fe (II) est coordonné par deux ligands tripodaux (tpCOEt)

cristallographiquement équivalents, via six atomes d'azote provenant des trois groupements pyridyles de chaque ligand tridentate (N7, N8, N9, and N7<sup>(i)</sup>, N8<sup>(i)</sup>, N9<sup>(i)</sup>); alors que l'ion Fe(II) (Fe1) du complexe anionique [Fe(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, est entouré de trois atomes d'azote (N4, N5 et N6) issus des trois groupements pyridyle du ligand tripodal et de trois autres atomes d'azote (N1, N2 et N3) provenant des ligands anioniques NCS<sup>-</sup> en mode de coordination terminal ( $\mu$ N-SCN).



**Figure 19.** Représentation de la structure du complexe anionique [Fe(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> et dicationique [Fe(tpCOEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> dans le composé [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)<sub>2</sub>][Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. 2CH<sub>3</sub>CN (**3**)(même représentation pour (**5**)).

(i) = -x, -y, -z.

L'examen des longueurs de liaisons <Fe-N> ainsi que des angles <N-Fe-N> nous a permis de décrire l'environnement autour des deux ions Fe (II) (unité anionique et cationique) comme des octaèdres FeN<sub>6</sub> déformés pour les deux composés (**3**) et (**5**) (Tableau 8).

Composé	(3)		(5)
	293 K	100 K	200 K
Fe1-N1	2,083(4)	1,949(3)	1,944(4)
Fe1-N2	2,086(4)	1,956(3)	1,954(4)
Fe1-N3	2,110(4)	1,965(3)	1,943(5)
Fe1-N4	2,237(3)	1,987(3)	1,978(4)
Fe1-N5	2,180(3)	1,948(3)	1,943(4)
Fe1-N6	2,191(3)	1,952(3)	1,945(4)
$\langle d_{(Fe-N)} \rangle$	2,148(4)	1,959(3)	1,951(5)
$\Sigma$	62,2	15,4	16,2
$\Theta$	111,0	40,5	44,6
Fe2-N7	2,003(3)	1,989(3)	1,998(4)
Fe2-N8	1,962(3)	1,960(3)	1,947(4)
Fe2-N9	1,957(3)	1,954(3)	1,963(4)
$\langle d_{(Fe-N)} \rangle$	1,974(3)	1,968(3)	1,969(4)
$\Sigma$	18,4	17,4	19,7
$\Theta$	43,4	43,4	46,0

**Tableau 8.** Liaisons Fe-N (Å) et paramètres de distorsion  $\Sigma$  et  $\Theta$  (°) pour les complexes (3) et (5).

#### Description générale de la brique cationique

En ce qui concerne la brique cationique  $[Fe(tpCOEt)_2]^{2+}$ , les longueurs de liaisons  $\langle Fe2-N \rangle$  observées pour ces deux composés (Fe2-N7, Fe2-N8 et Fe2-N9) sont très similaires et ne montrent aucune évolution significative en fonction de la température avec une valeur moyenne  $d_{\langle Fe2-N \rangle}$  proche de 1,97 Å (Tableau 8 :  $d_{\langle Fe2-N \rangle}$  : 1,974(3) et 1,968(3) Å pour (3) respectivement à 293 et 100 K ; 1,969(4) Å à 200 K pour (5)). Ces faibles déformations des sphères de coordination par rapport à la symétrie octaédrique idéale  $O_h$  dans les deux composés, (3) (293K et 100K) et (5) (200K), sont confirmées par les faibles valeurs de distorsion d'angle ( $\Sigma$  et  $\Theta$ ), qui sont inférieures à 20° pour les deux dérivés.<sup>[31-41]</sup>

Ces données structurales sont en accord avec la présence de Fe(II) dans l'état BS dans le dication  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2]^{2+}$ .

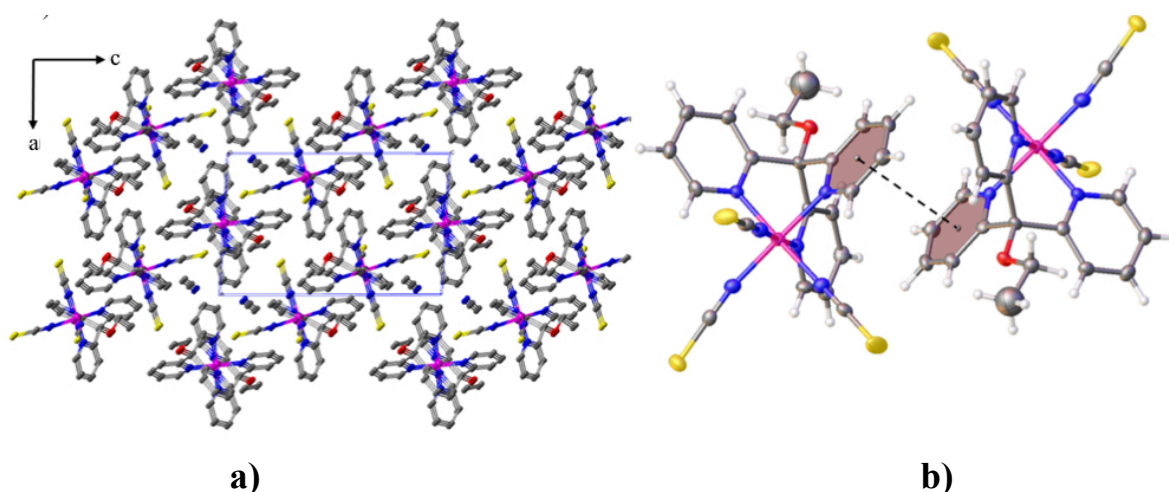
### Description générale de la brique anionique

À l'inverse, à température ambiante (293K), les distances  $\langle \text{Fe1-N} \rangle$  dans l'unité anionique  $[\text{Fe}(\text{tpCOet})(\text{NCS})_3]^-$  du composé **(3)** montrent une différence non négligeable. Ainsi, les trois distances  $\langle \text{Fe1-N} \rangle$  provenant des atomes d'azote terminaux (N1, N2 et N3) des ligands  $\mu\text{N-SCN}$  (2,083(4) ; 2,086(4) et 2,110(4) Å) sont plus courtes que les longueurs de liaisons  $\langle \text{Fe1-N} \rangle$  issues des atomes d'azote (N4, N5 et N6) du ligand rigide tripodal (tpCOEt) (2,237(3) ; 2,180(3) et 2,191(3) Å). Cette déformation de la sphère de coordination a été confirmée par l'étude de la déviation des angles *cis* et *trans*. En effet, les angles *cis* varient entre 79,16° et 94,90° et les angles *trans* entre 167,52° et 174,87°. De plus, les valeurs élevées des paramètres de distorsion  $\Sigma = 62,2^\circ$  et  $\Theta = 110^\circ$ <sup>[34]</sup> confirment cette déformation. À basse température (100 K), comme attendu, cette distorsion est moindre et se traduit par des distances  $\langle \text{Fe1-N} \rangle$  quasiment équivalentes (1,959(3) Å), ainsi que par de plus faibles valeurs des paramètres  $\Sigma = 15,4^\circ$  et  $\Theta = 40,5^\circ$ . L'évolution des données cristallographiques en fonction de la température suggère que l'ion Fe(II) est à l'état HS à 293 K et à l'état BS à 100 K.

De la même manière, la brique anionique  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCBH}_3)_3]^-$  du composé **(5)** à 200 K, montre que les longueurs  $\langle \text{Fe1-N} \rangle$  sont peu différentes (entre 1,943(5)-1,978(4) Å) et l'on observe une faible distorsion de l'octaèdre comme le montre le paramètre  $\Sigma$  (16,2°). À noter que cette valeur est similaire à celles observées pour l'unité cationique  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2]^{2+}$  des deux complexes ( $\Sigma = 17,4-19,7^\circ$ ) ainsi qu'à la valeur calculée pour l'unité anionique du complexe **(3)** à 100 K ( $\Sigma = 15,4^\circ$ ). Ces valeurs ( $\langle \text{Fe-N} \rangle$ ,  $\Sigma$ ,  $\Theta$ ), de même ordre de grandeur que celles calculées pour l'anion  $[\text{Fe}(\text{tpCOet})(\text{NCS})_3]^-$  du dérivé **(3)** à 100 K, sont en accord avec le caractère BS de l'ion Fe(II) dans le dérivé **(5)** à 200 K.

*Description des interactions au sein de la structure*

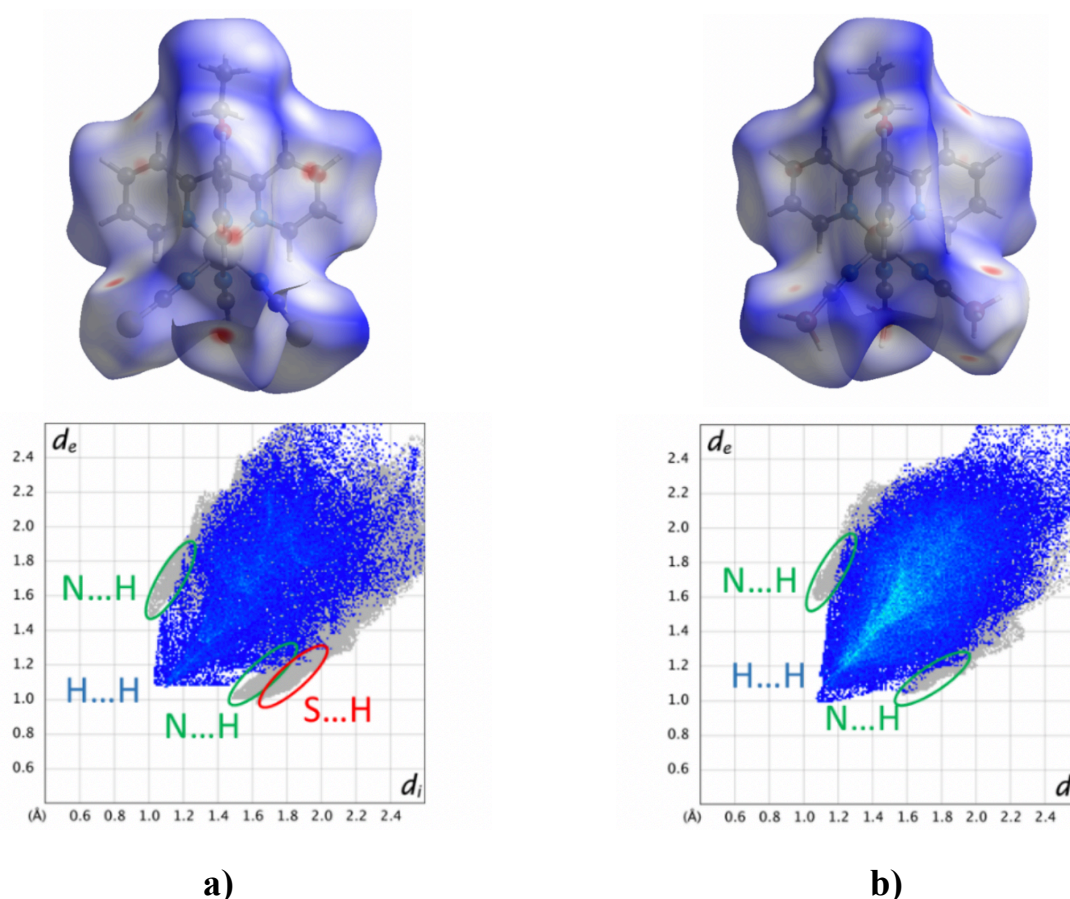
La caractérisation structurale des deux composés **(3)** et **(5)** révèle des structures mononucléaires discrètes qui diffèrent uniquement par la nature de l'atome terminal du co-ligand anionique  $\text{NCE}^-$ . Au sein du réseau, la cohésion est principalement assurée par des liaisons hydrogène (i.e. liaisons de valeurs supérieures à 3,4 Å)  $\text{C-H}\cdots\text{E}$  ( $\text{E}$  : **(3)** = S, **(5)** =  $\text{BH}_3$ ) (Figure 20). Ces interactions sont mises en évidence par les surfaces et les diagrammes 2D et 3D d'Hirschfeld présentés sur la Figure 21. On peut aussi noter l'existence d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$  impliquant les cycles aromatiques de deux unités anioniques  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]^-$  voisines. Ces interactions correspondent à des empilements décalés caractérisés par des distances centre à centre relativement longues de 3,78 Å à 100 K avec un décalage entre les cycles de 0,701 Å ; à 293 K, la distance entre les cycles augmente sensiblement (3,82 Å).



**Figure 20.** a) Projection de l'assemblage compacte selon le plan  $ac$  de **(3)** ; b) Représentation des contacts de type  $\pi$ - $\pi$  pour le composé **(3)** (**(5)** similaire).

Comme nous le discuterons plus bas, l'absence d'interactions intermoléculaires significatives permet d'envisager des transitions de spin graduelles pour les trois isomorphes, en accord avec l'absence de coopérativité.





**Figure 21.** Diagrammes et surfaces 3D d'Hirshfield des interactions intermoléculaires autour des complexes anioniques  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]^-$  pour les composés **a) (3)** et **b) (5)**.

Ces différentes observations nous ont amenés à examiner les angles  $\langle \text{Fe-N-C(S)} \rangle$  dans ces composés. Ainsi, en accord avec de récents travaux magnéto-structuraux, expérimentaux et théoriques, réalisés au sein de notre équipe sur des systèmes à transition de spin contenant l'anion  $\text{NCS}^-$  comme co-ligand,<sup>[1]</sup> une déviation de la linéarité de l'angle de liaison Fe-N-C(S) engendrerait un champ du ligand plus faible.

Après un examen minutieux de ces angles  $\langle \text{Fe-N-C(S)} \rangle$  (Tableau 9) pour chacune des structures, nous pouvons remarquer que les angles mesurés pour le composé **(3)** à 293 K présentent une déviation par rapport à la linéarité, alors qu'à l'état BS (100 K pour **(3)** et 200 K pour **(5)**), les angles correspondant sont plus proche de  $180^\circ$ .

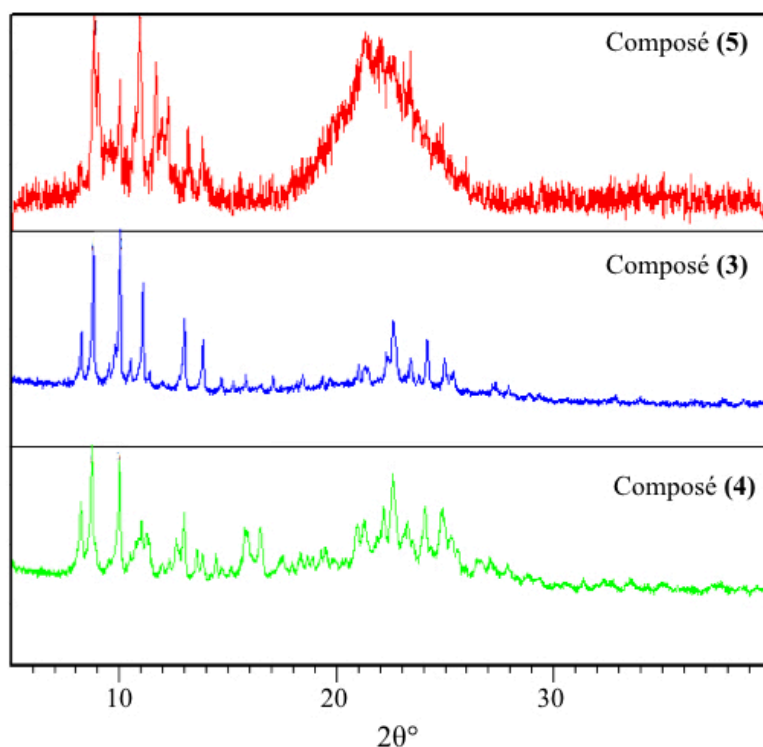
Composé	(3)		(5)
Température	293 K	100 K	200 K
Fe1-N1-C1	165,7(4)	171,0(3)	172,5(4)
Fe1-N2-C2	159,7(4)	168,5(3)	174,1(4)
Fe1-N3-C3	174,7(4)	175,7(3)	175,3(4)

**Tableau 9.** Angle Fe-N-CE (°) (E = S **(3)**, BH<sub>3</sub> **(5)**).

Ces observations suggèrent que la force du champ des ligands est plus faible pour le composé **(3)** à 293 K, en accord avec son état HS et l'état BS de **(3)** à 100 K et de **(5)** à 200 K.

#### *Étude par diffraction de rayon X sur poudre*

Afin de confirmer que ces trois composés sont des isomorphes, nous avons effectué leurs études par diffraction des rayons X sur poudre (**Figure 22**). La référence choisie est le composé **(3)** du fait de la qualité de l'enregistrement effectué sur monocristal à température ambiante. On note alors que les diffractogrammes expérimentaux sont équivalents. Cependant, nous observons, que ceux-ci ne sont pas bien résolus, en particulier pour le composé **(5)**, cette mauvaise résolution résulte probablement de la présence d'une phase amorphe dans les trois composés, mais plus marquée pour le composé **(5)**. Cette supposition sera confortée, ci-dessous par des données magnétiques du composé **(5)**.



**Figure 22.** Diffractogrammes de poudre des composés **(3)**, **(4)** et **(5)**.

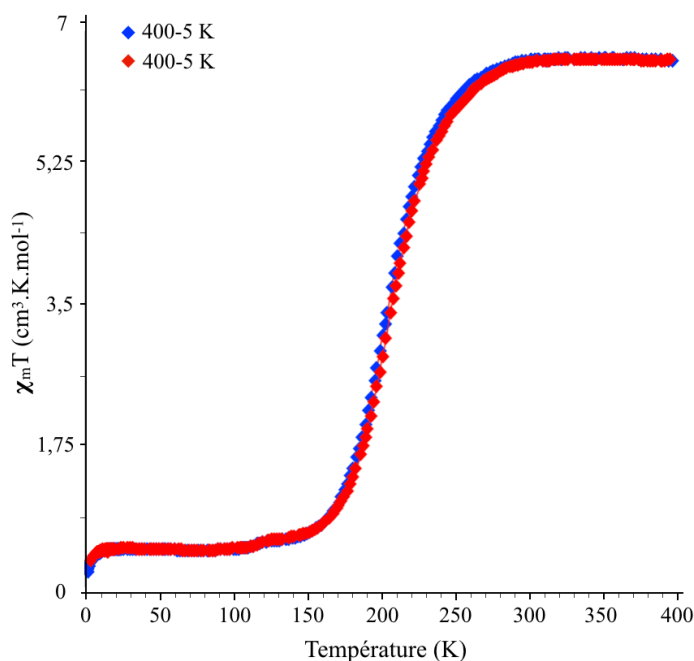
### 3. Étude des propriétés magnétiques des composés **(3)**, **(4)** et **(5)**

En accord avec les données structurales, des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été effectuées dans une plage de température 5-400 K pour **(3)** et **(4)**, et 5-500 K pour **(5)**. Les variations thermiques du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température ( $\chi_m T$ ) sont représentées en [Figure 23-24](#) et [28-29](#) pour les trois composés.

Les valeurs de  $\chi_m T$  obtenues à 400 K pour **(3)** ( $6,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et pour **(4)** ( $6,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ainsi qu'à 500 K pour **(5)** ( $6,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sont cohérentes avec la présence de deux ions Fe(II) isolés ( $S = 2$  et  $g \approx 2,1$ ).

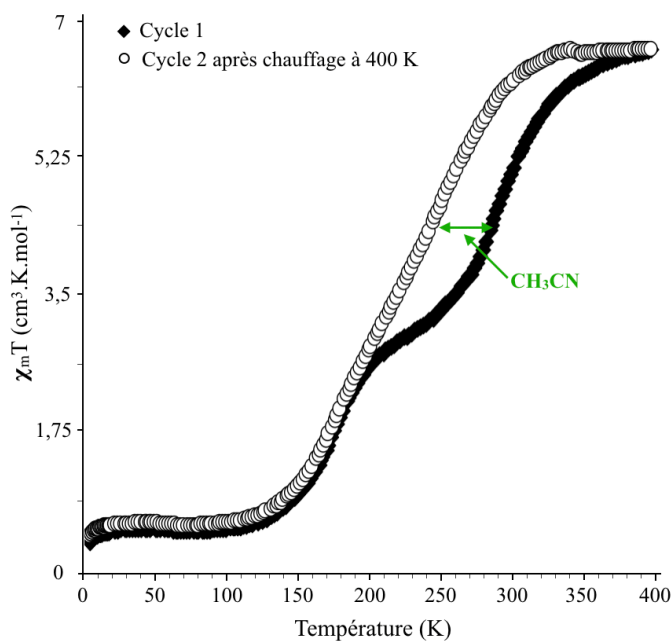
Pour le composé **(3)**, la valeur du produit  $\chi_m T$  reste constante de 400 à 245 K ([Figure 23](#)), température à partir de laquelle nous observons une diminution abrupte jusqu'à atteindre un plateau à 150 K, situé à  $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspondant à une fraction HS résiduelle d'environ 10%. Ce comportement suggère une transition HS $\leftrightarrow$ BS incomplète à  $T_{1/2} = 205 \text{ K}$ ,

comme le confirme le thermochromisme observé sur le monocristal (orange à 293 K et rouge à 150 K).



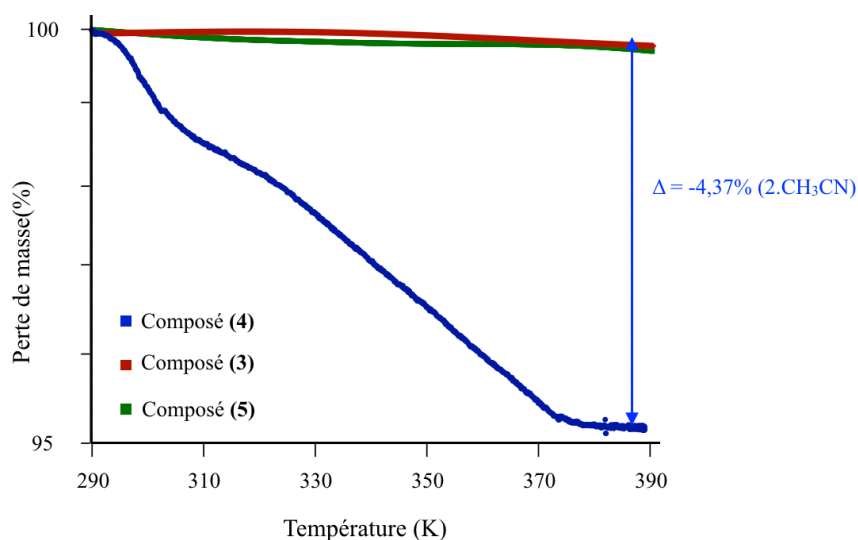
**Figure 23.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé **(3)** en chauffage (♦) et en refroidissement (◆).

Les propriétés magnétiques du composé **(4)** sont très différentes. En effet lors du premier cycle refroidissement/chauffage (300-2-400 K), on observe une transition graduelle débutant à environ 300 K puis arrivant à un léger palier entre 250 K et 200 K. À partir de 100 K nous observons un plateau à  $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspondant à une fraction HS d'environ 10 %, comme pour le composé **(3)**. Toutefois, après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement, nous observons la disparition progressive et complète du palier, la transition devient plus graduelle en une étape avec une température  $T_{1/2} = 225 \text{ K}$  (Figure 23).



**Figure 24.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé (4) pour le cycle 1 (◆) et le cycle 2 (○).

Afin de mieux comprendre ce phénomène nous avons réalisé une mesure ATG (Figure 25), qui nous permis de définir que lors du premier cycle le composé avait déjà perdu environ 20% d'acétonitrile et que lorsqu'il est chauffé à 390 K, il perd toutes ses molécules de solvant, engendrant un comportement magnétique différent. Cependant, cette étude thermique a montré, d'une manière très surprenante, que les isomorphes (3) et (5) demeurent stables, sans aucune perte de masse, même à 390 K.

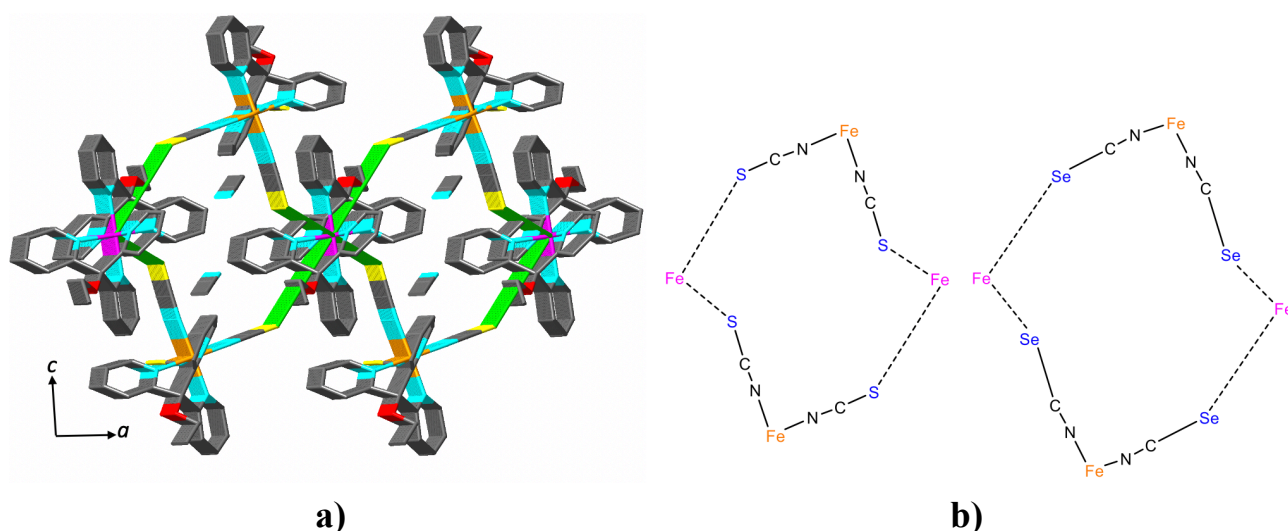


**Figure 25.** Mesures par ATG du composé (3), (4) et (5) de 290 K à 400 K.

Pour parvenir à élucider cette différence inattendue de comportement, nous avons examiné le réseau cristallin de ces isomorphes. Ainsi, cette perte qui commence à température ambiante suggère que le composé lors des mesures magnétiques ne possède en réalité qu'une seule molécule d'acétonitrile formant le complexe **(4)**-ACN :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCSe}_3)_3]_2 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ .

L'examen du réseau cristallin du composé **(3)**, montre qu'il existe des canaux hébergeant les molécules d'acétonitrile (Figure 26). Ces canaux tétranucléaires sont générés par quatre contacts de type  $\text{Fe-N-C-E} \cdots \text{Fe}$  dont la taille est alors définie par la longueur de l'anion  $\text{NCE}^-$ . Ceci permet de conclure que les canaux sont alors plus larges pour l'isomorphe **(4)** faisant intervenir l'anion  $\text{NCSe}^-$ , considéré comme le plus long.

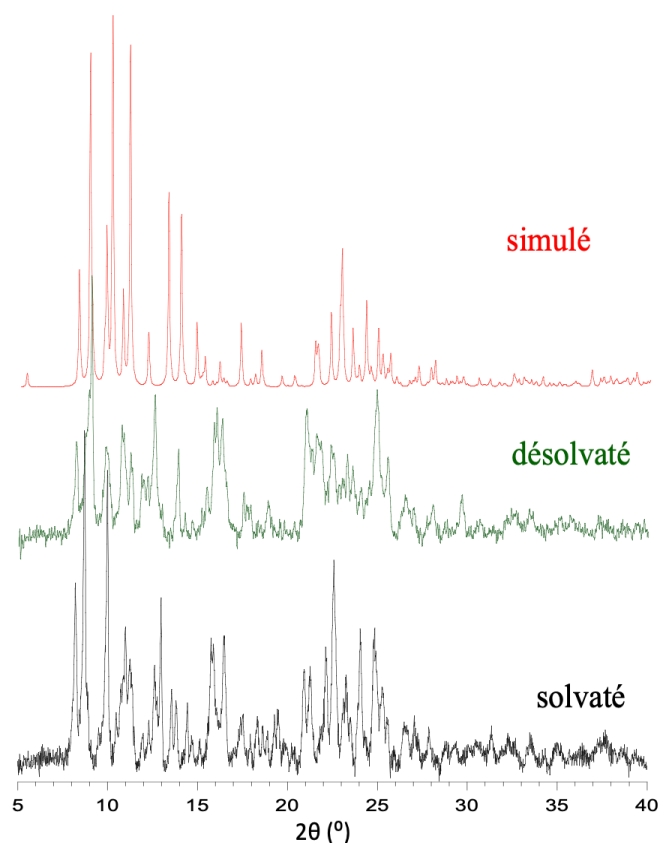
Ainsi, on peut facilement estimer que les molécules de solvant ne sont pas soumises à des interactions importantes dans les larges canaux définis par  $\text{NCSe}^-$ , alors que les canaux générés par les anions  $\text{NCS}^-$  (**(3)**) et  $\text{NCBH}_3^-$  (**(5)**), plus étroits, retiennent plus fortement les molécules de solvants.



**Figure 26.** a) Représentation canaux du complexe **(3)** ; b) Représentation théorique de la taille des canaux selon NCE (E : S ou Se).

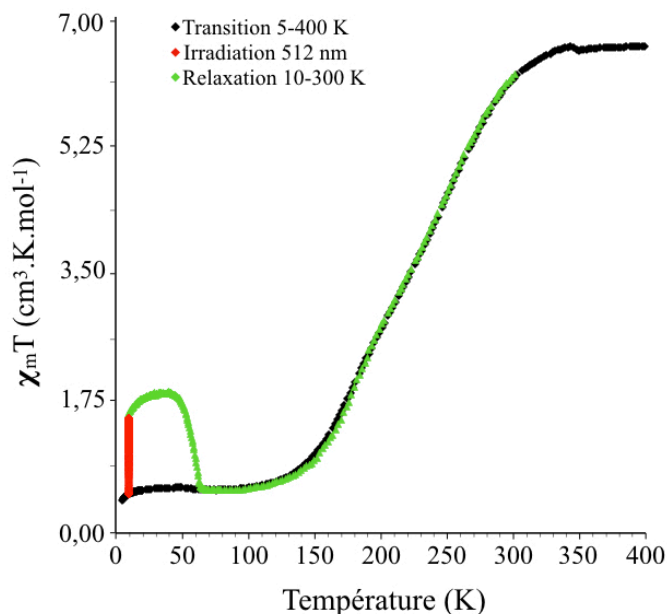
Enfin, on peut conclure que dans le cas du réseau du composé **(4)**, celui-ci n'est pas affecté par la présence ou non des molécules de solvant. Cette conclusion a été confirmée par

des cycles de solvataion/désolvataion suivis par de la diffraction de rayons X sur poudre (Figure 27).



**Figure 27.** Diffractogrammes sur poudre du composé **(4)** solvaté/désolvaté.

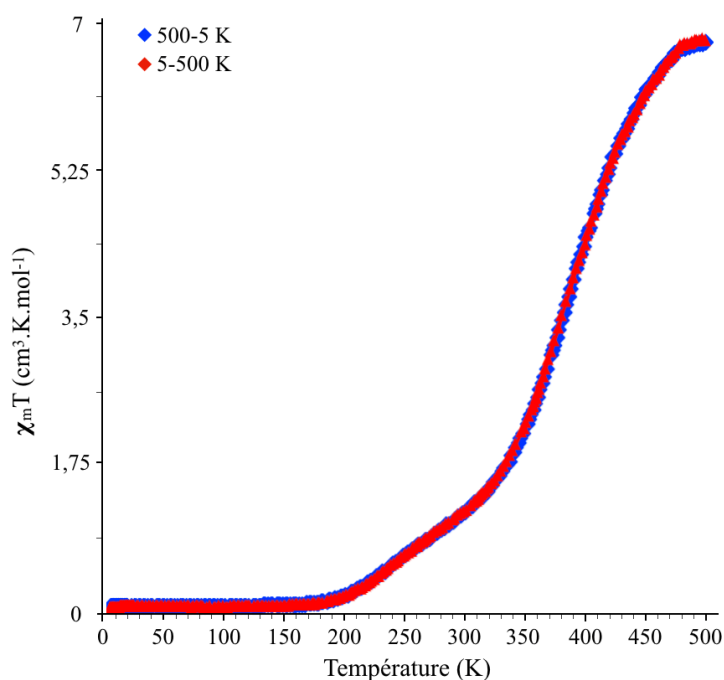
Des mesures sous irradiation (photomagnétisme) ont été réalisées avec un laser vert (512 nm) à 10 K pendant plusieurs heures sur tous les dérivés. Le composé **(4)** a montré une augmentation notable du moment magnétique atteignant la valeur de  $1,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (environ 20 % HS) qui diminue à partir de 40 K. (Figure 28)



**Figure 28.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé (4) photo-excité.

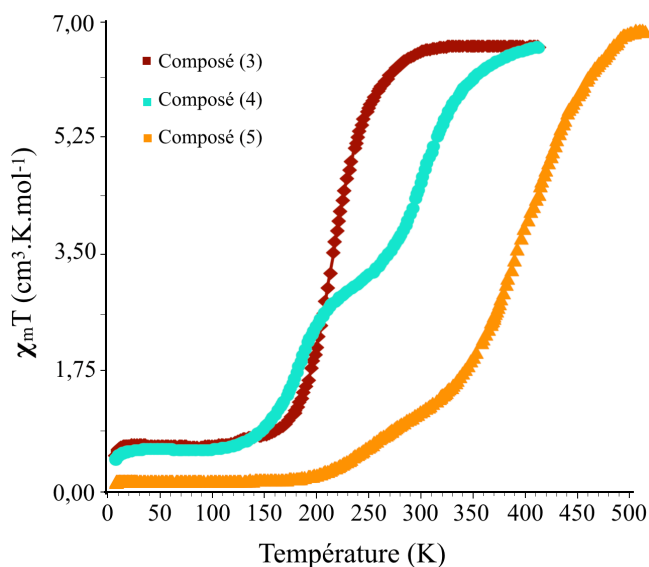
Le produit  $\chi_m T$  du composé (5) (Figure 29) montre une transition graduelle de 500 K jusqu'à 350 K, puis en dessous de cette température la variation du produit devient plus graduelle pour atteindre une valeur de  $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 180 K, en accord avec la présence d'un état BS 100%. Cette dernière étape, centrée autour de la température ambiante, pourrait être attribuée à la formation d'une phase amorphe dans l'intervalle de température (350-200 K), en accord avec la diffraction des rayons X sur poudre réalisée à température ambiante (Figure 22).





**Figure 29.** Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé (5) en chauffage (♦) et en refroidissement (◆).

L'examen des comportements des trois isomorphes (Figure 30) montre, comme attendu, [57] que les températures de transition augmentent dans l'ordre :  $T_{1/2}(\text{NCS}) < T_{1/2}(\text{NCSe}) < T_{1/2}(\text{NCBH}_3)$  en accord avec le classement du champ des ligands  $\Delta_o$  ( $\Delta_o(\text{NCS}) < \Delta_o(\text{NCSe}) < \Delta_o(\text{NCBH}_3)$ ). On peut également noter que les allures des transitions sont similaires pour les trois complexes, en effet les courbes des variations thermiques des produits  $\chi_m T$  peuvent se superposer si on les décale sur l'axe des températures.



**Figure 30.** Représentation des produits  $\chi_m T$  des composés **(3)**, **(4)** et **(5)** en fonction de la température.

Enfin, les trois composés diffèrent sensiblement par leurs températures de transition. Le complexe **(3)** révèle une transition en une seule étape centrée à 205 K. Le complexe **(4)** présente lors du premier cycle une transition en deux étapes, l'une à 175 K et l'autre à 300 K, puis après le second cycle une transition en une seule étape centrée cette fois-ci à 250 K. Le composé **(5)** montre une température de transition beaucoup plus élevée en deux étapes, l'une à 245 K et l'autre autour de 380K.

#### 4. Étude par spectroscopie infrarouge et corrélation du complexe **(3)**, **(4)** et **(5)**

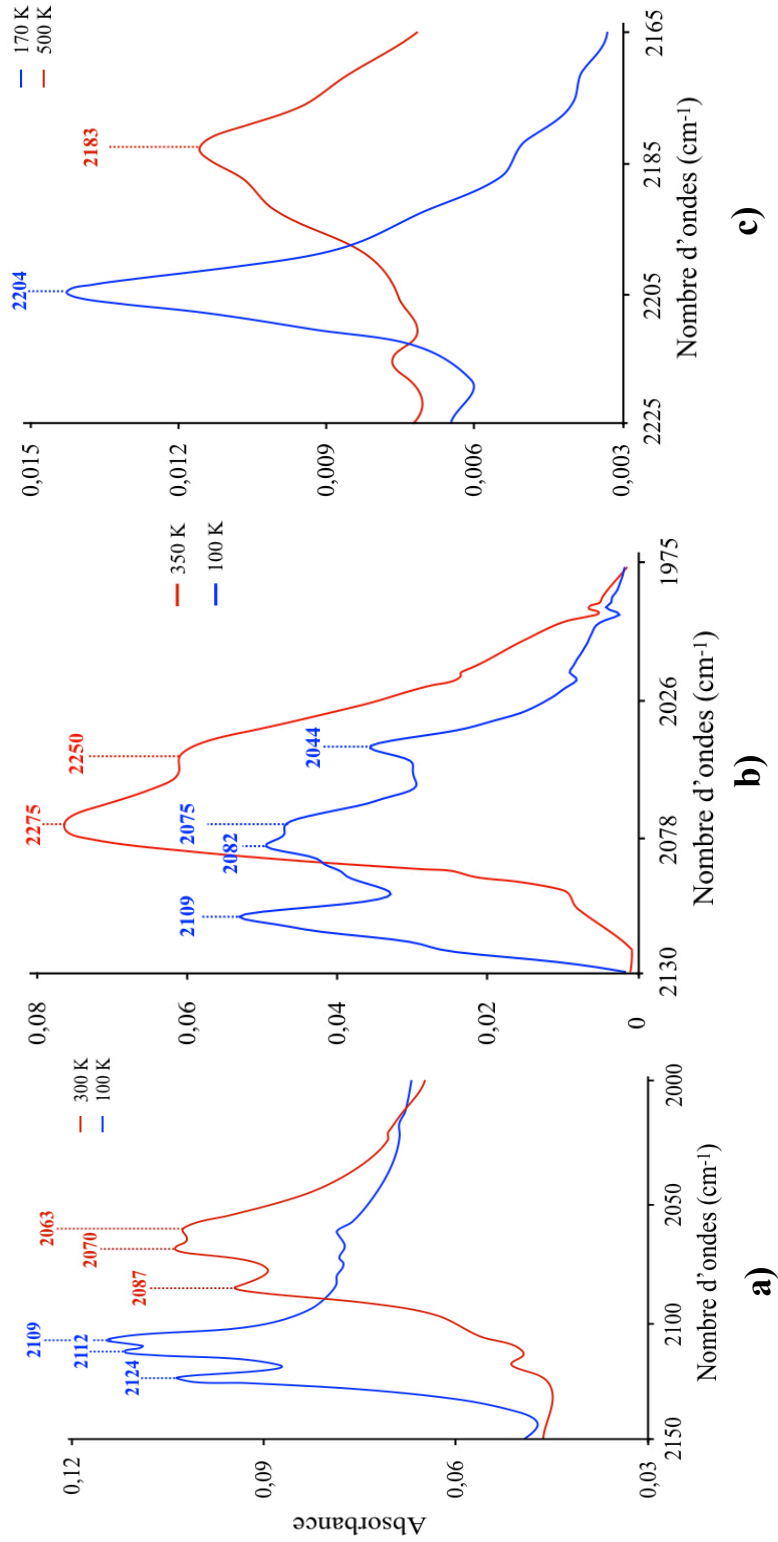
Afin de confirmer l'état de spin des ions Fe(II) à basse et haute températures, ainsi que la présence de la transition incomplète HS à BS du composé **(3)** (fraction résiduelle HS d'environ 10% [Figure 23](#)) et la transition quasi-complète du composé **(5)**, nous avons effectué des études de spectroscopie infrarouge en fonction de la température dans la région de 2225  $\text{cm}^{-1}$  à 1975  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de vibration  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  des ligand NCE (S, Se,  $\text{BH}_3$ ). En effet, ces bandes sont très sensibles à l'état de spin du métal. <sup>[30, 49-55]</sup>

En accord avec les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques en fonction de la température ([Figures 23-24-29](#)) nous avons étudié les bandes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  de 150 à 300 K pour **(3)**, de 100 à 350 K pour **(4)** et de 170K à 500 K pour **(5)** ([Figure 31](#)).

Les spectres infrarouge du composé **(3)** à l'état HS et BS (Figure 31-a), nous ont permis de définir trois bandes de vibration à la fois dans l'état HS et dans l'état BS. En effet à 300 K on peut pointer trois bandes  $\nu_{C=N(HS)}$  à 2063  $\text{cm}^{-1}$  à 2070  $\text{cm}^{-1}$  et à 2087  $\text{cm}^{-1}$ . À 100 K, on note trois autres bandes  $\nu_{C=N(BS)}$  décalées à 2109, 2112 et 2124  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, on observe à cette même température, trois petites bandes de faibles intensités similaires à celles observées à 300 K. Ces dernières confirment la présence d'une fraction HS à 100 K, en accord avec les données magnétiques.

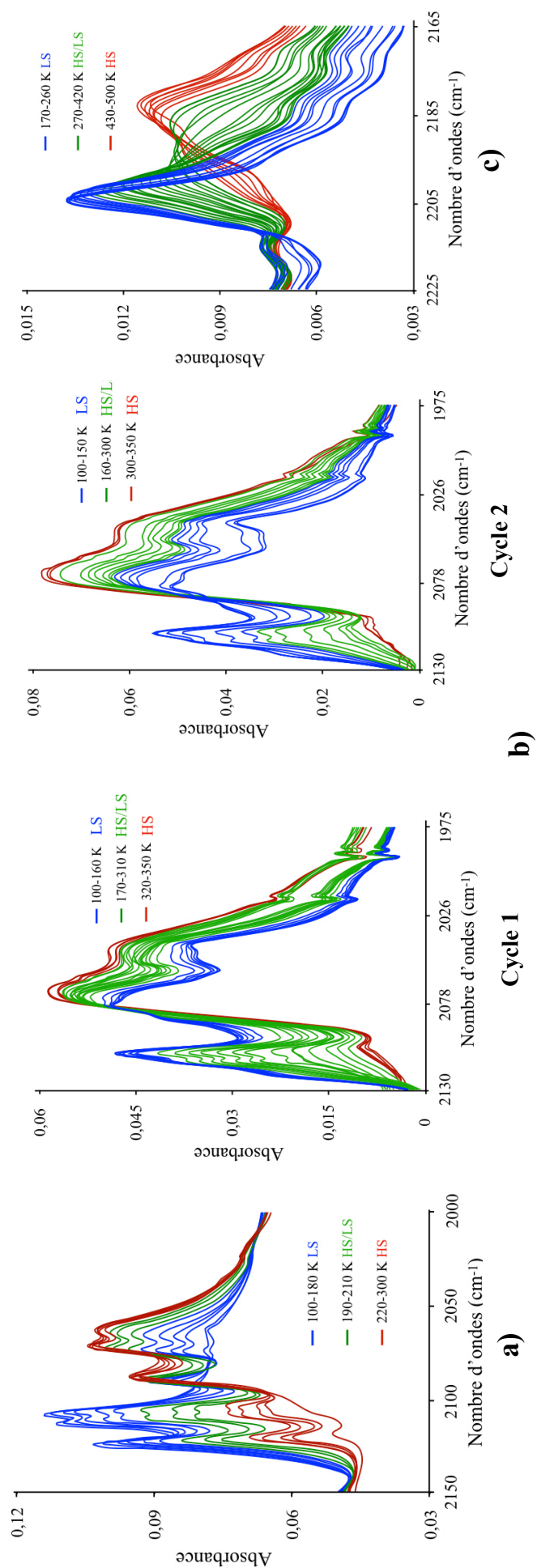
Pour le composé **(4)**, à 350 K, l'état HS est caractérisé par la présence de deux bandes  $\nu_{C=N(HS)}$  à 2275  $\text{cm}^{-1}$  et à 2050  $\text{cm}^{-1}$ . À 100 K, température correspondant à l'état BS, apparaissent trois bandes  $\nu_{C=N(BS)}$  distinctes notées à 2109  $\text{cm}^{-1}$ , 2082  $\text{cm}^{-1}$  et 2044  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque aussi une bande de vibration supplémentaire à 2074  $\text{cm}^{-1}$  représentant la bande résiduelle de l'état HS observée à 350 K. Par spectroscopie infrarouge, on observe donc une fraction HS à basse température, comme cela a été observé lors de l'étude des propriétés magnétiques du composé **(4)**.

L'état HS pour le composé **(5)**, à 500 K, est caractérisé par une bande  $\nu_{C=N(HS)}$  large et intense à 2183  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'à basse température (170 K), nous observons une bande de vibration  $\nu_{C=N(BS)}$  plus étroite à 2204  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 31-c). Cependant, à la différence du composé **(3)**, aucune bande significative de la fraction HS à basse température n'a été observée, en accord avec la présence d'une transition complète.



**Figure 31.** Spectres infrarouge **a)** du composé (3) dans la région 2130-2000  $\text{cm}^{-1}$  ; **b)** du composé (4) dans la région 2130-2175  $\text{cm}^{-1}$  ; **c)** du composé (5) dans la région 2225-2165  $\text{cm}^{-1}$ .

Les études en température variable par spectroscopie infrarouge ont été effectuées afin de mieux comprendre l'évolution de la transition de l'état HS à l'état BS pour les composés (**3**, **4** et **5**). Par leur nature chimique, ces composés peuvent être étudiés par l'étude de l'évolution des bandes de vibration  $\nu_{C\equiv N}$  des  $NCE^-$  et des bandes d'élongation et vibration Fe-N, qui se sont révélées être des sondes intéressantes. Cependant, dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur l'étude des bandes de vibrations  $\nu_{C\equiv N}$  dans la région comprise entre 2225-1975  $cm^{-1}$ . Il est bien connu que l'évolution de l'état de spin peut être suivie par l'évolution thermique des bandes  $\nu_{Fe-N}$  et/ou  $\nu_{C\equiv N}$ . Cependant dans la présente étude, seules les bandes  $\nu_{C\equiv N}$  seront étudiées, car ces dernières permettent de distinguer seulement le complexe anionique comprenant les trois co-ligand  $NCE^-$ . En effet les données obtenues dans le lointain infrarouge pour les bandes  $\nu_{Fe-N}$  pourraient être influencées par la présence du complexe dicationique  $[Fe(tpCOEt)_2]^{2+}$ . Pour cela, chaque composé a été étudié autour de sa température de transition, soit pour (**3**) entre 300 à 150 K, de 350 à 100 K pour (**4**) et de 500 à 170 K pour (**5**) (Figure 32).



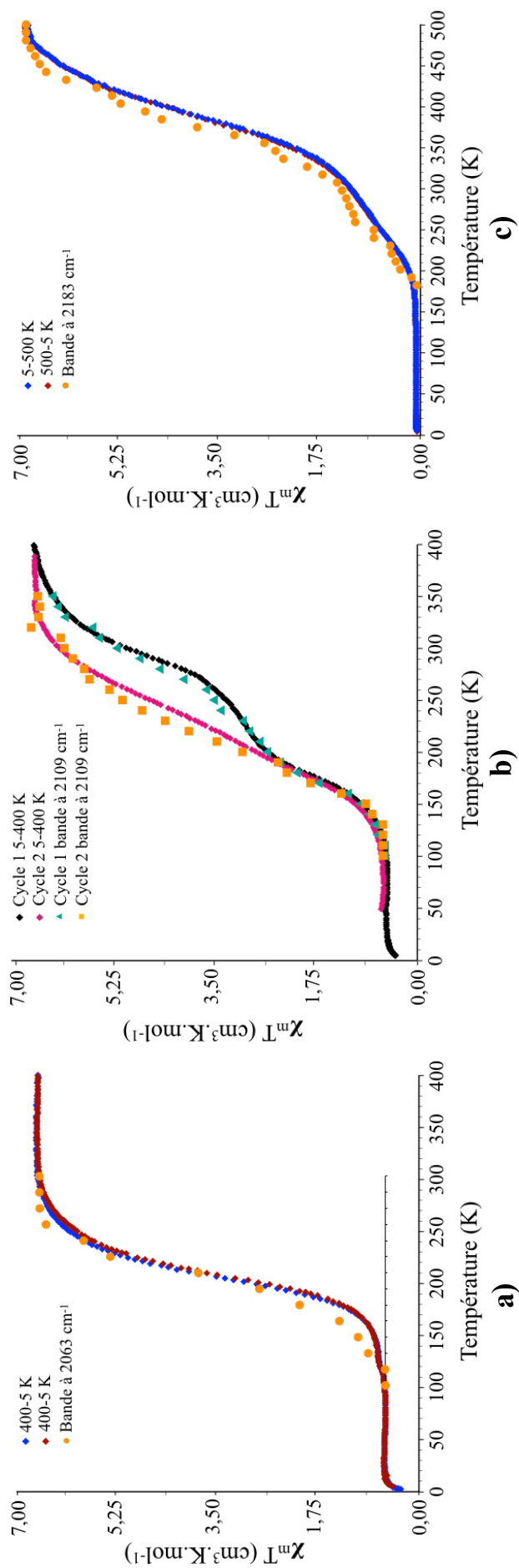
**Figure 32.** a) Spectre infrarouge en fonction de la température **a)** du composé **(3)** dans la région 2150-2000  $\text{cm}^{-1}$  ; **b)** du composé **(4)** dans la région 2130-1975  $\text{cm}^{-1}$  ; **c)** du composé **(5)** dans la région 2225-2165  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cas du dérivé **(3)**, les intensités des trois bandes  $\nu_{C\equiv N(HS)}$  observées à 2063  $\text{cm}^{-1}$ , 2070  $\text{cm}^{-1}$  et 2087  $\text{cm}^{-1}$ , décroissent graduellement de 300 à 150 K. Concomitamment avec la diminution de ces intensités, on voit apparaître graduellement trois autres bandes caractéristiques de l'état BS à des énergies plus importantes (2109  $\text{cm}^{-1}$ , 2112  $\text{cm}^{-1}$  et 2124  $\text{cm}^{-1}$ ).

De manière similaire pour le complexe **(4)**, on observe à l'état BS trois bandes caractéristiques notées à 2109  $\text{cm}^{-1}$ , 2082  $\text{cm}^{-1}$  et 2044  $\text{cm}^{-1}$  qui croissent graduellement en intensité de 350 à 100 K. On observe également pour ce dérivé, la persistance d'une fraction HS à 100 K. Corrélativement, on voit décroître les bandes définies comme caractéristiques de l'état HS (2075  $\text{cm}^{-1}$  et 2050  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dans le cas du complexe **(5)**, la seule bande considérée comme caractérisant l'état HS du composé est observée à 2183  $\text{cm}^{-1}$ . Son intensité décroît avec la température de 500 à 170 K, alors que la bande caractéristique de l'état BS apparaît simultanément à des énergies plus importantes (2204  $\text{cm}^{-1}$ ).

Afin de mieux attribuer chaque bande à un état de spin et d'étudier la cohérence entre les données spectroscopiques et magnétiques, nous avons représenté sur la même figure les évolutions thermiques du produit  $\chi_m T$  et des absorbances des bandes de vibration pour chaque isomorphe (Figure 33). Les comportements résultants montrent une excellente corrélation entre les deux évolutions thermiques. Enfin, il est important de préciser que pour le composé **(3)** nous avons étudié l'évolution de la bande à 2063  $\text{cm}^{-1}$  (HS), pour le composé **(4)** la bande à 2109  $\text{cm}^{-1}$  pour deux cycles de chauffage/refroidissement et pour le composé **(5)** la bande à 2183  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 33.** Variation du produit  $\chi_m T$  et de l'absorbance relative en fonction de la température de la bande infrarouge **a)** à 2063  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **(3)** ; **b)** à 2109  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **(4)** ; **c)** à 2183  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé **(5)**. Représentation  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{HS})}$  (ABS vs. T) pour 2063 et 2183  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{BS})}$  (1-ABS vs. T) pour 2109  $\text{cm}^{-1}$ .



### C. Conclusion

Trois nouveaux complexes de Fe (II) à transition de spin :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , (E = S **(3)**, Se **(4)**,  $\text{NCBH}_3$  **(5)**), ont été préparés à partir du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt). La structure du dérivé **(3)** a été résolue par diffraction de rayons X à 293 K et 100 K et celle du composé **(5)** à 200 K. Le composé **(4)**, quant à lui, présente un diffractogramme sur poudre comparable à ceux des complexes **(3)** et **(5)**, en accord avec l'isomorphisme des trois composés. Cependant, même si ces complexes sont isomorphes, ils présentent des transitions de spin se différenciant significativement par leurs températures de transition.

La variation thermique du produit  $\chi_m T$  a montré que les composés **(3)** et **(4)** présentent des transitions incomplètes, avec des températures  $T_{1/2} = 205$  K pour **(3)** et lors du deuxième cycle pour **(4)**  $T_{1/2} = 205$  K. Pour le composé **(4)** (premier cycle) comme pour le dérivé **(5)**, on observe une transition en deux étapes de nature différente, avec pour **(4)** la présence d'un plateau autour de 245 K et 380 K pour **(5)**. De plus, le composé **(4)** a montré qu'il possédait des propriétés de photo-magnétisme. Les études des propriétés magnétiques sont en accord avec les données spectroscopiques à température variable, mesurées dans la zone correspondant aux bandes de vibration et d'élongation  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ . En effet, la dépendance thermique des intensités de ces bandes de vibration montre une excellente corrélation avec l'évolution du produit  $\chi_m T$ . Les mesures complémentaires réalisées par ATG ont montré une désolvation du produit **(4)** expliquant les différences observées pour les cycles de refroidissement/chauffage réalisés lors des études magnétiques et de spectroscopie infrarouge. Nous avons mis en évidence un comportement très intéressant pour le composé **(4)** pour lequel des cycles de solvation/désolvation ne montrent aucun effet sur le réseau cristallin.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté cinq nouveaux complexes anioniques de Fe(II) à transition de spin. Ces complexes, synthétisés à partir du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt) et des anions  $\text{NCE}^-$  (S, Se,  $\text{BH}_3$ ), se distinguent par des propriétés magnétiques différentes. Quatre d'entre-eux ((**1**), (**3**), (**4**) et (**5**)) présentent une transition de spin, alors que le dérivé (**2**) est paramagnétique.

Les composés (**1**) et (**2**) sont des polymorphes  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**) et  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**), faisant intervenir le complexe anionique  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]^-$  et le cation  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]^+$ . Dans les deux cas, le centre métallique est coordonné par un ligand tridentate tpCOEt et par trois anions  $\text{NCS}^-$  en mode de coordination terminal. Le polymorphe (**2**) est paramagnétique dans la gamme de température étudiée (250-10 K), avec une diminution légère et graduelle du produit  $\chi_m T$  de 140 à 70 K. Cette dernière a été attribuée à des impuretés de (**1**), de 5,5 % environ, présentes dans la poudre polycristalline de (**2**). Cette conclusion a été corroborée par l'état 100 % HS révélé par la structure cristalline étudiée à 90 K et aussi par les angles Fe-N-C qui s'écartent sensiblement de la linéarité,<sup>[1]</sup> éliminant toute hypothèse de la présence d'une transition de spin. Le dérivé (**1**) présente une transition thermique abrupte et complète à une température de transition de 132,3 K. Les études par diffraction de rayons X à basse température (100 K) montrent une forte modification de la sphère de coordination, en accord avec la présence d'une transition de spin. Cette observation a été corroborée par l'étude thermique des variations des paramètres de maille, révélant le caractère anisotropique de la transition. L'irradiation de (**1**) à 10 K a révélé la présence d'un effet LIESST se caractérisant par une température  $T_{\text{LIESST}} = 70$  K. L'évolution thermique des maximums d'absorbance des bandes de vibration  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  des co-ligands NCS ont montré (i) une nette variation des énergies autour de 130 K correspondant à la région de la transition thermique observée lors des études des magnétiques, (ii) une augmentation abrupte de l'absorbance à 10 K lorsque le composé (**1**) est irradié, suivie d'une relaxation HS/BS lorsque l'échantillon est chauffé de 10 à 80 K, en excellent accord avec les mesures magnétiques.

Enfin, les différences significatives observées pour les comportements magnétiques des deux polymorphes suggèrent la possibilité de moduler les propriétés de transition de spin dans

cette famille de complexes anioniques via le contrôle des conditions de cristallisation définissant les réseaux cristallins.

Les composés **(3)**, **(4)** et **(5)**, se différenciant par le nature du co-ligand ( $\text{NCS}^-$  pour **(3)**,  $\text{NCSe}^-$  pour **(4)** et  $\text{NCBH}_3^-$  pour **(5)**), sont des isomorphes de formule générale  $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{E} = \text{S}$  **(3)**,  $\text{Se}$  **(4)**,  $\text{BH}_3$  **(5)**). Le complexe **(3)** a pu être caractérisé à température ambiante (293 K) et à basse température (100 K), alors que le composé **(5)** n'a été étudié qu'à 200 K. Les trois complexes présentent des structures similaires composées d'une unité cationique ( $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})_2]^{2+}$ ) et d'une unité anionique ( $[\text{Fe}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]^-$ ,  $\text{E} = \text{S}$  **(3)**,  $\text{Se}$  **(4)**,  $\text{BH}_3$  **(5)**). Le complexe **(3)**, présente une transition graduelle, incomplète à une température  $T_{1/2} = 205$  K. Quant aux dérivés **(4)** et **(5)**, ils se distinguent par des transitions en deux étapes, engendrées par des phénomènes très différents :

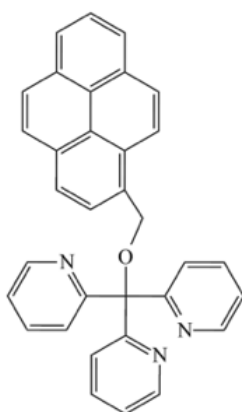
(i) le plateau en  $\chi_m T$  définissant la transition en deux étapes pour le complexe **(4)** disparaît progressivement suite à plusieurs cycles thermiques (400-2-400 K), pour générer un nouveau comportement graduel à une étape. Des études thermogravimétriques et de diffraction de rayons X sur de poudre ont permis de montrer que le comportement particulier de **(4)** est à l'origine de la désolvatation progressive de l'échantillon suite aux différents cycles thermiques. De plus, contrairement aux dérivés **(3)** et **(5)**, ne présentant aucune désolvatation sous l'effet de la température, la solvataion de l'échantillon de **(4)**, préalablement désolvaté, conduit à un dérivé se caractérisant par un spectre de diffraction sur poudre et une transition de spin en deux étapes, similaires à ceux initialement observés pour le dérivé solvaté. Ce processus de "désolvatation/solvataion", qui n'a pas été observé pour les deux isomorphes, a été élucidé par l'examen minutieux du réseau cristallin, révélant des canaux tétraogonaux définis par la longueur des anions linéaires  $\text{NCE}^-$ , qui sont sensiblement plus larges pour le dérivé **(4)** ;

(ii) quant au dérivé **(5)**, la présence de deux étapes est beaucoup moins marquée que celle observée pour le composé **(4)**. La première étape située autour de 245 K est suivie, sans présence de plateau, par un second comportement plus graduel, situé autour de la température ambiante. N'ayant montré aucune dépendance à la température ni aux différents cycles thermiques, ce comportement singulier a été attribué à la présence d'une transition de phase structurale qui a été corroboré par un spectre de diffraction sur poudre mal résolu, suggérant la présence d'une phase amorphe autour de la température

ambiante. Cette hypothèse est en accord avec des études structurales sur monocristaux qui n'ont pu se faire qu'en dessous de 200 K, suggérant la transformation de la phase amorphe à basse température.

Enfin, lors de ces travaux, nous avons mis au point un nouveau protocole de préparation des échantillons pour effectuer des études par spectroscopie infrarouge sur des monocristaux, indispensable pour l'étude des dérivés fortement coopératifs. Ces études, se sont révélées utiles, notamment pour leur simplicité et leur parfaite cohérence avec les données magnétiques. Elles offrent la possibilité d'étudier des dérivés commutables dans une plus large gamme de température.

D'une manière plus générale, les résultats décrits et publiés dans ce chapitre nous permettent d'envisager le développement de nouveaux systèmes à transition de spin, par l'utilisation de contre-ions différents comme par exemple des complexes cationiques à transition de spin ou fluorescents, mais aussi en fonctionnalisant la fonction alcool du tris(2-pyridyl)méthanol par un fluorophore approprié pour concevoir de nouveaux systèmes commutables et fluorescents (Schéma 7 ; cf. partie expérimentale dans la section VI.B.).



**Schéma 7.** Représentation du 2,2',2''-(((4,5,1-dihydropyrèn-1-yl)méthoxy)-méthanetriyl)-tripyridine

## V. Références

1. a) C. D. Mekuimemba, F. Conan, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (4), 2184 ; b) K. Nebbali, C. D. Mekuimemba, C. Charles, S. Yefsah, G. Chastanet, A. J. Mota, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (19), 12338.
2. M. Yamasaki, T. Ishida, *Polyhedron*, **2015**, 85, 795.
3. W. Phonsri, D. S. Macedo, B. A. I. Lewis, D. F. Wain, K. S. Murray, *Magnetochemistry* **2019**, 5, 37.
4. S. Floquet, M.-L. Boillot, E. Rivière, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Morineau, P. Négrier, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 341.
5. S. Floquet, N. Guillou, P. Négrier, E. Rivière, M.-L. Boillot, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1621.
6. C. Cook, F. Habib, T. Aharen, R. Clérac, A. Hu, M. Murugesu, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1825.
7. K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1253.
8. W. Phonsri, B. A. I Lewis, G. N. L. Jameson, K.S. Murray, Double spin crossovers: A new double salt strategy to improve magnetic and memory properties. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 14031.
9. M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8406.
10. 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.
11. N. Hirose, Y. Oso, T. Ishida, *Chem. Lett.*, **2012**, 41(7), 716.
12. M. Yamasaki, T. Ishida, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7784.
13. T. Ishida, T. Kaneto, M. Yamasaki, *Acta Cryst.*, **2016**, C72, 797.
14. A. Kashiro, K. Some, Y. Kobayashi, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 7672.
15. M. Yamasaki, T. Ishida, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7784.

16. M. Yamasaki, T. Ishida, *Chem. Lett.*, **2015**, 44(7), 920.
17. A. Kashiro, W. Kohno, T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 14, 10163.
18. J. P. Wilbaut, A. P. de Jonge, H. G. P. Van der Voort, H. L. Otto, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1951**, 70, 1054.
19. R. K. Boggess, S.J. Boberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 21.
20. **a)** R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6615 ; **b)** M. Bette, T. Kluge, J. Schmidr, D. Steinborn, *Organomet.*, **2013**, 32, 2216.
21. L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. J. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 174, 5.
22. R. K. Boggess, A. H. Lamson, S. York, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2791.
23. D. J. Szalda, F. R. Keene, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2795.
24. D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3119.
25. J. Tao, R.-J. Wein R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 703.
26. A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. G. and M. C. Muñoz , *Chem. Commun.*, **2004**, 1390.
27. C.-F. Sheu, S. Pillet, Y.-C. Lin, S.-M. Chen, I.-J. Hsu, C. Lecomte, and Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(23), 10866.
28. D. Foster, D. M. L Goodgame, *J. Chem. Soc. (A)*, **1965**, 268.
29. **a)** R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 407 ; **b)** R. C. Buckley, J. G. Waderska, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1723 ;
30. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, **2015**.
31. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, **Chapitre I**.
32. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembovitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1152.
33. G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8921.

34. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. 110 Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97.
35. M. Marchivie, P. Guionneau, J.- F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, **2005**, B61, 25.
36. N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 490.
37. H. Phan, J. J. Hrudka, D. Igimbayeva, L. M. Lawson Daku, M. A. Shatruk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 6437.
38. N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8356.
39. M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289-290, 62.
40. A. 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.
41. P. Gülich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I,II, III*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.
42. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Hem., Ed. Eng.*, **1994**, 33, 2024.
43. P. A. Anderson, T. Astley, M. A. Hitchmann, F. R. Keene, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton, E. R. T. Tiekink, H. Toflund, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, **2000**, 3505.
44. P. Chakraborty, C. Enachescu, C. Walder, R. Bronisz, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9714.
45. S. Zheng, M. A. Siegler, J. S. Costa, W. -T. Fu, S. Bonnet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1033.
46. C. Baldé, C. Desplanches, F. Le Gac, P. Guionneau, J. -F. Létard, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 7820.

47. M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2003**, B59, 479.
48. G. Brehm, M. Reiher, B. Le Guennic, M. Leibold, S. Schindler, F. W. Heinemann, S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, 37, 108.
49. M. Sorai, S. Seki, Phonon, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555.
50. G. Brehm, M. Reiher, B. Le Guennic, M. Leibold, S. Schindler, F. W. Heinemann, S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, 37, 108.
51. Y. Park, Y. M. Jung, S. Sarler, K.-J. Lee, Y. Lee, K. Lee, J. J. Oh, S.-W. Joo, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2010**, 94, 857.
52. V. V. Varma, J.-R. Fernandes, *Transition. Chem. Phys. Let.*, **1990**, 167, 367
53. G. Sankar, J. M. Thomas, V. Varma, G. U. Kulkani, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Let.*, **1996**, 251, 79.
54. E. Smit, D. de Waal, A. M. Heyns, *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35, 1697.
55. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda, D. Schaniel, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 1933.
56. **a)** Thèse Narhimhulu Pittala, **2016**, Université de Bretagne Occidentale ; **b)** E. Milin, S. Belaid, V. Patinec, S. Triki, G. Chastanet, M. Marchivie, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55(17), 9038.
57. **a)** X.-R. Wu, H.-Y. Shi, R.-J. Wei, K. Li, L.-S. Zheng, J. Tao, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(8), 3773 ; **b)** S. Nakashima, T. Morita, K. Inoue, *Hyperfine interact.*, **2009**, 188, 107 ; **c)** S. Nakashima, T. Morita, K. Yamada, *Hyperfine interact.*, **2005**, 166, 469 ; **d)** J. Klingele, D. Kaase, M. Schmucker, Y. Lan, G. Chastanet, J.-F. Létard, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52(10), 6000 ; **e)** A. Arroyave, A. Lennartson, A. Dragulescu-Andrasi, K. S. Pedersen, S. Piligkos, S. A. Stoian, S.M. Greer, C. Pak, O. Hietsoi, H. Phan, S. Hill, C. J. McKenzie, M. Shatruk, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55(12), 5904 ; **f)** X. Yu, T. Y. Chen, Y. S. Ye, X. Bao, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2020**, 32, 174001.





# Chapitre III

## Composés trinocléaires à base de ligand triazole



## Table des matières

### Chapitre III. Composés trinuécléaires à base de ligand triazole

<b>I. Introduction générale.....</b>	<b>141</b>
A. Généralités.....	141
B. Les ligands de type 4R-1,2,4-triazole.....	144
1. Généralités sur la procédure de synthèse du triazole.....	144
2. Réaction nucléophile.....	144
3. Réaction de condensation.....	145
C. Complexes à base de 1,2,4-triazole.....	146
1. Composés unidimensionnels 1D.....	147
2. Composés bidimensionnels (2D).....	148
3. Les dérivés mono- et polynucléaires à base de triazole.....	149
<b>II. Effet d'un groupement luminescent sur des dérivés 4R-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin.....</b>	<b>154</b>
A. Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	154
1. Synthèse du ligand 4-(naphthalèn-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole (naphtrtrz).....	154
2. Synthèse du sel K(tCNSPr).....	154
3. Synthèse et caractérisation du complexe [Fe <sub>3</sub> (naphtrtrz) <sub>6</sub> (tCNSPr) <sub>6</sub> ] ( <b>6</b> ).....	155
B. Étude du complexes ( <b>6</b> ).....	156
1. Caractérisation du complexe ( <b>6</b> ) par diffraction des rayons X sur monocristal.....	156
2. Propriétés magnétiques de ( <b>6</b> ).....	161
3. Étude par microscopie optique de ( <b>6</b> ).....	162
4. Spectroscopie infrarouge en fonction de la température de ( <b>6</b> ).....	163
5. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de ( <b>6</b> ).....	167
6. Étude préliminaire des propriétés de luminescence du complexe ( <b>6</b> ).....	167
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>169</b>
<b>IV. Références.....</b>	<b>171</b>



## I. Introduction générale

### A. Généralités

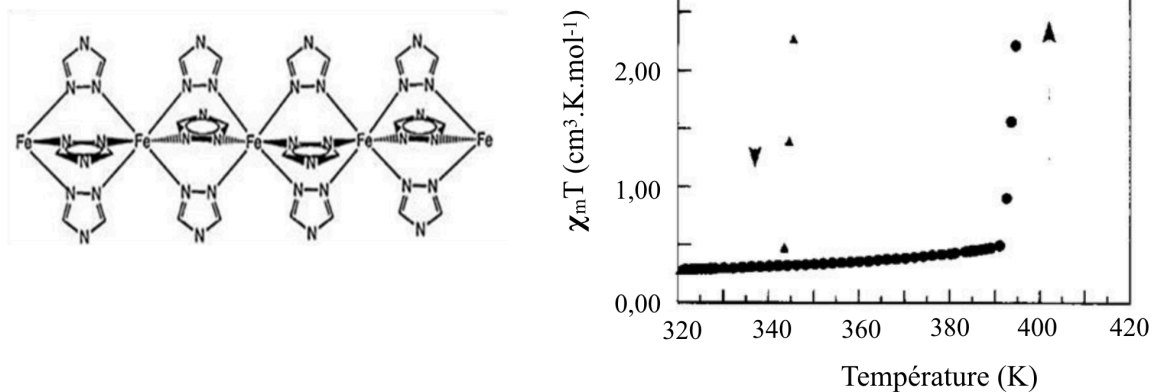
Comme nous l'avons dit précédemment, l'obtention de nouveaux matériaux bifonctionnels constitue un des objectifs prioritaires de nos travaux. Rappelons qu'à l'heure actuelle, l'élaboration de ces nouveaux matériaux susceptibles de conduire à des applications dans les domaines de l'électronique moléculaire et de l'optoélectronique (par leur potentiel d'application pour l'affichage, le stockage d'information ou comme capteurs en particulier pour les interrupteurs sensoriels) est l'un des défis majeurs de la communauté scientifique.<sup>[1,2]</sup>

En effet, la conception de tels matériaux implique de répondre à un cahier des charges contraignant, dans la mesure où ils doivent posséder en plus d'une grande stabilité, de nombreuses propriétés physiques, dont la commutation autour de la température ambiante, ainsi que la bistabilité magnétique se caractérisant par une large boucle d'hystérèse.

Dans ce cadre, il a été démontré comme rappelé dans les chapitres précédents, que l'utilisation de complexes à base d'ion Fe(II) est l'une des voies les plus prometteuses. Pour favoriser de fortes contraintes autour du cation métallique et les interactions intermoléculaires à l'origine de ces caractéristiques (boucle d'hystérèse et transition autour de la température ambiante) ; l'ion Fe(II) devrait être associé à des ligands rigides, dotés d'un système  $\pi$  et susceptibles d'induire des modes de coordination chélates et/ou pontants.

À partir de ces considérations géométriques et électroniques, le choix d'un certain nombre de groupes de recherche s'est porté sur les ligands triazoliques connus pour leurs rigidités et leurs modes de coordination pontants. De plus, ces ligands peuvent être facilement fonctionnalisés.

Ainsi, l'utilisation de cette famille de ligands, en particulier le *4H*-1,2,4-triazole (Htrz), a conduit en 1977,<sup>[3a]</sup> au polymère de coordination monodimensionnel  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  avec Htrz = 1,2,4-triazole et  $\text{trz}^-$  = l'ion triazolate, considéré, à ce jour, comme l'un des rares systèmes à transition de spin présentant de la bistabilité magnétique autour de la température ambiante (largeur d'hystérèse autour de 40K). Cependant, même si les propriétés physiques de ce dérivé ont été décrites, il n'a pas pu être pleinement caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal ; ces complexes étant très difficiles à obtenir sous formes de monocristaux (Figure 1).



**Figure 1. a)** Représentation théorique du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ; **b)** Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température de ce même complexe.

Ce n'est qu'en 1992 que l'équipe de O. Kahn<sup>[3b]</sup> a montré qu'il était possible de moduler les caractéristiques de ce système. Ainsi, en jouant sur la nature du contre-ion, cette équipe a décrit le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se caractérisant par une large hystérèse et une transition autour de la température ambiante ( $T_{1/2\downarrow} = 279 \text{ K}$  et de  $T_{1/2\uparrow} = 307 \text{ K}$ ).

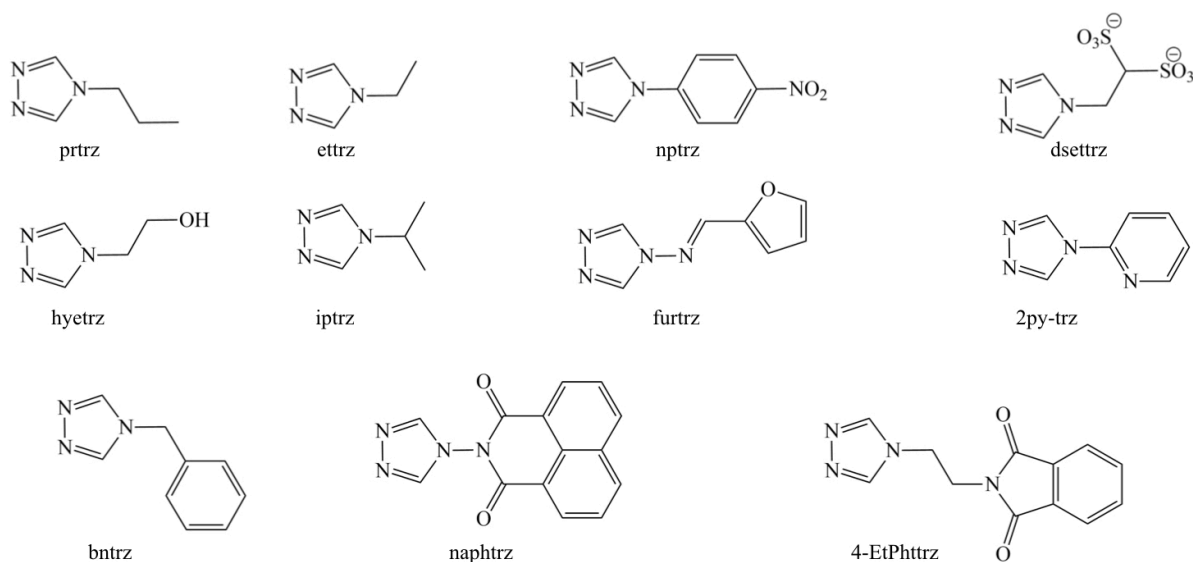
Suite à ces deux rapports, plusieurs groupes ont travaillé sur des systèmes à base de triazole en substituant le ligand par différents groupements fonctionnels et/ou en jouant sur la nature des contre-ions.<sup>[9]</sup>

Parmi les principaux objectifs, on peut citer les trois défis suivants :

- contrôler la coopérativité et les températures de transition pour parvenir à produire des matériaux aux propriétés désirées ;
- parvenir à les obtenir sous formes de monocristaux pour mieux comprendre l'origine de la coopérativité exceptionnelle de ces systèmes ;
- réaliser leurs mises en forme pour faciliter leurs intégrations dans des dispositifs.

Dans ce contexte, notre équipe a apporté sa contribution, depuis quelques années, dans le développement de cette famille de matériaux en utilisant de nouveaux ligands et contre-ions appropriés.<sup>[4-8]</sup>

Ainsi, une nouvelle série de composés triazoliques a été préparée en faisant varier le groupement fonctionnels *4R* du 4*R*-1,2,4-triazole (Schéma 1). Ces derniers ont été associés au cation Fe(II) en modulant les co-ligands anioniques. Parmi lesquels, on peut citer les anions flexibles tels que les cyanocarbanions ou les anions rigides tels que les tétracyanométallates [M(CN<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup> (M : Pt, Pd, Ni).



**Schéma 1.** Représentation des ligands déjà synthétisés dans la littérature [4-8 ; 48-60] (**Bntrz**= 4-benzyl-4H-1,2,4-triazole ; **Prtrz**= 4-propyl-1,2,4-triazole ; **Hyettrz**= 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole ; **Ettrz**= 4-éthyl-1,2,4-triazole ; **iPrtrz**= 4-isopropyl-1,2,4-triazole ; **Nptrz**= 4-(4'-nitrophényl)-1,2,4-triazole ; **2Pytrz**= 4-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole ; **Furtrz**= (E)-N-(furan-2-ylméthylène)-4H-1,2,4-triazole-4-amine ; **settrz**= 2-(4-(1,2,4-triazol-4-yl)éthanesulfonate ; **dsettrz**= 2-(4-(1,2,4-triazol-4-yl)éthanesulfonate ; **4-EtPhtrz**= 2-(3-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)propyl)isoindoline-1,3-dione ; **naphtrz**= N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide).

Un examen approfondi de la littérature concernant ces dérivés triazole montre en effet que les caractéristiques du ligand,<sup>[10]</sup> le contre-ion<sup>[10-11]</sup> ainsi que la présence de solvant<sup>[12]</sup> influencent fortement la structure et/ou les caractéristiques de la transition.

Dans le cadre de ce travail, l'un des objectifs était de moduler la nature du groupement *R*, en utilisant un groupement luminescent (le naphthalène), pour concevoir des matériaux à transition de spin fluorescents.

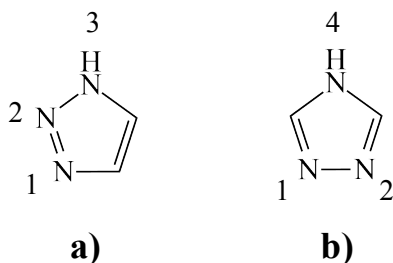
Cependant, avant de présenter les principaux résultats, il nous a paru important de faire quelques rappels concernant la chimie de ces molécules.



## B. Les ligands de type 4R-1,2,4-triazole

### 1. Généralités sur la procédure de synthèse du triazole

Les triazoles sont des cycles aromatiques, plus précisément des hétérocycles à cinq chaînons, existant sous deux formes isomériques, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole (Schéma 2).

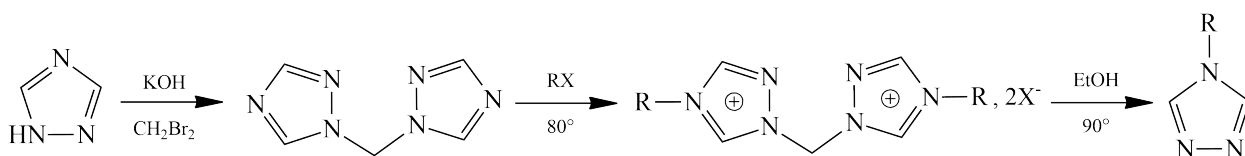


**Schéma 2.** Représentation des formes isomériques du triazole : **a)** 1,2,3-triazole ; **b)** 1,2,4-triazole.

En ce qui concerne l'isomère 1,2,4-triazole, on peut noter que la substitution directe en position 4 est en réalité très difficile en raison de la prévalence de l'isomère *1H*-1,2,4-triazole. Ainsi, pour obtenir une substitution exclusivement en position 4, il existe deux stratégies de synthèse décrites dans la littérature, la première étant une réaction l'alkylation par substitution nucléophile, et la seconde une condensation.

### 2. Alkylation par substitution nucléophile

La première voie de synthèse a été décrite en 1995 par A. Horváth.<sup>[13,14]</sup> Cette réaction, conduisant au dérivé 4R-1,2,4-triazole, implique tout d'abord la protection de la position 1 du cycle triazole. Elle est suivie par une substitution nucléophile du groupement R sur la position 4, et enfin par la déprotection de la position 1. (Schéma 3)



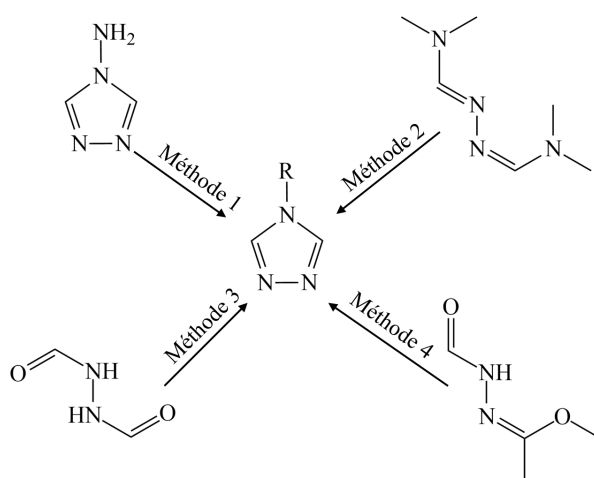
**Schéma 3.** Synthèse du ligand 4-R-1,2,4-triazole par réaction nucléophile.

### 3. Réactions de condensation

Il existe quatre méthodes de condensation, dont trois d'entre elles sont des cyclocondensations. Ces méthodes sont, aujourd'hui, les plus utilisées et sont résumées sur le Schéma 4. On distingue cependant deux types de condensation :

- la fonctionnalisation par condensation du 4-amino-1,2,4-triazole via l'amine primaire (Schéma 4 : méthode 1<sup>[15]</sup>),

- la réaction de cyclocondensation des amines primaires avec des dérivés de type hydrazine (Schéma 4 : méthode 2<sup>[16]</sup>, 3<sup>[17]</sup> et 4<sup>[18]</sup>).



**Schéma 4.** Différentes voies de synthèse des ligands 4*R*-1,2,4-triazole par cyclocondensation.

Néanmoins, nous pouvons noter que parmi ces quatre méthodes, les plus utilisées sont les voies 1 et 4. Cependant, c'est la méthode 4, décrite et brevetée par Bayer et al., que nous avons retenue, en raison de son rendement élevé et de la pureté d'obtention du composé. Elle consiste en la réaction entre l'orthoformate de triéthyle et la monoformylhydrazine conduisant à l'intermédiaire N-alkoxyméthylène-N'-formylhydrazine, suivie d'une réaction de condensation avec une amine primaire, comportant le groupement *R*, pour donner les dérivés 4*R*-1,2,4-triazole.

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

Le ligand *4H*-1,2,4-triazole (Htrz) et ses dérivés ( $\text{NH}_2\text{-trz}$ , *4R*-trz) peuvent se coordonner selon plusieurs modes car ils possèdent un minimum de deux sites de coordination accessibles. En effet, la molécule neutre Htrz peut exister sous différentes formes tautomériques (Schéma 5), mais elle peut également se déprotonner pour donner la forme anionique notée  $\text{trz}^-$ .

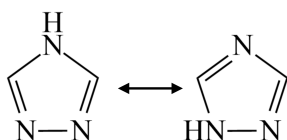


Schéma 5. Forme tautomérique possible du ligand Htrz.

De ce fait, l'existence de ces différentes formes lui confère une variété de modes de coordination, mono et polydentates, comme illustré sur le Schéma 6 :

- monodentate<sup>[19]</sup>
- bidentate, pontant<sup>[20,21]</sup>

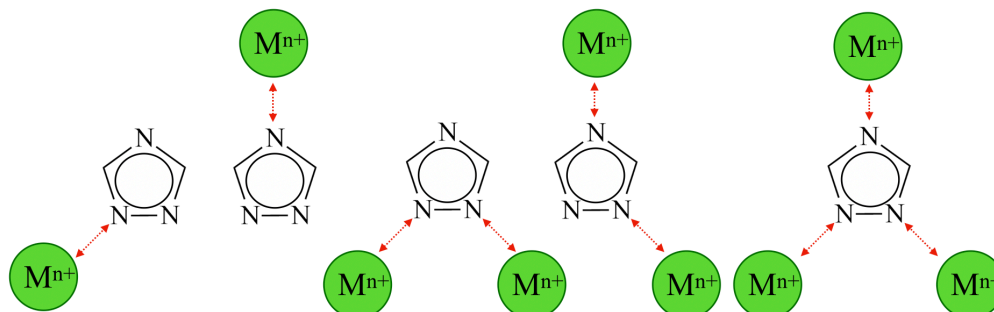


Schéma 6. Modes de coordination possibles du ligand triazole avec un cation métallique  $\text{M}^{n+}$ .

Cette richesse de modes de coordination fait de cette molécule, et de ses dérivés, un synthon de choix pour l'obtention d'une grande variété de complexes, allant des complexes discrets avec différentes nucléarités (mononucléaire,<sup>[8]</sup> dinucléaires,<sup>[22]</sup> trinocléaires<sup>[4-5,48-60]</sup>) aux complexes à structure étendue (1D ou 2D).<sup>[3,24-28]</sup>

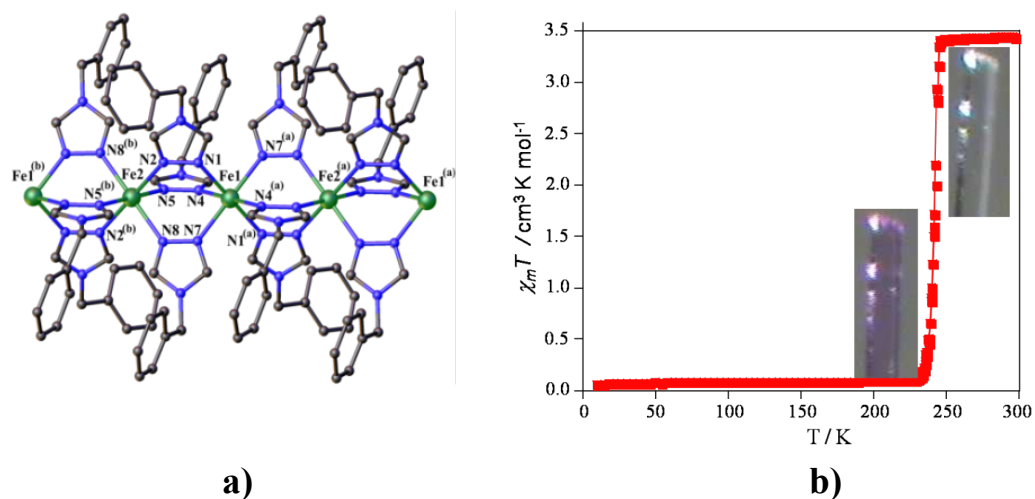
Dans la suite de cette partie, nous allons nous focaliser sur quelques exemples marquant sur ces systèmes à transition de spin à base de triazole.

## 1. Composés unidimensionnels 1D

Comme mentionné précédemment, les chaînes monodimensionnelles (1D) ont été étudiées depuis les années 70.<sup>[3a]</sup> Cependant, la structure de ces chaînes a été déduite à partir d'études d'absorption des rayons X (EXAFS)<sup>[23]</sup> et par spectroscopie infrarouge. Toutefois, afin de déterminer leur structure cristalline, un dérivé analogue à base de Cu(II) a été synthétisé. En effet les complexes de Cu(II) sont connus pour servir de modèles aux complexes de Fe(II) car l'ion Cu(II) peut, dans certains cas, adopter un environnement comparable à celui du fer (II). Il faudra alors attendre la fin des années 90, et les travaux de l'équipe de O. Khan<sup>[24]</sup> pour déterminer la structure cristalline d'un complexe de Cu(II), à savoir le  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hyetrz})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hyetrz = 4-(2-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole). Cependant ce n'est que dans les années 2000,<sup>[25]</sup> qu'une structure plus précise d'un composé analogue  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2$  a été décrite. Néanmoins, les diagrammes de diffraction de poudre des deux complexes ( $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ) semblent être différents, et ne permettent pas de décrire la structure du complexe de Fe(II) avec exactitude. Comme évoqué en introduction, les complexes de Cu(II) ne présentent pas la propriété de transition de spin, ces études n'ont donc pas permis et ne peuvent pas donner des renseignements structuraux concernant les différents états de spin observés dans ces chaînes.

Des études de diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution (XRPD) combinées à la spectroscopie Raman, utilisant une technique de modulation améliorée pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , ont été réalisées par l'équipe de Milanesio et al.<sup>[26]</sup> Au même moment, le groupe de Guionneau et al.<sup>[27]</sup> a prouvé le caractère 1D du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à BS en effectuant des études structurales sur monocristaux. Néanmoins, aucun des deux groupes n'a pu obtenir des données structurales suffisamment précises de l'état HS pour permettre des études magnéto-structurales approfondies.

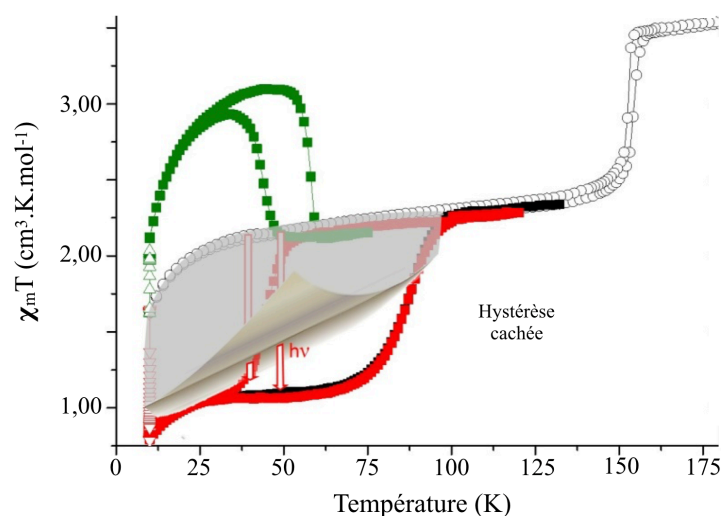
Il faudra attendre 2017 et les travaux réalisés par notre équipe sur un composé monodimensionnel  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  pour obtenir des études structurales précises des deux états de spin<sup>[28]</sup>(Figure 2).



**Figure 2.** a) Représentation de la chaîne 1D de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ; b) Propriétés magnétiques de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bntrz})_3][\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

## 2. Composés bidimensionnels (2D) à base de triazole

En jouant sur la nature du groupement fonctionnel du ligand triazole, notre équipe a décrit en 2016,<sup>[6]</sup> l'un des premiers systèmes bidimensionnels  $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{py-trz})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2py-trz = 4-(2-pyridyl)-1,2,4,4*H*-triazole). La structure de ce composé dérive de celle des clathrates d'Hofmann.<sup>[29-47]</sup> Ce système original se caractérise par une hystérèse cachée et par de la photo-commutation multidirectionnelle permettant des applications potentielles dans des dispositifs électroniques basés sur des systèmes ternaires (Figure 3).



**Figure 3.** Produit  $\chi_m T$  en fonction de la température de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{py-trz})_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Les dérivés mono- et polynucléaires à base de triazole

Une approche récente dans le domaine vise à concevoir des complexes mono-, di- ou trinuécléaires à base de ligands triazole, avec pour objectif l'élaboration de systèmes à transition de spin fluorescents mais aussi de systèmes pouvant servir de modèle pour la compréhension de l'origine de la coopérativité dans les chaînes unidimensionnelles. Comme ce chapitre concerne essentiellement les complexes trinuécléaires, nous avons, pour des raisons de clarté, décidé de nous focaliser uniquement sur les systèmes trinuécléaires. Il est important de noter que le complexe dinuécléaire de formule  $[\text{Fe}_2(\text{L1})_5(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{MeOH}$  ( $\text{L1} = \text{N-salicylidène-4-amino-1,2,4-triazole}$ ), rapporté par Y. Garcia et al.,<sup>[22]</sup> est le premier système moléculaire structuralement caractérisé, présentant une transition de spin et de la fluorescence en synergie. Plus récemment, notre équipe a rapporté le premier complexe mononucléaire,  $[\text{Fe}(\text{L2})_6](\text{tCNSMe})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ , ( $\text{L2} = \text{naphtrz} = \text{N-(1,2,4-triazol-4-yl)-1,8-naphthalimide}$ ;  $(\text{tCNSMe})^- = 1,1,3,3\text{-tétracyano-2-thiométhylpropénure}$ ), présentant une forte corrélation entre la transition de spin et la fluorescence. Cet exemple montre que la présence d'une synergie entre les deux propriétés ne nécessite pas une forte coopérativité.<sup>[8]</sup>

La majorité des complexes trinuécléaires à transition de spin décrits dans la littérature appartient à la famille des triazoles.<sup>[48-61]</sup> Dans cette famille de composés, bien qu'un nombre important de chaînes monodimensionnelles ait été obtenu, peu d'entre elles ont été pleinement caractérisées, car obtenues sous forme de poudre, ce qui ne permet pas des caractérisations structurales précises. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, la caractérisation des complexes trinuécléaires  $\text{Fe}_3$ , qui peuvent être considérés comme une portion de la chaîne, pourrait aider à mieux comprendre l'origine de la coopérativité dans les chaînes 1D.

L'ensemble des complexes trinuécléaires étudié à ce jour, à notre connaissance, est récapitulé dans le [Tableau 1](#).

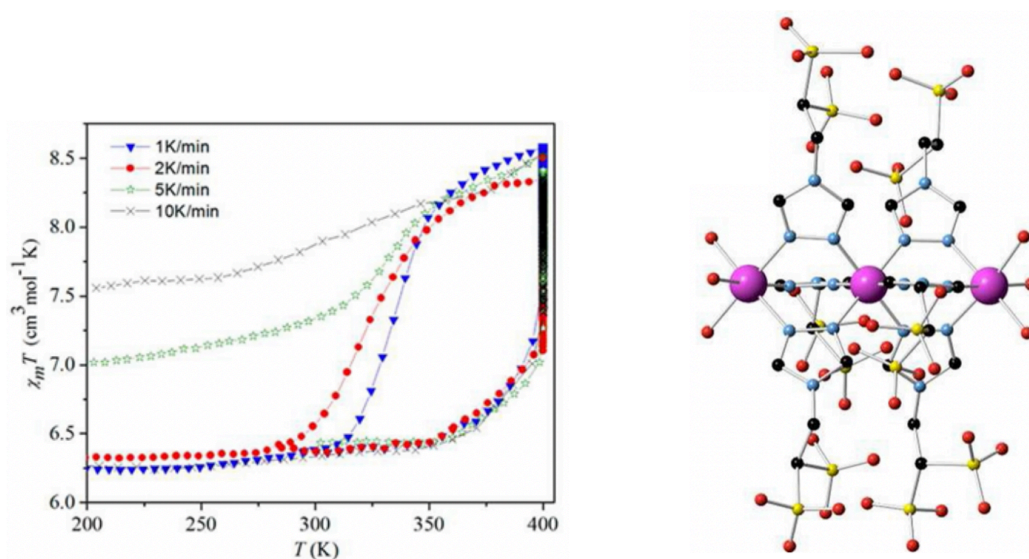
Composés <sup>[L]</sup> trinuécléaires		Types de TS et T <sub>1/2</sub>	Réf.	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Prtrz) <sub>6</sub> (ReO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Ligands neutres	Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 185 K	48	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (furtrz) <sub>6</sub> (ptol) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ](ptol) <sub>4</sub> .4(MeOH)		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 170 K	49	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Pytrz) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 208 K	50	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Pytrz) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>		HS	50	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Pytrz) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](Br) <sub>6</sub>		HS	50	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (MeOptrz) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .2H <sub>2</sub> O		HS	51	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (MeOptrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](Tos) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 245 K	51	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (MeOptrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](Tos) <sub>6</sub>		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 330 K	51	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Hsaltrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .2EtOH		HS	52	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Hyetrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 290 K	53	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Ettrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 205 K	54	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (iPrtrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](Tos) <sub>6</sub> .2H <sub>2</sub> O		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 242 K	55	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (iPrtrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 185 K	55	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Nptrz) <sub>6</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ptol) <sub>6</sub> .4EtOH		Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 148 K	56	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Atrz) <sub>6</sub> (SCN) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](SCN).4H <sub>2</sub> O		Abrupte avec hystérésis T <sub>1/2</sub> ↑ = 357 K ; T <sub>1/2</sub> ↓ = 343 K	57	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (Atrz) <sub>6</sub> (SCN) <sub>n</sub> ](SCN) <sub>n</sub>		Deux étapes FeI (T <sub>1/2</sub> ↑ = 248 K ; T <sub>1/2</sub> ↓ = 246 K) ; Fe2 (T <sub>1/2</sub> = 125 K) ; Fe3 (HS)	57	
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (settrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ].8H <sub>2</sub> O		Ligands anioniques	Graduelle, T <sub>1/2</sub> = 150 K	58
[Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (settrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ].5H <sub>2</sub> O			Abrupte avec hystérésis T <sub>1/2</sub> ↑ = 357 K ; T <sub>1/2</sub> ↓ = 343 K	58
(MeNH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> [Fe <sup>II</sup> <sub>3</sub> (dsettrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	Abrupte avec hystérésis T <sub>1/2</sub> ↑ = 400 K ; T <sub>1/2</sub> ↓ = 310 K		59,60	

**Tableau 1.** Tableau récapitulatif des composés trinuécléaires dans la bibliographie. (**Bentrz** = 4-benzyl-4H-1,2,4-triazole ; **meOptrz** = (4-(*p*-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole ; **Tos** = *p*-toluènesulfonate ; **Hsaltrz** = *N*-salicylidène-4-amino-1,2,4-triazole ; **Prtrz** = 4-propyl-1,2,4-triazole ; **Hyetrz** = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole ; **Ettrz** = 4-éthyl-1,2,4-triazole ; **iPrtrz** = 4-isopropyl-1,2,4-triazole ; **Nptrz** = 4-(4'-nitrophényl)-1,2,4-triazole ; ptol= *p*-tolylsulfonate ; **Pytrz** = 4-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole ; **Furtrz** = (E)-N-(furan-2-ylméthylène)-4H-1,2,4-triazole-4-amine ; **settrz** = 2-(4-1,2,4-triazol-4-yl)éthanesulfonate ; **dsettrz** = 2-(4-1,2,4-triazol-4-yl)éthanedisulfonate.).

Ils peuvent être divisés en deux catégories selon la nature du ligand :

- la première se compose des complexes à base de ligands triazoles neutres. Dans cette série, les transitions de spin sont graduelles et incomplètes, avec des températures de transition variant entre 148 et 300 K ;

- la seconde concerne des composés à base de ligands triazole anioniques tels que le 2-(4-1,2,4-triazol-4-yl)éthanesulfonate (Settrz)<sup>-</sup> ou encore le 2-(4-1,2,4-triazol-4-yl)éthanedisulfonate (Dsettrz)<sup>2-</sup>. Dans cette catégorie, deux sous-catégories apparaissent ; la première concerne les complexes de formule [Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(Settrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O où selon le nombre de molécules d'eau, les transitions sont différentes. Ainsi, le complexe comportant huit molécules d'eau présente une transition graduelle à T<sub>1/2</sub> = 150 K, alors que celle-ci devient abrupte avec hystérèse au-dessus de la température ambiante (T<sub>1/2</sub>↑=357 K ; T<sub>1/2</sub>↓=343 K), lorsque le complexe est partiellement déshydraté [Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(Settrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O. La seconde sous-catégorie concerne les complexes trinocléaires à base du ligand dsettrz qui se caractérisent par une transition au-dessus de la température ambiante avec une hystérèse large d'environ 90 K (T<sub>1/2</sub>↑=400 K ; T<sub>1/2</sub>↓=310 K) (Figure 4).

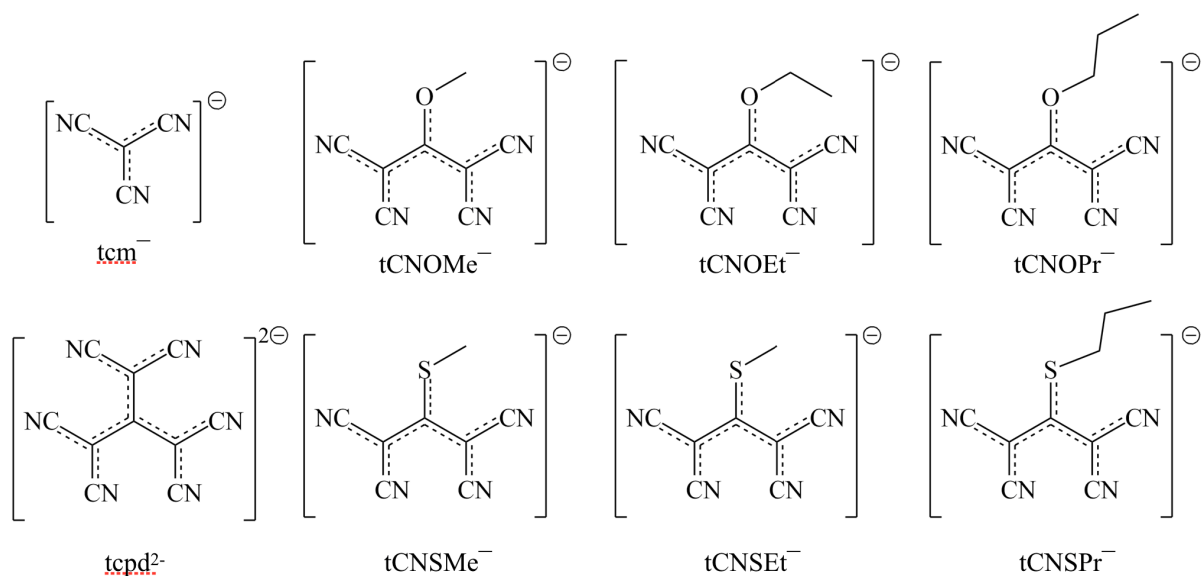


**Figure 4.** Complexe trinocléaire (MeNH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(dsettrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] : **a)** évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température **b)** Structure moléculaire du complexe anionique [Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(dsettrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>.

Cependant, on peut noter que dans tous ces composés trinocléaires, seul l'ion métallique Fe(II) central présente la propriété de transition de spin. Les deux autres ions Fe(II) positionnés aux extrémités et liés à des molécules oxygénées (solvant ou anion), molécule qui favorisent la présence d'un champ faible, demeurent à l'état HS.



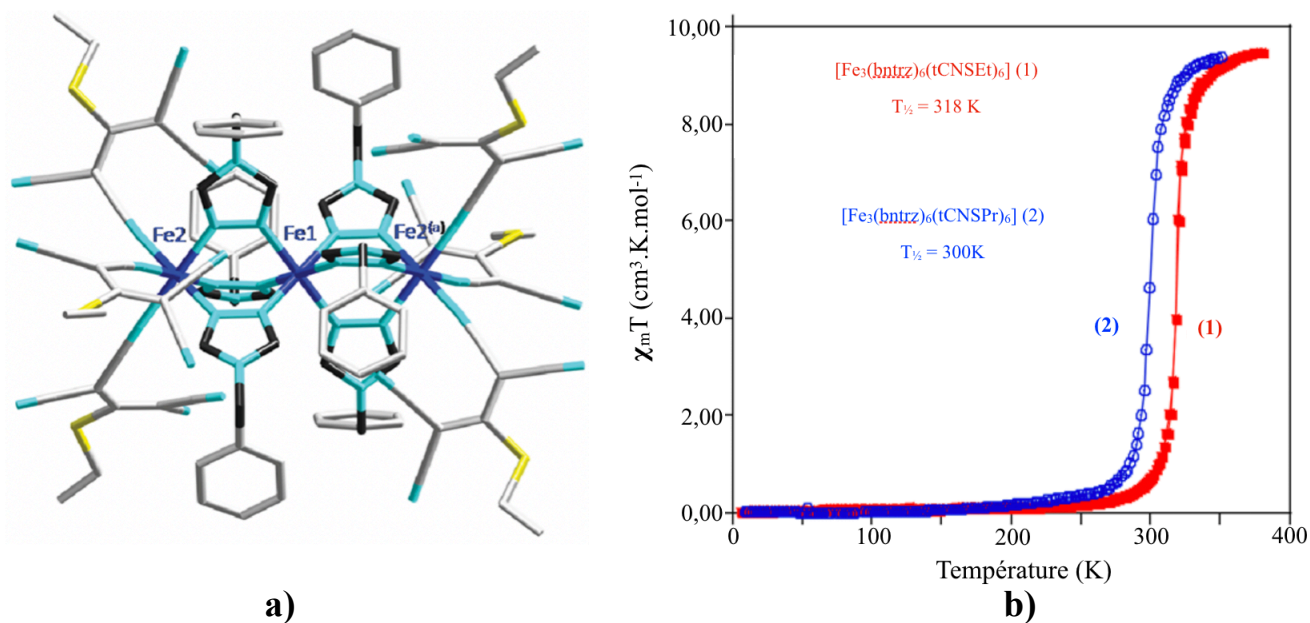
Plus récemment, et suite à ces observations, notre équipe a modifié l'approche développée ci-dessus pour ces complexes trinocléaires en utilisant des co-ligands azotés (cyanocarbanion,<sup>[4,5,62]</sup> Schéma 7) susceptibles de compléter la sphère de coordination des ions Fe(II) aux extrémités. Cette stratégie pourrait alors conduire à de véritables complexes trinocléaires à transition de spin.



**Schéma 7.** Cyanocarbanions de type polynitrile. (**tcm**= tricyanométhanure ; **tCNOMe** = 1,1,3,3-tétracyano-2-méthoxypropène ; **tCNOEt** = 1,1,3,3-tétracyano-2-éthoxypropène; **tCNOPr** = 1,1,3,3-tétracyano-2-propyloxypropène ; **tCNSMe** = 1,1,3,3-tétracyano-2-thiométhylpropène; **tCNSEt** = 1,1,3,3-tétracyano-2-thioéthylpropène; **tCNSPr** = 1,1,3,3-tétracyano-2-thiopropylpropène ; **tcpd** = 2-dicyanométhylène-1,1,3,3-tétracyano-propènediure).

Ainsi, en 2017, un résultat remarquable a été obtenu par N. Pittala qui a décrit deux nouveaux complexes de Fe (II),  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSEt})_6]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ , avec le ligand 4-(benzyl)-1,2,4-triazole (bntrz) et les anions [1,1,3,3-tétracyano-2-thioéthylpropénide] ( $\text{tCNSEt}^-$ ) et [1,1,3,3-tétracyano-2-thiopropylpropénide] ( $\text{tCNSPr}^-$ ).<sup>[5]</sup> Comme pour les complexes précédents (Tableau 1), ces dérivés isostructuraux se distinguent par la présence de deux types de centres Fe(II) (2 Fe(II) extérieurs et 1 Fe(II) central). Cependant, les deux complexes présentent des transitions de spin abruptes en une seule étape (Figure 5), attribuables aux trois atomes de fer (II) qui commutent à la même température indépendamment de leur environnement. Les données structurales ont montré qu'ils sont neutres et sans solvant ; les trois ions Fe(II) sont reliés entre eux par des ponts formés par le ligand bntrz et les deux atomes de Fe(II) situés aux extrémités sont entourés de trois anions

polynitrile. Ces deux systèmes sont les premiers complexes à base de triazole pour lesquels les trois centres métalliques commutent.



**Figure 5.** a) Structures moléculaires des complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSEt})_6]$  ; b) évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSEt})_6]$  et  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNPr})_6]$ .<sup>[5]</sup>

## II. Effet d'un groupement luminescent sur des dérivés 4*R*-1,2,4-triazole sur le comportement de la transition de spin

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de nouveaux complexes trinocléaires à base de ligands triazoles comportant un groupement fluorophore.

### A. Synthèse et caractérisation

#### 1. Synthèse du ligand 4-(naphthalèn-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole (naphtrtz)

Le ligand 4-(naphthalèn-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole (naphtrtz) a été synthétisé en adaptant le protocole décrit par Bayer.<sup>[18]</sup> De légères modifications ont été apportées afin d'améliorer le rendement de la synthèse (Schéma 8). Le ligand naphtrtz a été obtenu par réaction (one pot), à reflux, dans un rapport 1,2 / 1,2 / 1 de formylhydrazine, de orthoformate de triéthyle et de 1-naphtylméthylamine dans du méthanol distillé sous atmosphère inerte. Après purification, le produit est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de 89 %. Ce ligand a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (voir partie expérimentale).

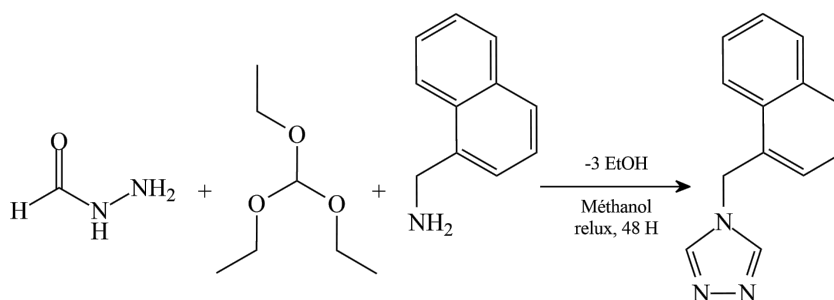
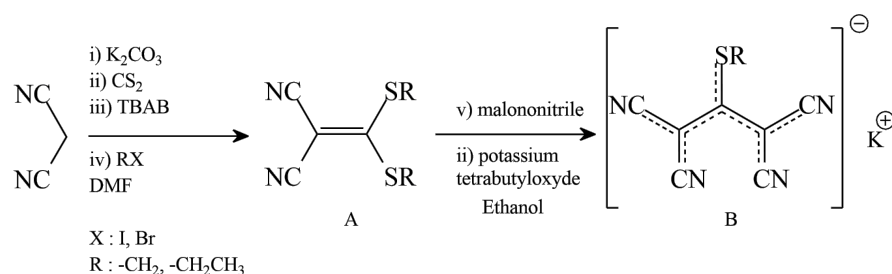


Schéma 8. Synthèse générale du ligand 4-(naphthalèn-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole (naphtrtz).

#### 2. Synthèse du sel K(tCNSPr)

La synthèse du sel [1,1,3,3-tétracyano-2-thiopropylpropène] de potassium K(tCNSPr) (B) (Schéma 9) se déroule en deux étapes en passant par la formation d'un composé dithioacétal (intermédiaire A) suivie d'une réaction de condensation pour obtenir le sel (B).

Dans la première étape, la molécule intermédiaire (A) a été synthétisée par la réaction de l'halogénoalkyle correspondant avec du 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. L'huile obtenue est ensuite purifiée sur colonne pour obtenir une poudre légèrement jaune. Puis dans une seconde étape, le sel (B) est préparé et obtenu sous forme de poudre cristalline par réaction du malonitrile en présence de t-butoxyde de potassium dans de l'éthanol à reflux pendant 2 heures avant d'être placé à -10 °C. Le composé est obtenu avec un rendement de 69 %. Ce sel a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (voir partie expérimentale).



**Schéma 9.** Synthèse générale des sels de potassium [1,1,3,3-tétracyano-2-thioalkylpropénide]  $\text{K}(\text{tCNSR})$ .

### 3. Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrtz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ (6)

Le complexe (6) a été synthétisé par diffusion lente en utilisant un tube en verre fin de 3,0 mm de diamètre. Cette diffusion est rendue possible par l'ajout délicat d'une solution méthanolique du ligand naphtrtz sur une solution aqueuse contenant les sels  $\text{K}(\text{tCNSPr})$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Le complexe (6) a été obtenu au bout d'un mois sous forme de monocristaux rouge foncé parallélépipédiques à basse température (4-10 °C). Notons que ce dérivé a été également obtenu sous forme d'une poudre rose, lors de la réaction directe entre les sels de  $\text{Fe}(\text{II})$  et de  $\text{KtCNSPr}$  avec le ligand dans un mélange eau/méthanol (1/1) (analyse par diffraction des rayons X sur poudre).

Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et diffraction de rayons X (poudre et monocristal). Sa transition thermique a été suivie par des mesures magnétiques, calorimétriques (DSC : Differential Scanning Calorimeter) et spectroscopiques (infrarouge).

Dans le but de déterminer les modes de coordination de l'anion,  $\text{tCNSPr}^-$  et du ligand naphtrtz aux centres métalliques Fe(II), les mesures infrarouge ont été effectuées à température ambiante. Notons néanmoins que les spectres infrarouge du composé **(6)**, sous forme de monocristaux ou sous forme de poudre, sont identiques. Ces spectres sont rapportés dans la section partie expérimentale.

Le spectre IR du composé **(6)**, présente trois bandes de vibrations (2194, 2215 et 2236  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux modes de vibration  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  de l'anion  $\text{tCNSPr}^-$ . Ces dernières apparaissent à des énergies plus élevées par rapport à celle observées pour le sel  $\text{K}(\text{tCNSPr})$  (2185, 2198 et 2217  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces observations confirment la coordination de l'anion au centre Fe(II).

## B. Étude du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrtz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ **(6)**

### 1. Caractérisation du complexe **(6)** par diffraction des rayons X sur monocristal

La structure du complexe **(6)**, de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrtz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ , n'a pas été déterminée d'une manière précise ; la petite taille et la mauvaise qualité des monocristaux n'ont pas permis un enregistrement correct des intensités diffractées. Le traitement de ces dernières a bien conduit à la détermination des paramètres de maille définissant le réseau cristallin mais n'a pas permis la caractérisation, d'une manière irréfutable, du système cristallin et du groupe d'espace. Cependant, en émettant plusieurs hypothèses et en jouant sur un certain nombre de groupes d'espace du système hexagonal, nous avons pu accéder qualitativement à la structure cristalline.

Les expériences de diffraction ont été réalisées à température ambiante (293 K) par le Dr. Marchivie (ICMCB, Bordeaux). Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3$  du système hexagonal (Tableau 2).

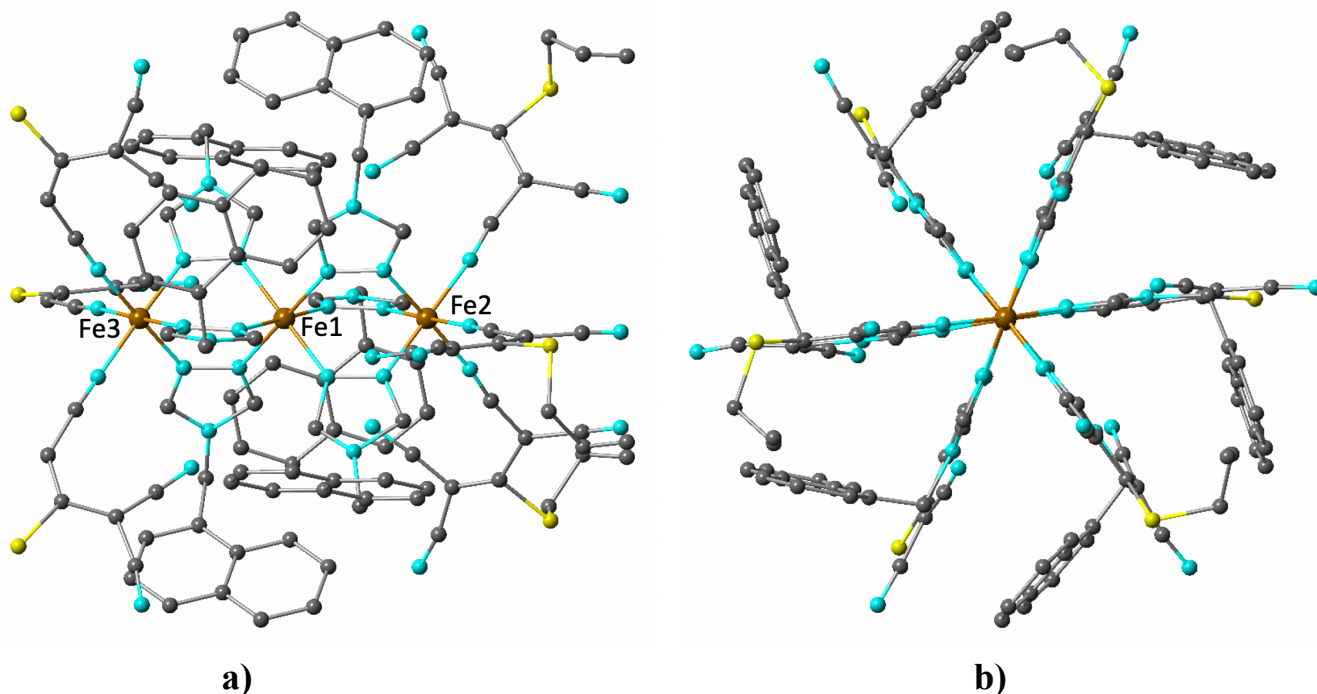
Composé	(6)
Formule brute	C <sub>138</sub> H <sub>108</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>42</sub> S <sub>6</sub>
Masse (g · mol <sup>-1</sup> )	2714,54
Température / K	293(2)
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub>
a/Å	28,0661(7)
b/Å	28,0661(7)
c/Å	14,6995(6)
α/°	90
β/°	90
γ/°	120
V / Å <sup>3</sup>	10027,6(6)
Z	3
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,205
μ / mm <sup>-1</sup>	3,890
F (000)	3779,0
Radiation	CuKα (λ = 1,54184)

**Tableau 2.** Données cristallographiques et paramètres d'affinements de (6).

En accord avec l'analyse élémentaire, la structure du dérivé (6) consiste en deux complexes trinuécléaires, de formule [Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(naphtrtz)<sub>6</sub>(tCNspr)<sub>6</sub>], cristallographiquement différents, dont l'un n'a pas pu être localisé complètement en raison d'un désordre monodirectionnel qui n'a pas été modélisé à ce jour. Le complexe trinuécléaire non désordonné est composé de trois centres Fe(II) (Fe1, Fe2, Fe3) situés sur des positions spéciales (axe d'ordre 3 orienté selon la direction [001]). Ces derniers, disposés linéairement, sont liés par six ligands triazoliques (naphtrtz) en modes de coordination pontants pour générer l'entité structurale "**Fe1**(naphtrtz)<sub>3</sub>**Fe2**(naphtrtz)<sub>3</sub>**Fe3**". L'environnement de chacun des deux centres extérieurs (Fe1 et Fe3) est complété par trois anions (tCNspr)<sup>-</sup> en mode de coordination terminal, via l'un des quatre groupements nitrile (Figure 6).

La structure moléculaire de ce complexe est identique à celle rapportée récemment pour le complexe [Fe<sub>3</sub>(bntrtz)<sub>6</sub>(tCNset)<sub>6</sub>] (bntrtz = 4-(benzyl)-1,2,4-triazole, (tCNset)<sup>-</sup> = 1,1,3,3-

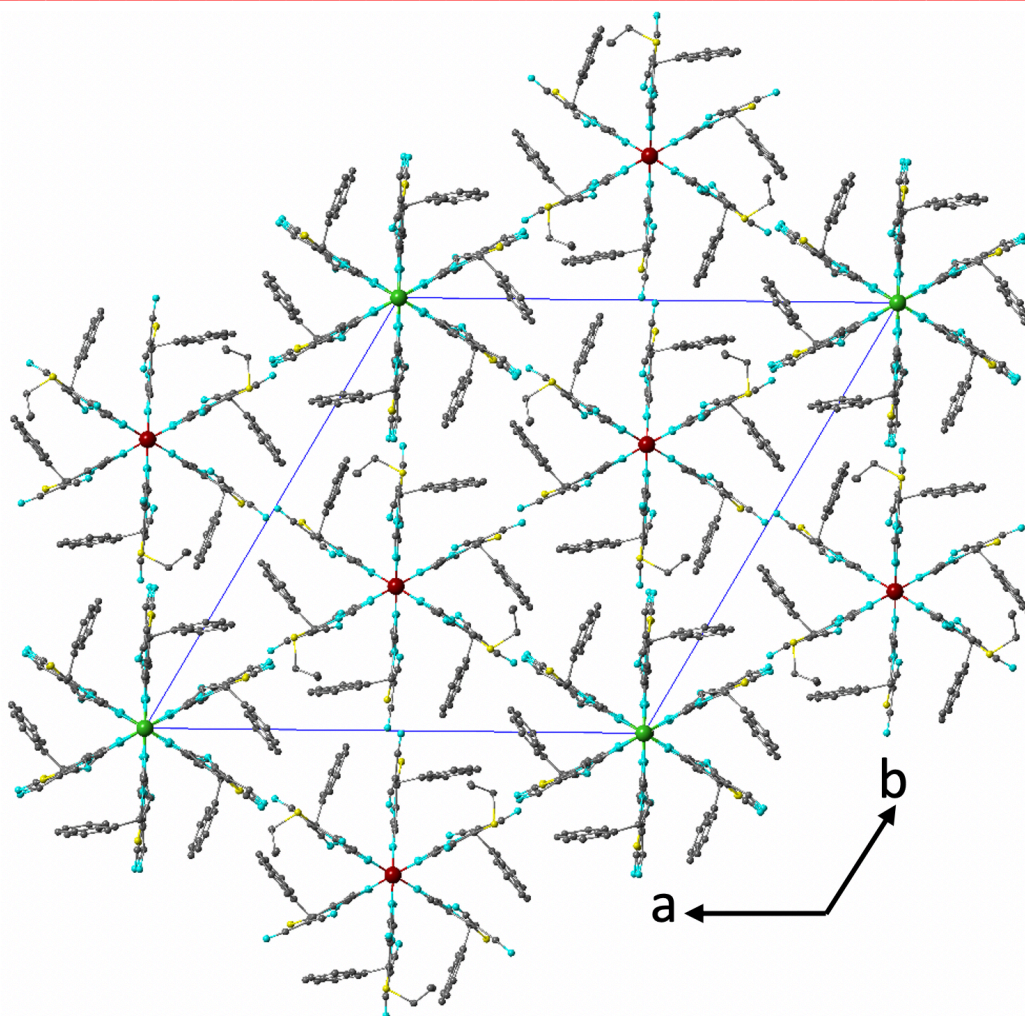
tétracyano-2-thioéthylpropénide), comme le premier exemple de complexe trinocléaire à base de ligands triazoliques pour lequel les trois centres Fe(II) présentent une commutation de spin (Figure 5).<sup>[4-5]</sup>



**Figure 6.** Représentation du trimère ordonné  $[\text{Fe}_3(\text{naphtrtz})_6(\text{tCNSPr})_6]$  de (6) : **a)** axe  $c$  horizontal (direction Fe1-Fe2-Fe3) ; **b)** projection sur le plan  $ab$ .

Le second complexe trinocléaire, non localisé en raison d'un désordre important selon la direction  $[001]$ , n'est pas discuté dans ce mémoire. Cependant, ce complexe est de même formule chimique que le complexe ordonné (Figure 6).

Pour confirmer la nature directionnelle de son désordre (direction  $[001]$ ), nous avons représenté la structure globale du dérivé (6) en projection sur le plan  $ab$  (Figure 7). L'examen de cette dernière révèle que les deux types de trimères se caractérisent par la même vue dans le plan  $ab$ . Cette observation confirme d'une part, que le désordre observé pour ce complexe s'opère exclusivement selon l'axe du trimère (direction  $[001]$ ), et d'autre part que la structure moléculaire du complexe désordonné est bien similaire à celle de l'entité ordonnée.

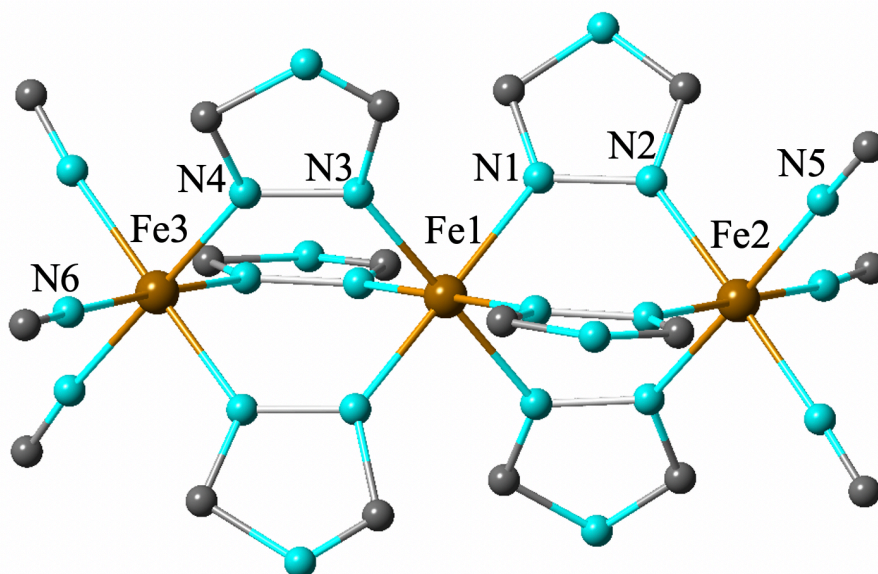


**Figure 7.** Représentation de la structure de (6) en projection sur le plan  $ab$  (● trimère ordonnée, ● trimère désordonné).

Comme mentionné ci-dessus, la description plus fine et quantitative de ce dérivé, sera limitée à celle de l'entité ordonnée. L'examen de cette dernière montre que les trois sites métalliques (Fe1, Fe2 et Fe3) présentent des environnements octaédriques de type  $FeN_6$  (Figure 8). L'ion central (Fe1) est entouré par six atomes d'azote (N1 et N3) provenant des six ligands dont deux sont cristallographiquement différents, alors que l'environnement de chacun des deux atomes de Fe (II) situés aux extrémités de ce trimère (Fe1 et Fe3) est généré par trois atomes d'azote provenant de trois ligands naphtrtz cristallographiquement équivalents (N2 pour Fe2 et N4 pour Fe3) et par trois autres atomes d'azote cristallographiquement équivalents, provenant de trois anions  $(tCNSPr)^-$  en mode de coordination terminal (N5 pour Fe2 et N6 pour Fe3). Ainsi, chacun des trois environnements



métalliques (Fe1, Fe2 et Fe3) de type FeN<sub>6</sub> se caractérise par deux liaisons Fe-N différentes (6 liaisons Fe-N équivalentes trois à trois par symétrie imposée par l'axe d'ordre 3), les différentes distances Fe-N, ainsi que la valeur moyenne  $\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$  pour chaque site métallique sont récapitulées dans le **Tableau 3** ci-dessous. Pour chaque sphère de coordination la valeur moyenne  $\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$  est bien inférieure à 2,0 Å ( $\langle d_{(\text{Fe1-N})} \rangle = 1,965$  Å ;  $\langle d_{(\text{Fe2-N})} \rangle = 1,932$  Å ;  $\langle d_{(\text{Fe3-N})} \rangle = 1,937$  Å), révélant la présence de l'état bas spin pour chaque ion Fe(II) à 293 K. Cette observation est en accord avec la couleur rouge foncé des monocristaux du dérivé **(6)** à température ambiante et avec ses propriétés magnétiques discutées ci-après.



**Figure 8.** Structure moléculaire du complexe trinuécléaire ordonné complexe [Fe<sub>3</sub>(naphtrtz)<sub>6</sub>(tCNSPr)<sub>6</sub>] (**6**).

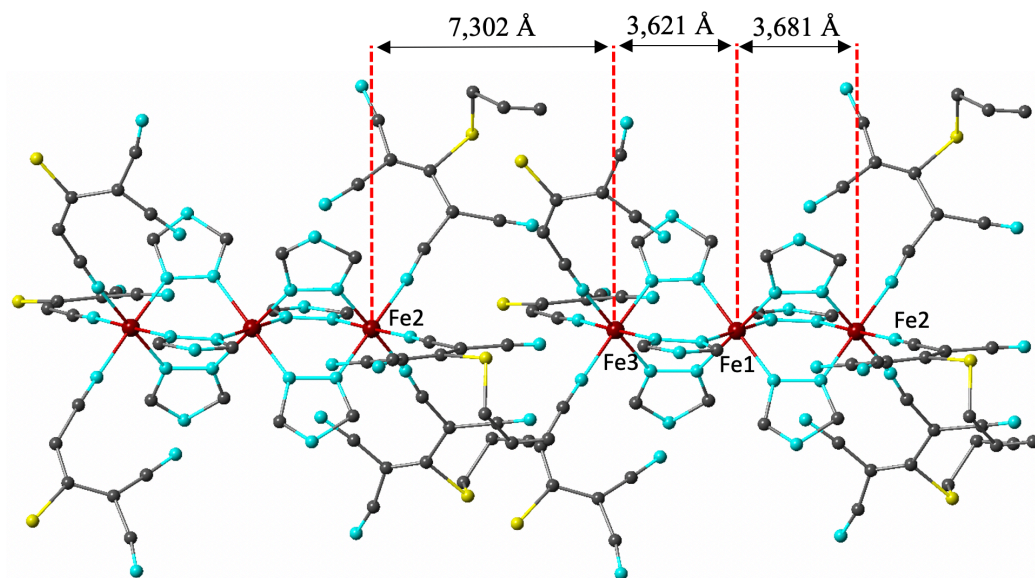
Fe1(N1) <sub>3</sub> (N3) <sub>3</sub>		Fe2(N2) <sub>3</sub> (N5) <sub>3</sub>		Fe1(N4) <sub>3</sub> (N6) <sub>3</sub>	
Fe1-N1	2,007(17)	Fe2-N2	1,951(17)	Fe3-N4	1,923(15)
Fe1-N3	1,923(18)	Fe2-N5	1,913(19)	Fe3-N6	1,952(17)
$\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$	1,965(18)	$\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$	1,932(19)	$\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$	1,937(17)

**Tableau 3.** Longueurs de liaison Fe-N (Å) caractérisant les trois environnements métalliques du complexe **6** à 293 K.

Enfin, comme pour l'étude réalisée sur le complexe [Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tCNSEt)<sub>6</sub>]<sup>[4-5]</sup>, les interactions intermoléculaires les plus significatives s'opèrent selon la direction [001] à

travers des ponts hydrogène entre les anions polynitrile ( $\text{tCNSEt}^-$ ) liés à des entités trinocléaires adjacentes (Figure 9).

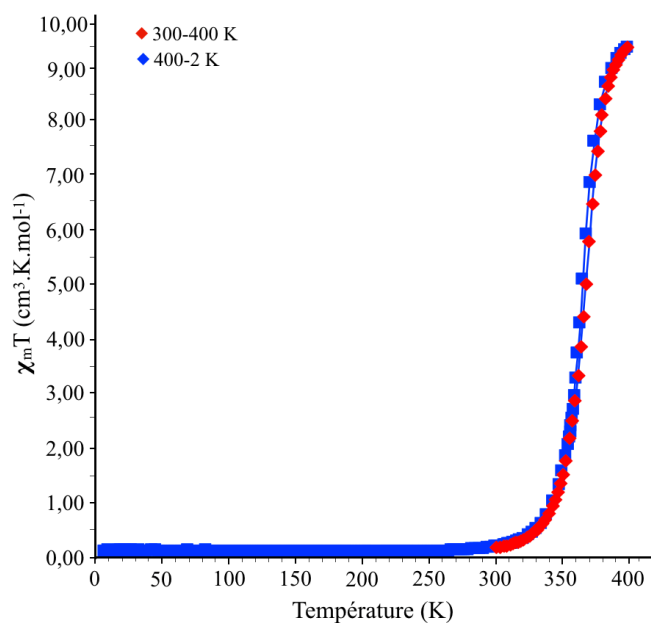
Nous avons montré pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSEt})_6]$ , étudié en fonction de la température, que ces contacts sont très dépendants de l'état de spin des ions Fe (II) et favorisent des interactions ferro-élastiques au sein du trimère qui sont à l'origine de l'absence d'une transition de spin en deux étapes.



**Figure 9.** Succession des entités trinocléaires, dans le dérivé **6**, montrant les interactions inter-trinocléaires les plus significatives dans la direction [001].

## 2. Propriétés magnétiques de (6)

L'étude des propriétés magnétiques a été réalisée dans un intervalle de température de 2 K à 400 K. Elle est représentée sur la Figure 10 sous forme du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température (T).



**Figure 10.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  du complexe (6)

On observe à 400 K une valeur  $\chi_m T$  ( $9,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) cohérente avec la présence de trois centres Fer(II) à l'état HS ( $S=2$ ). En dessous de cette température, le produit  $\chi_m T$  diminue de manière abrupte pour arriver à  $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 300 K. Cette observation est en accord avec la présence d'une transition de spin HS/BS complète, se caractérisant par une température de transition de 366 K.

### 3. Étude par microscopie optique de (6)

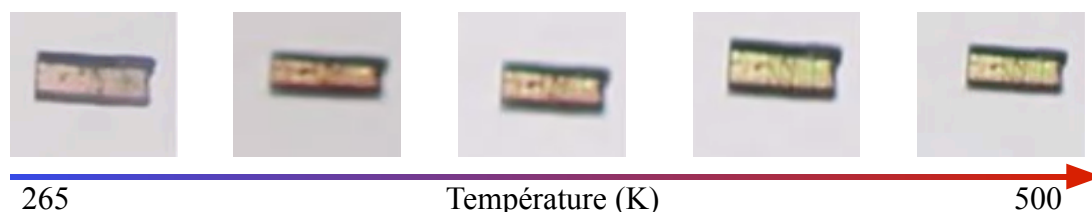
La microscopie optique permet d'obtenir une meilleure compréhension du phénomène de transition de spin. En effet, elle permet de définir si celle-ci est coopérative (premier ordre). Cette étude préliminaire a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Pr. K. Boukheddaden (équipe P2MC, GEMAC, UMR-CNRS 8535, Université de Versailles). Cette équipe a montré que, pour les solides, les transitions de spin coopératives peuvent être observées par microscopie optique via la propagation macroscopique de l'interface entre les états HS et BS, en d'autres termes par l'observation d'un front qui se déplace dans le cristal.

[63-66]

Les données obtenues par microscopie optique sur monocristaux du complexe (6) ont permis d'observer un front lors du passage de l'état BS à l'état HS (Figure 11) suggérant une

transition de premier ordre. De plus, un autre intérêt pour cette étude est qu'elle a permis d'étudier et d'observer la robustesse de ces cristaux ; en effet, ceux-ci semblent être très stables après plusieurs cycles de chauffage allant jusqu'à 500 K.

**Figure 11.** Étude en microscopie optique du complexe **(6)** dans l'intervalle de température 265-500 K.



Ces premiers résultats, encourageants, demandent à être confirmés par d'autres mesures plus précises, notamment sur des monocristaux plus larges.

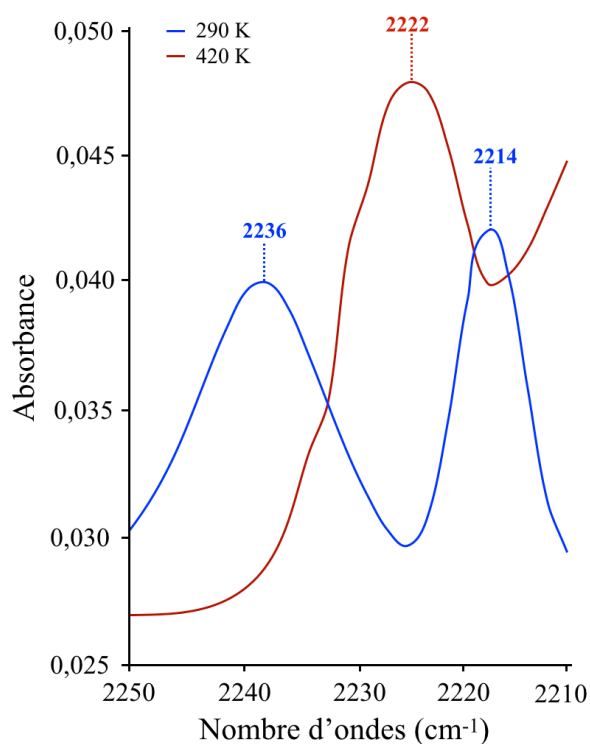
#### 4. Spectroscopie infrarouge en fonction de la température de **(6)**

Comme déjà évoqué dans le chapitre précédent, l'analyse du phénomène de transition par spectroscopie infrarouge dans la région des  $\nu_{C\equiv N}$  et des  $\nu_{Fe-N}$  est une méthode de choix, très peu usitée mais déjà utilisée par le passé. [67-69]

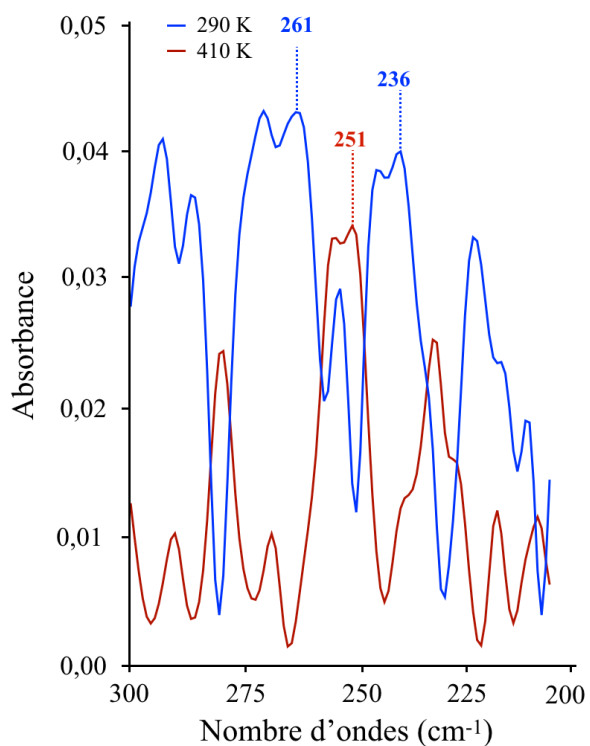
En effet, le passage de l'état HS à l'état BS va engendrer une augmentation de l'énergie au sein du système. Les bandes de vibrations se déplaceront alors vers les plus hautes énergies lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS.

Ainsi, le complexe **(6)** a été étudié à température variable dans une fenêtre spectrale de 2250 à 2210  $cm^{-1}$ , correspondant aux bandes de vibrations  $\nu_{C\equiv N}$ , ainsi que dans la région du lointain infrarouge entre 300 et 200  $cm^{-1}$  correspondant, cette fois-ci aux  $\nu_{Fe-N}$ . Ces deux modes de vibration ( $\nu_{C\equiv N}$  et  $\nu_{Fe-N}$ ) sont très sensibles à l'état de spin.

Ainsi à l'état HS, on observe une bande de vibration caractéristique des  $\nu_{C\equiv N[HS]}$  à 2222  $cm^{-1}$  et une bande  $\nu_{Fe-N[HS]}$  à 251  $cm^{-1}$ , correspondant au mode de vibration d'élongation habituellement étudié dans la littérature.[67] Quant à l'état BS, nous avons suivi l'évolution des bandes de vibration  $\nu_{C\equiv N[BS]}$  (2236 et 2214  $cm^{-1}$ ) et les bandes  $\nu_{Fe-N[BS]}$  (261 et 236  $cm^{-1}$ ) (Figure 12 et 13).



**Figure 12.** Spectres infrarouge dans la zone 2250 à 2210 cm<sup>-1</sup> du complexe (6) à 290 K (BS) et 420 K (HS).

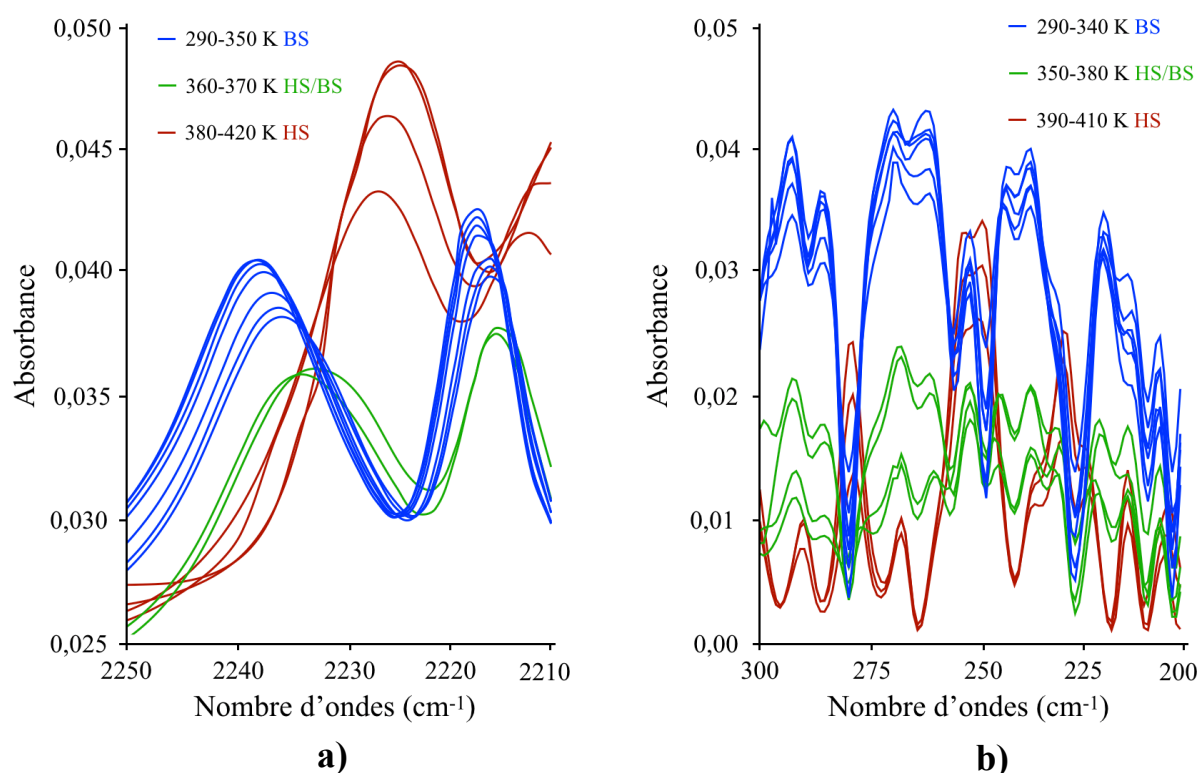


**Figure 13.** Spectres infrarouge dans la zone 300 à 200 cm<sup>-1</sup> du complexe (6) à 290 K (BS) et 410 K (HS).

Ainsi, nous ne nous sommes focalisés que sur deux bandes de vibration pour une question de clarté :

- dans le moyen infrarouge, nous avons suivi l'apparition de la bande à 2222  $\text{cm}^{-1}$  ;
- dans le lointain infrarouge, la disparition de la bande à 261  $\text{cm}^{-1}$ .

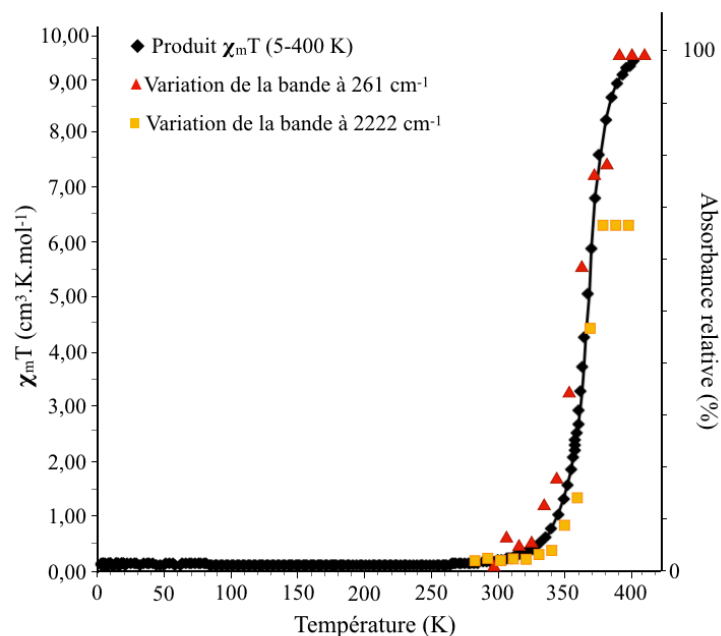
Les Figure 14a et 14b nous donnent l'allure des spectres infrarouge en fonction de la température.



**Figure 14.** Spectres infrarouge du complexe (6) à température variable **a)** centrés entre 2250 à 2210  $\text{cm}^{-1}$  (290 K à 420 K) ; **b)** centrés entre 300 à 200  $\text{cm}^{-1}$  (290 K à 410 K)?

Le choix de ces deux types de modes de vibration se justifie par le fait que les bandes  $\nu_{\text{Fe-N}}$  sont relatives aux trois centres métalliques Fe-N, alors que les bandes  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  traduisent l'évolution de l'état de spin des deux centres métalliques situés aux extrémités du trimère. L'exploitation de ces données pourrait permettre d'extraire l'évolution de l'état de spin pour les deux types de centres Fe(II), notamment lorsque la transition est graduelle ou en deux étapes.

Dans ce cadre, nous avons reporté la variation de l'absorbance, normalisée (%), des deux bandes indiquées ci-dessus en fonction de la température, sur la Figure représentant la variation thermique du produit  $\chi_m T$ . (Figure 15)

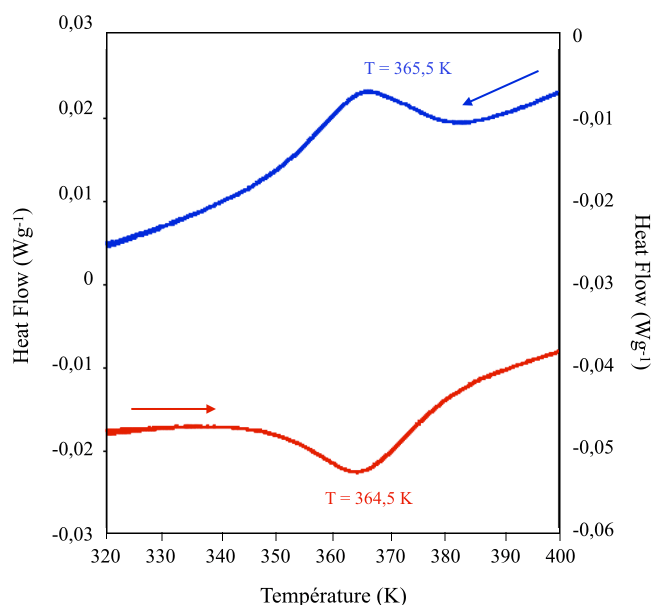


**Figure 15.** Corrélation entre la susceptibilité magnétique et les absorbances relatives et normalisées pour les bandes infrarouge à  $2222\text{ cm}^{-1}$  (ABS vs. T) et  $261\text{ cm}^{-1}$  (1-ABS vs. T) en fonction de la température.

Cette superposition des courbes montre que l'évolution de l'absorbance présente un profil comparable à celui observé pour la variation thermique du produit  $\chi_m T$ . En accord avec les données magnétiques, nous ne voyons pas de plateau en dépit de la présence des ions Fe(II) ayant un environnement de coordination différent ( $\text{C}\equiv\text{N}$  des polynitriles, et Fe-N des triazoles). En effet, en théorie nous ne devrions voir pour les liaisons  $\text{C}\equiv\text{N}$  que 66 % de la transition ; cependant le fait que celle-ci soit abrupte indique qu'il n'y a pas de différence entre les trois ions Fe(II) lors de la transition. Ceci confirme le caractère abrupte de la commutation des deux différents centres Fe(II).

### 5. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de (6)

En accord avec les conclusions des études magnétiques et spectroscopiques, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphthtrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$  (6) a été étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une gamme de températures 320-400 K, en mode chauffage mais aussi en mode refroidissement, à une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 16). Lors du chauffage, un pic endothermique a été observé à 365,3 K alors que le pic exothermique apparaît à 364,4 K, en accord avec les données magnétiques (absence de boucle d'hystérèse,  $T_{1/2} = 366 \text{ K}$ )

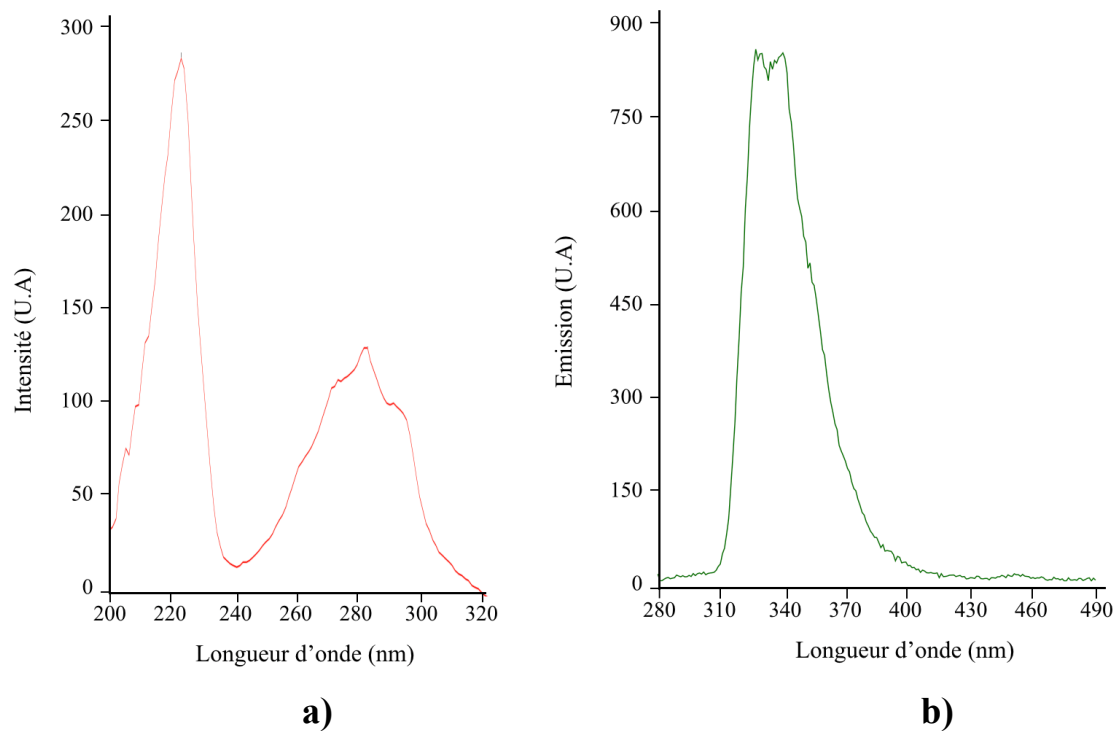


**Figure 16.** Profile DSC du complexe (6) à une vitesse de balayage  $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 6. Étude préliminaire des propriétés de luminescence du complexe (6)

Des études de fluorescence ont été effectuées sur le complexe (6). Le ligand naphthtrz est fluorescent, il possède deux bandes d'émission centrées autour de 340 nm. Les premières études réalisées ont montré que le complexe ne possédait pas de fluorescence à température ambiante ainsi qu'à 500 K. Bien que le ligand soit fluorescent, nous avons une extinction de la fluorescence lorsque le ligand est complexé. On peut donc penser que malgré le fait que le groupement luminophore n'interagisse pas avec la partie triazole (absence d'effet mésomère), la complexation avec l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  impacte les propriétés de photo-luminescence. (Figure 17)



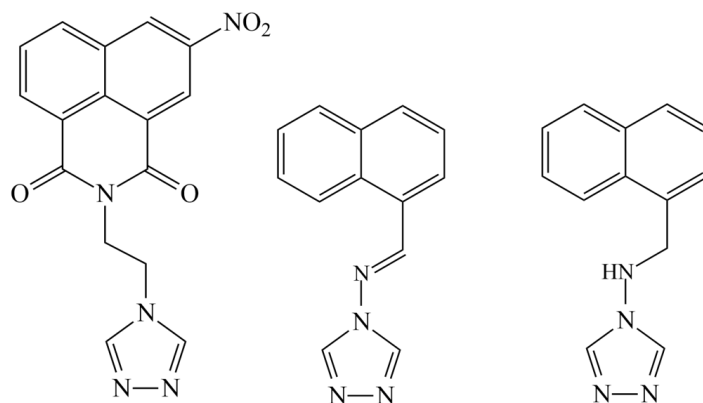


**Figure 17. a)** Spectre d'excitation du ligand naphtrtz : choix longueur d'onde à 222 nm ; **b)** Spectre d'émission à 222 nm du ligand naphtrtz ; spectre réalisé à l'université de Brest sur un Cary Eclipse spectrophotomètre à fluorescence à température ambiante.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit un nouveau complexe de Fe(II) de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrtz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ . L'étude structurale réalisée à température ambiante (296 K) a clairement confirmé la structure trinuécléaire du complexe, similaire à celle décrite pour le dérivé  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$  (bntrz = 4-(benzyl)-1,2,4-triazole). Cependant, la petite taille et la mauvaise qualité des monocristaux n'ont pas permis une étude structurale précise. Ceci se reflète dans la difficulté à définir le groupe d'espace correspondant et dans le fait que l'unité asymétrique n'a été que partiellement localisée. La structure est générée par deux unités trinuécléaires cristallographiquement différentes, dont l'une présente un désordre qui n'a pas été modélisé à ce jour. Les études magnétiques ont révélé une transition abrupte en une étape, centrée autour 366 K, en excellent accord avec les études spectroscopiques (infrarouge) et calorimétriques (DCS). L'ensemble des études thermiques, notamment les études magnétiques, indiquent que cette transition complète est à l'origine de la commutation des trois centres métalliques (HS-HS-HSBS-BS-BS). Cependant, comme observé précédemment pour le complexe  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$  ( $T_{1/2} = 300$  K), la présence d'une transition de spin à une seule étape paraît surprenante en raison de la présence de deux environnements différents dans le complexe trinuécléaire. Sur la base des données cristallographiques précises, réalisées sur les complexes  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSEt})_6]$ <sup>[51]</sup> et  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ <sup>[41]</sup>, l'absence de transition en deux étapes dans ces systèmes polynucléaires, pourrait s'expliquer par des interactions ferroélastiques, au sein du complexe moléculaire, qui sont favorisées par de faibles interactions intermoléculaires. Cependant, cette hypothèse ne pourra être confirmée que par des études de modélisations appropriées.

Bien que le ligand soit fluorescent, le complexe n'a montré aucune fluorescence significative dans les deux états de spin. Nous observons donc une extinction de la fluorescence du complexe **(6)** en dépit de l'absence d'interaction entre le groupement luminophore et le cycle triazole. Ceci est encourageant, puisqu'il y aurait, quand même, des interactions entre la partie fluorescente et le centre métallique. Ces travaux ont permis de développer d'autres ligands de cette famille qui ont été synthétisés (Cf. Partie expérimentale) et sont actuellement cours d'étude de complexation.



**Schéma 28.** Molécules fluorescentes synthétisées et caractérisées à ce jour.

## IV. Bibliographie

1. a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024 ; b) Top Current
2. M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119.
3. a) Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L; *Z. Naturforsch. B.*, **1977**, 32, 1421 ; b) O. Kahn, J. Krober, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 718.
4. N. Pittala. *Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) Materials: Some Achievements and New Questions*. Thèse, Université de Brest (UBO), UMR CNRS 6521.
5. N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8356.
6. E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11652.
7. M. Mguenar Ndiaye, S. Pillet, E.-E. Bendeif, M. Marchivie, G. Chastanet, K. Boukheddaden, S. Triki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 305.
8. B. Benaicha, K. Van Do, A. Yangui, N. Pittala, A. Lusson, M. Sy, G. Bouchez, H. Fourati, C. J. Gomez-Garcia, S. Triki, K. Boukheddaden, *Chem. Sc.*, **2019**, 10 (28), 6791.
9. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials Properties and application*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**.
10. O. Roubeau, M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 144.
11. Y. Garciaa, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wieczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **1998**, 1(8), 523.
12. K. A. Vinogradova, D. P. Pishchur, V. Y. Komarov, L. G. Lavrenova, M. B. Bushuev, *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, 506, 119560 ;
13. E. Diez-Barra, A. De la Hoz, R. I. Rodriguez-Curiel, J. Tejada, *Tetrahedron*, **1997**, 53(6), 2253.

14. A. Horvath, *Synthesis*, **1995**, 9, 1183.
15. D. B. Dang, M. M. Li, Y. Bai, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and bimolecular spectroscopy*, **2013**, 103, 101.
16. Wiley, R. H.; Hart, A. J.; *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1368.
17. a) R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1664; b) A. D. Naik, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Synthesis* **2008**, 1, 149.
18. O.H. Bayer, R. S. Cook, W.C. von Mayer, *US Pat.* **1974**, 3,821,376.
19. J. J. A. Kolnaar, M. I. de Heer, H. Kooijman, A. L. Spek, G. Schmitt, V. Ksenofontov, P. Gülich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 5, 881.
20. A. Sugahara, H. Kamebuchi, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, *Inorganics*, **2017**, 5(3), 50
21. F.-L. Liu, D. Li, L.-J. Su, J. Tao, *Dalton Trans.*, **2018**, 47(5), 1407.
22. Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15850
23. T. Yokoyama, Y. Murakami, M. Kiguchi, T. Komatsu, N. Kojima, *Phys. Rev.B*, **1998**, 58, 14238.
24. Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357 .
25. M. M. Dîrtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5723.
26. A. Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J.-R. Galán-Mascaros, L. Palin, M. Milanesio, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1323.
27. A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Letard, P. Guionneau, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12382.
28. N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 490.

29. M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A.B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 4861.
30. G. Agusti, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sanchez-Royo, M.C. Munoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8944.
31. N. F. Sciorino, K. A. Zenere, M. E. Corrigan, G. J. Halder, G. Chastanet, J. F. Létard, C. J. Kepert, S. M. Neville, *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 701.
32. N. F. Sciorino, K. R. S. Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J. F. Létard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10154.
33. G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Igor. Chem. Soc.*, **2008**, 47, 2552.
34. J. A. Hill, A. L. Thompson, A. L. Goddwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 5886 .
35. W. Liu, L. Wang, Y. J. Su, Y. C. Chen, J. Tucek. R. Zboril, Z. P. Ni, M. L. Tong, *Inorg. Chem.*, **2015**, 52, 8711.
36. R. Ohtani, K. Y. S. Furukawa, N. Horike. S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, J. A. Real, M. Oba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600.
37. P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10998.
38. C. M. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. O. Villar, H. J. Shepherd, M. C. Munoz, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 507.
39. K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, 36, 1149.
40. K. A. Hofmann, H. Arnildi, *Chem. Ber.*, **1906**, 39, 339.
41. H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, **1949**, 163, 566.
42. H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319.
43. H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
44. T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 119.
45. V. Niek, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3838.

46. G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9701.
47. G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149.
48. M. B. Bushuev, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, A. V. Virovets, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Zh. Neorg. Khim.*, **2007**, *52*, 46.
49. Y. M. Klein, N. F. Sciortino, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, S. M. Neville, *Magnetochemistry*, **2016**, *1*.
50. O. G. Shakirova, L. G. Lavrenova, Y. G. Shvedenkov, G. A. Berezovskii, D. Y. Naumanov, L. A. Sheludyakova, G. V. Dolgushin and S. V. Larionov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2004**, *30*, 473.
51. M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029.
52. H. Z. Scott, T. M. Ross, B. Moubaraki, K. S. Murray and S. M. Neville, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 803.
53. Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J. A. K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman and P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *7*, 1531.
54. G. Vos, R. A. Le Fêbre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1682.
55. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Koojiman, A. L. Spek, V. Ksenofontov, P. Gülich, J. G. Haasnoot and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2433.
56. D. Savard, C. Cook, G. D. Enright, I. Korobkov, T. J. Burchell, M. Murugesu, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, *13*, 5190.
57. W.-B. Chen, J.-D. Leng, Z.-Z. Wang, Y.-C. Chen, Y. Miao, M.-L. Tong, W. Dong, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7820.
58. V. Gómez, J. Benet-Buchholz, E. Martin and J. R. Galan-Máscaros, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1.
59. V. Gómez, C. S. de Pipaón, P. Maldonado-Illescas, J. C. Waerenborgh, E. Martin, J. Benet-Buchholz, J. R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11924 .

60. C. S. de Pipaón, P. Maldonado-Illescas, V. Gómez, J. R. Galán-Mascarós, *Magnetochemistry*, **2016**, 2, 1.
61. F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, *Polyhedron* **2003**, 22, 1837.
62. a) F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, C. J. Gómez-García, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1687 ; b) G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8921.
63. M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, J. Marrot, S. Kawata, S. Kaizaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 7539.
64. K. Boukheddaden, H. Fourati, Y. Singh, G. Chastanet, *Magnetochemistry*, **2019**, 5(2), 21.
65. H. Fourati, G. Bouchez, M. Paez-Espejo, S. Triki, K. Boukheddaden, *Crystals*, **2019**, 9(1), 46.
66. M. Paez-Espejo, M. Sy, K. Boukheddaden, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140 (38), 11954.
67. E. Smit, D. Waal, A. M. Heyns, *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35(10), 1697.
68. P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 1933.
69. M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555.





# Chapitre IV

## Nouvelle approche : matériaux polyfonctionnels



## Table des matières

### Chapitre IV : Nouvelle approche : matériaux polyfonctionnels

<b>I. Introduction .....</b>	<b>181</b>
<b>II. Matériaux hybrides à base de films de Nafion.....</b>	<b>185</b>
A. Synthèses et observations .....	185
B. Caractérisations du composé NHP-F1-[Fe(NH <sub>2</sub> -Trz) <sub>3</sub> ].....	188
1. Propriétés magnétiques .....	189
2. Spectroscopie infrarouge en fonction de la température.....	189
3. Propriétés mécaniques.....	191
a. Méthode expérimentale .....	191
b. Résultats et discussion .....	194
4. Propriétés optiques.....	195
C. Conclusion .....	197
<b>II. Matériaux coopératifs à base de Nafion™ NR50.....</b>	<b>198</b>
A. Synthèses et observations .....	198
B. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	199
C. Conclusion .....	200
<b>III. Conclusion .....</b>	<b>201</b>
<b>IV. Références.....</b>	<b>202</b>



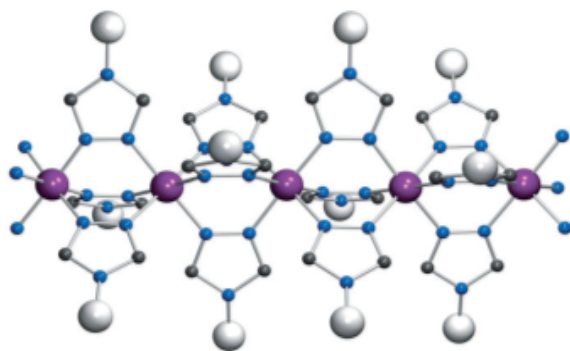
## I. Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats exploratoires obtenus dans le cadre d'une nouvelle orientation thématique, consacrée aux matériaux polyfonctionnels à base de polymères organiques. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'impact du dopage d'un polymère (le Nafion®) par des complexes à transition spin (TS), sur les propriétés magnétiques.

En effet l'utilisation de complexes à TS pour des applications n'est pas encore envisageable puisqu'il est nécessaire de répondre à un cahier des charges relativement contraignant (facilité d'utilisation, grande échelle, reproductible, stabilité...). L'une des voies envisagées actuellement consiste à intégrer les complexes dans des matrices polymériques telles que des films transparents.<sup>[4]</sup> De telles membranes pourraient alors s'intégrer dans des dispositifs.

Le premier exemple, décrit par Gütlich et al.<sup>[5]</sup> en 1988, concerne le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-mephen})_3]^{2+}$  (2-méthyl-1,10-phénanthroline) qui a été intégré au sein de deux polymères, le poly-vinyl-acétate (PVAc) et le Nafion™ 117 (le polymère Nafion™ sera défini plus bas). Les auteurs ont montré que même si ces matrices ne semblent pas homogènes, elles présentent néanmoins la propriété de commutation avec une transition de spin graduelle autour de 140 K, comparable à celle du complexe cristallin. À noter que ces matériaux présentent un effet LIESST à des températures allant de 10 K à 40 K.

Les complexes de coordination à transition de spin présentant de la bistabilité peuvent permettre l'obtention de nouveaux systèmes pour le stockage de l'information et pour l'affichage.<sup>[1]</sup> À ce jour, la majorité des complexes présentant cette bistabilité sont des polymères de coordination. Parmi ces polymères, les chaînes 1D à base du ligand triazole (Schéma 1) sont les plus étudiées en raison de leur bistabilité magnétique autour de la température ambiante. Cependant, ces chaînes présentent un inconvénient majeur car elles sont obtenues sous forme de poudre. C'est le cas par exemple des chaînes de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{BF}_4)_2$ <sup>[2]</sup> ou  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})(\text{trz})]$ .<sup>[3]</sup>

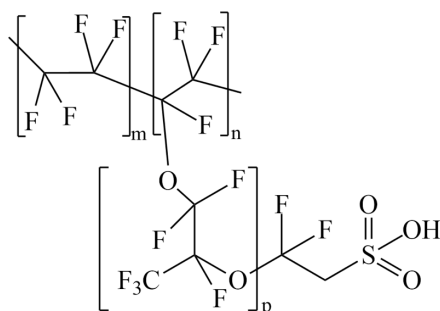


**Schéma 1.** Représentation schématique d'une chaîne de  $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$ .

En 2003, l'équipe de Nakamoto et al.<sup>[4]</sup> a obtenu deux complexes polymériques à transition de spin, à savoir  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ -Nafion et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]$ -Nafion, en associant un polymère organique le Nafion™ 117 à des composés de références dans le domaine, soit le complexe  $[\text{Fe}(\text{H-trz})_3]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$ . Les deux dérivés commutent de façon graduelle, premier à une température  $T_{1/2} = 260$  K, le second à partir de 250 K. Les études sur ces deux composés se sont poursuivies afin de les caractériser pleinement.<sup>[6,7]</sup>

En 2012,<sup>[8]</sup> une étude de dopage, par des métaux associés au ligand H-trz, de films de Nafion 117 a été réalisée. Elle a montré que l'on peut observer une « trace » magnétique en présence de très faibles quantités de métaux et que cette réponse magnétique est exaltée lorsque ces métaux intégrés au sein de la membrane sont mis en présence du ligand H-trz.

Le Nafion™ est le nom commercial donné à une famille de polymères, de type fluoropolyméro-copolymères composés de chaînons de tétrafluoroéthylène sulfonate. Ce composé a été découvert dans les années 1960 par Grot de la compagnie Dupont®.<sup>[9]</sup> À noter que ce matériau présente une excellente stabilité thermique et mécanique. Ce polymère est un ionomère dont les propriétés ioniques viennent de l'introduction de groupements éther perfluorés se terminant par des groupes sulfonate (Schéma 2), le tout sur un squelette tétrafluoroéthylène (Téflon). Ce produit est le plus souvent utilisé comme conducteur de protons pour les piles à combustibles à membranes échangeuses d'ions (PEM) mais parfois utilisé comme superacide dans différentes catalyses (donneur de proton).<sup>[10]</sup>



**Schéma 2.** Schématisation du Nafion® commercial vendu sous forme d'acide (sulfonique).

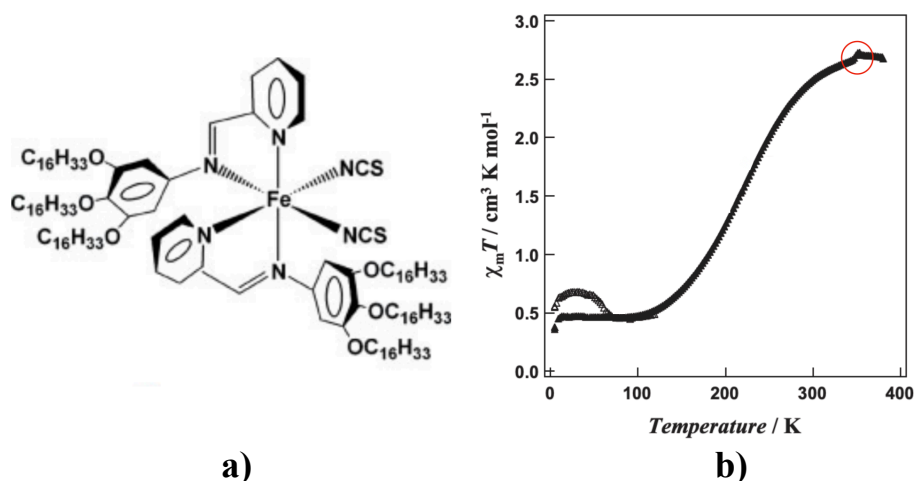
Comme nous pouvons le remarquer, le Nafion est un polymère chargé négativement, que l'on peut écrire comme  $R-SO_3^-$ . Nakamoto et al.<sup>[4,6-7]</sup> ont mis à profit cette propriété afin d'échanger les ions  $H^+$  par des ions  $Fe^{2+}$ . Cette équipe est partie du constat que les complexes cationiques  $[Fe-(R-trz)_3]^{2+}$ , pouvaient avoir en tant que contre-ions un certain nombre d'anions différents ( $BF_4^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^- \dots$ ). De ce fait, le complexe n'est alors pas en surface mais maintenu par liaisons ioniques à l'intérieur du polymère.

L'insertion d'un complexe à transition de spin au sein d'un polymère est une approche peu répandue dans le domaine des composés commutables. En effet, l'association d'un complexe à TS avec un polymère organique se fait soit par effet de surface<sup>[11,12]</sup> (spin coating, drop casting<sup>[13,14]</sup> ou par méthode constructive<sup>[12,13]</sup>), soit par l'élaboration de cristaux liquides,<sup>[11,12]</sup> soit par inclusion dans des gels.<sup>[12]</sup>

Dans le premier cas, le dépôt de surface, spin coating, correspond à la préparation de films fins de nanoparticules de complexes sur une surface (technique de Langmuir–Blodgett). Le premier exemple rapporté dans la littérature est celui de Khan et al.<sup>[15]</sup> en 1988, où sur une surface de  $CaF_2$ , sur des plaques de quartz, a été déposé le complexe  $[Fe(L)_2(NCS)_2]$  (L : phenanthroline). Depuis, plusieurs études concernant cette technique ont été décrites.<sup>[16]</sup>

L'état cristal liquide est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Il existe des cristaux thermotropes (influence de la température), et des cristaux liquides lyotropes (influence du solvant). Un exemple de composé ayant la propriété de transition de spin et de cristal-liquide a été décrit en 2004, par Hayami et al.<sup>[17]</sup> Il s'agit du complexe de Fe (II)  $[Fe(3C16-L)_2(NCS)_2]$ , qui possède une transition de spin graduelle ( $T_{1/2} = 217$  K), ainsi qu'une mésophase autour de 345 K, et une température de fusion à 400 K (Figure 1).





**Figure 1.** a) Représentation du complexe  $[\text{Fe}(\text{3C16-L})_2(\text{NCS})_2]$  ; b) Représentation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température de 5-380K ( $\blacktriangle$ ) en chauffage, avec ( $\triangle$ ) effet LIESST ; ( $\circ$ ) température caractéristique de la mésophase.

Dans le cadre de la présente étude, nous nous sommes concentrés sur l'obtention de composés polyfonctionnels, alliant à la fois la commutation magnétique, la fluorescence et des propriétés mécaniques. En ce qui concerne la matrice polymérique, l'utilisation du Nafion™ nous a paru très intéressante car comme discuté auparavant, ce polymère permet un échange d'ions à l'intérieur de la matrice.

À noter toutefois qu'il existe différents types de Nafion se caractérisant par leurs poids moléculaires, leurs tailles, leurs formes (particules sphériques ou membranes), leurs épaisseurs (film), leurs capacités hydrophiles, et leurs conductivités.


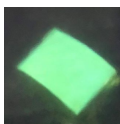

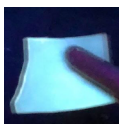
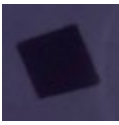
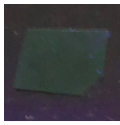
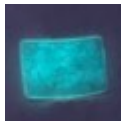
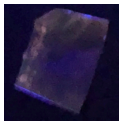
Ainsi, sur la base d'études précédentes, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps, le Nafion™ 117 (N117) se caractérisant par une épaisseur d'environ 180  $\mu\text{m}$ .<sup>[4,6,7]</sup> Cependant, très rapidement, nous avons décidé de remplacer ce dernier par le Nafion™ HP (NHP), qui se caractérise par une épaisseur beaucoup plus petite (20  $\mu\text{m}$ ). Ce point sera discuté dans la suite de ce chapitre. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de surface en utilisant le Nafion™ NR50 se présentant sous formes de billes d'environ 3 mm de diamètre.

## II. Matériaux hybrides à base de films de Nafion

### A. Synthèses et observations

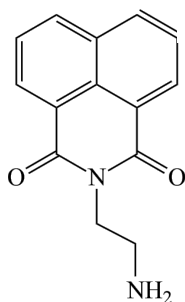
Les composés à base de Nafion ont été préparés à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation de l'ion Fe (II). Toutes les synthèses sont décrites en partie expérimentale. Cependant, nous allons présenter la stratégie suivie pour la mise en place de ces synthèses.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des études sur des membranes de Nafion™ 117 (Tableau 1). Cependant, après moult essais, nous avons conclu que l'insertion de groupements fluorophores et de complexes au sein du polymère N117 provoquaient des striures sur la surface des membranes, traduisant une hétérogénéité à l'intérieures de celles-ci. Comme illustré ci-dessous, nous avons constaté que peu importe la nature du fluorophore, lors de l'ajout du complexe de Fe (II), nous observons des striures non luminescentes sous UV à 254 nm.

Composé	Photographie sous lumière UV	Composé	Photographie sous lumière UV	Composé	Photographie sous lumière UV	Composé	Photographie sous lumière UV
N117		N117-Lumichrome		N117-F1		N117-Tryptophane	
N117-[Fe(NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> ]		N117-Lumichrome-[Fe(NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> ]		N117-F1-[Fe(NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> ]-		N117-Tryptophane-[Fe(NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> ]	

**Tableau 1.** Photographies des membranes N117.

Forts de ce constat, nous avons modifié notre stratégie en remplaçant la membrane N117 par une membrane de Nafion™ HP de 20 µm d'épaisseur. Cette matrice est peu connue dans la littérature,<sup>[8]</sup> mais, outre son épaisseur, elle nous donne la possibilité d'échanger des molécules chargées positivement de façon plus aisée et contrôlable. Nous avons ainsi choisi d'y insérer tout d'abord une molécule fluorophore cationique (la forme chlorhydrate de la 2-(2-aminoéthyl)-1*H*-benzo[de]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione noté F1, Schéma 2) pour la partie luminescente. Puis nous y avons inséré un complexe à transition de spin : [Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>[2]</sup>



**Schéma 2.** Ligand fluorophore F1 sous forme neutre


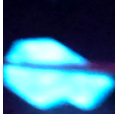
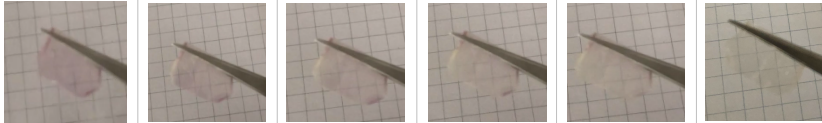
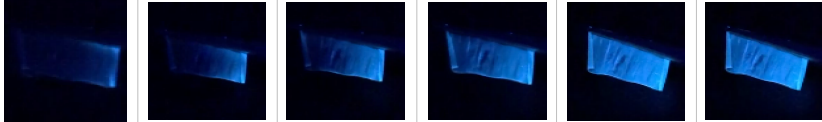
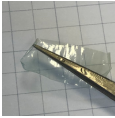
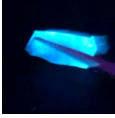
Selon la méthode de synthèse choisie (Cf. partie expérimentale), nous observons une grande différence de comportement des propriétés de fluorescence de la membrane NHP. En effet, selon l'ordre d'ajout de chaque réactifs (fluorophore et complexe Fe (II)), nous pouvons observer l'extinction (quench) ou non de la fluorescence. De plus, les membranes NHP ne semblent pas présenter de striures ([Tableau 2](#)).

Pour la membrane NHP-[Fe(NH<sub>2</sub>-Trz)<sub>3</sub>]-F1, notée NHP-TS-F1, on observe une transition de spin (passage d'incolore à rose) ainsi qu'une fluorescence constante dans les états HS et BS équivalente à celle observée pour la membrane de NHP-F1.

La membrane NHP-F1-[Fe(NH<sub>2</sub>-Trz)<sub>3</sub>], notée NHP-F1-TS, quant à elle, possède une transition équivalente à celle de NHP-[Fe(NH<sub>2</sub>-Trz)<sub>3</sub>]-F1, une extinction de la fluorescence est observé lors du passage de la membrane de l'état HS à l'état BS.

Afin de comprendre le phénomène, nous avons étudié parallèlement une membrane dopée avec du Cuivre (II) à la place du Fer (II). En effet, si l'on compare les volumes, des ions Fe (II) dans l'état HS possède un rayon ionique (0,75 Å)<sup>[3]</sup> proche de celui de l'ion Cu<sup>2+</sup> (0,77 Å).

Excepté le composé NHP-F1-TS, aucune des autres membranes ne présente une extinction de la luminescence. Ceci prouve que le quench de la luminescence est provoqué par la transition à l'état BS.

Système à base de NH <sub>2</sub> -trz	
NHP-X	Gradient de température (BS à HS)
	90 K <span style="float: right;">293 K</span>
NHP-TS-F1	
NHP-TS-F1 sous lumière UV 254 nm	
NHP-F1-TS	
NHP-F1-TS sous lumière UV 254 nm	
NHP-F1-[Cu] et NHP-[Cu]-F1	
NHP-F1-[Cu] et NHP-[Cu]-F1 ou sous lumière UV 254 nm	

**Tableau 2.** Photographies des membranes Nafion™ HP. Rappel : NHP-TS concerne les membranes dopées par le Fe (II). Les échantillons pour lesquels un ou deux cliché(s) sont présentés n'ont pas évolué avec la température.

Suite à ces premières études basées sur deux types de Nafion™ (N177 et NHP), nous avons décidé de nous limiter aux systèmes de Nafion™ HP. Ainsi, les caractérisations par spectroscopie infrarouge, les mesures des propriétés magnétiques, mécaniques et par microscopie optique à fluorescence seront focalisées sur les membranes NHP-F1-TS. Après une étude préliminaire qui a permis de définir le temps optimal d'échange ionique, les conditions expérimentales ont été définies de telle sorte que le fluorophore ne s'échange pas avec le complexe de Fe (II).

Nous avons alors étudié le composé NHP-F1-TS dans la région des bandes de vibration des liaisons C=C des groupements aromatiques afin de confirmer la présence de chaque réactif dans le système hybride (Tableau 3).

$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-TRZ})_3] \cdot (\text{BF}_4)_2$	F1	NHP-TS	NHP-F1	NHP-F1-TS
	1691		1696	1704
	1658		1654	1657
1633		1635		1633
	1625		1625	1628
	1592		1590	1592
1548		1544		1544
	1445		1444	1444

**Tableau 3.** Bandes de vibration des liaisons C=C aromatiques (en  $\text{cm}^{-1}$ ) présentes dans les différents dérivés.  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  : triazole et  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  : F1 .

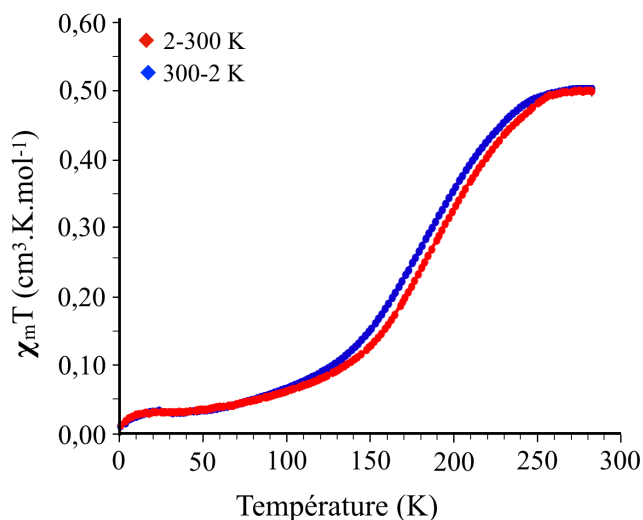
Nous pouvons remarquer que le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3] \cdot (\text{BF}_4)_2$  présente deux bandes à  $1633 \text{ cm}^{-1}$  et  $1548 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au ligand triazole, bandes que l'on retrouve quasi identiques pour les membranes NHP-TS ( $1635, 1544 \text{ cm}^{-1}$ ) et NHP-F1-TS ( $1633, 1544 \text{ cm}^{-1}$ ). À noter que le fluorophore présente cinq bandes caractéristiques de  $1691$  à  $1445 \text{ cm}^{-1}$ , de même que les deux membranes NHP-F1 et NHP-F1-TS. L'ensemble de ces observations prouvent la présence de chaque réactif dans la membrane NHP, et illustrent clairement l'efficacité du dopage de la membrane NHP.

### B. Caractérisations du composé NHP-F1- $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]$

Après avoir confirmé la coexistence du complexe de Fe (II) et du fluorophore au sein de la membrane (NHP-F1-TS, Tableau 3) nous avons réalisé l'étude des propriétés magnétiques de celle-ci. Cette étude a été complétée par une étude spectroscopique dans la région du lointain infrarouge ainsi que par les propriétés mécaniques et optiques (fluorescence par microscopie optique).

## 1. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé NHP-F1-TS ont été étudiées par la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans l'intervalle 2-300 K.



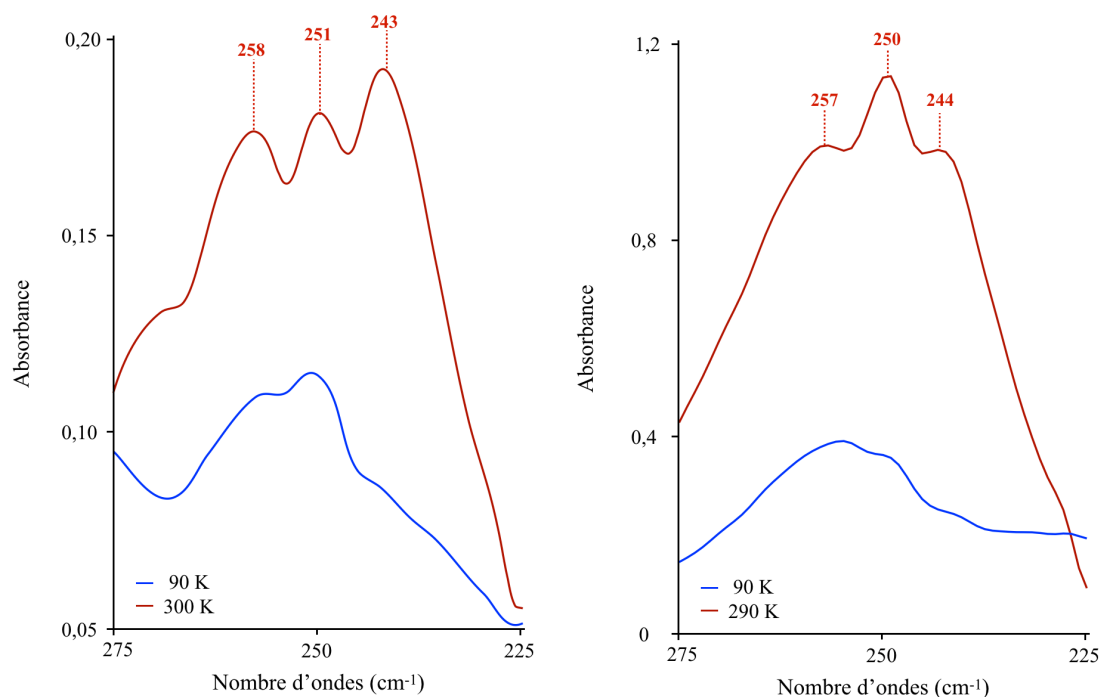
**Figure 2.** Variation thermique du produit  $\chi_m T$  de la membrane NHP-F1-TS.

La **Figure 2** représente le produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température du composé NHP-F1-TS. On observe que la valeur du produit  $\chi_m T$  n'est pas très élevée en raison de la faible concentration du complexe dans la membrane. Cependant, l'allure générale de la courbe, confirmant la présence d'une transition de spin, permet d'affirmer que la concentration du complexe au sein de la membrane est relativement significative. Cette dernière présente une légère hystérèse d'environ 2-3 K, et est caractérisée par une température de transition de 205 K identique à celle observée dans le cas de la membrane seule NHP-TS.<sup>[7]</sup> Cependant cette valeur est plus basse que la valeur publiée dans la littérature (264 K) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .<sup>[2]</sup>

## 2. Spectroscopie infrarouge en fonction de la température

Afin de mieux caractériser cette transition, nous avons réalisé des études par spectroscopie infrarouge en fonction de la température dans la région du lointain infrarouge (275 et 225  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour faciliter l'interprétation et l'attribution des différentes bandes

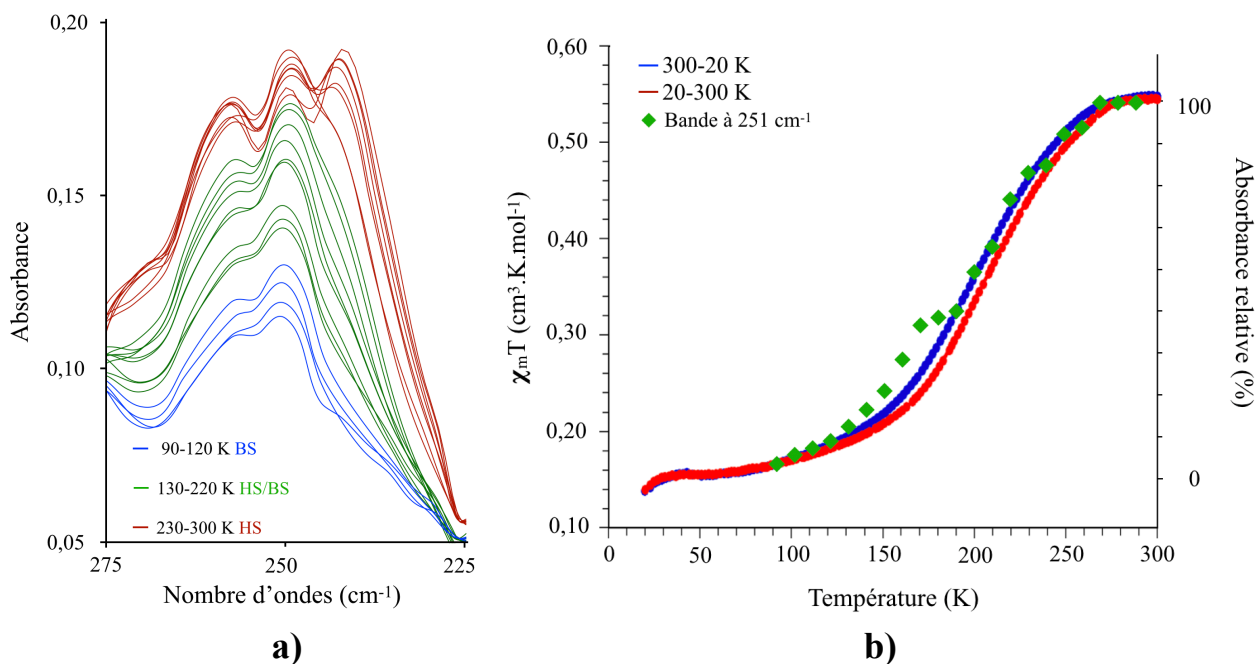
observables par spectroscopie de ce systèmes hybrides (NHP-F1-TS), nous avons réalisé, en parallèle, la même étude pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (Figure 3).



**Figure 3.** Spectres infrarouge sur la zone 275-225  $\text{cm}^{-1}$  à 90K (BS) et 300 K (HS) des composés **a)** NHP-F1-TS et **b)**  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Le composé NHP-F1-TS présente des caractéristiques similaires à celle du complexe seul comme illustré sur la Figure 3, en accord avec la présence d'une chaîne  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]_n^{2n+}$  dans la membrane (NHP-F1-TS). À l'état HS, ils possèdent tous deux trois bandes caractéristiques d'une chaîne.<sup>[18]</sup> Les bandes de vibration  $\nu_{\text{Fe-N[HS]}}$  caractéristiques de l'état HS se situent autour de 250  $\text{cm}^{-1}$ , et les bandes de déformation  $\delta_{\text{Fe-N[HS]}}$  se trouvant de part et d'autre. Dans les deux cas on observe clairement la diminution des intensités des trois bandes lorsqu'on refroidit de 300 à 90 K. La persistance des trois bandes à 90 K confirme la présence d'une faible fraction HS en dessous de 90 K, en accord avec les mesures magnétiques.

Pour mieux apprécier l'évolution des bandes de vibration et d'élongation du composé hybride, nous avons réalisé une étude en fonction de la température dans la région 275-225  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4a).



**Figure 4.** **a)** Spectres infrarouge en fonction de la température (90 K à 300 K) dans l'intervalle 275-225  $\text{cm}^{-1}$  ; **b)** corrélation entre les variations thermiques du produit  $\chi_m T$  et de l'absorbance relative et normalisée de la bande infrarouge à 251  $\text{cm}^{-1}$ .

Afin de corroborer les données obtenues lors des études des propriétés magnétiques, nous avons suivi l'évolution thermique de l'intensité de la bande à 251  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres sont représentées sur la [Figure 4b](#) au même titre que les données magnétiques.

La quasi superposition des deux courbes confirme, comme nous l'avons déjà montré, que la spectroscopie infrarouge est un outil efficace pour la caractérisation des transitions de spin.

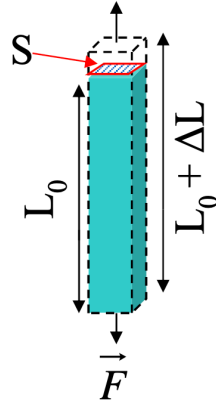
### 3. Propriétés mécaniques

#### a. Méthode expérimentale

Dans le cadre de ces études, nous avons collaboré avec l'équipe « Rhéologie des systèmes composites, nanocomposites et biocomposites » de l'UMR 6027, IRDL, de l'université de Bretagne Occidentale, afin d'effectuer des mesures de propriétés mécaniques en traction sur les membranes dopées. Plus précisément, nous avons réalisé des mesures de traction uniaxiale sur des films de NHP (dopés ou non). L'appareillage utilisé pour les études mécaniques est un viscoanalyseur METRAVIB-VA4000. La partie supérieure, mobile, sur palier à air, est pilotée à une vitesse de déplacement constante lors de l'essai en traction. La



partie inférieure, fixe, est munie d'un capteur de force capacitif qui mesure la force de traction s'exerçant sur l'échantillon. Les échantillons sont des films considérés comme des éprouvettes parallélépipédiques, que l'on peut schématiser comme suit :



**Schéma 3.** Schéma d'une éprouvette.

On peut ainsi définir les grandeurs mesurées :

- la contrainte nominale :  $\sigma = F / S_0$  avec F la force mesurée lors de l'essai de traction et  $S_0$  la section initiale de l'échantillon ;
- la déformation :  $\epsilon = \Delta L / L_0$  avec  $\Delta L = L - L_0$ , L étant la longueur de l'échantillon au cours de l'essai et  $L_0$  sa longueur initiale.

Les courbes d'essai de traction uniaxiale représentent l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation.

Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées le même jour, et dans les mêmes conditions. Nous nous sommes attachés à ce que les différents échantillons testés présentent des tailles quasi-identiques (40 mm x 10 mm). Tous les échantillons ont été préparés de la même façon, le même jour.

La variation des contraintes en fonction de la déformation pour une membrane de Nafion™ HP (NHP) est représentée sur la [Figure 5](#).

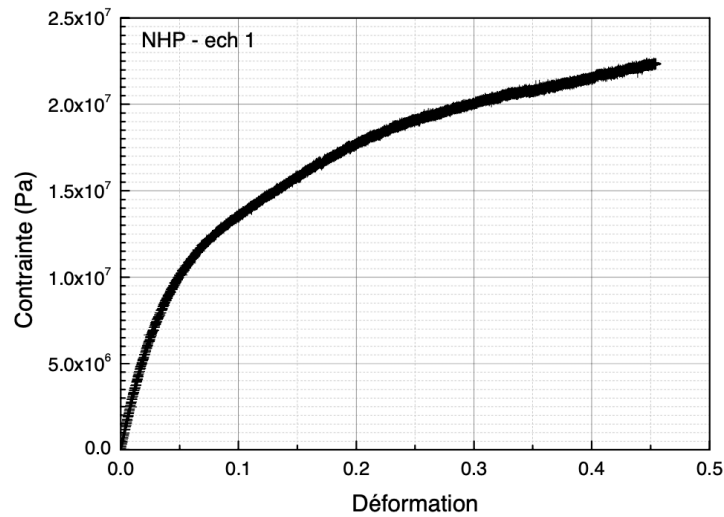


Figure 5. Courbe de traction d'une membrane NHP.

Les déformations restent limitées à des valeurs comprises entre 40 et 50 %. Cependant la diminution de la section de l'échantillon pour les déformations importantes n'étant pas prise en compte, nous n'exploiterons que les petites déformations ( $< 1\%$ ) et n'évaluerons que le module d'élasticité (module de Young en traction).

Le module d'élasticité  $E$  a été déterminé par régression linéaire sur la partie de la courbe de traction où la contrainte  $\sigma$  est proportionnelle à la déformation  $\epsilon$  :  $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$

Type de membrane	NHP				NHP-F1			
Échantillon	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
$L_0$ (mm)	26,33	26,14	23,54	25,6	26,25	25,76	23,33	25,87
$l$ (mm)	10	10	10	10	12	10	10	10
$e$ (mm)	0,021	0,021	0,021	0,021	0,025	0,025	0,025	0,025
Type de membrane	NHP-TS				NHP-F1-TS			
Échantillon	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
$L_0$ (mm)	26,12	25,27	25,07	23,63	27,35	23,77	25,40	26,32
$l$ (mm)	10	10	10	10	10	10	10	10
$e$ (mm)	0,026	0,026	0,026	0,026	0,027	0,027	0,027	0,027

Tableau 4. Caractéristiques géométriques des échantillons testés :  $L_0$  longueur utile des films,  $l$  largeur de l'échantillon au mors,  $e$  épaisseur de la membrane.

Quatre types d'échantillons différents ont été testés, les caractéristiques géométriques de ces échantillons sont récapitulées dans le [Tableau 4](#) :

- des films de Nafion HP noté **NHP**,
- des films de Nafion HP contenant un fluorophore F1 noté **NHP-F1**,
- des films de Nafion HP contenant un complexe à transition de spin noté **NHP-TS**,
- des films de Nafion HP avec le fluorophore et le complexe noté **NHP-F1-TS**.

La vitesse à laquelle les essais de traction ont été réalisés est de 4  $\mu\text{m/s}$ , conformément à la norme ISO 527.<sup>[19]</sup> Tous les tests ont été effectués à température ambiante.

### b. Résultats et discussion

L'ensemble des courbes de traction se trouve en annexe. Ces courbes présentent une partie linéaire ajustable jusqu'à 1% de déformation. C'est cette partie que nous avons utilisée pour déterminer les modules élastiques pour tous les échantillons testés ([Tableau 5](#)).

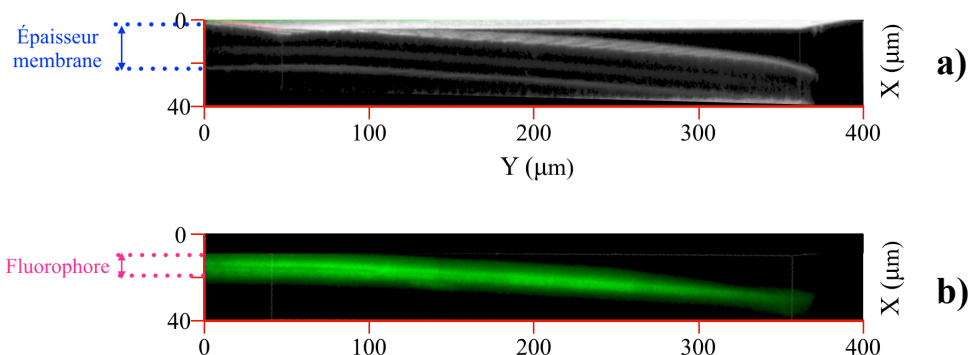
Type de membrane	NHP				NHP-F1			
Échantillon	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
E (MPa)	301	279	248	242	446	734	872	637
Moyenne E (MPa)	267				748			
Type de membrane	NHP-TS				NHP-F1-TS			
Échantillon	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4
E (MPa)	660	532	639	797	129	177	132	193
	695				158			

**Tableau 5.** Modules élastiques des différents échantillons testés et moyennes de ces modules.

Les moyennes, pour chaque type de membranes, sont reportées dans le [Tableau 5](#). Les valeurs indiquées en italique ne sont pas prises en compte.

Ces résultats montrent que les membranes NHP-TS et NHP-F1 sont beaucoup plus rigides que la membrane de Nafion™ seule. En effet, le module élastique des deux

membranes dopées (NHP-F1 et NHP-TS) est environ trois fois plus élevé. Cependant, la membrane NHP-F1-TS s'est révélée moins rigide que la membrane de Nafion™ seule. Cette évolution d'un système à l'autre pourrait être attribuée à la présence d'une hétérogénéité de composition, comme le montrent les clichés de microscopie confocale, où l'on observe que le fluorophore se trouve au milieu de la membrane (Figure 7b) et que le complexe se situe de part et d'autre du fluorophore (Figure 7a).



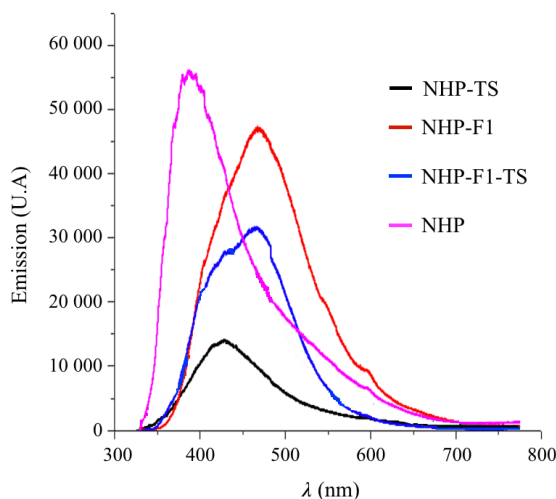
**Figure 6.** Image en microscopie confocale : X épaisseur de la membrane et Y longueur de la membrane ; **a)** image en réflectance ; **b)** image en fluorescence (microscope Confocal ZEISS LSM780).

#### 4. Propriétés optiques

Comme nous l'avons vu dans la partie II.A., ces membranes présentent des propriétés de photo-luminescence (PL). Nous avons donc effectué des mesures de PL en collaboration avec l'équipe du Pr. Boukheddaden de l'Université de Versailles (équipe P2MC, GEMAC, UMR-CNRS 8535, Versailles).

L'émission de chaque échantillon est représentée sur la Figure 7.

La membrane NHP-F1-TS présente une émission plus accrue que la membrane NHP-TS. En effet, bien que la membrane seule ait un caractère luminescent, lorsqu'elle est associée au complexe à TS, elle perd considérablement cette propriété.



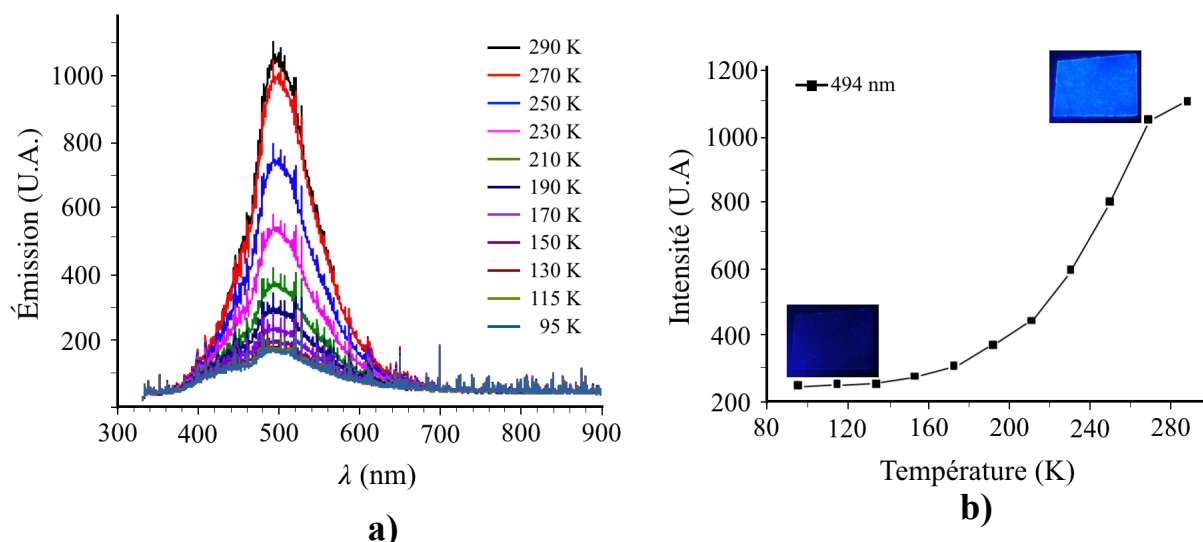
**Figure 7.** Émission de chaque membrane en fonction de la longueur d'onde à température ambiante. (double monochromateur U1000 équipé d'un photomultiplicateur, excitation à 325 nm)

Les photographies récapitulées dans le **Tableau 6** pour l'hybride NHP-F1-TS révèlent que la fluorescence disparaît lorsque ce composé commute de l'état HS (290 K) à l'état BS (90 K).

**Tableau 6.** Photographies de la membrane Nafion™ HP, NHP-F1-TS.

Échantillon	90K	Gradient de température (BS à HS)					290 K
NHP-F1-TS sous lumière UV 254 nm							

Des études quantitatives mais préliminaires ont été réalisées sur une membrane NHP-F1-TS par microscopie optique à température variable. Ces études représentées en **Figure 8**, montre que l'intensité de la bande d'émission situé à 494 nm décroît en abaissant la température. Cette évolution, confirmant les observations ci-dessus, ne correspond pas à un comportement normal, car généralement l'intensité de la fluorescence est plus significative à basse température. Dans la présente étude, nous observons le phénomène inverse puisque la fluorescence est pratiquement bloquée à 95 K (**Figure 8a**).



**Figure 8.** a) Spectre d'émission de la membrane NHP-F1-TS en fonction de la température ; b) Intensités rapportées de la bande à 494 nm en fonction de la température.

Pour mieux apprécier cette évolution thermique, nous avons représenté la variation de l'intensité de la bande d'émission (494 nm) en fonction de la température. (Figure 8b)

L'allure de la courbe montre clairement une diminution graduelle de l'intensité de la bande qui s'apparente à celle décrivant des propriétés magnétiques et spectroscopiques (Figure 4b). Cependant les courbes d'évolution thermique du produit  $\chi_m T$  et de l'intensité des bandes absorption  $\nu_{\text{Fe-N}}$  sont décalées de 35 K par rapport à celle obtenue pour l'évolution thermique de la bande d'émission. (Figure 8b)

Afin de comprendre l'origine de cette discordance des mesures complémentaires de microscopie optique en fluorescence en fonction de la température sont en cours.

### C. Conclusion

Le composé NHP-F1-TS a montré qu'il possédait des propriétés de fluorescence et de transition de spin. Cet hybride présente une transition légèrement différente de celle déjà obtenue par le groupe de Nakamoto ne contenant pas de fluorophore.<sup>[7]</sup> Le produit  $\chi_m T$  est légèrement inférieur à la valeur décrite et on note la présence d'une légère hystérèse. Les propriétés mécaniques réalisées sur la membrane NHP-F1-TS ont révélé qu'elle devenait moins rigide, donc moins cassable que les trois autres membranes (NHP, NHP-TS et NHP-

F1). Les études sur ces membranes sont toujours en cours, notamment les mesures de fluorescence afin de confirmer les résultats préliminaires obtenus en fluorescence par microscopie optique.

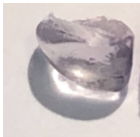
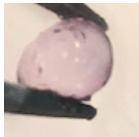

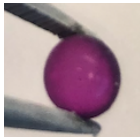

### III. Matériaux coopératifs à base de Nafion™ NR50

L'utilisation des membranes de Nafion dopées avec le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$  ne permet pas l'observation de la coopérativité en raison de la faible concentration du complexe dans ces membrane, défavorisant des interactions intermoléculaires à l'origine de la coopérativité. À partir de ces observations, nous avons envisagé d'utiliser le Nafion™ NR50, qui se présente sous forme de bille. Une telle géométrie pourrait alors permettre l'insertion d'une plus grande fraction de complexe à TS, susceptible d'induire une coopérativité significative.

#### A. Synthèses et observations





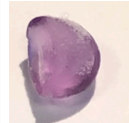
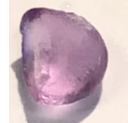

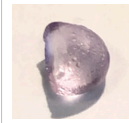
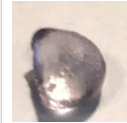
Le composé de Nafion NR50 dopé, noté NR50-TS ( $\text{NR50}-[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]$ ) a été synthétisé à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation de l'ion Fe (II). Toutes les synthèses sont décrites en partie expérimentale.

Tout d'abord, l'ajout, de l'ion Fe (II) et du ligand  $\text{NH}_2\text{-Trz}$  s'est effectué sous argon dans des temps très différents, le maximum correspondant à un délai de six mois pour l'ensemble de l'expérience. En effet, comme montré ci-dessous, dans le [Tableau 7](#), nous pouvons observer que l'échange du cation métalliques, ainsi que la complexation du Fe (II) avec le ligand au sein ses billes de NR50 sont très lents.

Fe (II)	1 Heure	1 journée	1 semaine	1 mois	3 mois
$\text{NH}_2\text{-Trz}$	1 Heure	1 journée	1 semaine	1 mois	3 mois
NR50-TS					

**Tableau 7.** Photographie après refroidissement par l'azote liquide, des billes de NR50 selon leurs temps d'expositions avec les réactifs.

Pour observer la transition nous avons plongé une bille de NR50-TS dans l'azote liquide que nous avons laissée revenir à température ambiante, des clichés ont été pris à intervalles réguliers (Tableau 8).

	Gradient de température (BS à HS)								
NHP-F1-TS									
Temps (s)	0	8	39	45	53	61	63	67	75

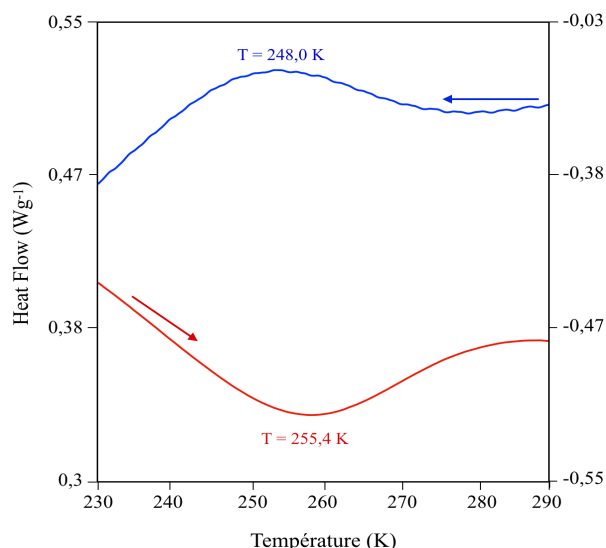
**Tableau 8.** Photographies d'une bille de NR50-TS refroidie à l'azote liquide et laissée revenir à température ambiante.

Afin, de comprendre le phénomène en particulier la nature de la transition, nous avons effectué des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### B. Étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La transition de spin révélée par le thermochromisme de NR50-TS a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une gamme de températures allant de 230 K à 290 K, non seulement en mode chauffage mais aussi en mode refroidissement à une vitesse de balayage de 4 K.min<sup>-1</sup>. Comme illustré par la Figure 9, les pics obtenus sont quasiment symétriques et peuvent être sans ambiguïté associés à une transition de spin coopérative, lors du chauffage, un pic endothermique est identifiable à  $T_c = 255,4$  K alors que le pic exothermique est observé à  $T_c = 248,0$  K, en accord avec la présence d'une boucle d'hystérèse de 7 K de largeur environ.





**Figure 9.** Profil DSC du composé NR50-TS à une vitesse de balayage 4 K.min<sup>-1</sup>.

Nous pouvons noter, que seule la bille NR50-TS 3 mois/ 3mois présente des pics en DSC. Pour confirmer ce résultat très récent, nous envisageons de réaliser des études des propriétés magnétiques et spectroscopiques.

### C. Conclusion

Le dérivé hybride NR50-TS, obtenu par insertion du cation  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]^{2+}$  dans le polymère Nafion™ NR50, a montré qu'il présentait un thermochromisme marqué allant de l'incolore au violet lorsqu'il est refroidi. Les études réalisées par DSC montrent la présence de coopérativité, les pics exo- et endo-thermique autour de 250 K, confirmant la présence d'une boucle d'hystérèse. C'est le premier et seul composé issu du Nafion associé au complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]^{2+}$  qui présente des signaux en DSC.

L'étude des propriétés magnétiques et les études à température variable par spectroscopie infrarouge sont actuellement en cours.

Par ailleurs, ces travaux ont permis de montrer une cinétique très lente pour les échanges d'ions ainsi que pour l'insertion de petite molécule.

Ces synthèses, réalisées à température ambiante, ont montré que le temps minimum pour obtenir le composé coopératif nécessitait un minimum de six mois permettant l'insertion d'une plus large fraction de complexe.

### III. Conclusion générale

Lors de cette étude préliminaire, nous nous sommes intéressés au dopage de deux matrices de Nafion le Nafion HP et le Nafion NR50.

Les premiers résultats obtenus pour les membranes NHP sont encourageants car la membrane étudiée NHP-F1-TS présente une transition de spin. Les études par spectroscopie infrarouge ont montré que les bandes de vibration  $\nu_{\text{Fe-N}}$  sont en accord avec la présence de la chaîne  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-Trz})_3]_{n^{2n+}}$  dans la membrane.

Les études rhéologiques effectuées sur quatre types de membranes (NHP, NHP-TS, NHP-FA et NHP-F1-TS) ont montré que les membranes dopées avec le fluorophore F1 (NHP-F1) et celles avec le complexe (NHP-TS) sont significativement plus rigides que la membrane NHP seule, alors que l'introduction des deux réactifs au sein de la membrane NHP-F1-TS conduit à un hybride moins rigide que la membrane non dopée.

Les études préliminaires de fluorescence par microscopie optique ont montré que la fluorescence diminue de manière drastique à basse température. Pour confirmer la présence de la synergie entre fluorescence et transition magnétique nous envisageons des études optiques plus détaillées.

Pour le composé NR50-TS, nous avons montré qu'il est thermochrome. Les études réalisées par DSC montrent la présence d'une transition autour de 250 K avec une boucle d'hystérèse de 7 K. D'autres études en cours permettront de corroborer cette hypothèse, notamment la mesure de la susceptibilité magnétique mais aussi des mesures à température variable de spectroscopie infrarouge.

#### IV. Références

1. **a)** O. Khan, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44 ; **b)** M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter I.
2. J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gontjier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.
3. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, **1992**, 4(11), 718.
4. A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **2003**, 32(4), 336.
5. A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 152, 468.
6. A. Nakamoto, N. Kojima, L. XiaoJun, Y. Moritomo, A. Nakamura, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2909.
7. A. Nakamoto, H. Kamebuchi, M. Enomoto, N. Kojima, *Hyperfine Interact.*, **2012**, 205, 41.
8. E. M. Levin, Q. Chen, S. L. Bud'ko, *Journal of polymer Science: Part B : polymer physics*, **2012**, 50, 129.
9. **a)** W. G. Grot, *Macromolecular Symposia*, **1994**, 82(1), 161. **b)** *U.S. Patent 3,282,875*.
10. H. Wang, B. Q. Xu, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 275, 247.
11. M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, Chapter XIV.
12. M. Cavallini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 11867.
13. A. B. Gaspar, M. Seredyuk, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 268, 41.
14. Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gutlich, W. Haase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 4269.
15. **a)** A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud, P. Coronel, O. Kahn, *Thin Solid Films*, **1988**, 160, 107 ; **b)** R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, **1997**, 389, 827.

16. G. Molnar, S. Rat, L. Salmin, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2018**, 30(5), 17003862.
17. S. Hayami , K. Danjobara, K. Inoue, Y. Ogawa, N Matsumoto, Y. Maeda, *Adv. Mater.*, **2004**, 16(11), 869.
18. E. Smit, D. Waal, A. M. Heyns, *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35(10), 1697.
19. <https://www.iso.org/fr/standard/75824.html>.



# Conclusion



L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit était l'obtention de nouveaux matériaux à transition de spin avec une extension vers des systèmes multifonctionnels, se caractérisant par de la transition de spin et la fluorescence. Ainsi, pour atteindre cet objectif, une partie significative du travail a été dédiée à la synthèse de nouveaux ligands fonctionnels appropriés. Ces synthèses ont conduit à plusieurs séries de ligands originaux, en particulier ceux dérivant du tris(2-pyridyl)méthane et du 4*H*-1,2,4*H*-triazole, que nous avons fonctionnalisés par des groupements judicieusement choisis par rapport à leurs caractéristiques géométriques (taille et rigidité) et/ou électronique (groupements riches en électrons ou fluorescents).

L'étude de la réactivité de ces ligands avec le cation Fe(II), en présence de co-ligands anioniques (NCE<sup>-</sup>, E = S, Se, BH<sub>3</sub>) ou de matrice polymère (Nafion™ 117, HP, NR50) a permis l'élaboration de nouveaux complexes anioniques, des systèmes multifonctionnels à base de ligand triazole, et des matériaux hybrides multifonctionnels à base de matrices polymères, associant propriétés magnétiques, mécaniques et luminescentes.

Afin de replacer le sujet dans son contexte, la première partie (Chapitre I) a été consacrée à l'état de l'art dans ce domaine de recherche en nous appuyant sur une étude bibliographique récente et sur les résultats récents et marquants obtenus au sein de notre équipe. Ainsi, le chapitre I présente, dans un premier temps, un historique retraçant des différentes avancées dans la thématique. Dans un second temps, nous avons exposé une approche théorique générale du phénomène de transition de spin, puis nous avons détaillé le cas particulier des complexes de Fe(II). Il nous a paru nécessaire de présenter les différentes signatures caractérisant la transition de spin, ainsi que ses méthodes de caractérisation. Enfin, l'obtention de matériaux polyfonctionnels étant l'un de nos objectifs, de brefs rappels théoriques et bibliographiques sur les matériaux luminescents ont été présentés.

Dans le chapitre II, nous avons décrit cinq nouveaux complexes originaux de Fe (II) obtenus à partir du ligand tris(2-pyridyl)éthoxyméthane (tpCOEt). Ces complexes sont construits à partir de la brique anionique [Fe<sup>II</sup>(tpCOEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (E = S, Se, et BH<sub>3</sub>), susceptible de présenter de la transition de spin lorsqu'un certain nombre de caractéristiques structurales sont respectées. Dans la première partie du chapitre, nous avons présenté les deux



complexes polymorphes  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_n[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_n$  ( $n= 2$  pour **(1)** et  $n= 1$  pour **(2)**). Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées ont montré que seul le composé **(1)** commute de façon abrupte sans hystérèse ( $T_{1/2} = 132,3$  K). Ce même composé présente un état haut spin (HS) photo-induit et une relaxation HS/BS se caractérisant par une température  $T_{\text{LIESST}}$  de 70K. Le composé **(2)** quant à lui est paramagnétique dans la gamme de température étudiée (250-10 K) ; cependant, une légère diminution du produit  $\chi_m T$  a été observée entre 140 et 70 K. Cette diminution est attribuable à la présence d'environ 5 % d'impuretés du composé **(1)** dans la poudre polycristalline de **(2)**, confirmée lors des études par diffraction de rayons X qui ont corroboré l'état 100 HS du composé à 90 K. De plus, une analyse fine des angles Fe-N-C(S) de ce composé a permis de confirmer que celui-ci ne devrait pas présenter une transition de spin du fait d'un angle dérivant significativement de la linéarité. En effet, lorsque l'angle Fe-N-C(S) s'éloigne de  $180^\circ$ , il provoque une diminution du champ des ligands, défavorisant la présence d'une transition.<sup>[1]</sup> Cette corrélation magnéto-structurale est corroborée par le polymorphe **(1)** qui se distingue par des angles Fe-N-C(S) très proches de la linéarité, favorisant la présence d'une transition. Dans un second temps, nous avons étudié les dérivés isomorphes **(3)**, **(4)** et **(5)** de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (E = S **(3)**, Se **(4)**, BH<sub>3</sub> **(5)**). Le dérivé **(3)** a été caractérisé par diffraction de rayons X sur monocristal à l'état HS (293 K) et à l'état BS (100 K). Le composé **(5)** n'a été étudié qu'à 200 K, et le composé **(4)** a été étudié par diffraction de rayons X sur poudre. Le composé **(3)** présente une transition de spin graduelle et incomplète ( $T_{1/2} = 205$  K). Les composés **(4)** et **(5)** commutent en deux étapes, dont les origines ont été clairement discutées. Le plateau en  $\chi_m T$  définissant la transition en deux étapes pour le complexe **(4)** disparaît progressivement suite à plusieurs cycles thermiques, pour générer un comportement graduel à une étape, attribuée à la désolvatation progressive et totale du dérivé. De plus, la resolvatation de la phase désolvatée conduit à un dérivé se caractérisant par un spectre de diffraction sur poudre et une transition de spin en deux étapes, similaires à ceux initialement observés pour le dérivé **(4)** solvaté. Ce processus de "désolvatation/solvatation" réversible, qui n'a pas été observé pour les deux isomorphes, a été élucidé par l'étude du réseau cristallin, révélant des canaux tétraonaux définies par la longueur des anions linéaires  $\text{NCE}^-$ , qui sont sensiblement plus larges pour le dérivé **(4)** basé sur l'anion  $\text{NCSe}^-$ . Ces observations nous ont amenés à conclure que le composé **(4)** pouvait être assimilé à une « éponge ». Quant au composé **(5)**, il présente une

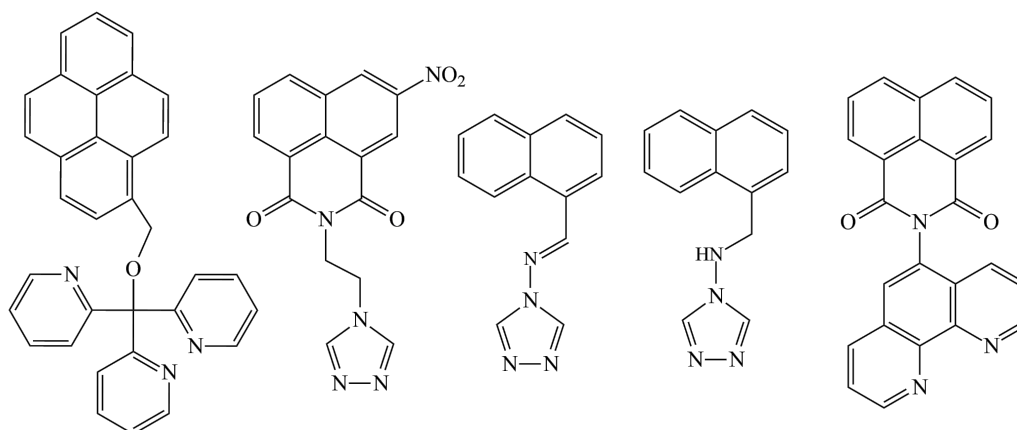
transition en deux étapes beaucoup moins marquées que pour le dérivé **(4)**. La première étape se situe autour de 245 K sans plateau, suivie par une seconde étape plus graduelle autour de la température ambiante. Ce comportement est attribuable à la présence d'une transition structurale suggérant la présence d'une phase amorphe autour de la température ambiante. Cette conclusion est en accord avec les études cristallographiques effectuées sur monocristal qui n'ont pas pu être faites en dessous de 200 K. Ces travaux ont permis l'élaboration d'une nouvelle méthode de préparation des échantillons pour les études par spectroscopie infrarouge. En effet, les méthodes décrites dans la littérature impliquent le broyage des échantillons pour la formation de pastilles, pouvant altérer la coopérativité. C'est le cas notamment du composé **(1)** pour lequel l'étude thermique de l'infrarouge réalisée, sur une pastille de KBr, a révélé une transition graduelle clairement différente de celle dérivant des mesures magnétiques. La méthode développée au cours de ce travail (utilisation des monocristaux) a été appliquée pour le dérivé **(1)** pour lequel les études spectroscopiques ont confirmé le caractère abrupt de la transition de spin, en excellent accord avec les données magnétiques.

Le chapitre III est consacré à la fonctionnalisation d'un dérivé du triazole par un groupement luminophore. Le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$  **(6)** a été étudié par diffraction de rayons X sur monocristal. Bien que cette étude n'ait pas permis d'obtenir une structure précise en raison de la mauvaise qualité des monocristaux, celle-ci a confirmé que la structure moléculaire de ce complexe correspond bien à un nouveau système trinuécléaire. Les études des propriétés magnétiques ont montré qu'il présente une transition abrupte à  $T_{1/2} = 366$  K attribuable à la transition des trois centres métalliques. Ces études ont été corroborées par des mesures par spectroscopie infrarouge à température variable et par calorimétrie différentielle à balayage. L'ensemble des études thermiques, notamment les études magnétiques, indiquent que cette transition complète est à l'origine de la commutation des trois centres métalliques ( $\text{HS-HS-HS} \leftrightarrow \text{BS-BS-BS}$ ). Enfin, des études, notamment de diffraction de rayons X et optiques, sont en cours, pour mieux caractériser ce complexe et aussi pour mieux comprendre ses propriétés de fluorescence, en l'excitant par exemple par plusieurs longueurs d'onde différentes.

La dernière partie de ce mémoire (Chapitre IV), a été consacrée à une étude exploratoire concernant le dopage de polymères par un complexe à transition de spin seul et/ou associé à un cation fluorescent. La première partie concerne l'étude de matériaux hybrides alliant à la fois transition de spin, fluorescence, ainsi que des propriétés mécaniques. L'insertion du fluorophore cationique, chlorhydrate de la 2-(2-aminoéthyl)-1*H*-benzo[de]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (noté F1), et du complexe à transition de spin,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$  (noté TS), dans une membrane de Nafion HP (notée NHP), a conduit à l'hybride NHP-F1-TS présentant des propriétés de fluorescence et de transition de spin. Des études rhéologiques sur ce composé ont montré que le dopage, résultant de l'insertion des deux cations (F1 et TS), affecte significativement les propriétés mécaniques de la membrane initiale (NHP). Cet effet se manifeste par l'obtention de membranes (NHP-F1-TS) significativement moins rigides. Les premières études optiques préliminaires permettent de penser que le matériau résultant (NHP-F1-TS) se distingue par la présence de la fluorescence et de la transition de spin en synergie. Cependant, des études plus détaillées seront nécessaires pour confirmer cette corrélation et aussi pour comprendre l'origine de la disparition de la fluorescence lorsque la membrane est à l'état BS. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'insertion au sein de billes de Nafion NR50 d'un complexe à TS. L'objectif était l'étude de l'effet du polymère (Nafion NR50) sur les caractéristiques de la transition de spin du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$ . Ainsi, nous avons préparé le premier système hybride composé de billes de Nafion NR50 dopées par le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+}$ . Ce dernier se caractérise par un thermochromisme très net (incolore à température ambiante et violet foncé à basse température), suggérant la présence d'une transition de spin. Les études par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont révélé des pics endo- et exothermiques, situés à 255,4 et 248,0 K, respectivement, suggérant la présence d'une transition de spin avec une hystérèse de 7 K. Ce résultat est sans précédent car tous les systèmes à transition de spin à base de Nafion, étudiés à ce jour,<sup>[2]</sup> ont été décrits comme des systèmes non coopératifs.

Enfin, il est important de signaler, qu'un travail important de synthèse organique a été réalisé pour le développement de nouveaux ligands polyazotés, appropriés pour la transition de spin. L'ensemble des ligands préparés a été caractérisé par spectroscopie RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), infrarouge et par analyse élémentaire. Parmi eux, les ligands à base des motifs de type tris(2-

pyridyl)méthane, 4*H*-1,2,4*H*-triazole et phénanthroline, fonctionnalisés par des groupements fluorescents (Schéma 1). Ces derniers peuvent être considérés comme d'excellents précurseurs pour l'élaboration de nouveaux systèmes à transition de spin fluorescents. Les études de leurs réactivités vis-à-vis du Fe(II) sont en cours, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives d'évolution de cette thématique.



**Schéma 1.** Molécules synthétisées et caractérisées possèdent un groupement fluorophore.

## Références

- a)** C. D. Mekuimemba, F. Conan, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (4), 2184 ; **b)** K. Nebbali, C. D. Mekuimemba, C. Charles, S. Yefsah, G. Chastanet, A. J. Mota, E. Colacio, S. Triki, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (19), 12338.
- a)** A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **2003**, 32(4), 336 ; **b)** A. Nakamoto, N. Kojima, L. XiaoJun, Y. Moritomo, A. Nakamura, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2909 ; **c)** A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 152, 468 ; **d)** A. Nakamoto, H. Kamebuchi, M. Enomoto, N. Kojima, *Hyperfine Interact.*, **2012**, 205, 41.



# Experimental Part



## Experimental Part

<b>I. General consideration</b> .....	<b>217</b>
<b>II. Physical measurements and characterizations</b> .....	<b>218</b>
A. Infrared spectroscopy .....	218
B. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) characterization.....	218
C. X-ray diffraction data.....	218
D. Elemental analysis data.....	219
E. Magnetic Measurements .....	219
F. Thermogravimetric Analyzers (TGA).....	220
G. Differential Scanning calorimetry (DCS).....	220
<b>III. Ligands synthesis</b> .....	<b>221</b>
A. Trispyridylmethane family synthesis.....	221
1. Tris(pyridin-2-yl)methanol (tpCOH) .....	221
2. Tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane (tpCOEt).....	222
B. Synthesis of 4-(naphthalen-1-ylmethyl)-1,2,4-triazole (naphtrz).....	223
C. KtCNSR salt : Potassium [1,1,3,3-tetracyano-2-thiopropylpropenide] K(tCNSPr).....	224
<b>IV. Complexes synthesis</b> .....	<b>226</b>
A. Synthesis of complexes <b>(1)</b> to <b>(5)</b> .....	226
1. Synthesis of complexes <b>(1)</b> and <b>(2)</b> .....	226
a. Complex <b>(1)</b> $((C_2H_5)_4N)_2[Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]_2$ .....	226
b. Complex <b>(2)</b> $((C_2H_5)_4N)[Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]$ .....	227
2. Synthesis of complexes <b>(3)</b> and <b>(4)</b> and <b>(5)</b> .....	228
a. Complex <b>(3)</b> $[Fe^{II}(tpCOEt)_2][Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$ .....	228
b. Complex <b>(4)</b> $[Fe^{II}(tpCOEt)_2][Fe^{II}(tpCOEt)(NCSe)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$ .....	229
c. Complex <b>(5)</b> $[Fe^{II}(tpCOEt)_2][Fe^{II}(tpCOEt)(NCBH_3)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$ .....	230
B. Synthesis of complexe <b>(6)</b> .....	230
1. General procedure .....	230



2. Complexe (6) $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphtrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$ .....	230
<b>VI. Nafion doping</b> .....	<b>231</b>
A. Generalities.....	231
B. Doping of Nafion membrane .....	231
1. Synthesis of 2-(2-aminoethyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (F1).....	231
2. Synthesis of NHP- $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]$ .....	232
3. Synthesis of NHP- $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]$ -F1 .....	232
4. Synthesis of NHP-F1 (NHP-F1).....	232
5. Synthesis of NHP-F1 (NHP-F1).....	233
C. Doping of Nafion beads .....	233
<b>VI. New functionalized ligand</b> .....	<b>234</b>
A. Naphtalene group .....	234
1. Synthesis of 2-(2-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)ethyl)-5-nitro-1,8-naphthalimide.....	234
a. 2.3.1.1 5-nitro-N-(1-aminoethyl)-1,8-naphthalimide.....	234
b. 2-(2-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)ethyl)-5-nitro-1,8-naphthalimide .....	235
2. Synthesis of N-(naphthalen-1-ylmethylene)-4H-1,2,4-triazol-4-amine.....	236
3. Synthesis of N-(naphthalen-1-ylmethyl)-4H-1,2,4-triazol-4-amine.....	237
4. Synthesis of 2-(1,10-phenanthrolin-5-yl)-1H-1,8-naphthalimide .....	238
B. Pyrene group: 2,2',2''-(((4,5a1-dihydropyren-1-yl)methoxy)-methanetriyl)-tripyridine .....	239
<b>VII. Reference</b> .....	<b>240</b>

## I. General consideration

Iron salts, starting compounds and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and Acros Organic. Deuteriated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories. Dried solvents were prepared by refluxing for one day under nitrogen over appropriate drying agents (sodium and benzophenone for THF, calcium hydride for methanol, barium oxide under vacuum for DMF, Sodium for ethanol), other solvents used were dried through drying column. All the ligand syntheses were carried out under nitrogen atmosphere by using a dual manifold vacuum/nitrogen line and standard Schlenk techniques.

N.B.:

- i. Compound composed with cyano functional groups have been undergone with great caution and precaution, especially considering the eventual release of the gases HCN and other derivatives that are poisonous and potentially lethal at low levels. Consequently, all those compounds must be prepared and handled behind suitable protective shields. In this case, all the waste involving polynitrile compounds were destroyed using a specific ethanol basic bath mixed with bleach and hydrogen peroxide, while the glassware were cleaned using a basic ethanolic bath (saturated with KOH).
- ii. Compound composed with selenocyanate or cyanoborate are really harmful and volatile. Consequently, they must be prepared, weighed, handled under the fume hood with suitable protective shields. In this case, all the waste and even glassware in contact of these compounds must be destroyed after use (glassware put in a highly concentrated basic bath).

## II. Physical measurements and characterizations

### A. Infrared spectroscopy

Room temperature Infrared spectra of ligands and complexes discussed throughout the manuscript were recorded with a platinum ATR Vertex 70 BRUKER spectrometer at the Université de Bretagne Occidentale (UBO-Brest) with a range from 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . For the variable temperature studies, we used, for photo excitation measurement, Nicolet 5700 FT-IR spectrometer with a DTGS KBr detector, photoexcitation measurement was carried out using a 505 nm LED (Thorlabs, model m505L3-C1) tuned to 40 mW (51  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), at Jean Barriol Institute (Nancy). For other analysis, we used the Vertex 70 BRUKER with a variable temperature cell holder (VT Cell Holder Type P/N GS21525) in a range of 90 K to 400 K with KBr (MIR) and polyethylene (FIR) windows at the Université de Bretagne Occidentale. Sample preparation were done by crushing crystals with KBr when used with the Nicolet 5700 FT-IR to form a pellet ; with the Vertex 70 BRUKER pellet were pre-made (KBr for MIR and CsI for FIR), nujol® were painted on top before sprinkling the right compound.

### B. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) characterization

$^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at the Université de Bretagne Occidentale (UBO-Brest) with BRUKER DRX 300 MHz, Advance 400 MHz and Advance III HD 500 MHz equipment. All chemical shifts are defined in ppm and determined by using the rightful deuterated solvent as a reference.

### C. X-ray diffraction data

X-ray diffraction measurements on single crystals were recorded at the Université de Bretagne Occidentale (UBO-Brest) using an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer equipped with a graphite monochromated  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data collection and data reduction were done with the CRYSA LIS-CCD and CRYSA LIS-RED programs on the full set of data [1]. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses, and were refined on  $F^2$  by weighted anisotropic full-matrix least-square methods [2]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogen atoms were calculated and included as isotropic fixed contributors to  $F_c$ . All

other calculations were performed with standard procedures (*OLEX2*) [3]. For compound **(2)**, the crystallographic study was performed at 150 and 90 K with an Oxford Diffraction Xcalibur-CCD diffractometer equipped with a graphite monochromatized CuK radiation ( $\lambda = 1.54184$  Å). X-ray powder diffraction (XRPD) data an Empyrean PANalytical powder diffractometer, at 45 kV, 40 mA using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54177$  Å).

#### D. Elemental analysis data

All elemental analyses were done at the Microanalyses Center from the Chimie des Substances Naturelles (Gif sur Yvette) Institute at Central analytical services from CNRS.

#### E. Magnetic Measurements

For compound **(3)** to **(7)**, NHP-F1-TS and NR50-TS : Magnetic susceptibility measurements were carried out, in Valence Spain at the Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID susceptometer (San Diego, CA, USA). The photomagnetic studies were performed by cooling the samples down to 10 K at a rate of 1 K min<sup>-1</sup> and then irradiating them with a green Diode Pumped Solid State Laser DPSS-532-20 from Chylas ( $\lambda = 532$  nm, power = 20 mW) coupled *via* an optical fibre to the cavity of the SQUID magnetometer. When saturation of the magnetization was reached, the laser was switched off and the sample was heated up to 300 K at a rate of 0.4 K min<sup>-1</sup>. The sample for the LIESST studies consisted of a thin layer of microcrystalline powder. For compound **(1)** and **(2)**, magnetic studies were performed with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometer. The photomagnetic characterizations of compound **(1)** were carried out using a set of photodiodes. Irradiation was carried out at 10 K (10 nm, power 6 mW.cm<sup>-2</sup>). All the experiments performed under or after light irradiation were done using a 0.4 Kmin<sup>-1</sup> temperature scanning rate, at 20 kOe. Magnetic susceptibility was corrected for the diamagnetism of the constituent atoms of the sample by using Pascal's tables.<sup>[4]</sup> Photomagnetic measurements were performed on a thin layer of sample whose thermal *SCO* curve was overlapped to the one obtained with the accurately weighted sample. Irradiations were applied through an optical fiber that connects a set of photodiodes to the SQUID sample holder.

**F. Thermogravimetric Analyzers (TGA)**

TGA were done on a Setaram Instrumentation Labsys<sup>TM</sup> at the Université de Bretagne Occidentale.

**G. Differential Scanning calorimetry (DSC)**

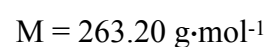
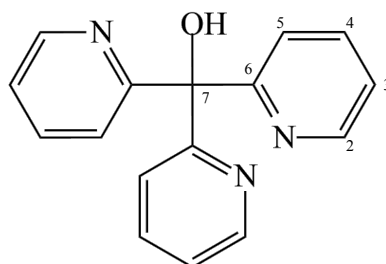
DSC measurements were performed on a DSC-1/LN2 Mettler Toledo calorimeter setting the scan rate at 4.0 or 0.5 K/min.

### III. Ligands synthesis

#### A. Tris(2-pyridyl)methane family synthesis

These syntheses were prepared following Stack & Al.<sup>[5]</sup>, White & Al.<sup>[6]</sup> procedures with slight modification.

##### 1. Tris(2-pyridyl)methanol (tpCOH)



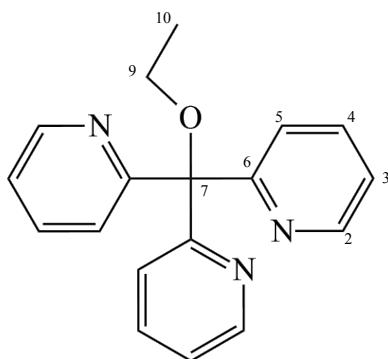
A solution containing 2-bromopyridine (6.32 g; 3.8 mL; 40.0 mmol) and 50 mL of distilled THF was cooled to  $-80^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere. Then n-BuLi (20.0 mL, 50.0 mmol) was added dropwise leading to a bright red solution. After stirring for 15 minutes at  $-80^\circ\text{C}$ , a solution of 2,2'-dipyridyl ketone (7.36 g, 40.0 mmol), which was dissolved beforehand in 50 mL of THF, was slowly added to avoid an increase of the temperature. The resulting marine blue solution was then stirred at  $-80^\circ\text{C}$  until the coloration became deep purple, and stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched with 40 mL methanol/acetone (1:1), and warmed up until reaching room temperature. The final solution was filtered to remove the white precipitate, and a volume of 150 mL of water was added. The aqueous phase was extracted with 400 mL of chloroform, dried over magnesium sulfate and evaporated using a rotary evaporator. The resulting brown paste was purified using 5 mL acetone and left in the freezer overnight at  $-28^\circ\text{C}$ , to obtain a white powder (10.20 g, 38.8 mmol, yield 97 %), corresponding to the tris(2-pyridyl)methanol (tpCOH).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) at  $25^\circ\text{C}$ : 7.20 (3H, CH aromatic, q,  $^3J_{\text{H-H}} = 5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ), 7.68 (3H, CH aromatic, td,  $\text{H}_4$ ), 7.75 (3H, CH aromatic, q,  $^3J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ), 8.46 (3H, CH aromatic,  $^3J_{\text{H-H}} = 5 \text{ Hz}$ , td,  $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  (ppm)) at  $25^\circ\text{C}$ : 81.27 ( $\text{C}_7$ ), 121.36 ( $\text{C}_3$ ), 122.01 ( $\text{C}_5$ ), 135.46 ( $\text{C}_4$ ), 146.87 ( $\text{C}_2$ ), 161.99 ( $\text{C}_6$ ).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 456 (w), 517 (m); 569 (s); 598 (m) 627 (w), 663 (s); 748 (s), 778 (s), 891 (w) 928 (m), 962 (w), 996 (m), 1051 (m), 1115 (m), 1193 (m), 1242 (w), 1290 (w), 1306 (w), 1349 (s), 1430 (s), 1465 (m), 1570 (m), 1585 (s), 1743 (w), 2979 (w), 3008 (w), 3047 (w), 3432 (m & L).

## 2. Tris(2-pyridyl)ethoxymethane (tpCOEt)



$C_{18}H_{17}N_3O$

WM = 291.35 g·mol<sup>-1</sup>

Under Nitrogen atmosphere, in a 50 mL flask was dissolved tris(2-pyridyl)methanol (400 mg, 1.52 mmol) in 4 mL of distilled *N,N*'-dimethylformamide. Then sodium hydride was quickly and carefully added (180 mg, 7.50 mmol), the mixture was stirred for 30 minutes at 0°C before adding dropwise 1-iodoethane (249 mg, 165  $\mu$ L, 1.60 mmol), and stirred for 5 hours at room temperature before quenching the reaction with 20 mL of acetone/methanol (1:1) solution. Then a volume of 10 mL of water was added before evaporating the organic phase with a rotary evaporator. The crude product was extracted with dichloromethane and purified in a 1:4 mixture of acetone pentane, one night in the freezer. The molecule was obtained as a white powder (375 mg, 1.2 mmol, 85 %).

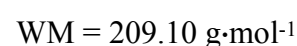
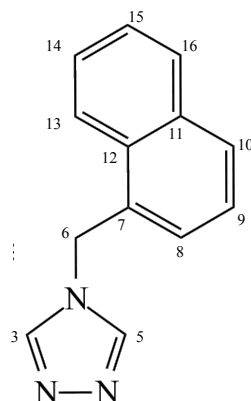
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 1.24 (3H, CH<sub>3</sub>, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,2 Hz, H<sub>10</sub>), 3.37 (2H, CH<sub>2</sub>, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,2Hz, H<sub>9</sub>), 7.13 (3H, CH aromatic ring, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>3</sub>), 7.65 (3H, CH aromatic ring, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>5</sub>), 7.73 (3H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>4</sub>), 8.57 (2H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 4,8 Hz, H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25°C: 15.56 (C<sub>10</sub>), 60.67 (C<sub>9</sub>), 88.11 (C<sub>7</sub>), 122.03 (C<sub>3</sub>), 123.61 (C<sub>5</sub>) 136.16 (C<sub>4</sub>), 148.63 (C<sub>2</sub>), 161.84 (C<sub>6</sub>).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 476 (w), 500 (w), 534 (w), 610 (m), 619 (s), 665 (s), 673 (m), 745 (s), 771 (s), 789 (w), 893 (w & l), 937 (m), 953 (w), 993 (s), 1021 (m), 1051 (s), 1074 (s), 1098 (m),

1114 (m), 1152 (w), 1199 (w), 1240 (w), 1293 (w), 1361 (w), 1390 (m), 1426 (s), 1469 (s), 1567 (m), 1586 (s), 1658 (w & l), 2854 (w), 2893 (w), 2922 (m), 2967 (w), 3009 (w), 3053 (w).

### B. Synthesis of 4-(naphthalen-1-ylmethyl)-1,2,4-triazole (naphtrrz)



Under nitrogen, a solution of triethyl orthoformate (2.53 mL; 15 mmol) and formylhydrazine (0.924 g; 15 mmol) in 20 mL of distilled methanol was refluxed for 6 hours until the obtention of a pinkish solution. Then 1-(aminomethyl)naphthalene (1.89 mL; 12 mmol) was added to the solution. The mixture was further refluxed for 24 hours. After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting pink oil was extracted with dichloromethane and washed with brine. The organic phase was evaporated and the compound was obtained as a white powder (2.12 g; 10 mmol; 80 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, δ (ppm)) at 25 °C: 5.61 (2H, CH<sub>2</sub>, s, H<sub>6</sub>), 7.24 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7 Hz, H<sub>8</sub>), 7.45 (1H, CH aromatic ring, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>9</sub>), 7.52 (1H, CH aromatic ring, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 2 Hz, H<sub>15</sub>), 7.54 (1H, CH aromatic ring, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 2 Hz, H<sub>14</sub>), 7.78 (1H, CH aromatic ring, m, H<sub>10</sub>), 7.88 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>16</sub>), 7.91 (1H, CH aromatic ring, m, H<sub>13</sub>), 8.14 (2H, CH triazole ring, s, H<sub>3</sub> & H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 165 MHz, δ (ppm)) at 25 °C: 47.07 (C<sub>6</sub>), 122.18 (C<sub>10</sub>), 125.45 (C<sub>9</sub>), 126.50 (C<sub>8</sub>), 127.02 (C<sub>15</sub>), 127.48 (C<sub>14</sub>), 129.28 (C<sub>13</sub>), 129.38 (C<sub>12</sub>), 130.13 (C<sub>16</sub>), 130.63 (C<sub>7</sub>), 133.90 (C<sub>11</sub>) 142.98 (C<sub>3</sub> & C<sub>5</sub>).



**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 411 (m), 428 (w), 465 (w), 500 (s), 510 (s), 533 (s), 597 (m), 631 (s), 718 (w), 728 (w), 749 (w), 780 (s), 804 (w), 875 (m), 921 (w), 948 (w), 967 (w), 994 (m), 1020 (w), 1053 (w), 1073 (m), 1139 (w), 1185 (s), 1219 (w), 1381 (m), 1442 (w), 1461 (m), 1510 (w), 1530 (m), 1599 (w), 1613 (m), 1690 (m), 3054 (w), 3111 (w), 3299 (w), 3377 (w), 3440 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 74.6; H, 5.3; N, 20.1. **Found (%)**: C, 74.1; H, 5.7; N, 20.2.

### C. KtCNSR salt : Potassium [1,1,3,3-tetracyano-2-thiopropylpropenide] K(tCNSPr)

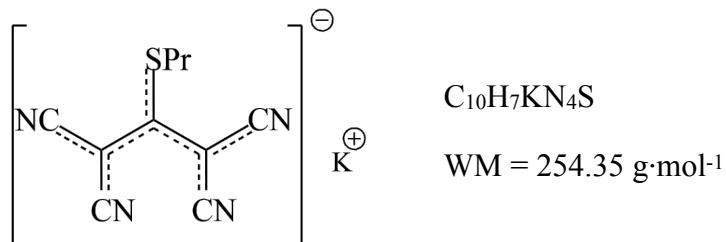
Synthesis of the cyanocarbanion salt : potassium [1,1,3,3-tetracyano-2-thioethylpropenide] (K(tCNSPr)) has been prepared in two steps according to modified literature methods.<sup>[7]</sup>

This synthesis were done in two steps. The first step is the synthesis of 2-[bis(propylthio)methylene]malononitrile.

To a solution of malononitrile (4.0 g, 60.55 mmol) in distilled DMF (25 mL) was added K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.37 g, 60.55 mmol). After stirring for 30 minutes at room temperature, CS<sub>2</sub> (3.6 mL, 66.6 mmol) was added dropwise, and further stirred at room temperature 10 minutes before adding the corresponding halide alkyl (121.1 mmol) and tetrabutylammonium bromide (4 g, 10 mmol). After fu stirring for another 30 minutes at room temperature, the reaction mixture was refluxed for 4 h at 50°C, and 48 h at room temperature (the reaction was followed by silica gel 60 (2:98 ethylacetate/hexane). The mixture was then diluted with 200 mL of water and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine solution and dried over magnesium sulfate and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified through chromatography on silica gel (Hexane/Ethylacetate 10:0 to 90:10) to provide the desired compound as a whitish solid.

Then, in the second step, a warm ethanol solution (30 mL) of the previously synthesized 2-[bis(propylthio)methylene]malononitrile (10 mmol) was added dropwise to an ethanol solution (10 mL) of malononitrile (0.66 g, 10 mmol) and t-BuOK (1.12 g, 10 mmol). The resulting mixture was refluxed for 1 h, then cooled to room temperature, and finally kept at -4°C for two days. The compound was filtered on a sintered-glass funnel, washed with

distilled diethyl ether, and ultimately dried under vacuum to obtain the potassium salt of as a yellow crystalline powder.



K(tCNSPr) was obtained as a yellow whitish crystalline powder (1.66 g; 6,5 mmol; 65%).

**<sup>1</sup>H NMR** (Acetone d<sub>6</sub>, 500 MHz,  $\delta$  (ppm)): 1.01 (3H, t, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.64 (2H, h, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6 Hz & <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 5,5 Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.01 (2H, t, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 5.5 Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C NMR** (Acetone d<sub>6</sub>, 165 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25°C: 12.60 (CH<sub>3</sub>), 22.66 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 37.09 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 54.01 (-C(CN)<sub>2</sub>), 116.18 (-CN), 118.33 (-CN), 166.87 (-C(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 467 (m), 478 (m), 500 (w), 525 (s), 574 (w), 650 (m), 722 (m), 849 (w), 921 (m), 1088 (w), 1239 (m), 1329 (s), 1377 (w), 1426 (s), 1444 (s), 2185 (s), 2199 (s), 2218 (w), 2933 (w), 2967 (w).

## IV. Complexes synthesis

### A. Synthesis of complexes (1) to (5)

#### 1. Synthesis of complexes (1) and (2)

The syntheses of these complexes were firstly done by dissolving tri(pyridin-2-yl)ethoxymethane (20.0 mg, 0.069 mmol), and iron (II) chloride (17.5mg, 0.14 mmol) and few grain of ascorbic acid in 5 mL distilled methanol, and adding 5 mL of an acetonitrile solution of  $(C_8H_{20}N)(NCS)$  salt (105 mg, 0.56 mmol). The resulting solution was stirred for 20 minutes before being filtered. The solution was put in a beaker at room temperature to evaporate, and gave a mixture of crystals : first one (3), second one was yellow plate crystal corresponding of complexe (2), and on the surface of these crystals, we could retrieve complexe (1) as cubic orange one.

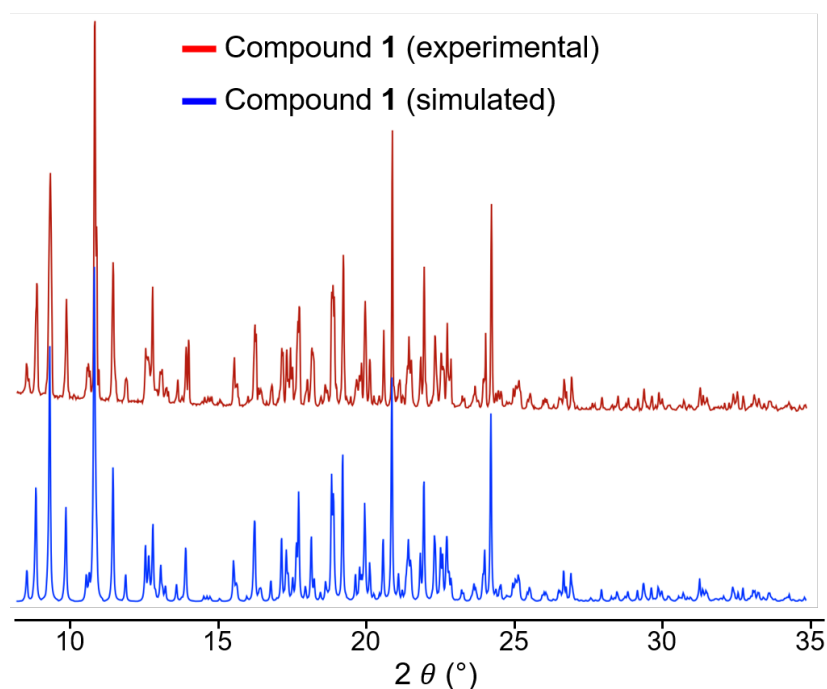
To obtain complexes (1) and (2) as pure compound, the following syntheses were optimized.

#### a. Complex (1) $((C_2H_5)_4N)_2[Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]_2$

For (1), In 5 mL of distilled methanol were dissolved tri(pyridin-2-yl)ethoxymethane (23.0 mg, 0.079 mmol), iron (II) chloride salt (20.0 mg, 0.16 mmol) and few grains of ascorbic acid. The resulting solution was stirred for 15 minutes at room temperature and then a solution of acetonitrile (5mL) containing 1.6 mmol of  $(C_8H_{20}N)(NCS)$  salt was added. The resulting solution was stirred for 5 minutes and then filtered and placed really quickly at the  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ . After three days, orange cubic crystals of 1 were recovered.

**Anal. Calcd. (%) for (1):** C, 53.4; H, 5,7; N, 15.0. **Found (%)**: C, 53.7; H, 5.7; N, 14,8.

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 409 (w), 424 (w), 478 (w), 500 (w), 632 (w), 660 (m), 671 (w), 761 (m), 771 (w), 787 (w), 884 (w), 901 (w), 909 (w), 930 (w), 952 (w), 1000 (w), 1012 (w), 1085 (w); 1434 (w), 1436 (w), 1463 (w), 1484 (w), 1577 (w), 1592 (w), 2060 (s), 2866 (w), 2904 (w), 2976 (w), 3074 (w)



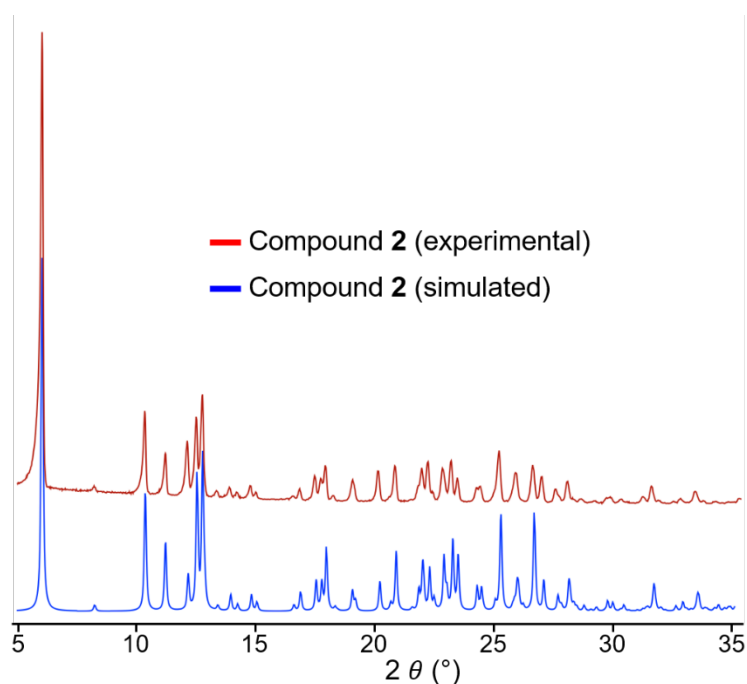
**Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns for (1).**

**b. Complex (2)  $((C_2H_5)_4N)[Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]$**

For (2), in a becker was prepared a methanolic solution of iron (II) chloride tetrahydrate (21.8 mg, 0.11 mmol), and 0.62 mmol of  $(C_8H_{20}N)(NCS)$  salt. The solution was stirred for 15 minutes at 20 °C before adding the methanolic solution containing tri(pyridin-2-yl)ethoxymethane (30.0 mg, 0.10 mmol). The solution was stirred for 30 minutes, then filtered to obtain yellow microcrystalline powder (22 mg, yield: 33,8 %), and the filtrate was placed on a large becker to obtained yellow plates crystals in 5 minutes which have to be filtered quickly before polymorph 1 appear.

**Anal. Calcd. (%) for (2):** C, 53.4; H, 5,7; N, 15.0. **Found (%)**: C, 53.8; H, 5.6; N, 14,7.

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 426 (w), 478 (w), 505 (w), 632 (w), 660 (m), 762 (w), 789 (w), 888 (w), 1013 (w), 1056 (w), 1083 (w), 1099 (w), 1137 (w), 1182 (w), 1305 (w), 1393 (w) 1435 (w), 1461 (w), 1555 (w), 1592 (w), 2058 (s), 2960 (w), 2917 (w), 2982 (w), 3075 (w), 30103 (w).



**Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns for (2).**

## 2. Synthesis of complexes (3), (4) and (5)

General method:

In 5 mL of distilled methanol were dissolved tri(pyridin-2-yl)ethoxymethane (50.0 mg, 0.17 mmol), iron(II) chloride salt (20.0 mg, 0.16 mmol) and few mg of ascorbic acid. The resulting solution was stirred for 15 minutes at room temperature and then a solution of acetonitrile (5 mL) containing 0.69 mmol of  $(C_2H_5N)(NCE)$  was added ( $E = S, Se, BH_3$ ). The resulting solution was stirred for 30 minutes and then filtered and placed quickly at  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ . After a few days, orange and red prismatic single crystals of (3) and (5), respectively, were recovered and bright red micro-crystalline powder of (4) as well as red crystals.

### a. Complex (3) $[Fe^{II}(tpCOEt)_2][Fe^{II}(tpCOEt)(NCS)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$

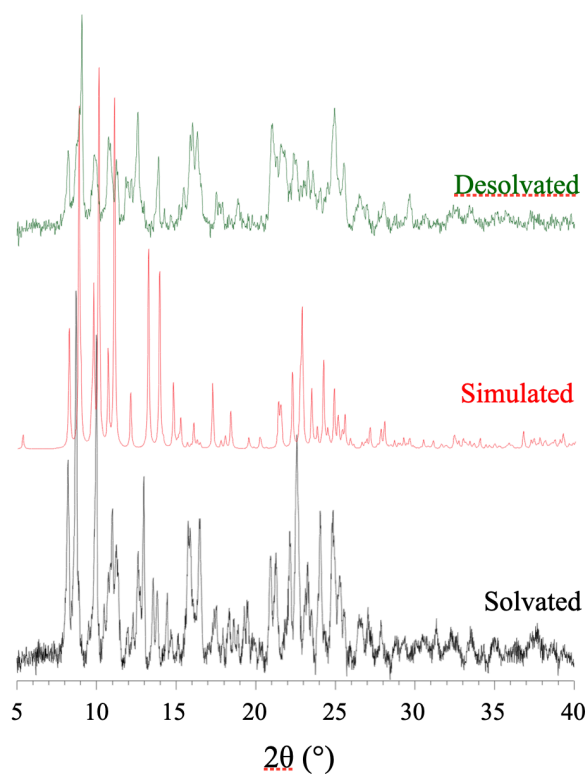
**Anal. Calcd. (%) for (3):** C, 55.8; H, 4.2; N, 15.9. **Found (%)**: C, 55.4; H, 4.0; N, 15.3.

**IR ( $cm^{-1}$ )** at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : 410 (w), 423 (w), 477 (w), 500 (w), 513 (w), 530 (w), 659m, 726 (w), 758 (w), 886 (w), 1011 (m), 1086 (w), 1108 (m), 1143 (m), 1205 (w), 1252 (w), 1291 (w), 1389 (w), 1434 (m), 1462 (s), 1593 (m), 2060 (s), 2244 (w), 2871 (w), 2901 (w), 2972.11 (w), 3076 (w), 3442 (br).

**b. Complex (4)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCSe})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$**

**Anal. Calcd. (%) for (4):** C, 48.2; H, 3.6; N, 13.7. **Found (%):** C, 47.9; H, 3.8; N, 14.0.

**IR (cm<sup>-1</sup>) at 25 °C (Freshly made):** 407 (w), 425 (w), 478 (w), 512 (m), 531 (w), 635 (s), 661 (w), 727 (m), 763 (w), 882 (w), 930 (w), 946 (w), 1012 (m), 1086 (s), 1108 (w), 1155 (w), 1205 (w), 1252 (w), 1301 (w), 1390 (m), 1435 (s), 1461 (w), 1594 (m), 2069 (s), 2105 (m), 2973 (w), 2982 (w), 3104 (w).



**Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns for (4).**

compound	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
EC677 <sub>200 K</sub>	11.6867(8)	12.0204(10)	16.9162(11)	78.389(6)	87.805(6)	65.767(7)	2119.3
EC677 <sub>solvated</sub>	11.7(2)	12.0(2)	16.9(2)	78.4(3)	87.77(2)	65.80(2)	2119,43
EC677 <sub>desolvated</sub>	11.7(2)	12.0(1)	16.9(1)	78.3(3)	87.82(2)	65.85(2)	2118,53

Cell parameters of (4) **solvated and desolvated** calculated with X'Pert HighScore Plus from XRPD at room temperature, calculated from the resolution of the crystal structure of (5).

**c. Complex (5)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCBH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$**

**Anal. Calcd. (%) for (5):** C, 59.4; H, 5.6; N, 16.9. **Found (%)**: C, 59.0; H, 5.4; N, 16.3.

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 410 (w), 423 (w), 477 (w), 500 (w), 513 (w), 530 (w), 659 (m), 726 (w), 758 (w), 886 (w), 1011 (m), 1086 (w), 1108 (m), 1143 (m), 1205 (w), 1252 (w), 1291 (w), 1389 (w), 1434 (m), 1462 (s), 1593 (m), 2060 (s), 2244 (w), 2871 (w), 2901 (w), 2972.11 (w), 3076 (w), 3442 (br).

**B. Synthesis of complex (6)**

**1. General procedure**

Complexes were prepared by slow diffusion, in a fine glass tube (3.0 mm diameter, 25 cm length). In 20 mL of distilled water was solubilized K(tCNSR) (0.4 mmol, 102 mg) and Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.2 mmol, 67 mg), the solution was stirred for 30 minutes before filling less than half of the tube. A solution of the ligand naphthtrz (0.6 mmol; 125 mg) in 5 mL of methanol was prepared. Before layering this solution on top of the aqueous phase, a solution (1/1) methanol/water was layered carefully in the tube until the ¾ of the tube was filled to slowdown the diffusion.

**2. Complex (6)  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{naphthtrz})_6(\text{tCNSPr})_6]$**

Red crystals of (6) suitable for X-ray analysis, were formed and collected after one month at 4°C.

For the powder synthesis: in 20 mL of distilled water was solubilized K(tCNSPr) (0.4 mmol, 102 mg) and Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.2 mmol, 67 mg), the solution was stirred for 30 minutes adding a solution of the ligand naphthtrz (0.6 mmol; 125 mg) in 5 mL of methanol. The mixture was then put to refluxed for 2 hours before being filtered.

**Anal. Calcd. (%) for (6):** C, 61.1; H, 4.0; N, 21.7. **Found (%)**: C, 60.5; H, 3.8; N, 21.51.

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 416 (w), 497 (m), 518 (w), 532 (m), 544 (w), 587 (m), 649 (s), 712 (w), 744 (w), 782 (s), 806 (w), 862 (w), 906 (w), 1021 (w), 1049 (w), 1090 (w), 1144 (w), 1160 (w), 1217 (m), 1237 (w), 1265 (w), 1293 (w), 1329 (m), 1352 (w), 1406 (m), 1457 (s), 1548 (w), 1599 (w), 2195 (s), 2237 (w), 3060 (w), 3094 (w)

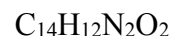
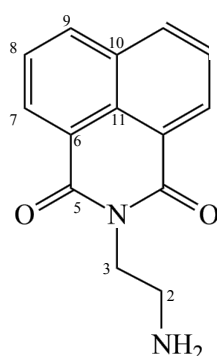
## V. Nafion doping

### A. Generalities

Nafion™ membrane HP were purchased at Nafion Store. All the membrane were washed before used with a solution of nitric acid (0.5 mol). All the synthesis were done under nitrogen if not mentionned.

### B. Doping of Nafion membrane

#### 1. Synthesis of 2-(2-aminoethyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (F1)



In a 50 mL flask was put 1,8-naphthalic anhydride (0.001 mol; 0.243 g) and ethylenediamine (0.01 mol; 666  $\mu\text{L}$ ) in 15 mL of 2-methoxyethanol, the reaction was let to reflux for 2 hours with vigorous stirring. Then 100 mL of distilled water was added on and the precipitate was filtered and dried overnight. The compound was obtained as a light yellow powder. (yield: 89,5%).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)): 3.07 (2H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,4$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 4.28 (2H, t,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,4$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.75 (2H, t, aromatic,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8$  Hz,  $\text{H}_8$ ), 8.20 (2H, t, aromatic,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 8.61 (2H, t, aromatic,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8$  Hz,  $\text{H}_9$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)):

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ) at 25°C: 412 (w), 464(w), 487(w), 539 (m), 564 (w), 630 (m), 672 (w), 740 (w), 778 (s), 807 (w), 848 (m), 872 (w), 887 (w), 949 (w), 969 (w), 1005 (w), 1043(m), 1076 (w), 1185 (s), 1232 (s), 1266 (w), 1336 (s), 1366 (m), 1389 (m), 1445 (w), 1515 (w), 1538 (w), 1585 (s), 1625 (m), 1651 (s), 1692 (w), 2915 (w), 2942 (w), 2981 (w), 3066 (w), 3134 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 70; H, 5; N, 11.7. **Found (%)**: C, 69.9 ; H, 5.2 ; N, 11.5.



## 2. Synthesis of NHP-[Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>]

In a 10 mL flask was put a piece of Nafion™ HP (around 4 cm<sup>2</sup>) and 2 mL of distilled water, then was added an excess of iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate salt. The resulting solution was stirred for 6 hours. Then, the membrane was retrieved and washed with methanol before being put in a methanolic solution (3 mL) saturated with an excess of 4-amino-4H-1,2,4-triazole (NH<sub>2</sub>-Trz) to stir overnight.

The membrane was fetched and rinsed with water before being dried.

**IR** (cm<sup>-1</sup>): at 25°C: 515 (s), 626 (br), 805 (w), 936 (m), 982 (m), 1056 (m), 1145 (s), 1201 (s), 1463 (w), 1511 (w), 1576 (w), 1633 (w), 1682 (w).

## 3. Synthesis of NHP-[Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>]-F1

A membrane NHP-[Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>] was put into a distilled acidic water (pH=1) solution of Fluorophore1 (1 mol.L<sup>-1</sup>) for 24 hours. Then the membrane was washed with water and dried.

**IR** (cm<sup>-1</sup>) at 25°C: 511 (s), 626 (Br), 781 (m), 981 (m), 1055 (m), 1144 (s), 1205 (s), 1348 (w), 1376 (w), 1389 (w), 1419 (w), 1445 (w), 1467 (w), 1492 (w), 1500 (w), 1514 (w), 1443 (w), 1591 (w), 1625 (w), 1654 (w), 1697 (w).

## 4. Synthesis of NHP-F1

In a 10 mL flask was put a piece of Nafion™ NHP (around 4 cm<sup>2</sup>) into a distilled acidic water (pH=1) solution of Fluorophore1 (1 mol.L<sup>-1</sup>) and stirred for 24 hours. The membrane obtained was washed with water and dried.

**IR** (cm<sup>-1</sup>) at 25°C: 511 (s), 626 (Br), 781 (m), 981 (m), 1055 (m), 1144 (s), 1205 (s), 1348 (w), 1376 (w), 1389 (w), 1419 (w), 1445 (w), 1467 (w), 1492 (w), 1500 (w), 1514 (w), 1443 (w), 1591 (w), 1625 (w), 1654 (w), 1697 (w).

## 5. Synthesis of NHP-F1-[Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>]

In a 5 mL flask was put a piece of NHP-F1 and 2 mL of distilled water, then was added an excess of iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate salt. The resulting solution was stirred for 6 hours. Then, the membrane was retrieved, washed with methanol before putting it in a methanolic solution (2 mL) saturated with an excess of NH<sub>2</sub>-Trz to stir for one day.

The membrane was fetched and rinsed with water and dried.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 406 (w), 519 (s), 621 (Br), 781 (m), 981 (m), 1054 (m), 1145 (s), 1208 (s), 1359 (w), 1388 (w), 1418 (w), 1441 (w), 1516 (w), 1445 (w), 1593 (w), 1628 (w), 1657 (w), 1704 (w).

### C. Doping of Nafion beads

In a 100 mL flask, under argon, was put 10 beads of Nafion, 20 mL of distilled water and an excess of iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate salt. The resulting solution was stirred for three months. Then, the beads was retrieved, washed with methanol dried washed again and then they were put it in a methanolic solution (20 mL) saturated with an excess of  $\text{NH}_2\text{-Trz}$  to stir for another three months. The beads were retrieved, dried and kept in an inert flask.

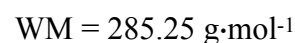
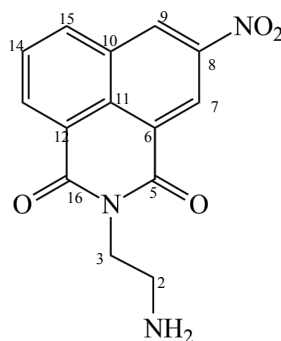
**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): at 25°C: 516 (s), 627 (br), 805 (w), 935 (m), 983 (m), 1055 (m), 1147 (s), 1204 (s), 1479 (w), 1511 (w), 1540 (m), 1544 (w), 1635 (m), 1684 (w).

## VI. New functionalized ligand

### A. Naphtalene group

#### 1. Synthesis of 2-(2-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)ethyl)-5-nitro-1,8-naphthalimide

##### a. 2.3.1.1 5-nitro-N-(1-aminoethyl)-1,8-naphthalimide



In a 100 mL flask was put ethylenediamine (0.02 mol; 1.33 mL) in 15 mL of 2-methoxyethanol at 70°C, then was added **little by little** 3-nitro-1,8-naphthalic anhydride (0.002 mol; 0.486 g). The reaction was refluxed for 2 hours with vigorous stirring (pink solution to red). The product was then filtered, washed with ether and dried overnight. The compound was obtained as light pink powder. (0.451 g; 0.016 mol; 79%).

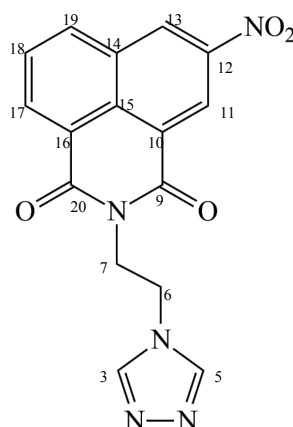
**<sup>1</sup>H NMR** (DMSO, 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 1.55 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 2.80 (2H, t, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,5 Hz, H<sub>2</sub>), 4.06 (2H, t, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,5 Hz, H<sub>3</sub>), 8.04 (1H, t, CH, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.5 Hz, H<sub>14</sub>), 8.66 (1H, d, CH, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.5 Hz, H<sub>15</sub>), 8.75 (1H, d, CH, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.5 Hz, H<sub>13</sub>), 8.94 (1H, d, CH, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub>= 2 Hz, H<sub>7</sub>); 9.46 (1H, d, CH, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub>= 2 Hz, H<sub>9</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (DMSO, 165 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 40.08 (C<sub>3</sub>), 43.218 (C<sub>2</sub>), 122.69 (C<sub>7</sub>), 122.78 (C<sub>6</sub> or C<sub>12</sub>), 124.22 (C<sub>6</sub> or C<sub>12</sub>), 129.16 (C<sub>14</sub>), 129.49 (C<sub>9</sub>), 129.58 (C<sub>11</sub>), 130.78 (C<sub>10</sub>), 133.75 (C<sub>15</sub>), 136.10 (C<sub>13</sub>), 145.79 (C<sub>8</sub>), 162.50 (C<sub>16</sub>), 163.00 (C<sub>5</sub>).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 406,86 (m), 432.45 (m), 511.38 (m), 545.50 (m), 730.92 (w), 790.45 (s), 872.83 (s, l), 1095.79 (m), 1331.07 (s), 1530.67 (m), 1592.15 (m), 1660.35 (m, l), 1702.79 (m), 3058.05 (w), 3062.09 (w), 3371.56 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 59; H, 3.9; N, 14.7. **Found (%)**: C, 59.1 ; H, 3.5 ; N, 14.8.

## b. 2-(2-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)ethyl)-5-nitro-1,8-naphthalimide


 $C_{16}H_{11}N_5O_4$ 
 $WM = 337.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

Under Nitrogen atmosphere, in a 100 mL round bottom flask formic acid hydrazine (1.12 mmol; 0.074 g) and triethyl orthoformate (1.12 mmol; 0.147 mL) in 15 mL of methanol were let under reflux for 24 hours. Then 3-nitro-N-(2-aminoethyl)-1,8-naphthalimide (1.0 mmol; 0.285 g) was added, and refluxes for another 24 hours. A light pink powder was filtered before cooling down to room temperature and dried under vacuum in the dark (0.179 g; 0.5 mmol; 53%).

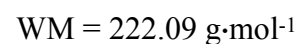
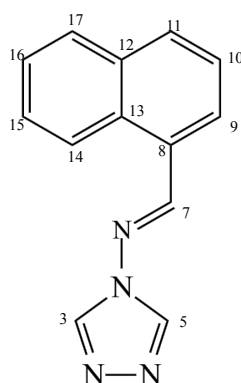
**$^1\text{H NMR}$**  (DMSO, 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 4.41 (4H,  $\text{CH}_2$ , s (large),  $\text{H}_6$  &  $\text{H}_7$ ), 8.05 (1H, aromatic ring, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz,  $\text{H}_{18}$ ), 8.51 (2H, s, CH,  $\text{H}_3$  &  $\text{H}_5$ ), 8.64 (1H, aromatic ring, d, CH,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9$  Hz,  $\text{H}_{19}$ ), 8.80 (1H, aromatic ring, d, CH,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10$  Hz,  $\text{H}_{17}$ ), 8.90 (1H, aromatic ring, d, CH,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.5$  Hz,  $\text{H}_{11}$ ), 9.50 (1H, aromatic ring, d, CH,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.5$  Hz,  $\text{H}_{13}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (DMSO, 165 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 40.55 ( $\text{C}_7$ ), 42.56 ( $\text{C}_6$ ), 122.40 ( $\text{C}_{20}$  or  $\text{H}_9$ ), 122.88 ( $\text{C}_{11}$ ), 123.84 ( $\text{C}_{20}$  or  $\text{H}_9$ ), 129.24 ( $\text{C}_{18}$ ), 129.62 ( $\text{C}_{15}$ ), 129.83 ( $\text{C}_{13}$ ), 130.88 ( $\text{C}_{14}$ ), 134.02 ( $\text{C}_{19}$ ), 136.45 ( $\text{C}_{17}$ ), 143.42 ( $\text{C}_3$  &  $\text{C}_5$ ), 145.80 ( $\text{C}_{12}$ ), 162.30 ( $\text{C}_{20}$ ), 162.76 ( $\text{C}_9$ ).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ )** at 25 °C: 757.00 (s), 788.23 (s), 985.38 (m), 1057.14 (m), 1153.43 (m), 1243.83 (m,l), 1329.41 (s,l), 1431.46 (m), (1531.65 (m), 1596.07 (m,l), 1655.88 (s, l), 1704.49 (m), 3066.67 (w), 3100.79 (w), 3131.74 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 57; H, 3.3; N, 20.7. **Found (%)**: C, 56.9 ; H, 3.5 ; N, 20.8.

## 2. Synthesis of N-(naphthalen-1-ylmethylene)-4H-1,2,4-triazol-4-amine



In a 250 mL round bottom flask was added 1-naphthaldehyde (11.2 g; 10 mL, 72 mmol), 4-amino-4H-1,2,4-triazole (12.7 g; 150 mmol) and 3 mL of sulfuric acid. The mixture was heated under reflux for 72h. After cooling down to room temperature, the product was extracted with 3x50 mL of dichloromethane and washed with 200 mL of water and 30 mL of brine. The organic layer was evaporated under vacuum. The final compound was obtained as a pinkish powder (12.44 g; 56 mmol; 78%).

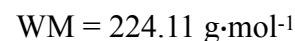
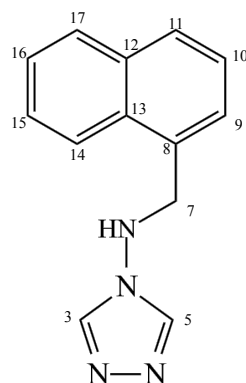
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 7.6 (2H, CH aromatic ring, m, H<sub>15</sub> and H<sub>16</sub>), 7.71 (1H, CH aromatic ring, td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,5 Hz & <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub>= 2Hz H<sub>14</sub>), 7,97 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>11</sub>), 8,03 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,5 Hz, H<sub>9</sub>), 8.09 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8 Hz, H<sub>10</sub>), 8.72 (2H, CH triazole, s, H<sub>3</sub> and H<sub>5</sub>), 8.8 (1H, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,5 Hz, d, H<sub>17</sub>), 9.17 (1H, CH imine, s, 1, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 165 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 124.07 (C<sub>17</sub>), 125.24 (C<sub>15</sub> or C<sub>16</sub>), 126.93 (C<sub>15</sub> or C<sub>16</sub>), 127.00 (C<sub>8</sub>), 128.43 (C<sub>14</sub>), 129.27 (C<sub>11</sub>), 130.85 (C<sub>13</sub>), 131.29 (C<sub>9</sub>), 133.92 (C<sub>10</sub>), 133.97 (C<sub>12</sub>), 138.13 (C<sub>3</sub> and C<sub>5</sub>), 157.54 (C<sub>7</sub>).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 431 (w), 468 (w), 482 (w), 544 (m), 602 (m), 624 (m), 639 (w), 739 (w) 774 (s), 802 (m), 843 (w), 939 (w), 959 (w), 1034 (w), 1055 (m), 1159 (m), 1215 (w), 1237 (w), 1306 (w), 1342 (w), 1511 (m), 1568 (w), 3119 (w, l), 3306 (w, l).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 70.3; H, 4.5; N, 25.2. **Found (%)**: C, 70.6 ; H, 4.7 ; N, 24.7.

### 3. Synthesis of *N*-(naphthalen-1-ylmethyl)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine



Under nitrogen, in a 250 mL flask, *N*-(naphthalen-1-ylmethylene)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine (nyt) (5.55 g; 25 mmol) was added in 100 mL of distilled methanol and cooled at 0°C. Then NaBH<sub>4</sub> (1.85 g, 50 mmol) was added portion wise and stirred for one night at room temperature. The reaction was quenched with 200 mL of water and extracted with 500 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. dried with magnesium sulfate and evaporated. The resulting yellow powder was then washed with 10% NaOH. The compound was obtained as a white powder sweet scented (5.49 g; 24.5 mmol; 98%).

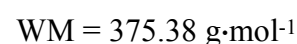
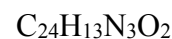
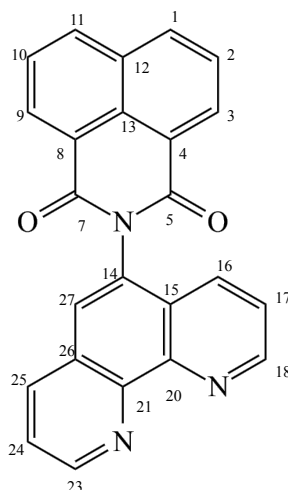
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ (ppm)) at 25 °C: 4.71 (2H, CH<sub>2</sub>, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=, H<sub>7</sub>), 5,27 (1H, NH,s & 1, H<sub>6</sub>), 7.22 (1H, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7 Hz, d, H<sub>11</sub>), 7.37 (1H, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7 Hz, H<sub>14</sub>), 7.58 (2H, CH aromatic ring, m, H<sub>16</sub> and H<sub>17</sub>), 7.86 (1H, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8.4 Hz, d, H<sub>9</sub>), 7.92 (1H, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.5 Hz, d, H<sub>10</sub>), 8.001 (2H, CH triazole ring, s, H<sub>3</sub> and H<sub>5</sub>), 8.1 (1H, CH aromatic ring, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8.3 Hz, H<sub>17</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (DMSO, 165 MHz, δ (ppm)) at 25 °C: 5 54.08 (C<sub>7</sub>), 124.15 (C<sub>17</sub>), 125.22 (C<sub>15</sub> or C<sub>16</sub>), 125.82 (C<sub>14</sub>), 126.22 (C<sub>11</sub>), 127.43 (C<sub>9</sub>), 128.37 (C<sub>10</sub>), 131.40 (C<sub>8</sub>), 132.18 (C<sub>13</sub>), 133.31 (C<sub>12</sub>), 143.06 (C<sub>3</sub> & C<sub>5</sub>).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 455 (w), 504 (m), 529 (s), 593 (w), 633 (s), 695 (w), 733 (w), 770 (s), 796 (s), 856 (m), 916 (m), 946 (m), 978 (w), 1063 (s), 1104 (w), 1162 (w), 1182 (w), 1216 (w), 1236 (w), 1258 (m), 1329 (w), 1354 (w), 1398 (w), 1452 (m), 1508 (m), 1552 (m), 1596 (w), 1751 (w), 2850 (w), 2891 (w), 2986 (w), 3028 (w), 3074 (l), 3121 (w), 3183 (l).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 69.6; H, 5.4; N, 25. **Found (%)**: C, 69.8 ; H, 5.3 ; N, 24.9.

#### 4. Synthesis of 2-(1,10-phenanthrolin-5-yl)-1H-1,8-naphthalimide



In a 50 mL flask was put 1,10-phenanthroline-5-amine (1.0 mmol; 0.200 g) and naphthalic acid anhydride (1.0 mmol; 0.203 g) in 15 mL of ethanol, the reaction was put to reflux for 4 hours with vigorous stirring. Then 100 mL of distilled water was added on, the precipitate was filtered off and dried overnight in a desiccator. The compound was obtained as a white fluffy compound (0.115 g; 0.31 mmol; 31%).

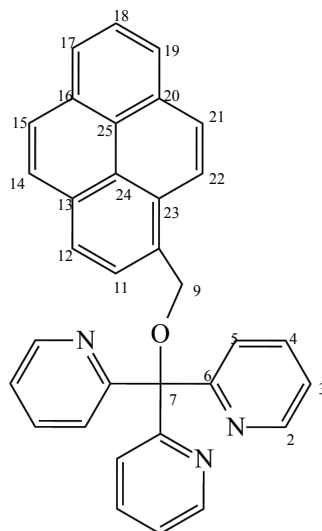
**<sup>1</sup>H NMR** (DMSO, 500 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25°C: 7.68 (1H, dd, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$  &  $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$ , H<sub>24</sub>), 7.84 (1H, dd, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$  &  $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$ , H<sub>17</sub>), 7.95 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 12 \text{ Hz}$  &  $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$ , H<sub>2</sub>), 8.19 (1H, s, CH aromatic ring, H<sub>27</sub>), 8.47 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$ , H<sub>16</sub>), 8.48 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$ , H<sub>25</sub>), 8.53 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$ , H<sub>3</sub>), 8.57 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$ , H<sub>1</sub>), 9.14 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$  &  $^3J_{\text{H-H}} = 2 \text{ Hz}$ , H<sub>23</sub>), 9.19 (1H, t, CH aromatic ring,  $^3J_{\text{H-H}} = 2 \text{ Hz}$  &  $^3J_{\text{H-H}} = 1 \text{ Hz}$ , H<sub>18</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (DMSO, 165 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25°C: 122.64 (C<sub>4</sub> & C<sub>8</sub>), 123.69 (C<sub>17</sub>), 123.78 (C<sub>24</sub>), 126.41 (C<sub>15</sub>), 127.36 (C<sub>3</sub> & C<sub>9</sub>), 127.56 (C<sub>27</sub>), 127.74 (C<sub>13</sub>), 128.41 (C<sub>20</sub>), 131.04 (C<sub>2</sub> & C<sub>10</sub>), 131.44 (C<sub>20</sub>), 131.66 (C<sub>21</sub>), 132.04 (C<sub>16</sub>), 134.87 (C<sub>1</sub> & C<sub>2</sub>), 136.53 (C<sub>25</sub>), 145.49 (C<sub>12</sub>), 145.93 (C<sub>14</sub>), 150.26 (C<sub>23</sub>), 150.87 (C<sub>18</sub>), 164.13 (C<sub>5</sub> & C<sub>7</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>) at 25°C: 469 (w), 509 (m), 531 (m), 504 (m), 626 (w), 701 (s), 706 (m), 741 (s), 779 (s), 800 (w), 809 (w), 819 (w), 847 (s), 881 (s), 936 (w), 951 (w), 979 (w), 1025 (w), 1086 (w), 1105 (w), 1120 (w), 1173 (s), 1189 (m), 1234 (s), 1349 (m), 1374 (m), 1420 (m), 1441 (w), 1486 (w), 1511 (w), 1585 (m), 1665 (s), 1699 (m), 1708 (m), 3003 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 76.8; H, 3.5; N, 11.2. **Found (%)**: C, 76.4; H, 3.5; N, 11.4.

**B. Pyrene group: 2,2',2''-(((4,5a1-dihydropyren-1-yl)methoxy)-methanetriyl)-tripyridine**



$C_{33}H_{25}N_3O$

WM = 479.20 g·mol<sup>-1</sup>

Under nitrogen atmosphere, in a 50 mL round flask were dissolved Tris(pyridyl)methanol (0.200 g; 0.76 mmol) in 4 mL of distilled N,N'-dimethylformamide. Then sodium hydride was quickly and carefully added (0.190 g; 7.50 mmol), the mixture was stirred for 30 minutes before adding 1-(bromomethyl)pyrene (0.236 g; 0.80 mmol), and stirred for 5 hours at room temperature before quenching the reaction with 20 mL of acetone/methanol (1:1) solution, and with 10 mL of water before evaporating all the organic phase with a rotary evaporator. The compound was extracted with dichloromethane, dried with sodium sulfate then evaporated again. The resulting oil was purified by washing it with pentane until obtaining an orange powder (0.298 g; 0.62 mmol; 82%).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 5.22 (2H, s, CH<sub>2</sub>, H<sub>9</sub>), 7.18 (3H, q, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 4 Hz, H<sub>3</sub>), 7.66 (3H, qd, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6 Hz, H<sub>5</sub>), 7.72 (3H, d, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6 Hz, H<sub>4</sub>), 8.02 (8H, m, CH aromatic ring), 8.35 (1H, d, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7 Hz, H<sub>17</sub>), 8.67 (1H, d, CH aromatic ring, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 4 Hz, H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz,  $\delta$  (ppm)) at 25 °C: 64.76 (C<sub>9</sub>), 121.32 (C<sub>3</sub>), 121.46 (C<sub>12</sub>), 122.10 (C<sub>21</sub>), 123.13 (C<sub>5</sub>), 123.75, 123.88 (C<sub>16</sub>), 123.94 (C<sub>20</sub>), 124.16 (C<sub>12</sub>), 124.96 (C<sub>19</sub>), 125.72 (C<sub>18</sub>), 126.31 (C<sub>14</sub>), 126.54 (C<sub>15</sub>), 126.61 (C<sub>17</sub>), 128.37 (C<sub>13</sub>), 129.98 (C<sub>24</sub>), 130.07 (C<sub>25</sub>),



130.40 (C<sub>23</sub>), 131.58 (C<sub>7</sub>), 135.27 (C<sub>4</sub>), 135.56 (C<sub>11</sub>), 146.99 (C<sub>22</sub>), 147.74 (C<sub>2</sub>), 160.89 (C<sub>10</sub>), 162.01 (C<sub>6</sub>).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** at 25 °C: 189 (w), 519 (w), 535 (w), 576 (w), 587 (w), 598 (w), 617 (m), 663 (s), 709 (m), 750 (s), 776 (s), 840 (s), 928 (m), 937 (w), 992 (s), 1051 (s), 1067 (m), 1092 (m), 1115 (w), 1161 (w) 1193 (m); 1258 (w), 1306 (w), 1350 (m), 1428 (s), 1464 (s), 1568 (m), 1585 (s), 1674 (m & l), 2850 (w), 2923 (w), 2944 (w), 30040 (w), 3112 (w), 3432 (w).

**Anal. Calcd. (%)**: C, 82.6; H, 5.3; N, 8.8. **Found (%)**: C, 82.8 ; H, 5.4 ; N, 8.6.

#### IV. Références

1. CRYCALIS-CCD 170, Oxford-Diffraction, **2002** ; CRYCALIS-RED 170, Oxford-Diffraction, **2002**.
2. Sheldrick, A. SHELX97. Program for Crystal Structure Analysis, University of Gottingen, Gottingen, Germany, **1997**.
3. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
4. A. G. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, **2008**, *85*, 532.
5. **a)** R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6615 **b)** M. Bette, T. Kluge, J. Schmidr, D. Steinborn, *Organomet.*, **2013**, *32*, 2216.
6. D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3119.
7. **a)** F. Thétiot, S. Triki, J. Sala Pala, C. J. Gómez-García, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **2002**, 1687 ; **b)** G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, J.-Y. Salaün, C. J. Gómez-García, P. Guionneau, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8921 ; **c)** 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.
8. N. Pittala, F. Thétiot, C. Charles, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 8356.

# Annexes



## Annexes

<b>Table RX</b> .....	<b>245</b>
Compound (1).....	245
Compound (2).....	249
Compound (3).....	253
Compound (5).....	258
<b>Représentation des modules élastiques</b> .....	<b>262</b>
NHP .....	262
NHP-F1.....	263
NHP-TS.....	264
NHP-F1-TS .....	265



## Table RX

### Compound (1)

**Table 1** : crystal data and structure refinement (1)

Identification code	Compound (1)-100K	Compound (1)-295 K
Empirical formula	$C_{58}H_{74}Fe_2N_{14}O_2S_6$	
Formula weight	1303.37	
Temperature/K	100	295.0
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	
a/Å	10.3809(6)	10.5283(9)
b/Å	16.6105(9)	16.8703(14)
c/Å	20.1835(11)	20.8317(16)
$\alpha/^\circ$	70.108(5)	70.837(7)
$\beta/^\circ$	75.477(5)	76.159(7)
$\gamma/^\circ$	89.594(4)	90.385(7)
Volume/Å <sup>3</sup>	3156.3(3)	3378.8(5)
Z	2	
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.371	1.281
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.711	0.664
F (000)	1368.0	1368.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.135 × 0.103 × 0.063	0.135 × 0.103 × 0.063
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ range for data collection/ $^\circ$	6.576 to 49.996	6.568 to 50
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	20983	21404
Independent reflections	11057 [R <sub>int</sub> = 0.0887, R <sub>sigma</sub> = 0.1894]	11881 [R <sub>int</sub> = 0.0675, R <sub>sigma</sub> = 0.1522]
Data/restraints/parameters	11057/0/749	11881/0/749
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.986	0.973
Final R indexes [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0736, wR <sub>2</sub> = 0.1224	R <sub>1</sub> = 0.0701, wR <sub>2</sub> = 0.1039
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1553, wR <sub>2</sub> = 0.1632	R <sub>1</sub> = 0.1912, wR <sub>2</sub> = 0.1491
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.84/-0.62	0.32/-0.30

Table 2. Bond Lengths.

Atom	Atom	100 K (Å)	295 K (Å)	Atom	Atom	100 K (Å)	295 K (Å)
Fe1A	N1A	1.940(5)	2.114(6)	S3B	C3B	1.625(7)	1.602(7)
Fe1A	N2A	1.952(5)	2.107(6)	O1B	C9B	1.413(7)	1.420(5)
Fe1A	N3A	1.981(6)	2.120(6)	O1B	C20B	1.479(6)	1.450(6)
Fe1A	N4A	1.939(5)	2.187(5)	N1B	C1B	1.164(7)	1.154(6)
Fe1A	N5A	1.991(5)	2.267(5)	N2B	C2B	1.176(7)	1.152(6)
Fe1A	N6A	1.954(5)	2.219(5)	N3B	C3B	1.174(7)	1.161(6)
S1A	C1A	1.647(7)	1.610(7)	N4B	C4B	1.345(7)	1.348(6)
S2A	C2A	1.643(6)	1.619(7)	N4B	C8B	1.343(7)	1.352(6)
S3A	C3A	1.651(7)	1.627(7)	N5B	C10B	1.354(6)	1.344(6)
O1A	C9A	1.414(6)	1.422(6)	N5B	C14B	1.354(7)	1.344(6)
O1A	C20A	1.518(7)	1.463(6)	N6B	C15B	1.338(7)	1.344(6)
N1A	C1A	1.163(7)	1.151(7)	N6B	C19B	1.345(7)	1.349(6)
N2A	C2A	1.161(7)	1.148(7)	C4B	C5B	1.379(8)	1.361(7)
N3A	C3A	1.147(7)	1.164(7)	C5B	C6B	1.369(8)	1.365(8)
N4A	C4A	1.351(7)	1.351(6)	C6B	C7B	1.372(7)	1.364(7)
N4A	C8A	1.346(6)	1.351(6)	C7B	C8B	1.382(8)	1.390(7)
N5A	C10A	1.339(7)	1.342(6)	C8B	C9B	1.535(8)	1.551(7)
N5A	C14A	1.358(7)	1.351(6)	C9B	C14B	1.524(7)	1.532(7)
N6A	C15A	1.351(7)	1.344(7)	C9B	C19B	1.535(8)	1.535(7)
N6A	C19A	1.365(7)	1.353(6)	C10B	C11B	1.380(8)	1.378(7)
C4A	C5A	1.373(7)	1.366(8)	C11B	C12B	1.363(9)	1.362(7)
C5A	C6A	1.367(8)	1.364(8)	C12B	C13B	1.381(7)	1.380(7)
C6A	C7A	1.381(8)	1.394(7)	C13B	C14B	1.375(7)	1.382(6)
C7A	C8A	1.407(7)	1.386(7)	C15B	C16B	1.378(8)	1.368(7)
C8A	C9A	1.532(7)	1.532(7)	C16B	C17B	1.398(8)	1.372(8)
C9A	C14A	1.524(8)	1.545(7)	C17B	C18B	1.377(7)	1.371(7)
C9A	C19A	1.532(7)	1.549(7)	C18B	C19B	1.400(7)	1.393(7)
C10A	C11A	1.386(7)	1.380(7)	C20B	C21B	1.497(8)	1.499(7)
C11A	C12A	1.394(7)	1.370(8)	N13	C44	1.520(7)	1.507(7)
C12A	C13A	1.378(8)	1.383(7)	N13	C46	1.501(7)	1.497(7)
C13A	C14A	1.370(8)	1.385(7)	N13	C48	1.517(7)	1.517(7)
C15A	C16A	1.360(8)	1.369(8)	N13	C50	1.508(7)	1.518(6)
C16A	C17A	1.365(8)	1.370(8)	C43	C44	1.522(8)	1.538(9)
C17A	C18A	1.397(8)	1.379(8)	C45	C46	1.515(8)	1.542(8)
C18A	C19A	1.370(8)	1.378(7)	C47	C48	1.510(7)	1.503(7)

C20A	C21A	1.507(8)	1.488(7)	C49	C50	1.531(7)	1.512(7)
Fe1B	N1B	1.951(5)	2.126(5)	N14	C52	1.510(7)	1.499(6)
Fe1B	N2B	1.960(5)	2.084(5)	N14	C54	1.520(6)	1.528(7)
Fe1B	N3B	1.951(5)	2.102(5)	N14	C56	1.515(7)	1.509(6)
Fe1B	N4B	1.949(5)	2.171(4)	N14	C58	1.513(6)	1.520(6)
Fe1B	N5B	1.986(5)	2.351(4)	C51	C52	1.512(7)	1.529(7)
Fe1B	N6B	1.936(5)	2.188(4)	C53	C54	1.506(8)	1.512(7)
S1B	C1B	1.651(7)	1.626(6)	C55	C56	1.527(7)	1.515(7)
S2B	C2B	1.626(6)	1.625(7)	C57	C58	1.499(8)	1.516(7)

Table 3. Bond Angles.

Atom	Atom	Atom	100 K (°)	295 K (°)	Atom	Atom	Atom	100 K (°)	295 K (°)
N1A	Fe1A	N2A	89.8(2)	95.1(2)	N6B	Fe1B	N1B	90.01(19)	89.01(18)
N1A	Fe1A	N3A	91.5(2)	95.7(2)	N6B	Fe1B	N2B	90.1(2)	91.90(19)
N1A	Fe1A	N5A	178.3(2)	171.3(2)	N6B	Fe1B	N3B	177.6(2)	174.38(18)
N1A	Fe1A	N6A	90.1(2)	91.1(2)	N6B	Fe1B	N4B	92.0(2)	82.58(17)
N2A	Fe1A	N3A	90.8(2)	96.1(2)	N6B	Fe1B	N5B	86.44(19)	79.04(16)
N2A	Fe1A	N5A	90.24(19)	90.2(2)	C9B	O1B	C20B	115.2(4)	116.7(4)
N2A	Fe1A	N6A	89.7(2)	92.1(2)	C1B	N1B	Fe1B	169.9(5)	168.4(6)
N3A	Fe1A	N5A	90.2(2)	90.6(2)	C2B	N2B	Fe1B	167.9(5)	167.7(5)
N4A	Fe1A	N1A	91.6(2)	91.8(2)	C3B	N3B	Fe1B	167.4(5)	164.8(5)
N4A	Fe1A	N2A	177.9(2)	168.3(2)	C4B	N4B	Fe1B	121.3(4)	118.3(4)
N4A	Fe1A	N3A	90.8(2)	92.6(2)	C8B	N4B	Fe1B	119.4(4)	122.7(4)
N4A	Fe1A	N5A	88.36(19)	81.87(18)	C8B	N4B	C4B	118.3(5)	117.0(5)
N4A	Fe1A	N6A	88.6(2)	78.32(18)	C10B	N5B	Fe1B	121.9(4)	120.1(4)
N6A	Fe1A	N3A	178.3(2)	168.8(2)	C10B	N5B	C14B	116.5(5)	117.2(5)
N6A	Fe1A	N5A	88.2(2)	81.74(18)	C14B	N5B	Fe1B	121.6(4)	122.6(4)
C9A	O1A	C20A	117.7(4)	117.1(4)	C15B	N6B	Fe1B	120.6(4)	115.9(4)
C1A	N1A	Fe1A	168.9(5)	157.5(7)	C15B	N6B	C19B	118.5(5)	118.8(5)
C2A	N2A	Fe1A	179.5(6)	176.3(6)	C19B	N6B	Fe1B	119.6(4)	121.8(4)
C3A	N3A	Fe1A	177.7(5)	176.9(6)	N1B	C1B	S1B	179.1(6)	178.5(7)
C4A	N4A	Fe1A	121.4(4)	118.3(5)	N2B	C2B	S2B	179.0(6)	178.7(6)
C8A	N4A	Fe1A	120.5(4)	122.9(4)	N3B	C3B	S3B	178.2(6)	178.3(6)
C8A	N4A	C4A	117.9(5)	118.1(5)	N4B	C4B	C5B	122.5(6)	125.0(6)
C10A	N5A	Fe1A	121.2(4)	119.0(4)	C6B	C5B	C4B	119.7(6)	116.7(6)
C10A	N5A	C14A	118.0(5)	117.0(5)	C5B	C6B	C7B	117.5(6)	120.9(6)



C14A	N5A	Fe1A	120.8(4)	124.0(4)	C6B	C7B	C8B	121.3(6)	119.2(6)
C15A	N6A	Fe1A	122.6(4)	119.2(5)	N4B	C8B	C7B	120.7(6)	121.0(5)
C15A	N6A	C19A	117.1(5)	117.2(5)	N4B	C8B	C9B	117.3(5)	117.9(5)
C19A	N6A	Fe1A	119.6(4)	119.6(4)	C7B	C8B	C9B	121.6(6)	120.7(5)
N1A	C1A	S1A	179.3(7)	177.4(8)	O1B	C9B	C8B	111.5(5)	109.4(4)
N2A	C2A	S2A	179.5(7)	179.3(7)	O1B	C9B	C14B	107.7(5)	106.7(4)
N3A	C3A	S3A	178.6(6)	179.6(9)	O1B	C9B	C19B	111.7(5)	109.6(4)
N4A	C4A	C5A	123.3(6)	123.6(6)	C14B	C9B	C8B	103.6(5)	106.0(4)
C6A	C5A	C4A	118.9(6)	119.0(6)	C14B	C9B	C19B	104.3(5)	104.9(4)
C5A	C6A	C7A	119.4(5)	118.5(6)	C19B	C9B	C8B	117.0(5)	119.4(5)
C6A	C7A	C8A	119.0(6)	120.3(6)	N5B	C10B	C11B	123.1(6)	123.7(6)
N4A	C8A	C7A	121.3(5)	120.4(5)	C12B	C11B	C10B	119.1(6)	118.1(6)
N4A	C8A	C9A	116.2(5)	117.6(5)	C11B	C12B	C13B	119.4(6)	119.8(6)
C7A	C8A	C9A	122.3(5)	121.9(6)	C14B	C13B	C12B	118.8(6)	118.8(6)
O1A	C9A	C8A	111.0(4)	110.1(5)	N5B	C14B	C9B	114.0(5)	114.5(5)
O1A	C9A	C14A	106.5(5)	105.4(4)	N5B	C14B	C13B	123.2(5)	122.3(5)
O1A	C9A	C19A	111.3(5)	110.5(5)	C13B	C14B	C9B	122.8(6)	123.2(5)
C8A	C9A	C19A	114.2(5)	116.3(5)	N6B	C15B	C16B	123.0(6)	124.0(6)
C14A	C9A	C8A	107.7(5)	108.2(5)	C15B	C16B	C17B	118.3(6)	117.3(6)
C14A	C9A	C19A	105.6(4)	105.6(4)	C18B	C17B	C16B	119.7(6)	120.1(6)
N5A	C10A	C11A	123.2(6)	123.3(6)	C17B	C18B	C19B	118.1(6)	120.1(6)
C10A	C11A	C12A	118.2(6)	118.9(6)	N6B	C19B	C9B	117.4(5)	118.6(5)
C13A	C12A	C11A	118.6(6)	119.3(6)	N6B	C19B	C18B	122.3(6)	119.8(5)
C14A	C13A	C12A	120.2(6)	118.5(6)	C18B	C19B	C9B	119.6(6)	121.1(5)
N5A	C14A	C9A	114.3(5)	114.4(5)	O1B	C20B	C21B	105.1(5)	106.8(5)
N5A	C14A	C13A	121.8(6)	123.0(6)	C46	N13	C44	106.0(4)	105.2(5)
C13A	C14A	C9A	123.9(5)	122.6(6)	C46	N13	C48	112.0(5)	111.9(6)
N6A	C15A	C16A	123.3(6)	124.2(7)	C46	N13	C50	112.1(5)	111.1(5)
C15A	C16A	C17A	119.6(6)	118.3(7)	C48	N13	C44	110.6(5)	111.5(5)
C16A	C17A	C18A	118.2(6)	118.5(7)	C50	N13	C44	110.2(4)	110.7(5)
C19A	C18A	C17A	119.7(6)	120.6(6)	C50	N13	C48	106.1(4)	106.4(5)
N6A	C19A	C9A	115.5(5)	117.9(5)	N13	C44	C43	116.5(5)	115.5(7)
N6A	C19A	C18A	121.3(6)	120.9(6)	N13	C46	C45	113.5(5)	113.0(6)
C18A	C19A	C9A	123.0(6)	121.1(6)	C47	C48	N13	115.7(5)	116.9(6)
C21A	C20A	O1A	105.8(5)	106.8(5)	N13	C50	C49	114.9(4)	115.7(5)
N1B	Fe1B	N2B	93.5(2)	99.0(2)	C52	N14	C54	105.2(5)	105.6(5)
N1B	Fe1B	N3B	90.4(2)	93.5(2)	C52	N14	C56	111.0(5)	110.8(4)

---

N1B	Fe1B	N5B	175.19(19)	165.32(18)	C52	N14	C58	110.9(4)	110.3(4)
N2B	Fe1B	N5B	89.78(19)	89.97(18)	C56	N14	C54	111.2(5)	111.4(5)
N3B	Fe1B	N2B	87.5(2)	92.7(2)	C58	N14	C54	111.8(4)	111.2(5)
N3B	Fe1B	N5B	93.25(19)	97.72(17)	C58	N14	C56	106.9(4)	107.6(5)
N4B	Fe1B	N1B	90.09(19)	90.15(18)	N14	C52	C51	115.9(5)	117.0(5)
N4B	Fe1B	N2B	175.86(19)	169.25(19)	C53	C54	N14	115.2(5)	114.9(5)
N4B	Fe1B	N3B	90.3(2)	92.37(18)	N14	C56	C55	114.8(5)	116.4(5)
N4B	Fe1B	N5B	86.79(19)	79.96(16)	C57	C58	N14	115.7(5)	116.4(5)

**Compound (2)****Table 1** : crystal data and structure refinement (2)

Identification code	Compound (2)-90K	Compound (2)-150 K
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> FeN <sub>7</sub> OS <sub>3</sub>	
Formula weight	651.68	
Temperature/K	90(2)	150(2)
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	Pca2 <sub>1</sub>	Pca2 <sub>1</sub>
a/Å	15.6999(6)	15.7868(9)
b/Å	14.4810(3)	14.5350(7)
c/Å	13.9943(4)	14.0806(6)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	90	90
$\gamma$ /°	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	3181.61(16)	3231.0(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.361	1.340
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.916	5.826
F (000)	1368.0	1368.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.270 × 0.120 × 0.038	0.388 × 0.188 × 0.024
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
2 $\Theta$ range for data collection/°	6.104 to 152.992	8.268 to 154.752
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	-18 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	31466	18838
Independent reflections	6405 [R <sub>int</sub> = 0.0557, R <sub>sigma</sub> = 0.0409]	5678 [R <sub>int</sub> = 0.0550, R <sub>sigma</sub> = 0.0496]
Data/restraints/parameters	6405/1/370	5678/1/372
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065	1.013
Final R indexes [I >= 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0359, wR <sub>2</sub> = 0.0859	R <sub>1</sub> = 0.0635, wR <sub>2</sub> = 0.1669
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0417, wR <sub>2</sub> = 0.0905	R <sub>1</sub> = 0.0721, wR <sub>2</sub> = 0.1896
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.39/-0.42	0.62/-0.70
Flack parameter	0.002(3)	0.015(9)

**Table 2.** Bond Lengths.

Atom	Atom	90 K (Å)	150 K (Å)	Atom	Atom	90 K (Å)	150 K (Å)
Fe01	N1	2.089(3)	2.083(6)	N2	C2	1.161(5)	1.180(9)
Fe01	N2	2.091(4)	2.078(7)	N1	C1	1.158(5)	1.158(10)
Fe01	N3	2.101(4)	2.086(7)	C12	C11	1.385(5)	1.394(10)
Fe01	N6	2.166(3)	2.156(5)	C12	C13	1.395(5)	1.402(10)
Fe01	N4	2.180(3)	2.173(5)	C6	C7	1.381(5)	1.386(9)
Fe01	N5	2.262(3)	2.258(5)	C6	C5	1.388(5)	1.370(10)
S2	C2	1.639(4)	1.631(7)	C10	C11	1.382(5)	1.371(10)
S3	C3	1.642(4)	1.636(9)	C17	C16	1.382(5)	1.378(10)
S1	C1	1.640(4)	1.627(9)	C17	C18	1.385(5)	1.373(10)
O1	C9	1.420(4)	1.426(7)	C18	C19	1.390(5)	1.396(9)
O1	C20	1.451(4)	1.453(8)	C16	C15	1.382(5)	1.373(10)
N5	C14	1.341(4)	1.335(8)	C14	C13	1.384(5)	1.384(9)
N5	C10	1.342(5)	1.338(8)	C14	C9	1.538(5)	1.536(9)
N6	C15	1.340(5)	1.340(7)	C8	C7	1.393(5)	1.391(8)
N6	C19	1.346(4)	1.343(8)	C8	C9	1.542(5)	1.543(8)
N3	C3	1.165(6)	1.184(10)	C9	C19	1.548(5)	1.540(9)
N4	C8	1.331(4)	1.328(8)	C5	C4	1.378(5)	1.387(10)
N4	C4	1.346(5)	1.350(8)	C22	C23	1.514(6)	1.524(13)
N7	C26	1.516(5)	1.512(10)	C24	C25	1.513(6)	1.513(12)
N7	C28	1.519(5)	1.514(10)	C28	C29	1.516(6)	1.515(12)
N7	C22	1.519(5)	1.529(10)	C27	C26	1.523(5)	1.519(12)
N7	C24	1.521(4)	1.512(9)	C20	C21	1.502(5)	1.483(11)

**Table 3.** Bond Angles.

Atom	Atom	Atom	(°) 90K	(°) 150K	Atom	Atom	Atom	(°) 90K	(°) 150K
N1	Fe01	N2	95.41(14)	95.2(3)	C7	C6	C5	119.3(3)	120.0(6)
N1	Fe01	N3	93.99(13)	93.7(3)	N5	C10	C11	123.2(3)	123.7(7)
N2	Fe01	N3	95.78(13)	95.3(3)	C16	C17	C18	119.1(4)	119.4(7)
N1	Fe01	N6	91.67(13)	92.3(2)	C17	C18	C19	119.2(3)	119.1(6)
N2	Fe01	N6	96.20(12)	95.9(2)	C15	C16	C17	118.6(4)	118.8(7)
N3	Fe01	N6	166.20(12)	166.8(2)	N6	C15	C16	122.7(3)	122.2(6)
N1	Fe01	N4	91.16(13)	91.4(2)	N5	C14	C13	123.7(3)	123.5(6)
N2	Fe01	N4	171.81(12)	172.0(2)	N5	C14	C9	114.3(3)	114.6(5)
N3	Fe01	N4	88.62(12)	88.7(2)	C13	C14	C9	122.1(3)	122.0(6)
N6	Fe01	N4	78.69(11)	79.4(2)	C10	C11	C12	118.9(4)	118.7(7)
N1	Fe01	N5	171.49(12)	172.2(2)	N4	C8	C7	121.9(3)	121.6(6)
N2	Fe01	N5	88.86(12)	89.0(2)	N4	C8	C9	118.4(3)	118.3(5)
N3	Fe01	N5	92.90(12)	92.6(2)	C7	C8	C9	119.6(3)	120.0(5)
N6	Fe01	N5	80.53(11)	80.6(2)	O1	C9	C14	105.6(3)	105.5(5)
N4	Fe01	N5	84.00(11)	83.98(19)	O1	C9	C8	111.2(3)	111.1(5)
C9	O1	C20	117.7(3)	117.6(5)	C14	C9	C8	105.8(3)	105.1(5)
C14	N5	C10	117.1(3)	117.5(6)	O1	C9	C19	110.5(3)	110.7(5)
C14	N5	Fe01	123.6(2)	123.2(4)	C14	C9	C19	107.9(3)	107.8(5)
C10	N5	Fe01	119.1(2)	119.2(4)	C8	C9	C19	115.3(3)	115.9(5)
C15	N6	C19	118.9(3)	119.2(6)	C4	C5	C6	118.4(3)	118.1(7)
C15	N6	Fe01	118.2(2)	118.2(4)	C23	C22	N7	115.7(3)	116.2(7)
C19	N6	Fe01	121.6(2)	121.4(4)	C25	C24	N7	115.2(3)	115.1(6)
C3	N3	Fe01	152.3(3)	153.8(6)	N3	C3	S3	176.8(4)	177.0(7)
C8	N4	C4	118.9(3)	119.2(5)	C6	C7	C8	118.7(3)	118.6(6)
C8	N4	Fe01	120.8(2)	120.6(4)	C29	C28	N7	115.0(3)	115.2(7)
C4	N4	Fe01	117.7(2)	117.5(4)	N4	C4	C5	122.5(3)	122.3(6)
C26	N7	C28	111.6(3)	111.4(6)	N6	C19	C18	121.3(3)	120.9(6)
C26	N7	C22	108.6(3)	108.4(6)	N6	C19	C9	118.0(3)	118.3(5)
C28	N7	C22	108.9(3)	108.0(7)	C18	C19	C9	120.6(3)	120.7(5)
C26	N7	C24	108.4(3)	108.7(6)	C14	C13	C12	118.1(3)	118.2(6)
C28	N7	C24	108.7(3)	109.4(6)	O1	C20	C21	107.0(3)	107.5(6)
C22	N7	C24	110.6(3)	110.9(6)	N7	C26	C27	114.3(3)	114.5(7)
C2	N2	Fe01	164.8(3)	164.0(6)	N1	C1	S1	179.2(4)	179.2(9)
C1	N1	Fe01	177.8(3)	178.2(7)	N2	C2	S2	178.9(4)	179.2(7)
C11	C12	C13	118.6(3)	118.2(7)					

**Compound (3)****Table 1** : crystal data and structure refinement **(3)**

Identification code	Compound (3)-100K	Compound (3)-293K
Empirical formula	$C_{82}H_{74}Fe_3N_{20}O_4S_6$	
Formula weight	1763.52	
Temperature/K	100.0	293.0
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
a/Å	11.432(5)	11.6683(5)
b/Å	11.829(5)	11.9026(7)
c/Å	16.857(5)	17.1711(9)
$\alpha/^\circ$	78.072(5)	78.192(5)
$\beta/^\circ$	88.037(5)	88.279(4)
$\gamma/^\circ$	65.879(5)	66.544(5)
Volume/Å <sup>3</sup>	2032.4(14)	2137.9(2)
Z	1	
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.441	1.370
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.747	0.710
F (000)	912.0	912.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.488 × 0.08 × 0	0.488 × 0.08 × 0.055
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ range for data collection/ $^\circ$	6.528 to 58.824	6.834 to 58.856
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	26672	18918
Independent reflections	9534 [ $R_{\text{int}} = 0.0725$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0802$ ]	9830 [ $R_{\text{int}} = 0.0458$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0712$ ]
Data/restraints/parameters	9534/58/523	9830/56/523
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066	1.028
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0605$ , $wR_2 = 0.1476$	$R_1 = 0.0692$ , $wR_2 = 0.1697$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0884$ , $wR_2 = 0.1752$	$R_1 = 0.1153$ , $wR_2 = 0.2053$
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	2.11/-1.04	0.89/-0.70

Table 2. Bond Lengths.

Atom	Atom	100 K (Å)	293 K (Å)	Atom	Atom	100 K (Å)	293 K (Å)
Fe1	N1	1.949(3)	2.083(4)	C18	C19	1.539(5)	1.535(5)
Fe1	N2	1.956(3)	2.086(4)	C20	C21	1.451(7)	1.446(6)
Fe1	N3	1.965(3)	2.110(4)	Fe2	N7	1.989(3)	2.003(3)
Fe1	N4	1.987(3)	2.237(3)	Fe2	N7 <sup>1</sup>	1.989(3)	2.003(3)
Fe1	N5	1.948(3)	2.180(3)	Fe2	N8 <sup>1</sup>	1.960(3)	1.962(3)
Fe1	N6	1.952(3)	2.191(3)	Fe2	N8	1.960(3)	1.962(3)
S1	C1	1.636(4)	1.616(5)	Fe2	N9	1.954(3)	1.957(3)
S2	C2	1.633(3)	1.600(5)	Fe2	N9 <sup>1</sup>	1.954(3)	1.957(3)
S3	C3	1.648(4)	1.605(4)	O2	C37	1.414(4)	1.405(4)
O1	C19	1.404(4)	1.407(4)	O2	C38	1.455(4)	1.445(5)
O1	C20	1.454(4)	1.451(5)	N7	C22	1.352(4)	1.345(4)
N1	C1	1.162(5)	1.143(5)	N7	C26	1.351(4)	1.346(4)
N2	C2	1.159(4)	1.130(5)	N8	C27	1.355(4)	1.347(5)
N3	C3	1.151(4)	1.138(5)	N8	C31	1.350(4)	1.349(4)
N4	C4	1.351(4)	1.346(5)	N9	C32	1.355(4)	1.342(4)
N4	C8	1.347(4)	1.333(5)	N9	C36	1.344(4)	1.344(4)
N5	C9	1.352(4)	1.339(5)	C22	C23	1.375(5)	1.373(5)
N5	C13	1.344(4)	1.337(4)	C23	C24	1.383(5)	1.368(5)
N6	C14	1.348(4)	1.345(5)	C24	C25	1.390(5)	1.381(5)
N6	C18	1.344(4)	1.328(5)	C25	C26	1.382(5)	1.379(5)
C4	C5	1.380(5)	1.360(6)	C26	C37	1.527(4)	1.521(5)
C5	C6	1.376(5)	1.366(7)	C27	C28	1.386(5)	1.372(6)
C6	C7	1.385(5)	1.386(6)	C28	C29	1.387(5)	1.375(6)
C7	C8	1.378(5)	1.378(5)	C29	C30	1.375(5)	1.373(7)
C8	C19	1.540(4)	1.531(5)	C30	C31	1.384(5)	1.376(5)
C9	C10	1.381(5)	1.370(6)	C31	C37	1.536(5)	1.532(5)
C10	C11	1.385(5)	1.366(7)	C32	C33	1.377(4)	1.365(6)
C11	C12	1.380(5)	1.383(5)	C33	C34	1.385(5)	1.358(6)
C12	C13	1.381(4)	1.370(5)	C34	C35	1.379(5)	1.389(6)
C13	C19	1.536(4)	1.553(5)	C35	C36	1.397(4)	1.378(5)
C14	C15	1.373(5)	1.373(6)	C36	C37	1.537(4)	1.535(5)
C15	C16	1.386(5)	1.343(6)	C38	C39	1.530(7)	1.446(7)
C16	C17	1.388(5)	1.373(6)	N10	C40	1.133(5)	1.093(8)
C17	C18	1.380(5)	1.385(5)	C40	C41	1.453(6)	1.456(10)

¹-1-X,-1-Y,-Z

**Table 3.** Bond Angles.

Atom	Atom	Atom	(°) 100K	(°) 293K	Atom	Atom	Atom	(°) 100K	(°) 293K
N1	Fe1	N2	89.10(12)	93.81(16)	C18	C19	C8	106.0(2)	114.9(3)
N1	Fe1	N3	89.71(12)	93.57(16)	C21	C20	O1	106.9(4)	107.4(4)
N1	Fe1	N4	178.91(11)	174.87(13)	N7	Fe2	N7 <sup>1</sup>	180.0	180.0
N1	Fe1	N6	92.32(12)	93.55(14)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N7 <sup>1</sup>	88.62(11)	88.61(12)
N2	Fe1	N3	89.14(11)	94.83(15)	N8	Fe2	N7 <sup>1</sup>	91.39(11)	91.39(12)
N2	Fe1	N4	89.90(11)	89.62(13)	N8	Fe2	N7	88.61(11)	88.61(12)
N3	Fe1	N4	89.84(12)	89.94(13)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N7	91.38(11)	91.39(12)
N5	Fe1	N1	92.92(11)	94.34(14)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N8	180.0	180.0
N5	Fe1	N2	177.71(12)	170.20(13)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N7 <sup>1</sup>	88.65(11)	88.59(11)
N5	Fe1	N3	89.79(11)	90.09(14)	N9	Fe2	N7	88.65(11)	88.59(11)
N5	Fe1	N4	88.07(11)	81.90(11)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N7	91.35(11)	91.41(11)
N5	Fe1	N6	88.58(11)	79.16(12)	N9	Fe2	N7 <sup>1</sup>	91.35(11)	91.41(11)
N6	Fe1	N2	92.41(11)	94.90(14)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N8 <sup>1</sup>	88.38(11)	88.21(12)
N6	Fe1	N3	177.46(12)	167.52(13)	N9	Fe2	N8	88.38(11)	88.21(12)
N6	Fe1	N4	88.16(11)	81.90(11)	N9	Fe2	N8 <sup>1</sup>	91.62(11)	91.80(12)
C19	O1	C20	118.9(2)	118.9(3)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N8	91.62(11)	91.79(12)
C1	N1	Fe1	171.0(3)	165.7(4)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N9	180.0	180.00(16)
C2	N2	Fe1	168.5(3)	159.7(4)	C37	O2	C38	119.5(3)	120.1(3)
C3	N3	Fe1	175.7(3)	174.7(4)	C22	N7	Fe2	121.8(2)	121.7(2)
C4	N4	Fe1	120.7(2)	118.6(3)	C26	N7	Fe2	120.9(2)	120.7(2)
C8	N4	Fe1	122.0(2)	123.9(2)	C26	N7	C22	117.3(3)	117.6(3)
C8	N4	C4	117.3(3)	117.5(3)	C27	N8	Fe2	121.6(2)	122.6(3)
C9	N5	Fe1	120.1(2)	117.6(3)	C31	N8	Fe2	119.2(2)	118.9(2)
C13	N5	Fe1	120.0(2)	121.5(2)	C31	N8	C27	118.2(3)	117.8(3)
C13	N5	C9	118.7(3)	118.3(3)	C32	N9	Fe2	121.0(2)	121.4(3)
C14	N6	Fe1	121.2(2)	117.8(3)	C36	N9	Fe2	119.6(2)	119.3(2)
C18	N6	Fe1	119.7(2)	120.6(2)	C36	N9	C32	118.8(3)	118.6(3)
C18	N6	C14	118.5(3)	118.7(3)	N7	C22	C23	122.9(3)	123.0(3)
N1	C1	S1	178.8(3)	178.4(5)	C22	C23	C24	119.0(3)	118.7(4)
N2	C2	S2	179.0(4)	179.7(6)	C23	C24	C25	119.3(3)	119.6(4)
N3	C3	S3	178.9(4)	177.9(5)	C26	C25	C24	118.2(3)	118.7(3)
N4	C4	C5	121.8(3)	122.7(4)	N7	C26	C25	123.2(3)	122.4(3)
C6	C5	C4	120.1(3)	119.9(4)	N7	C26	C37	114.5(3)	114.7(3)
C5	C6	C7	118.7(3)	118.4(4)	C25	C26	C37	122.2(3)	122.9(3)
C8	C7	C6	118.2(3)	118.6(4)	N8	C27	C28	122.6(3)	123.0(4)
N4	C8	C7	123.7(3)	122.9(3)	C27	C28	C29	118.3(3)	118.3(4)
N4	C8	C19	113.7(3)	115.0(3)	C30	C29	C28	119.2(3)	119.4(5)
C7	C8	C19	122.5(3)	122.1(3)	C29	C30	C31	119.9(3)	119.4(4)
N5	C9	C10	122.0(3)	123.0(4)	N8	C31	C30	121.3(3)	121.6(4)
C9	C10	C11	118.9(3)	118.4(4)	N8	C31	C37	116.4(3)	116.8(3)
C12	C11	C10	118.9(3)	119.3(4)	C30	C31	C37	121.8(3)	121.2(3)



C11	C12	C13	119.6(3)	119.2(4)	N9	C32	C33	122.3(3)	122.9(4)
N5	C13	C12	121.5(3)	121.7(3)	C32	C33	C34	119.1(3)	118.6(4)
N5	C13	C19	116.3(3)	117.4(3)	C35	C34	C33	118.8(3)	119.4(4)
C12	C13	C19	121.6(3)	120.5(3)	C34	C35	C36	119.7(3)	119.3(4)
N6	C14	C15	122.9(3)	122.4(4)	N9	C36	C35	120.9(3)	120.7(4)
C14	C15	C16	118.7(3)	118.9(5)	N9	C36	C37	116.5(3)	116.7(3)
C15	C16	C17	118.4(3)	119.4(4)	C35	C36	C37	122.2(3)	122.3(3)
C18	C17	C16	119.9(3)	119.7(4)	O2	C37	C26	106.4(3)	106.7(3)
N6	C18	C17	121.3(3)	120.7(4)	O2	C37	C31	111.6(3)	111.3(3)
N6	C18	C19	116.7(3)	118.4(3)	O2	C37	C36	111.4(3)	111.3(3)
C17	C18	C19	121.7(3)	120.7(3)	C26	C37	C31	106.1(2)	105.9(3)
O1	C19	C8	106.8(3)	105.9(3)	C26	C37	C36	106.2(3)	106.3(3)
O1	C19	C13	111.9(3)	110.1(3)	C31	C37	C36	114.6(3)	114.8(3)
O1	C19	C18	111.4(3)	110.7(3)	O2	C38	C39	103.6(4)	107.3(4)
C13	C19	C8	105.2(3)	105.8(3)	N10	C40	C41	178.4(5)	178.2(10)
C13	C19	C18	116.8(3)	116.8(3)					

 ${}^1-1-X,-1-Y,-Z$ 

Table 4. Hydrogen Bonds.

100K

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C7	H7	S2 <sup>1</sup>	0.95	3.00	3.771(4)	139.2
C10	H10	N10 <sup>2</sup>	0.95	2.78	3.418(5)	125.7
C11	H11	N10 <sup>2</sup>	0.95	2.85	3.459(5)	122.7
C12	H12	S2 <sup>2</sup>	0.95	2.89	3.594(4)	131.8
C22	H22	S3	0.95	2.87	3.794(4)	165.7
C27	H27	N10 <sup>3</sup>	0.95	2.99	3.594(5)	122.6
C28	H28	N10 <sup>3</sup>	0.95	2.86	3.515(5)	126.8
C29	H29	S3 <sup>4</sup>	0.95	3.21	3.977(4)	139.0
C32	H32	S1 <sup>5</sup>	0.95	2.72	3.527(4)	143.2
C33	H33	N10 <sup>5</sup>	0.95	2.89	3.620(5)	134.6
C34	H34	S3 <sup>2</sup>	0.95	2.91	3.668(4)	137.1

 ${}^1-1-X,-Y,-1-Z; {}^2+X,-1+Y,+Z; {}^3-1-X,-Y,-Z; {}^4-1+X,+Y,+Z; {}^5-X,-1-Y,-Z$

## 293K

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C6	H6	N2 <sup>1</sup>	0.93	3.00	3.643(6)	127.8
C7	H7	S2 <sup>1</sup>	0.93	3.11	3.852(5)	138.2
C10	H10	N10 <sup>2</sup>	0.93	2.70	3.422(8)	134.9
C11	H11	S2 <sup>2</sup>	0.93	3.18	3.759(6)	122.0
C12	H12	S2 <sup>2</sup>	0.93	3.05	3.694(5)	127.4
C22	H22	S3	0.93	2.88	3.792(4)	165.8
C28	H28	N10 <sup>3</sup>	0.93	2.88	3.573(9)	132.3
C32	H32	S1 <sup>4</sup>	0.93	2.78	3.567(4)	143.1
C34	H34	S3 <sup>2</sup>	0.93	2.89	3.701(5)	146.2

<sup>1</sup>-1-X,-Y,-1-Z; <sup>2</sup>+X,-1+Y,+Z; <sup>3</sup>-1-X,-Y,-Z; <sup>4</sup>-X,-1-Y,-Z

**Compound (5)****Table 1** : crystal data and structure refinement (5) 200K.

Identification code	Compound(5)-200k
Empirical formula	C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> B <sub>6</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	1654.16
Temperature/K	200.0
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	11.6827(8)
b/Å	12.0204(10)
c/Å	16.9162(11)
α/°	78.389(6)
β/°	87.805(6)
γ/°	65.767(7)
Volume/Å <sup>3</sup>	2119.3(3)
Z	1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.296
μ/mm <sup>-1</sup>	0.568
0 F	864.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.356 × 0.06 × 0.05
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.508 to 58.484
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	15809
Independent reflections	9657 [R <sub>int</sub> = 0.0701, R <sub>sigma</sub> = 0.1331]
Data/restraints/parameters	9657/74/550
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.997
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0823, wR <sub>2</sub> = 0.2031
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1519, wR <sub>2</sub> = 0.2752
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	1.18/-1.49

**Table 2.** Bond Lengt (200K).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	N1	1.944(4)	C18	C19	1.527(7)
Fe1	N2	1.954(4)	C20	C21	1.481(7)
Fe1	N3	1.943(5)	Fe2	N7 <sup>1</sup>	1.998(4)
Fe1	N4	1.978(4)	Fe2	N7	1.998(4)
Fe1	N5	1.943(4)	Fe2	N8	1.947(4)
Fe1	N6	1.945(4)	Fe2	N8 <sup>1</sup>	1.947(4)
O1	C19	1.419(6)	Fe2	N9	1.963(4)
O1	C20	1.468(6)	Fe2	N9 <sup>1</sup>	1.963(4)
N1	C1	1.152(6)	O2	C37	1.413(7)
N2	C2	1.154(6)	O2	C38	1.465(7)
N3	C3	1.142(6)	N7	C22	1.361(6)
N4	C4	1.347(6)	N7	C26	1.341(6)
N4	C8	1.351(6)	N8	C27	1.349(6)
N5	C9	1.356(6)	N8	C31	1.353(6)
N5	C13	1.333(6)	N9	C32	1.356(6)
N6	C14	1.352(6)	N9	C36	1.345(6)
N6	C18	1.343(6)	C22	C23	1.353(7)
C1	B1	1.574(9)	C23	C24	1.377(7)
C2	B2	1.579(8)	C24	C25	1.381(7)
C3	B3	1.598(10)	C25	C26	1.376(7)
C4	C5	1.371(7)	C26	C37	1.522(7)
C5	C6	1.371(8)	C27	C28	1.380(7)
C6	C7	1.366(7)	C28	C29	1.377(8)
C7	C8	1.377(7)	C29	C30	1.384(8)
C8	C19	1.539(7)	C30	C31	1.374(7)
C9	C10	1.360(7)	C31	C37	1.530(7)
C10	C11	1.384(7)	C32	C33	1.382(7)
C11	C12	1.382(7)	C33	C34	1.386(8)
C12	C13	1.384(7)	C34	C35	1.357(8)
C13	C19	1.525(7)	C35	C36	1.392(7)
C14	C15	1.386(7)	C36	C37	1.535(8)
C15	C16	1.384(7)	C38	C39	1.467(8)
C16	C17	1.378(7)	N10	C40	1.107(10)
C17	C18	1.389(7)	C40	C41	1.463(12)

<sup>1</sup>X,1-Y,-Z

**Table 3.** Bond Angles (200K).

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
N1	Fe1	N2	89.43(17)	C18	C19	C8	105.1(4)
N1	Fe1	N4	179.06(17)	O1	C20	C21	105.4(5)
N1	Fe1	N6	92.52(17)	N7 <sup>1</sup>	Fe2	N7	180.0
N2	Fe1	N4	89.90(17)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N7 <sup>1</sup>	88.37(16)
N3	Fe1	N1	88.76(17)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N7	91.63(16)
N3	Fe1	N2	88.69(18)	N8	Fe2	N7 <sup>1</sup>	91.63(16)
N3	Fe1	N4	90.56(17)	N8	Fe2	N7	88.37(16)
N3	Fe1	N6	177.99(17)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N8	180.0
N5	Fe1	N1	92.47(17)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N9 <sup>1</sup>	88.14(16)
N5	Fe1	N2	177.47(17)	N8	Fe2	N9 <sup>1</sup>	91.86(16)
N5	Fe1	N3	93.02(18)	N8 <sup>1</sup>	Fe2	N9	91.86(16)
N5	Fe1	N4	88.22(16)	N8	Fe2	N9	88.14(16)
N5	Fe1	N6	88.48(17)	N9	Fe2	N7 <sup>1</sup>	91.43(16)
N6	Fe1	N2	89.78(17)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N7 <sup>1</sup>	88.56(16)
N6	Fe1	N4	88.15(16)	N9	Fe2	N7	88.56(16)
C19	O1	C20	119.0(4)	N9 <sup>1</sup>	Fe2	N7	91.44(16)
C1	N1	Fe1	172.5(4)	N9	Fe2	N9 <sup>1</sup>	180.0
C2	N2	Fe1	174.1(4)	C37	O2	C38	119.0(4)
C3	N3	Fe1	175.3(4)	C22	N7	Fe2	121.7(3)
C4	N4	Fe1	121.7(4)	C26	N7	Fe2	121.0(3)
C4	N4	C8	116.3(4)	C26	N7	C22	117.3(4)
C8	N4	Fe1	122.0(3)	C27	N8	Fe2	121.6(3)
C9	N5	Fe1	121.4(3)	C27	N8	C31	117.8(4)
C13	N5	Fe1	120.3(3)	C31	N8	Fe2	120.0(3)
C13	N5	C9	117.8(4)	C32	N9	Fe2	122.1(3)
C14	N6	Fe1	120.4(3)	C36	N9	Fe2	119.0(3)
C18	N6	Fe1	119.6(3)	C36	N9	C32	118.2(4)
C18	N6	C14	118.8(4)	C23	C22	N7	122.3(5)
N1	C1	B1	179.4(7)	C22	C23	C24	119.8(5)
N2	C2	B2	179.2(6)	C23	C24	C25	119.1(5)
N3	C3	B3	178.0(6)	C26	C25	C24	118.1(5)
N4	C4	C5	123.0(5)	N7	C26	C25	123.4(5)
C6	C5	C4	119.0(5)	N7	C26	C37	114.4(4)
C7	C6	C5	119.8(5)	C25	C26	C37	122.2(5)
C6	C7	C8	118.0(5)	N8	C27	C28	123.1(5)
N4	C8	C7	123.8(5)	C29	C28	C27	118.4(5)

N4	C8	C19	113.0(4)	C28	C29	C30	119.1(5)
C7	C8	C19	123.2(5)	C31	C30	C29	119.8(5)
N5	C9	C10	123.1(5)	N8	C31	C30	121.5(5)
C9	C10	C11	118.9(5)	N8	C31	C37	115.7(4)
C12	C11	C10	118.3(5)	C30	C31	C37	122.3(5)
C11	C12	C13	119.6(5)	N9	C32	C33	122.7(5)
N5	C13	C12	121.7(5)	C32	C33	C34	118.0(5)
N5	C13	C19	116.3(4)	C35	C34	C33	119.7(5)
C12	C13	C19	121.5(4)	C34	C35	C36	120.1(5)
N6	C14	C15	122.5(5)	N9	C36	C35	120.9(5)
C16	C15	C14	118.2(5)	N9	C36	C37	116.7(4)
C17	C16	C15	119.2(5)	C35	C36	C37	122.1(5)
C16	C17	C18	120.0(5)	O2	C37	C26	106.7(4)
N6	C18	C17	120.8(5)	O2	C37	C31	110.8(4)
N6	C18	C19	116.1(4)	O2	C37	C36	111.3(4)
C17	C18	C19	122.5(4)	C26	C37	C31	106.3(4)
O1	C19	C8	105.7(4)	C26	C37	C36	106.6(4)
O1	C19	C13	111.8(4)	C31	C37	C36	114.7(4)
O1	C19	C18	111.3(4)	O2	C38	C39	105.9(5)
C13	C19	C8	107.0(4)	N10	C40	C41	177.3(10)
C13	C19	C18	115.2(4)				

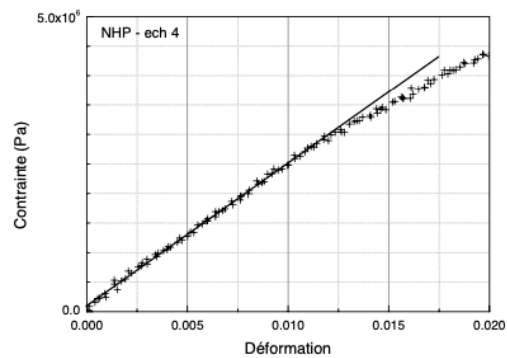
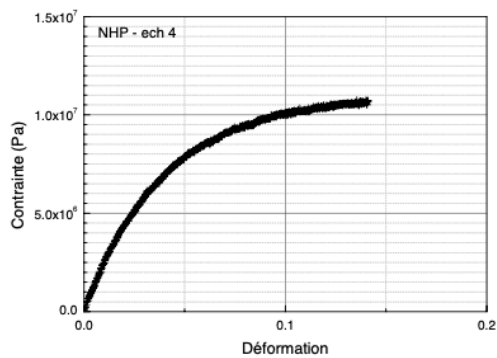
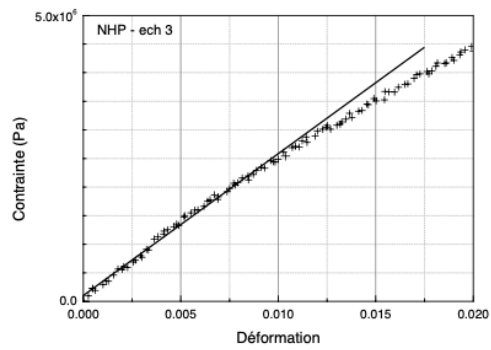
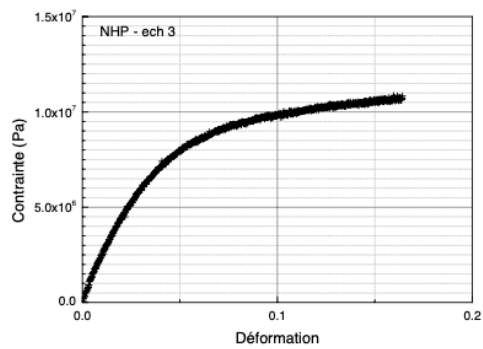
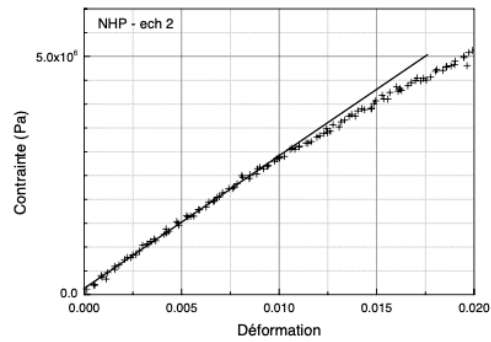
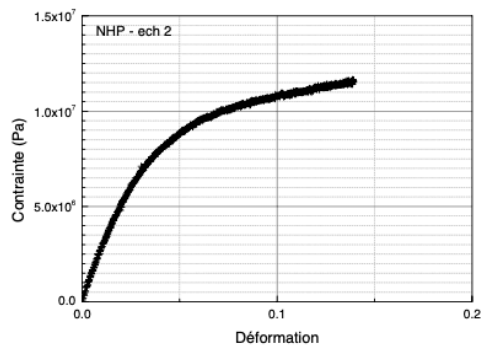
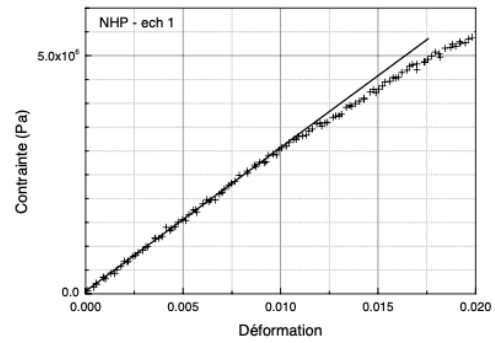
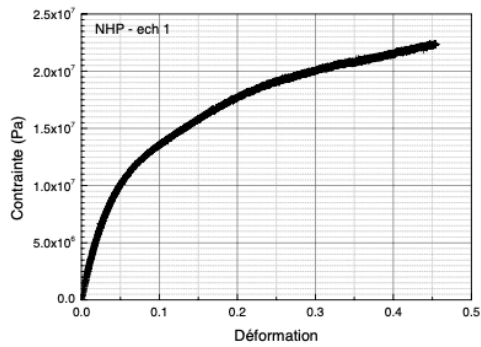
<sup>1</sup>1-X,1-Y,-Z**Table 6.** Hydrogen Bonds (200K).

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A°
C15	H15	N10 <sup>1</sup>	0.95	2.86	3.470(10)	122.8
C16	H16	N10 <sup>1</sup>	0.95	2.80	3.445(10)	126.1
C28	H28	N10 <sup>2</sup>	0.95	2.97	3.734(10)	138.2
C33	H33	N10 <sup>3</sup>	0.95	2.90	3.614(10)	132.6

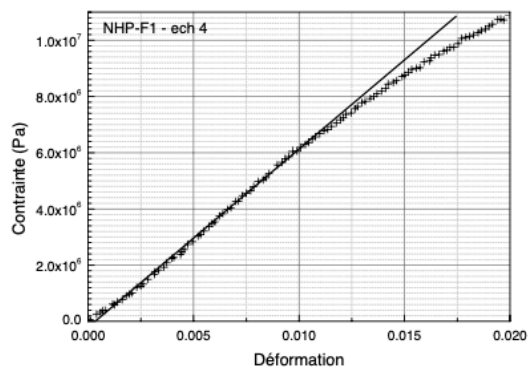
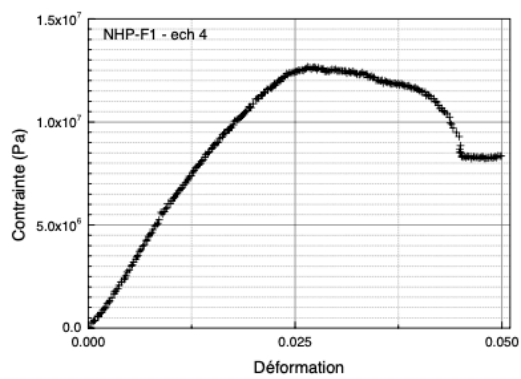
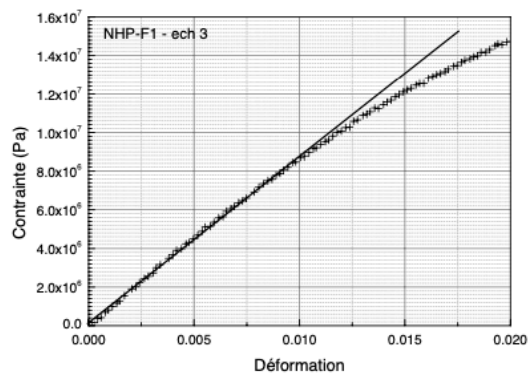
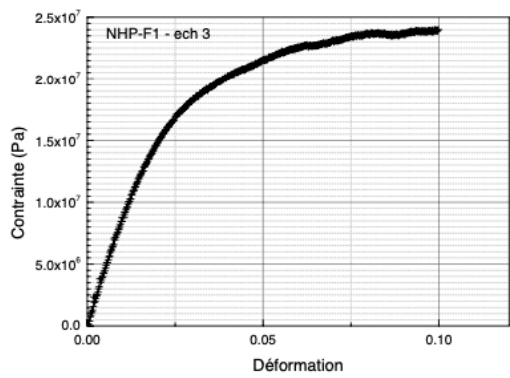
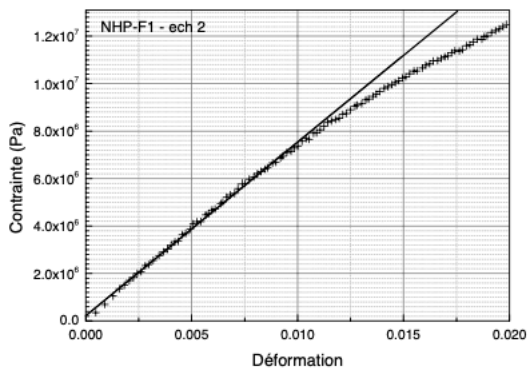
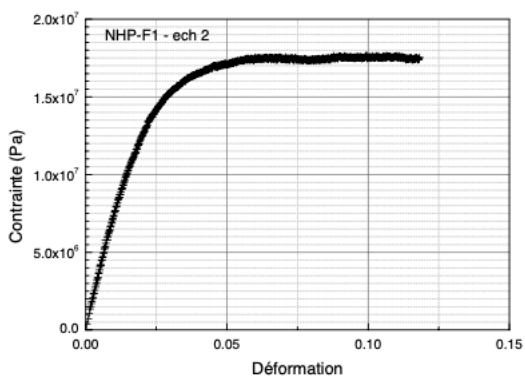
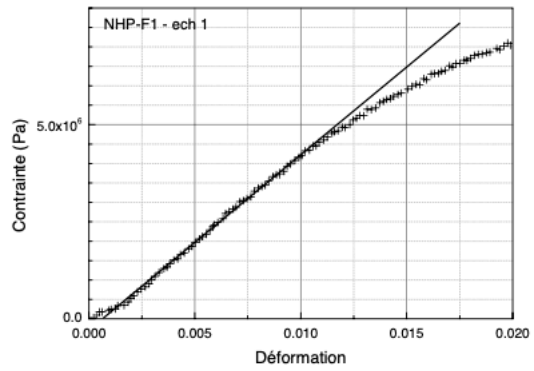
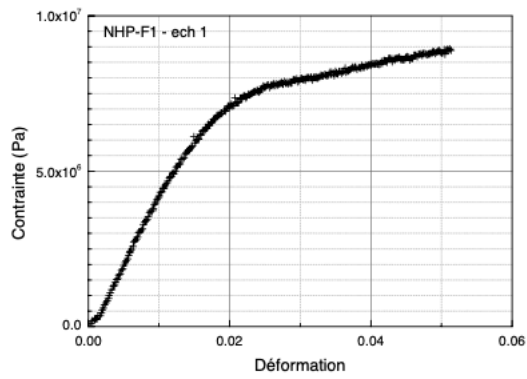
<sup>1</sup>+X,1+Y,+Z; <sup>2</sup>-X,1-Y,-Z; <sup>3</sup>1-X,-Y,-Z

# Module Élastique des membranes NHP

## NHP

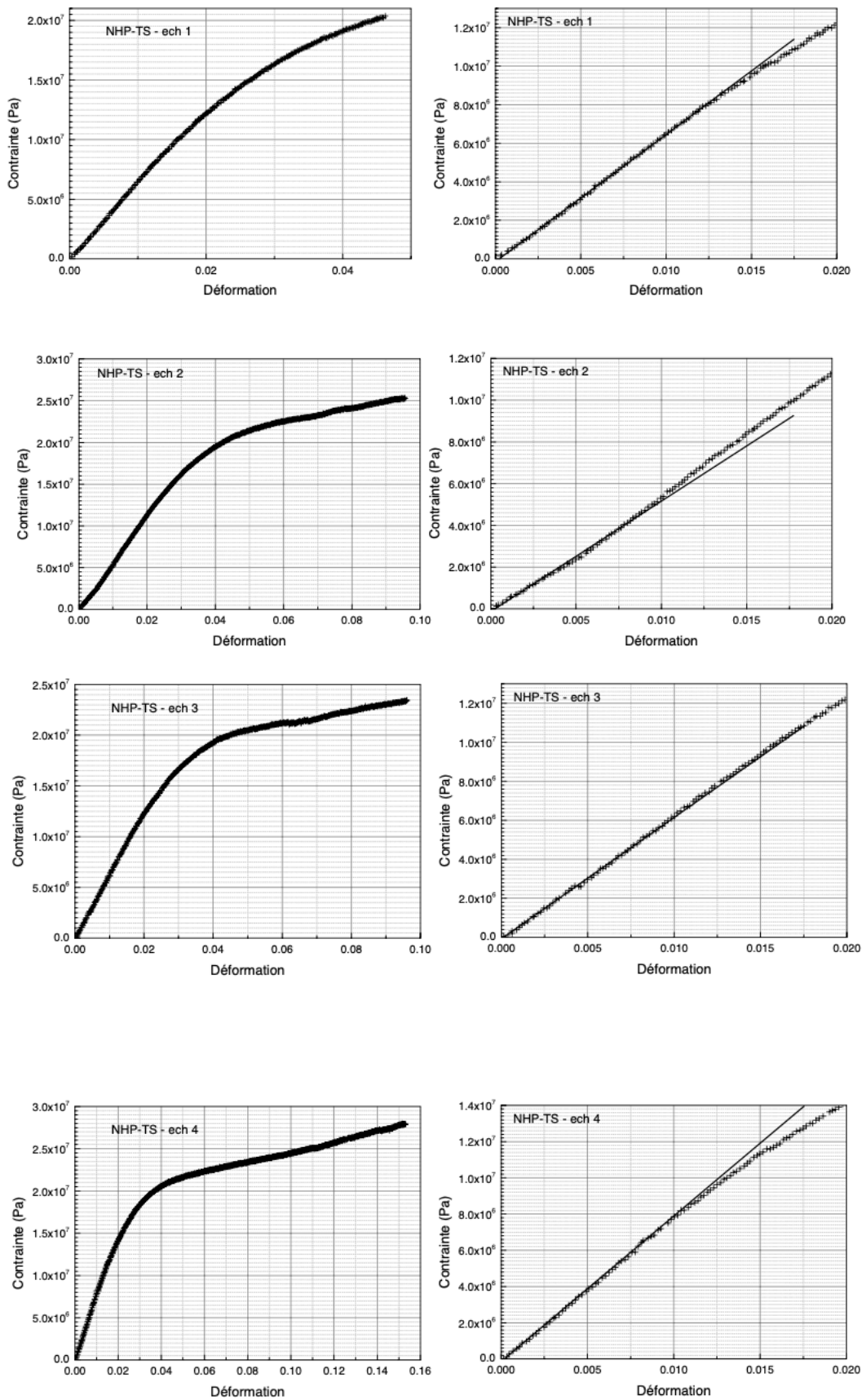


## NHP-F1

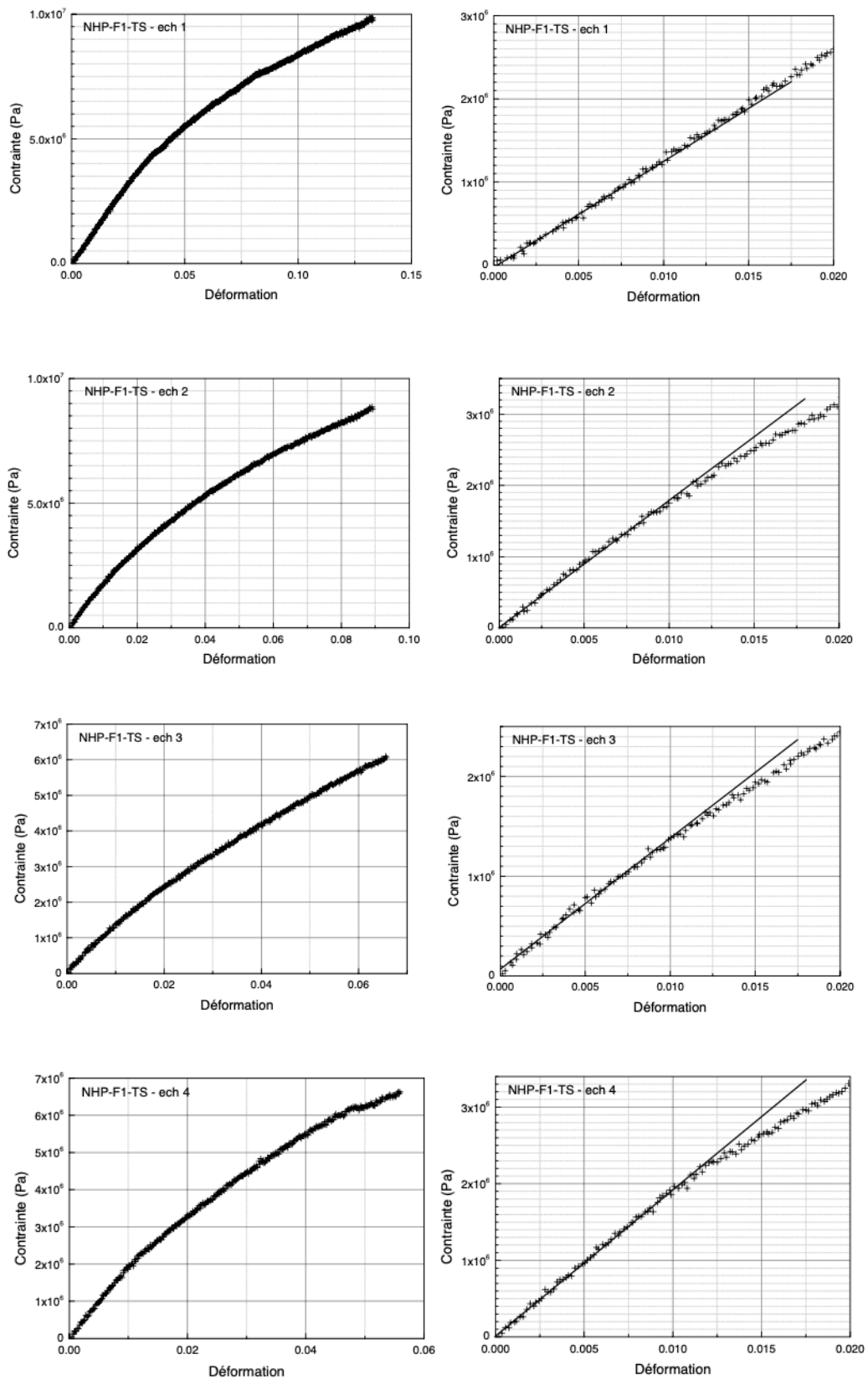




## NHP-TS



## NHP-F1-TS










# Publications acceptées/ soumise



Article

# Spin Cross-Over (SCO) Anionic Fe(II) Complexes Based on the Tripodal Ligand Tris(2-pyridyl)ethoxymethane

 Emmelyne Cuza <sup>1</sup>, Samia Benmansour <sup>2</sup> , Nathalie Cosquer <sup>1</sup> , Françoise Conan <sup>1</sup> , Sébastien Pillet <sup>3</sup>, Carlos J. Gómez-García <sup>2</sup>  and Smail Triki <sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S, 93837–29238 Brest CEDEX 3, France; Emmelyne.Cuza@univ-brest.fr (E.C.); nathalie.cosquer@univ-brest.fr (N.C.); Françoise.Conan@univ-brest.fr (F.C.)

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, C/Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Spain; sam.ben@uv.es (S.B.); Carlos.Gomez@uv.es (C.J.G.-G.)

<sup>3</sup> Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, UMR 7036, Boulevard des Aiguillettes, BP239 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France; sebastien.pillet@univ-lorraine.fr

\* Correspondence: smail.triki@univ-brest.fr; Tel.: +33-298-016-146

Received: 23 May 2020; Accepted: 5 June 2020; Published: 7 June 2020



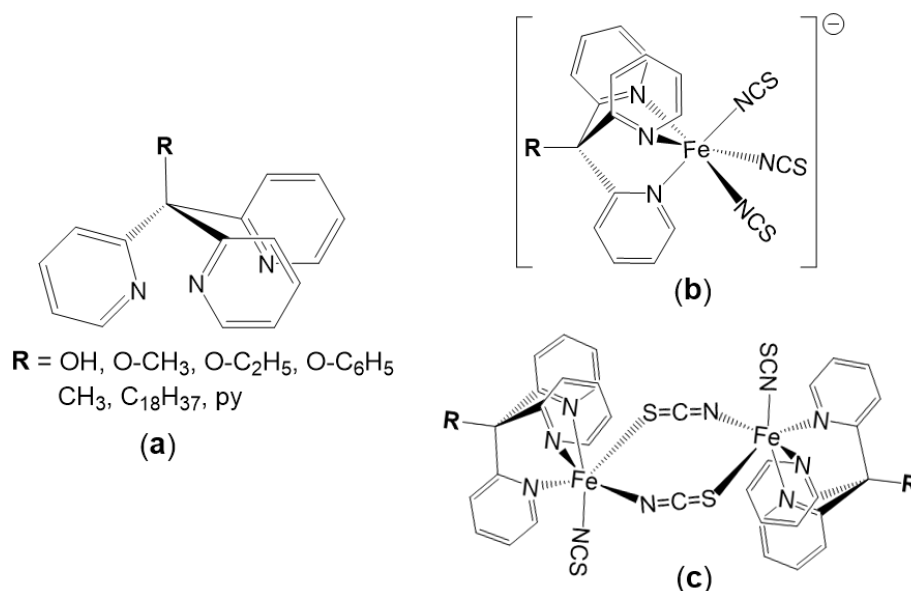
**Abstract:** Reactions of Fe(II) with the tripodal chelating ligand 1,1,1-tris(2-pyridyl)ethoxymethane (py<sub>3</sub>C-OEt) and (NCE)<sup>−</sup> co-ligands (E = S, Se, BH<sub>3</sub>) give a series of mononuclear complexes formulated as [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN, with E = S (**1**) and BH<sub>3</sub> (**2**). These compounds are the first Fe(II) spin cross-over (SCO) complexes based on the tripodal ligand tris(2-pyridyl)ethoxymethane and on the versatile co-ligands (NCS)<sup>−</sup> and (NCBH<sub>3</sub>)<sup>−</sup>. The crystal structure reveals discrete monomeric isomorph structures formed by a cationic [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> complex and by two equivalent anionic [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> complexes. In the cations the Fe(II) is facially coordinated by two py<sub>3</sub>C-OEt tripodal ligands whereas in the anion the three nitrogen atoms of the tripodal ligand are facially coordinated and the N-donor atoms of the three (NCE)<sup>−</sup> co-ligands occupy the remaining three positions to complete the distorted octahedral environment of the Fe(II) centre. The magnetic studies show the presence of gradual SCO for both complexes: A one-step transition around 205 K for **1** and a two-step transition for compound **2**, centered around 245 K and 380 K.

**Keywords:** tripodal ligands; iron complex; spin cross-over; infrared spectroscopy; magnetic properties

## 1. Introduction

In the last decade, spin cross-over (SCO) complexes are undoubtedly the most studied molecular systems among switchable materials thanks to their several potential applications, in particular, for the development of new generation electronic devices such as memories, molecular sensors and displays [1–10]. These complexes can be reversibly switched from high-spin (*HS*) state to the low-spin (*LS*) state by external physical stimuli such as temperature, pressure, or light irradiation. Even if this spin change can occur in general for some complexes based on transition metal ions with d<sup>4</sup>–d<sup>7</sup> electronic configurations, the Fe(II) octahedral complexes, with d<sup>6</sup> electronic configuration, remain, by far, the most investigated systems during recent decades [11–17]. While almost all the SCO materials reported up to today are either cationic or neutral [1–17], the number of anionic complexes exhibiting the SCO phenomenon is relatively limited compared to the several hundreds of examples of neutral and cationic complexes reported every year. To the best of our knowledge, all the anionic SCO complexes are based on Fe(III) [18–23] or Fe(II) [24–30]. For those based on Fe(II), three different

systems have been studied. The first system, reported in 2003 [24], concerns a series of Fe(II) complexes of chemical formula  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ), based on the hexadentate neutral ligand  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$  (tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine) and on the deprotonated  $(\text{L}^{\text{Me}})^{3-}$  anionic form forming a supramolecular 2D-array composed by  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}]^{2+}$  cations and  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]^-$  anions, both exhibiting SCO. This system can be viewed as interacting anionic and cationic Fe(II) SCO species in a two-dimensional structure. The second example, reported more recently [25], concerns a trinuclear complex  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ , based on the bridging anionic ligand 4-(1,2,4-triazol-4-yl)ethanedisulfonate (L), exhibiting a SCO transition above room temperature with a large hysteresis loop ( $>85$  K). The first example of the third system was reported in 2012 by T. Ishida et al. [26] as the first SCO example based on the rigid tetrakis(2-pyridyl)methane ( $\text{py}_4\text{C}$ ) ligand (see Scheme 1a,  $\text{R} = \text{py}$ ). In this example, the Fe(II) ion in the mononuclear anionic complex,  $[\text{Fe}(\text{py}_4\text{C})(\text{NCS})_3]^-$ , is surrounded by the  $\text{py}_4\text{C}$  tripodal ligand acting as tridentate through the nitrogen atoms of three pyridyl groups and by three thiocyanate anions acting as terminal co-ligands (see Scheme 1b,  $\text{R} = \text{py}$ ). As a result of this work and thanks to the chemical flexibility of the tripodal  $\text{py}_3\text{C-R}$  ligand that allows chemical modifications by changing the R groups (see Scheme 1a), the same group has reported in 2015 the two first SCO anionic complexes with  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$  as counter-ion:  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OH})(\text{NCS})_3]\cdot(1\text{-PrOH})_{0.5}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  [27] and  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-Me})(\text{NCS})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})$  [28], exhibiting gradual SCO at 282 and 330 K, respectively. After annealing at 400 K, the first salt led to the new phase:  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OH})(\text{NCS})_3]\cdot(\text{H}_2\text{O})$  that presents an abrupt transition with a thermal hysteretic behavior and a significant heating-rate dependence [27,28]. With the objective to understand the effect of the counter-ion and of the functional group of the organic ligand, Ishida et al. have completed their series with two other examples:  $[(\text{Ph})_4\text{P}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-Me})(\text{NCS})_3]$  [29] and  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}((\text{py})_3\text{C-}n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})(\text{NCS})_3]$  [30], exhibiting similar mononuclear structures and gradual SCO at 290 and 186 K, respectively.



**Scheme 1.** (a) Selected functionalized tris(2-pyridyl)methane ( $\text{py}_3\text{CR}$ ) ligands and examples of tridentate coordination modes observed in anionic (b) and neutral (c) Fe(II) complexes.

In addition to these SCO salts based on the anionic  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-R})(\text{NCS})_3]^-$  complexes (Scheme 1b), other related systems with different structural features have also been investigated. This concerns the dinuclear  $[\{\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OH})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2]\cdot(\text{PrOH})_2$  complex reported in 2015 by T. Ishida as the first SCO complex with a  $\text{FeN}_5\text{S}$  coordination sphere, in which two  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{COH})(\text{NCS})]$  units are doubly bridged by two end-to-end  $(\text{NCS})^-$  co-ligands [31] (Scheme 1c,  $\text{R} = \text{OH}$ ). More recently, some of us have reported a second dinuclear example,  $[\{\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OC}_6\text{H}_5)(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2]$ , based on

a similar tripodal ligand (see Scheme 1c, R = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), with a double  $\mu$ - $\kappa$ N: $\kappa$ S-SCN bridge in a head-to-tail configuration [32]. However, the magnetic studies of this compound revealed the presence of ferromagnetic interactions ( $J_{FeFe} = +1.08 \text{ cm}^{-1}$ ) and the absence of any SCO transition. These two uncommon dinuclear complexes with similar molecular structures exhibiting very different magnetic properties allowed us to perform experimental and theoretical magneto-structural studies that revealed that the large  $N_{py}$ -Fe<sup>II</sup> distances and bent N-bound terminal  $\kappa$ N-SCN ligands favour the *HS* state of the Fe<sup>II</sup> ions, while short  $N_{tripodal}$ -Fe<sup>II</sup> distances and almost linear Fe-N-C angles favour the *LS* state, allowing the SCO behaviour [32]. At the same time, we have enriched these uncommon polynuclear systems with a new Fe(II) 1-D coordination polymer,  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{-OMe})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})]_n$ , based on a similar tripodal ligand (see Scheme 1a: R = OMe) and thiocyanato ligand acting as a  $\mu$ - $\kappa$ N: $\kappa$ S-SCN single bridge in a head-to-tail configuration, for which the magnetic studies showed an abrupt and complete *HS/LS* transition at 199 K [33].

In view of the above observations and in order to further investigate the effect of the functional group of the tripodal ligand and that of the anionic co-ligand, on the structural features and on the SCO characteristics (e.g., transition temperatures, cooperativity and presence of the LIESST effect), we have developed an extensive synthetic work including: (i) Several functionalizations of the  $\text{py}_3\text{C-R}$  tripodal ligand by varying the size and the flexibility of the R functional group and (ii) other different anionic co-ligands such as  $(\text{NCSe})^-$  and  $(\text{NCBH}_3)^-$  or more sophisticated ones such as cyanocarbanion units involving several coordinating nitrile groups, and for which the geometry allows them to act as either terminal or multi-bridging co-ligands. In the present work, we report the syntheses, structural characterization, variable temperature infrared spectroscopy and magnetic properties of the two isomorph compounds:  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , with E = S (**1**) and BH<sub>3</sub> (**2**) that are the first Fe(II) spin SCO systems involving the tripodal ligand tris(2-pyridyl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) and  $(\text{NCS})^-$  and  $(\text{NCBH}_3)^-$  as versatile co-ligands.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Syntheses

The synthesis of tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) was carried out in two different steps, following previous published procedures [34,35] with slight modifications: (i) The reaction of one equivalent of 2-bromopyridine in the presence of *n*-BuLi at  $-80^\circ\text{C}$  in THF led to 2-Pyridyllithium. The resulting solution was then treated with one equivalent of 2,2'-dipyridyl ketone leading to a white powder which was characterized as tris(pyridin-2-yl)methanol ( $\text{py}_3\text{COH}$ ) after purification with a chemical yield of 88%, significantly higher than that reported in references 34–35 (See detailed synthesis and Figures S1–S3 in SI); (ii) the second step consists of a reaction in dimethylformamide under N<sub>2</sub> atmosphere at  $0^\circ\text{C}$  of tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane in the presence of sodium hydride and iodoethane, leading to a white powder which was characterized as tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) with a chemical yield of 85% (See detailed synthesis and Figures S4–S6). Compounds **1** and **2** were obtained as orange and red single crystals, respectively, by mixing a solution of the  $\text{NCE}^-$  co-ligand E = S (**1**) and BH<sub>3</sub> (**2**) with a solution of FeCl<sub>2</sub> and tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane at  $-32^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Description of the Structure

According to the spin state derived from the colour at room temperature and to the magnetic properties detailed below, for the two compounds **1** and **2**, the crystal structure of  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**1**) was determined at 293 K and 100 K, while the structure of  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCBH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**) was determined at 200 K. The unit cell parameters, crystal and refinement data, and the pertinent bond distances and angles are summarized in Tables 1 and 2, respectively, for both compounds.



**Table 1.** Crystal data and structure refinement of complexes [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (E = S (1), BH<sub>3</sub> (2)).

	1		2
Temperature/K	293	100	200
Color	Orange	Red	Red
Formula	C <sub>82</sub> H <sub>74</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub>		C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>4</sub> B <sub>6</sub>
F. Wt.	1763.52		1654.16
Space group	P-1		P-1
Crystal system	Triclinic		Triclinic
A/Å	11.6683(5)	11.432(5)	11.6827(8)
B/Å	11.9026(7)	11.829(5)	12.0204(10)
C/Å	17.1711(9)	16.857(5)	16.9162(11)
A/°	78.192(5)	78.072(5)	78.389(6)
B/°	88.279(4)	88.037(5)	87.805(6)
Γ/°	66.544(5)	65.879(5)	65.767(7)
V/Å <sup>3</sup>	2137.9(2)	2032.4(14)	2119.3(3)
Z	1	1	1
ρ <sub>calc</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.370	1.441	1.296
2θ range (deg)	6.834–58.856	6.527–58.824	6.508–58.484
Total reflections	18,918	26,672	15,809
Unique reflections/R <sub>int</sub>	9830/0.0458	9534/0.0722	9657/0.0701
Data with I > 2σ(I)	5988	6916	5051
N <sub>var</sub>	523	523	550
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> on I > 2σ(I)/wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all)	0.0692/0.2053	0.0605/0.1752	0.0823/0.2752
GooF <sup>c</sup> on F <sup>2</sup>	1.028	1.066	0.997
Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )/Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.892/−0.703	2.110/−1.047	1.177/−1.490

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = Σ|F<sub>o</sub>−F<sub>c</sub>|/F<sub>o</sub>; <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> = [Σ((F<sub>o</sub><sup>2</sup>−F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>))<sup>2</sup>]/Σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>; <sup>c</sup> GooF = [(Σ(ω(F<sub>o</sub><sup>2</sup>−F<sub>c</sub><sup>2</sup>))<sup>2</sup>)/(N<sub>obs</sub>−N<sub>var</sub>)]<sup>1/2</sup>.

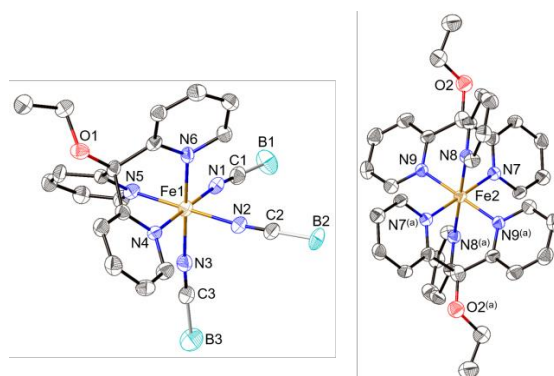
**Table 2.** Fe-N bond lengths (Å) and Σ and θ distortion parameters (°) for compounds 1 and 2.

	1		2
	293 K	100 K	200 K
Fe1-N1	2.083(4)	1.949(3)	1.944(4)
Fe1-N2	2.086(4)	1.956(3)	1.954(4)
Fe1-N3	2.110(4)	1.965(3)	1.943(5)
Fe1-N4	2.237(3)	1.987(3)	1.978(4)
Fe1-N5	2.180(3)	1.948(3)	1.943(4)
Fe1-N6	2.191(3)	1.952(3)	1.945(4)
<d <sub>(Fe-N)</sub> >	2.148(4)	1.959(3)	1.951(5)
Σ	62.2	15.4	16.2
θ	111.0	40.5	44.6
Fe2-N7	2.003(3)	1.989(3)	1.998(4)
Fe2-N8	1.962(3)	1.960(3)	1.947(4)
Fe2-N9	1.957(3)	1.954(3)	1.963(4)
<d <sub>(Fe-N)</sub> >	1.974(3)	1.968(3)	1.969(4)
Σ	18.4	17.4	19.7
θ	43.4	43.4	46.0

Σ is the sum of the deviation from 90° of the 12 *cis* angles of the FeN<sub>6</sub> octahedron; 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 [36].

The crystallographic structural parameters (chemical formula, space group, cell parameters) clearly reveal that both compounds, [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (E = S (1) and

BH<sub>3</sub> (2)) are isomorph and, therefore, we can expect that main structural differences should arise from the slight differences of their chemical formulae ((NCS)<sup>−</sup> for 1 and (NCBH<sub>3</sub>)<sup>−</sup> for 2). The asymmetric unit of both structures contains one [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation (Fe2 ion) centred on a crystallographic inversion centre, one [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCE)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> anion (Fe1 ion) and an acetonitrile solvent molecule, both located on general positions (Figure 1 and Figure S7). The Fe(II) ions in both complex units are hexa-coordinated by six N atoms: in the [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations, the Fe(II) ion (Fe2) is facially coordinated by two crystallographically equivalent (py<sub>3</sub>C-OEt) tripodal ligands, through the six nitrogen atoms arising from the three pyridyl groups of each tridentate ligand (N7, N8, N9, and N7<sup>(i)</sup>, N8<sup>(i)</sup>, N9<sup>(i)</sup>), while the Fe(II) ion (Fe1) of the anionic complex, [Fe((py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>)]<sup>−</sup>, is surrounded by the three nitrogen atoms (N4, N5, N6) arising from the three pyridyl groups of the tripodal ligand and from the three (NCE)<sup>−</sup> anions acting as terminal κN-SCN terminal co-ligands (N1, N2, N3) to complete the distorted octahedral environment of the iron(II) ion (Figure 1). Examination of the Fe-N bond distances and N-Fe-N bonds angles (see below) allows us to describe the metal environment as distorted FeN<sub>6</sub> octahedrons in both anionic and cationic complexes in the two compounds (1 and 2). The three Fe2-N bond distances (Table 2) in the [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cationic units observed for compounds 1 and 2 (Fe2-N7, Fe2-N8 and Fe2-N9) are quite similar and did not show any significant differences with temperature as indicated by the averaged <d<sub>(Fe2-N)</sub>> values depicted in Table 2 (<Fe2-N>:1.974(3) and 1.968(3) Å for 1 at 293 and 100 K, respectively, and 1.969(4) Å at 200 K for 2). This low distortion of the coordination sphere with respect to the O<sub>h</sub> symmetry in compound 1 (293 and 100 K) and 2 (200 K) is clearly confirmed by almost similar values of their corresponding angular distortion parameter (Σ) [36] depicted in Table 2 (18.4 and 17.4° for 1 at 293 and 100 K, respectively, and 19.7° for 2). In contrast, the six Fe1-N bond distances in the anionic complex of compound 1 at 293 K show significant differences (Table 2). Thus, the three Fe1-N distances from the N atoms (N1, N2 and N3) of the terminal κN-SCN ligands (2.083(4), 2.086(4) and 2.110(4) Å) are shorter than the bond distances of the nitrogen atoms (N4, N5 and N6) of the tridentate rigid tripodal ligand (2.237(3), 2.180(3), 2.191(3) Å). This deformation of the coordination sphere is further confirmed by the bond angles that deviate considerably from the ideal values (the *cis* angles range from 79.16° to 94.90° whereas the *trans* angles are in the range 167.52° to 174.87°) and by the relatively high values of the distortion parameter (Σ = 62.2°) [36]. At low temperature (100 K), this strong distortion is clearly reduced as shown by the six Fe1-N almost equivalent bond distances and by a much lower distortion parameter (Σ = 15.4°). Similarly, the anionic complex [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCBH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> part of compound 2 at 200 K, displays equivalent Fe1-N bond distances (1.943–1.978 Å) and low distortion parameter (Σ = 16.2°) which are almost similar to those observed for the cationic units [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> of 1 and 2. (Σ = 17.4–19.7°).

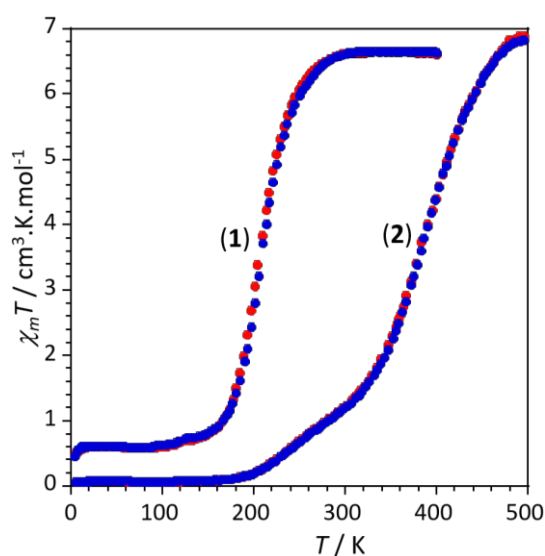


**Figure 1.** View of the anionic [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCBH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> and the dication [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> complexes in [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCBH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (2) showing the atom labelling scheme and the coordination environment of the two Fe(II) ions (Fe1 and Fe2). Similar structure for [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (1). Codes of equivalent positions: (a) = −x, −y, −z.

Finally, it is worthy to note that the different coordination spheres described above can be highlighted according to the values of the Fe-N distances and of the distortion parameters which are known to be highly sensitive to the spin state of metal ion. Indeed, the spin state (high-spin (*HS*) or low-spin (*LS*)) of each Fe(II) ion can be assigned according to the average value of the Fe-N bond distances ( $\langle\text{Fe-N}\rangle_{LS} \approx 2.0 \text{ \AA}$ ;  $\langle\text{Fe-N}\rangle_{HS} \approx 2.2 \text{ \AA}$ ) and to the value of the distortion parameters since high degree of distortion of the  $\text{FeN}_6$  octahedron is indicative of *HS* configuration [11–17,36]. Ultimately, the  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  values (1.974(3) and 1.968(3)  $\text{\AA}$  for **1** at 293 and 100 K, respectively, and 1.969(4)  $\text{\AA}$  for **2** at 200 K) and the relatively low  $\Sigma$  parameters (18.4° for **1** at 293 K, 17.4° for **1** at 100 K and 19.7° for **2**) observed for the cationic complexes  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2]^{2+}$  in both compounds are characteristic of the *LS* state. In contrast, the much more distorted coordination sphere observed for the anionic complex in **1** at 293 K ( $\langle\text{Fe-N}\rangle = 2.148(4) \text{ \AA}$ ,  $\Sigma = 62.2^\circ$ ,  $\theta = 111.0^\circ$ ), associated with its lower distortions ( $\Sigma = 15.4^\circ$ ,  $\theta = 40.5^\circ$ ) and to significant contraction ( $\langle\text{Fe-N}\rangle = 1.959(3) \text{ \AA}$ ) at 100 K, reveal the presence of a SCO in compound **1** (see discussion below).

### 2.3. Variable Temperature Magnetic Properties and Infrared Spectroscopy

In line with the structural conclusions above mentioned, variable temperature susceptibility measurements were performed in the temperature range 2–400 K for **1** and 2–500 K for **2**. The thermal variation of the product of the molar magnetic susceptibility times the temperature ( $\chi_m T$ ) are shown in Figure 2 for both complexes.

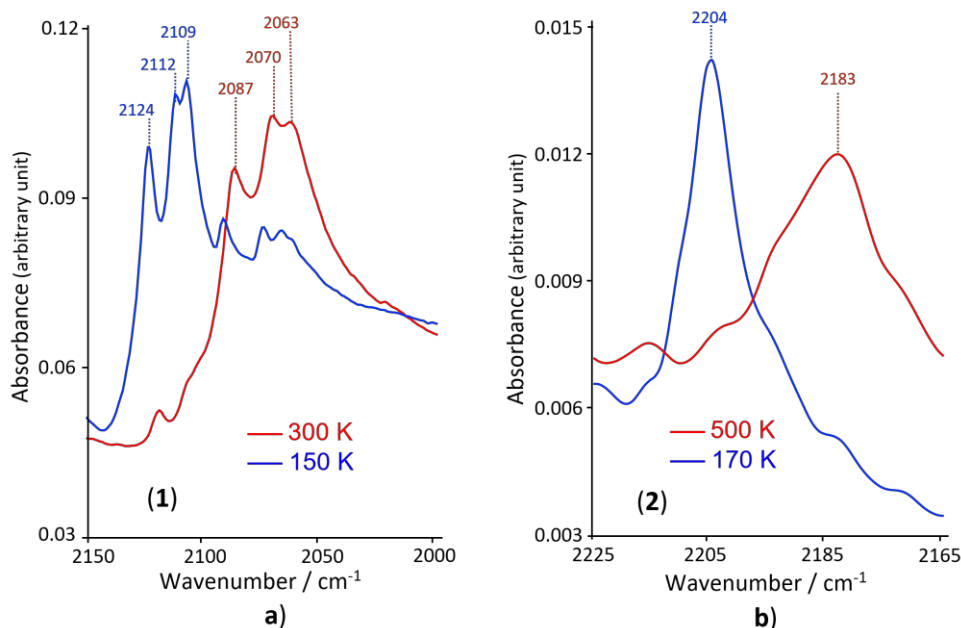


**Figure 2.** Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for complexes **1** and **2** in the cooling (blue dots) and warming (red dots) scans.

The  $\chi_m T$  values per formula (two Fe(II) ions) at 400 K for compound **1** ( $\approx 6.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) and at 500 K for compound **2** ( $\approx 6.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) are the expected spin only values for two isolated metal ions with  $S = 2$  and  $g \approx 2.1$  and indicate the presence of two magnetically isolated Fe(II) ions in the *HS* state ( $S = 2$ ) [11–17]. Upon cooling, the  $\chi_m T$  value of **1** remains almost constant down to approximately 245 K where it shows a quite abrupt decrease reaching a plateau of ca.  $0.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  below 150 K, corresponding to a residual *HS* fraction of ca. 10%. This behaviour indicates the presence of an incomplete *HS* to *LS* transition at  $T_{1/2} = 205 \text{ K}$ , as also revealed by the thermochromism observed in the single crystals (orange at 293 K and red below 150 K). The  $\chi_m T$  product of **2** shows an abrupt decrease from 500 K until approximately 360 K and then decreases in a much more gradual way reaching a value of  $0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at ca. 180 K that remains constant below this temperature, indicating the presence of a complete and gradual *HS* to *LS* two-step-like transition centred at around 245 K and 380 K. For both complexes the magnetic properties were measured in both cooling and warming modes, but

no significant hysteretic effects were detected. We have also performed photomagnetic studies of both samples by irradiating the samples with a green laser at 10 K for several hours without detecting any noticeable increase of the magnetic moment in both samples.

To confirm the Fe(II) spin state at high and low temperatures, the presence of the incomplete *HS* to *LS* transition for **1** with a residual *HS* fraction of ca. 10% in the *LS* region (see Figure 2) and the presence of an almost complete spin transition for **2**, we have performed infrared spectroscopy in the 2150–2200  $\text{cm}^{-1}$  range corresponding to the fundamental stretching vibration of the NCS and  $\text{NCBH}_3$  moieties. It is well known that the intensity of these stretching vibrations is very sensitive to the spin state of the metal ion [37–43]. According to the thermal dependences of the  $\chi_m T$  products depicted in Figure 2 for the two complexes, we have studied the NCS stretching vibrations for **1** at 300 and 150 K, and the  $\text{NCBH}_3$  vibrations at 500 and 170 K for **2**. The final infrared spectra in the region of the C-N frequency for the *HS* and *LS* of each compound are depicted in Figure 3.



**Figure 3.** Infrared spectra for compounds **1** (a) and **2** (b) in the 2150–2200  $\text{cm}^{-1}$  region, showing the principal bands that are temperature sensitive.

Both complexes, show a clear evolution of the  $\nu(\text{CN})$  modes with temperature, in agreement with the presence of the SCO: At 300 K, complex **1** presents three strong vibration modes around 2063, 2070 and 2087  $\text{cm}^{-1}$  (see Figure 3a, red band), while at 150 K, corresponding to the *LS* region (see Figure 2), three strong bands, characteristic of the *LS* state, appear at higher wavenumbers (2109, 2112 and 2124  $\text{cm}^{-1}$ ), in addition to the persistence of the three bands observed at 300 K, but with lower intensities (Figure 3a, blue band). This spectrum confirms the predominance of the *LS* state at 150 K and the persistence at low temperature of the three weak *HS* characteristic bands, confirms the presence of a significant *HS* fraction at 150 K, in agreement with the magnetic studies.

For complex **2**, the infrared spectrum at 500 K shows a large strong band around 2183  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of the *HS* spin state, in agreement with the magnetic studies (see Figure 3b, red band), while at 170 K a strong band appears around 2204  $\text{cm}^{-1}$  (see Figure 3b, blue band) which should be attributed to the *LS* state as revealed by the magnetic studies. The temperature dependence of the infrared spectrum of complex **2** does not show significant persistence of the strong characteristic bands of the *HS* state at low temperature, confirming the complete nature of the *HS* to *LS* transition in compound **2**.

#### 2.4. Magneto-Spectroscopic and Structural Relationships

Based on the transition temperatures derived from the magnetic studies above and on the temperature regions of the SCO transition in **1** and **2**, the crystal structure of **1** has been determined at 293 and 100 K, corresponding, respectively to the *HS* and *LS* states; while the crystal structure of **2** has been only studied at 200 K to characterize the *LS* state since the *HS* state, expected above 500 K, could not be reached by our single crystal X-ray equipment. However, this lack of high temperature structural data is compensated by the infrared studies performed in the temperature range 100–500 K since it is well known that the infrared spectroscopy is a very useful tool for the characterization of the *HS* and *LS* states [37–43]. Therefore, the average value of the Fe-L distances (Fe-N) and the distortion parameter ( $\Sigma$ ) derived from the X-ray single crystal structural data [11–17,36], as well as the thermal evolution of the infrared vibration bands, which are highly sensitive to the Fe(II) spin state, will be used in this section to confirm the spin state on the Fe(II) centres.

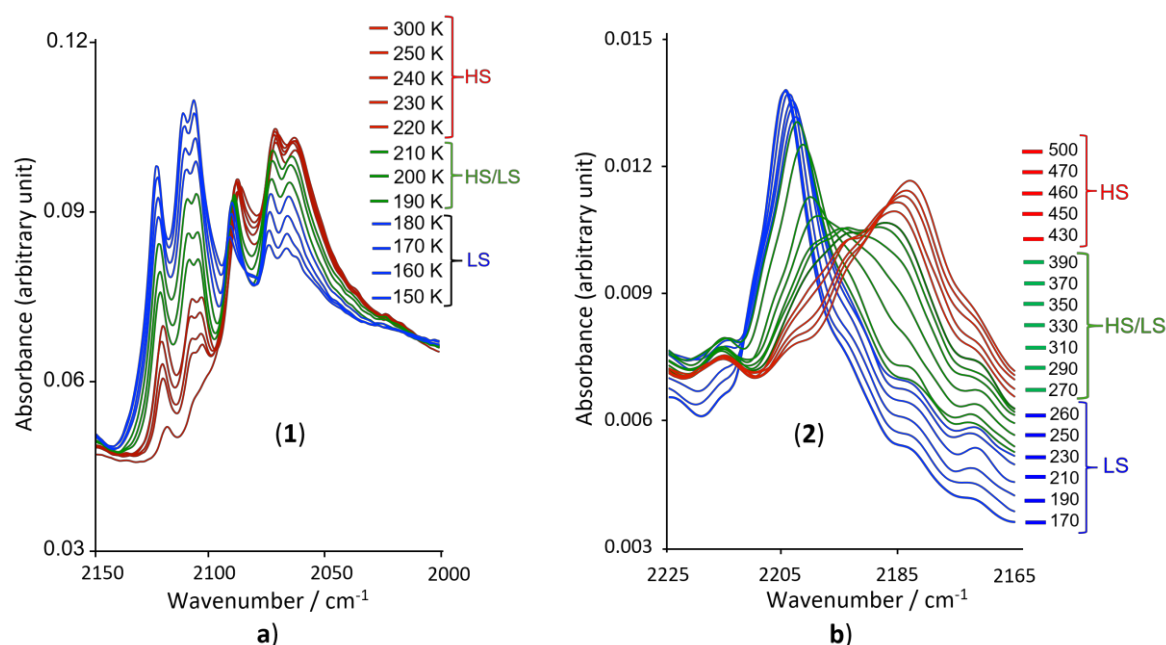
Table 1 lists the average values of the Fe-N bond lengths and that of the  $\Sigma$  and  $\theta$  distortion parameters for all the Fe(II) centres of the three structures (structure of **1** at 293 and 100 K, and structure of **2** at 200 K). Similarly, it is noteworthy that each structure involves two iron(II) centres, the first one (Fe1), from the anionic complex  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**1**),  $\text{BH}_3$  (**2**)), and the second one (Fe2) from the cationic complex  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2]^{2+}$ . The average values of the Fe-N ( $\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$ ) bonds of the coordination sphere of the cation (1.973(2) Å and 1.963(2) Å for **1** at 100 and 300 K, respectively and 1.970(3) Å for **2** at 200 K) as well as the corresponding value of the  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]^-$  anion in **1** at 100 K (1.958(3) Å) are very similar and agree with the *LS* state nature of the Fe2 centres in all cationic complexes and in the anionic unit of **1** at 100 K, as also confirmed by the relatively low value of the  $\Sigma$  distortion parameter (in the range 15.1–19.1°) [11–26,29]. Thus, among all the metal centres, only the Fe1 ion from the anionic complex  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]^-$  of **1** at 293 K displays higher average  $\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$  value (2.146(3) Å) and more important distortion ( $\Sigma = 62.2^\circ$ ,  $\theta = 111.0^\circ$ ) which are in good agreement with the corresponding values observed for the *HS* Fe(II) ion in a  $\text{FeN}_6$  distorted octahedral environment [11–17,24–33,36] and with the magnetic data.

The crystal structural characterization shows that the two complexes display discrete mononuclear structures which differ only in the three ancillary ligands (Figure 1). The overall crystal packing is assisted by intricate C-H...S hydrogen bonds for **1**, which are very similar in compound **2** through C-H...B interactions (Figure S8a), together with  $\pi$ - $\pi$  interactions between the  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]^-$  anionic complexes (Figure S8b). As shown in Figure S9, no significant strong intermolecular interactions are really dominant in the crystal packing, suggesting the absence of any significant cooperative effects as revealed by the gradual switching behaviours and the lack of hysteresis shown in Figure 2. However, the two compounds differ markedly by their overall transition temperatures since compound **1** exhibits a one-step transition centred at 205 K; while complex **2** displays higher transition temperatures with a two-step behaviour at around 245 K and 380 K. This observation led us to examine the Fe-N-CS bond angles in the two complexes. According to one of our recent experimental and theoretical magneto-structural work on SCO systems involving NCS units as ancillary co-ligands, some of us suggested that the bent configuration of the N-bound terminal thiocyanato ligand promotes a weaker ligand field on the Fe(II) ion than the linear one [32,33]. Examination of the Fe-N-CS angles summarized in Table 3 for the three crystal structures, clearly shows that the Fe-N-C(S) angles observed for complex **1** at 293 K present the higher deviation ( $\langle \text{Fe-N-C} \rangle = 166.7(4)^\circ$ ) with respect to the linearity, with similar trend between the Fe-N-C(S) angles observed for **1** at 100 K ( $\langle \text{Fe-N-C} \rangle = 171.7(3)^\circ$ ) and the Fe-N-C(B) angles observed for **2** at 200 K ( $\langle \text{Fe-N-C} \rangle = 174.0(4)^\circ$ ). These structural observations suggest the following classification of the ligand field strength (**1** (*HS*, 293 K) < **1** (*LS*, 100 K) < **2** (*LS*, 200 K)) [32,33], and confirms, as expected, that the ligand field is stronger in complex **2** involving the  $\text{NCBH}_3^-$  ancillary co-ligand, in agreement with its higher transition temperature derived from the magnetic studies [44].

**Table 3.** Fe-N-C bond angles (°) arising from the bent N-bound terminal  $\kappa$ N-ECN coordination mode (E = S (1), BH<sub>3</sub> (2)).

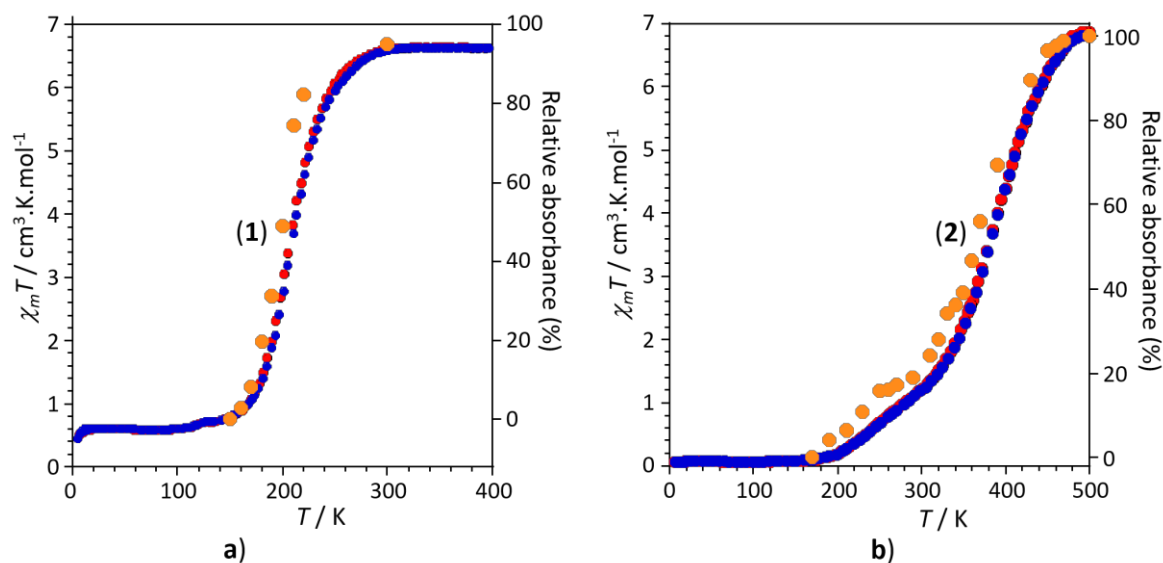
	1		2
	293 K	100 K	200 K
Fe1-N1-C1	165.7(4)	171.0(3)	172.5(4)
Fe1-N2-C2	159.7(4)	168.5(3)	174.1(4)
Fe1-N3-C3	174.7(4)	175.7(3)	175.3(4)

As mentioned above, the infrared spectroscopy has been used in the present work to know more on the thermal evolution of the *HS* and *LS* state of both compounds. According to the chemical nature of the two compounds, their spin can be, in principle, studied using either stretching vibration of NCS and NCBH<sub>3</sub> moieties or those of the Fe-N bonds. However, we have decided to focus our efforts on the thermal dependence of the infrared spectra of the stretching vibration of NCS and NCBH<sub>3</sub> moieties (2150–2200 cm<sup>-1</sup> in the case of complexes 1 and 2). That choice was justified by the fact that each compound is composed of two different Fe(II) complexes: [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cationic complexes involving only *LS* Fe(II) centres, and [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (E = S (1) and BH<sub>3</sub> (2)) anionic complexes exhibiting thermal spin transition; this should allow clearer discrimination of the three possible spin state configurations (*HS* or *LS* single spin state, and *HS/LS* mixed spin state). Thus, for each compound, we have recorded the infrared spectra in the vicinity of the SCO transitions from 300 to 150 K for 1 (Figure 4a) and from 500 to 170 K for 2 (Figure 4b).

**Figure 4.** Temperature dependences of the infrared spectra in the temperature region 300–150 K, for compound 1 (a) and in the temperature region 500–170 K for 2 (b).

For 1, the intensity of the three  $\nu$ (NCS) vibrational bands observed at 2063, 2070 and at 2087 cm<sup>-1</sup>, characteristic of the *HS* state, gradually decrease with decreasing the temperature from 300 to 150 K. As discussed above, even at 150 K, the three infrared bands persist (Figure 4a), suggesting the presence of a residual Fe(II) *HS* state, in agreement with the magnetic studies. As the intensity decreases, three other bands, characteristic of the *LS* state, appear at higher wavenumbers (2109, 2112 and 2124 cm<sup>-1</sup>) whose intensities gradually increase with decreasing the temperature. Similar trend was observed for the  $\nu$ (NCB) vibrational bands of compound 2 (Figure 4b); the intensity of characteristic band of the *HS* state, observed at 2183 cm<sup>-1</sup>, decreases with decreasing the temperature from 500 to 170 K, while a new

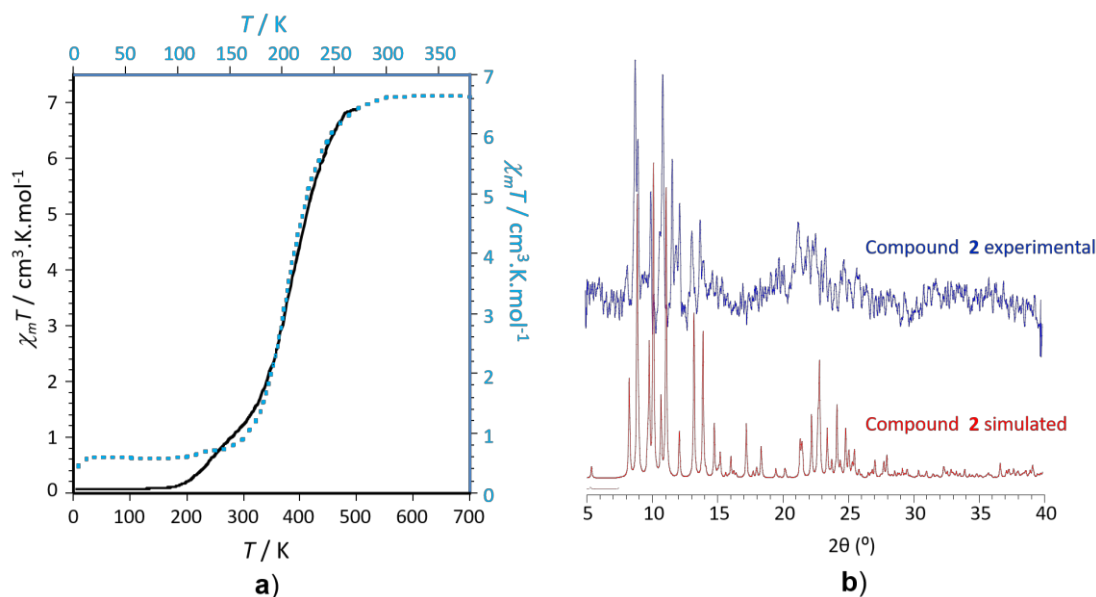
band, characteristic of the *LS* state, appears at higher wavenumbers ( $2204\text{ cm}^{-1}$ ). To better assign each vibrational band to the corresponding spin state and to study the global consistency of the experimental data of the thermal dependence of the infrared spectroscopy in both compounds, we have correlated the results of the thermal dependence of the  $\chi_m T$  product derived from magnetic measurements and those of the thermal evolution of the intensity of the infrared bands for both compounds. The data, summarized in Figure 5, show an excellent correlation between the thermal evolution of the  $\chi_m T$  product and the intensity of one of the *HS* characteristic bands ( $2063\text{ cm}^{-1}$  for **1** and  $2183\text{ cm}^{-1}$  for **2**), showing a significant change in the temperature region where the thermal spin transition occurs in the magnetic data for both compounds.



**Figure 5.** (a) Temperature dependences of the  $\chi_m T$  product and of the relative absorbance of the  $\nu(\text{CN})$  band observed at  $2063\text{ cm}^{-1}$  (•) for compound **1**. (b) Temperature dependences of the  $\chi_m T$  product and of the relative absorbance of the  $\nu(\text{CN})$  band observed at  $2183\text{ cm}^{-1}$  (•) for compound **2**.

Finally, it is important to note that one of the more intriguing observations in this contribution concerns the SCO behaviour observed for compound **2** that shows two-step transition centred around 245 K and 380 K, while compound **1** exhibits a residual *HS* fraction of ca. 10% below 150 K. This unexpected behaviour was also confirmed by the temperature dependence of the infrared spectra as clearly shown in Figure 5b for which the data derived from the infrared studies (thermal variation of the intensity of the infrared band observed at  $2063\text{ cm}^{-1}$ ) perfectly fits with the two steps for **2** and the residual fraction for **1** revealed by the magnetic data.

Juxtaposition of the two-step behaviour (500–320 K and 320–200 K, see Figure 5b) of compound **2** with that observed for complex **1** in the temperature range of 260–160 K (see transition region in Figure 5a) reveals that the profile of the  $\chi_m T$  vs.  $T$  portion in the range 500–320 K (first step of **2**) is close to that of **1** (see temperature range 260–100 K). Such juxtaposition, clearly depicted in Figure 6a, corresponds to that expected for two isomorph complexes for which the magnetic behaviours should only be differentiated by their transition temperatures, according to their ancillary co-ligands ( $\text{NCS}^-$  for **1** and  $\text{NCBH}_3^-$  for **2**) that promotes different ligand field energies. We can therefore conclude that the first step observed for **2** in the range 500–320 K may be related to the isomorph crystal structures described above for both complexes, while the second step may be induced by unexpected structural changes.



**Figure 6.** (a) Temperature dependences of the  $\chi_m T$  product of **1** (black solid line) and **2** (blue dashed line) showing similar behaviours above 320 K, when the transition temperatures are not taken into account; (b) observed and calculated X-ray powder diffraction patterns for compound **2**.

To shed light on the presence of such second step, we have performed additional X-ray experiments at room temperature near the centre of the second step observed for **2**: (i) The single crystal structure could not be determined correctly at 293 K because of the low diffraction power of the single crystals due to the low crystallinity of the sample. This was confirmed by the powder X-ray diffraction recorded on crushed single crystals which does not give a well-resolved X-ray diffraction pattern (see Figure 6b and Figure S10). The main diffraction peaks identified from the simulated diffraction pattern fits perfectly with the observed ones, while no other strong peaks are observed in the experimental pattern, which confirms first the purity of the powder sample and that no additional crystalline phase coexist, which could have corresponded to the second transition step. On the contrary, the observed diffraction pattern shows strong broad diffuse scattered signal, which is most probably the signature of an amorphous phase, which can be at the origin of to the second step. A different process is demonstrated by the powder X-ray diffraction for compound **1**. In this case, the simulated and measured diffraction patterns match perfectly without any diffuse signal, ruling out the possibility of an additional amorphous phase. In that case, the residual fraction is present in the well crystalline phase, and contributes to the derived single crystal structure. As a matter of fact, the Fe-N and  $\langle d_{(\text{Fe-N})} \rangle$  bond distances are systematically slightly higher for compound **1** at 100 K, by comparison with compound **2** at 200 K (see Table 2).

### 3. Experimental Section

#### 3.1. Starting Materials

Organic starting compounds, iron salts, and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and Acros Organic. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories. Dried solvents were prepared by refluxing for one day under nitrogen over appropriate drying agents (sodium and benzophenone for tetrahydrofuran (THF), calcium hydride for methanol, barium oxide under vacuum for dimethylformamide (DMF), sodium for ethanol), others solvents used were dried through drying column. All the ligand syntheses were carried out under nitrogen atmosphere by using a dual manifold vacuum/nitrogen line and standard Schlenk techniques.



### 3.2. Syntheses of Tris(pyridin-2-yl)methanol ( $py_3C-OH$ ) and Tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $py_3C-OEt$ )

The syntheses were performed following the previous published procedures [34,35] with slight modifications which induce more significant yields.

#### 3.2.1. Synthesis of Tris(pyridin-2-yl)methanol ( $py_3C-OH$ )

A solution containing 2-bromopyridine (6.32 g; 3.8 mL; 40.0 mmol) and 50 mL of distilled THF was cooled to  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere. Then *n*-BuLi (20.0 mL, 50.0 mmol) was added dropwise leading to a bright red solution. After stirring for 15 min at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , a solution of 2,2'-dipyridyl ketone (7.36 g, 40.0 mmol), which was dissolved beforehand in 50 mL of THF, was slowly added to avoid an increase of the temperature. The resulting marine blue solution was then stirred at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  until the coloration became deep purple, and stirred again for 2 h at room temperature (see Scheme S1). The reaction was quenched with 30 mL methanol, and warmed to room temperature. The final solution was filtered to remove the white precipitate and 100 mL of water was added. The aqueous phase was extracted with 200 mL of dichloromethane, dried over magnesium sulfate, and evaporated using a rotary evaporator. The brown oil resulting compound was purified using 5 mL of acetone and left in the freezer overnight at  $-28\text{ }^\circ\text{C}$ , to obtain a white powder (9.26 g, 35.2 mmol, yield 88%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $py_3C-OH$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : 7.20 (3H, CH aromatic, q, 3JH-H = 5 Hz, H3), 7.68 (3H, CH aromatic, td, H4), 7.75 (3H, CH aromatic, q, 3JH-H = 8 Hz, H5), 8.46 (3H, CH aromatic, 3JH-H = 5 Hz, td, H2).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $py_3COH$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : 81.27 (C7), 121.36 (C3), 122.01 (C5) 135.46 (C4), 146.87 (C2), 161.99 (C6).

#### 3.2.2. Synthesis Tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $py_3C-OEt$ )

Under Nitrogen atmosphere, in a 50 mL flask was dissolved tris(pyridyl)methanol (400 mg, 1.52 mmol) in 4 mL of distilled *N,N'*-dimethylformamide. Then sodium hydride was quickly and carefully added (180 mg, 7.50 mmol) and the mixture was stirred for 30 min at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  before adding dropwise 1-iodoethane (249 mg, 165  $\mu\text{L}$ , 1.60 mmol). After stirring for 5 h at room temperature, the reaction was quenched with 20 mL of acetone/methanol (1:1) solution (see Scheme S2). Then a volume of 10 mL of water was added before evaporating the organic phase with a rotary evaporator. The crude product was extracted with dichloromethane and purified in a 1:4 mixture of acetone: Pentane, one night in the freezer. The molecule was obtained as a white powder (375 mg, 1.2 mmol, 85%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $py_3C-OEt$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : 1.24 (3H, CH<sub>3</sub>, t, 3JH-H = 7.2 Hz, H10), 3.37 (2H, CH<sub>2</sub>, q, 3JH-H = 7.2 Hz, H9), 7.13 (3H, CH aromatic ring, q, 3JH-H = 8 Hz, H3), 7.65 (3H, CH aromatic ring, q, 3JH-H = 8 Hz, H5), 7.73 (3H, CH aromatic ring, d, 3JH-H = 8 Hz, H4), 8.57 (2H, CH aromatic ring, d, 3JH-H = 4.8 Hz, H2).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $py_3C-OEt$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : 15.56 (C10), 60.67 (C9), 88.11 (C7), 122.03 (C3), 123.61 (C5) 136.16 (C4), 148.63 (C2), 161.84 (C6).

### 3.3. Synthesis of $[Fe(py_3C-OEt)_2][Fe(py_3C-OEt)(NCE)_3]_2 \cdot 2CH_3CN$ ( $E = S$ (1), $NCBH_3$ (2))

In 5 mL of distilled methanol were dissolved tri(pyridin-2-yl)ethoxymethane (50.0 mg, 0.17 mmol), iron(II) chloride salt (20.0 mg, 0.16 mmol) and a few mg of ascorbic acid. The resulting solution was stirred for 15 min at room temperature and then a solution of acetonitrile (5 mL) containing 0.69 mmol of  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})(\text{NCE})$  was added. The resulting solution was stirred for 30 min and then filtered and placed quickly at  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ . After a few days, orange and red prismatic single crystals of **1** and **2**, respectively, were recovered. Anal. Calcd. (%) for  $[Fe(py_3C-OEt)_2][Fe(py_3C-OEt)(\text{NCS})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{C}_{82}\text{H}_{74}\text{Fe}_3\text{N}_{20}\text{O}_4\text{S}_6$ ), **1**: C, 55.8; H, 4.2; N, 15.9; Found (%): C, 55.4; H, 4.0; N, 15.3. IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) for the freshly filtered sample: 410w, 423w, 477w, 500w, 513w, 530w, 659m, 726w, 758w, 886w, 1011m, 1086w, 1108m, 1143m, 1205w, 1252w, 1291w, 1389w, 1434m, 1462s, 1593m, 2060s, 2244w, 2871w, 2901w, 2972.11w, 3076w, 3442br. Anal. Calcd. (%) for  $[Fe(py_3C-OEt)_2][Fe(py_3C-OEt)(\text{NCBH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{C}_{82}\text{H}_{92}\text{Fe}_3\text{N}_{20}\text{O}_4\text{B}_6$ ), **2**: C, 59.4; H, 5.6; N, 16.9. Found (%): C, 59.0; H, 5.4; N, 16.3. IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) for the freshly filtered sample: 467w, 491w, 481w, 512m, 530m, 558w, 591w, 616w, 684w, 743w, 759s, 774s,

798s, 863m, 871m, 890w, 900w, 946w, 1012 m, 1067w, 1087s, 1109w, 1123s, 1135w, 1142m, 1163s, 1205m, 1248w, 1298m, 1394w, 1439s, 1460s, 1595m, 2168m, 2219w, 2312s 2329m, 2919w, 2982w, 3071w), 3105w.

### 3.4. Characterization of the Materials

Elemental analyses were performed by the “Service Central d’Analyses du CNRS”, Gif-sur-Yvette, France. Room temperature infrared spectra of ligands and complexes were recorded on a platinum ATR Vertex 70 BRUKER spectrometer in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded using BRUKER DRX 300 MHz, Advance 400 MHz and Advance III HD 500 MHz equipment (University of Brest). All chemical shifts are defined in ppm and determined by using the rightful deuterated solvent as a reference.

### 3.5. Magnetic Measurements

Magnetic susceptibility measurements were carried out in the temperature range 2–400 K for **1** and in the range 2–500 K for **2** with an applied magnetic field of 0.1 T, on polycrystalline samples of both compounds (with masses of 11.634 mg for **1** and 4.065 mg for **2**) with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID susceptometer (San Diego, CA, USA) using a sample space oven for compound **2** (in the range 300–500 K). Consecutive cooling and warming scans at a scan rate of 2 K  $\text{min}^{-1}$  showed identical behaviours without any noticeable hysteresis. The susceptibility data were corrected for the sample holders previously measured using the same conditions and for the diamagnetic contributions of the salt as deduced by using Pascal’s constant tables [45]. The photomagnetic studies were performed by cooling the samples down to 10 K at a rate of 1 K  $\text{min}^{-1}$  and then irradiating them with a green Diode Pumped Solid State Laser DPSS-532-20 from Chylas ( $\lambda = 532$  nm, power = 20 mW) coupled via an optical fibre to the cavity of the SQUID magnetometer.

### 3.6. Crystallographic Data Collection and Refinement

The crystallographic studies were performed at room temperature and at 100 K for **1**, and at 200 K for **2**, using an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer equipped with a graphite monochromated  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The full sphere data collections were performed using  $1.0^\circ$   $\omega$ -scans with different exposure times per frame (225 s for **1** at 293 K, 45 s for **1** at 100 K, and 175 s for **2** at 200 K). Data collection and data reduction were done with the CRYALIS-CCD and CRYALIS-RED programs on the full set of data [46]. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses, and were refined on  $F^2$  by weighted anisotropic full-matrix least-square methods [47]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogen atoms were calculated and included as isotropic fixed contributors to  $F_c$ . All other calculations were performed with standard procedures (OLEX2) [48]. Crystal data, structure refinement, and collection parameters are listed in Table 1.

X-ray powder diffraction (XRPD) data were collected for both compounds on polycrystalline samples filled into 0.7 mm glass capillaries that were mounted and aligned on a Empyrean PANalytical powder diffractometer, at 45 kV, 40 mA using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54177$  Å). A total of four scans were collected for each sample, at room temperature in the  $2\theta$  range of  $5$ – $40^\circ$ . The isostructurality of the samples prepared was confirmed with the experimental and simulated powder X-ray diffractograms (Figure S10).

CCDC-1998534-1998536 contains the supplementary crystallographic data for compounds **1** (293 K and 100 K) and **2** (200 K), respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Center at [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## 4. Conclusions

Two novel SCO Fe(II) complexes:  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , with E = S (**1**),  $\text{NCBH}_3$  (**2**), based on the tris(2-pyridyl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) tripodal ligand and the two ancillary  $\text{NCS}^-$  and  $\text{NCBH}_3^-$  co-ligands, have been prepared. Complex **1** has been structurally characterized

at room temperature (293 K) and at 100 K, while complex **2** has been only characterized at 200 K. Both compounds display almost similar molecular structures composed by similar cationic complex ( $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2]^{2+}$ ) and anionic complex ( $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]^-$ , with E = S (**1**),  $\text{NCBH}_3$  (**2**)). Even if they display isomorph crystallographic structures, the magnetic studies revealed two different SCO behaviours without hysteretic effects: For complex **1**, the thermal variation of the  $\chi_m T$  product showed an incomplete gradual HS–LS transition at  $T_{1/2} = 205$  K with residual fraction of the HS spin of *ca.* 10%, while complex **2** exhibits a complete and gradual HS to LS two-step-like transition centred around 245 K and 380 K. These magnetic data are in good agreement with the variable temperature infrared spectroscopy performed in the 2150–2200  $\text{cm}^{-1}$  range corresponding to the fundamental stretching vibration of NCS (**1**) and  $\text{NCBH}_3$  (**2**) moieties. Furthermore, the thermal dependence of the intensity of the stretching vibration of NCS and  $\text{NCBH}_3$  moieties (2150–2200  $\text{cm}^{-1}$  in the case of complexes **1** and **2**) showed a clear correlation, including the intriguing two-step behaviour for complex **2**, with the thermal dependences of the  $\chi_m T$  product derived from magnetic measurements for each complex. Finally, additional X-ray experiments at room temperature, where the second step of **2** is centred, revealed low diffraction power probably due to the low crystallinity of the sample, in agreement with the powder X-ray diffraction recorded on crushed single crystals that show a low crystallinity diffraction pattern.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2312-7481/6/2/26/s1>, Scheme S1: Synthesis of tris(pyridin-2-yl)methanol ( $\text{py}_3\text{C-OH}$ ), Scheme S2: Synthesis of tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ), Figure S1:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $\text{py}_3\text{C-OH}$  at 25 °C, Figure S2:  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $\text{py}_3\text{C-OH}$  at 25 °C, Figure S3: IR spectrum of  $\text{py}_3\text{C-OH}$  at 25 °C, Figure S4:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $\text{py}_3\text{C-OEt}$  at 25 °C, Figure S5:  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $\delta$  (ppm)) of  $\text{py}_3\text{C-OEt}$  at 25 °C, Figure S6: IR of  $\text{py}_3\text{C-OEt}$  at 25 °C, Figure S7: Molecular structure of **1-2** showing the asymmetric unit and the Fe(II) environments of the anionic ( $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]^-$ ) and cationic ( $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2]^{2+}$ ) moieties, Figure S8: Projection of the crystal packing in the *ac* plane (a) and  $\pi$ - $\pi$  contact motif (b) of **1** (similar in **2**), Figure S9: 3D Hirshfeld surface maps and fingerprint plots of the intermolecular interactions around the  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]^-$  anions for compounds **1** and **2**, Figure S10: Experimental and simulated XRPD patterns for compounds **1** and **2**, Table S1: Crystal data and structural refinement parameters for complexes  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (E = S (**1**),  $\text{BH}_3$  (**2**)), Table S2: Bond lengths and bond angles of compounds **1** and **2**.

**Author Contributions:** E.C. synthesized the ligand and the complexes with supervision of S.T.; and recorded and analyzed the infrared spectra with supervision of N.C. and S.P.; F.C. supervised the organic syntheses and interpreted the NMR spectra; E.C. analyzed the crystal data of the metal complexes with supervision of S.P.; S.B. performed the X-ray power diffraction and helped with the single crystal structures determination; C.J.G.-G. performed and interpreted the magnetic measurements; S.T. supervised the experimental work and wrote the manuscript on which all the authors have contributed. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by the French CNRS (MITI Project), the “Université de Brest” (IBSAM institute), the Région Bretagne (EC), the Generalidad Valenciana (Prometeo2019/076 project) and the Spanish MINECO (Project CTQ2017-87201-P AEI/FEDER, EU).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Kumar, K.S.; Ruben, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205. [[CrossRef](#)]
2. Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H. Reproducible on-off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex. *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 1465–1467. [[CrossRef](#)]
3. Benaïcha, B.; Van Do, K.; Yangui, A.; Pittala, N.; Lussan, A.; Sy, M.; Bouchez, G.; Fourati, H.; Gómez-García, C.J.; Triki, S.; et al. Interplay between Spin-Crossover and Luminescence in a Multifunctional Single Crystal Iron (II) complex: Towards a New Generation of Molecular Sensors. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6791–6798. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Paráiso, T.K.; Wouters, M.; Léger, Y.; Morier-Genoud, F.; Deveaud-Plédran, B. Multistability of a coherent spin ensemble in a semiconductor microcavity. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 655–660. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

5. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361. [[CrossRef](#)]
6. Sato, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 644–656. [[CrossRef](#)]
7. Shalabaeva, V.; Ridier, K.; Rat, S.; Manrique-Juarez, M.D.; Salmon, L.; Séguy, I.; Rotaru, A.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Room temperature current modulation in large area electronic junctions of spin crossover thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 013301. [[CrossRef](#)]
8. Dugay, J.; Giménez-Marqués, M.; Kozlova, T.; Zandbergen, H.W.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Spin Switching in Electronic Devices Based on 2D Assemblies of Spin-Crossover Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1288–1293. [[CrossRef](#)]
9. Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E.A.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545–1549. [[CrossRef](#)]
10. Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G.Y.; Cheung, C.-L.; Lieber, C.M. Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing. *Science* **2000**, *289*, 94–97. [[CrossRef](#)]
11. Halcrow, M.A. (Ed.) *Spin-Crossover Materials, Properties and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Oxford, UK, 2013.
12. Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe<sup>II</sup> Material with Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 490–494. [[CrossRef](#)]
13. Phan, H.; Hrudka, J.J.; Igimbayeva, D.; Lawson Daku, L.M.; Shatruck, M. A Simple Approach for Predicting the Spin State of Homoleptic Fe(II) Tris-diimine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6437–6447. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Pittala, N.; Thétiot, F.; Charles, C.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. An unprecedented trinuclear Fe<sup>II</sup> triazole-based complex exhibiting a concerted and complete sharp spin transition above room temperature. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8356–8359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal-Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652–11661. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Shatruck, M.; Phan, H.; Chrisostomo, B.A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62–73. [[CrossRef](#)]
17. Atmani, A.; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C.J. Guidelines to design new spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569. [[CrossRef](#)]
18. Phonsri, W.; Macedo, D.S.; Lewis, B.A.I.; Wain, D.F.; Murray, K.S. Iron(III) Azadiphenolate Compounds in a New Family of Spin Crossover Iron(II)–Iron(III) Mixed-Valent Complexes. *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 37. [[CrossRef](#)]
19. Floquet, S.; Boillot, M.-L.; Rivière, E.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Morineau, D.; Négrier, P. Spin transition with a large thermal hysteresis near room temperature in a water solvate of an iron(III) thiosemicarbazone complex. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 341–348. [[CrossRef](#)]
20. Floquet, S.; Guillou, N.; Négrier, P.; Rivière, E.; Boillot, M.-L. The crystallographic phase transition for a ferric thiosemicarbazone spin crossover complex studied by X-ray powder diffraction. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1621–1627. [[CrossRef](#)]
21. Cook, C.; Habib, F.; Aharen, T.; Clérac, R.; Hu, A.; Murugesu, M. High-Temperature Spin Crossover Behavior in a Nitrogen-Rich Fe<sup>III</sup> Based System. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1825–1831. [[CrossRef](#)]
22. Takahashi, K.; Kawamukai, K.; Okai, M.; Mochida, T.; Sakurai, T.; Ohta, H.; Yamamoto, T.; Einaga, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K. A New Family of Anionic Fe<sup>III</sup> Spin Crossover Complexes Featuring a Weak-Field N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coordination Octahedron. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1253–1257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Phonsri, W.; Lewis, B.A.I.; Jameson, G.N.L.; Murray, K.S. Double spin crossovers: A new double salt strategy to improve magnetic and memory properties. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14031–14034. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

24. Yamada, M.; Ooidemizu, M.; Ikuta, Y.; Osa, S.; Matsumoto, N.; Iijima, S.; Kojima, M.; Dahan, F.; Tuchagues, J.-P. Interlayer Interaction of Two-Dimensional Layered Spin Crossover Complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Me}}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{and SbF}_6^-$ ;  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}} = \text{Tris}[2-(((2\text{-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine$ ). *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8406–8416. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Gómez, V.; Sáenz de Pipaón, C.; Maldonado-Illescas, P.; Waerenborgh, J.C.; Martin, E.; Benet-Buchholz, J.; Galán-Mascarós, J.-R. Easy Excited-State Trapping and Record High  $T_{\text{TIESST}}$  in a Spin-Crossover Polyanionic Fe(II) Trimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11924–11927. [[CrossRef](#)]
26. Hirose, N.; Oso, Y.; Ishida, T. Spin crossover and light-induced excited spin-state trapping observed for an iron (II) complex chelated with tripodal tetrakis (2-pyridyl) methane. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 716–718. [[CrossRef](#)]
27. Yamasaki, M.; Ishida, T. Spin-crossover thermal hysteresis and light-induced effect on iron (II) complexes with tripodal tris (2-pyridyl) methanol. *Polyhedron* **2015**, *85*, 795–799. [[CrossRef](#)]
28. Yamasaki, M.; Ishida, T. Heating-rate dependence of spin-crossover hysteresis observed in an iron (II) complex having tris (2-pyridyl) methanol. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7784–7787. [[CrossRef](#)]
29. Ishida, T.; Kaneto, T.; Yamasaki, M. An iron(II) complex tripodally chelated with 1,1,1-tris(pyridine-2-yl)ethane showing room-temperature spin-crossover behaviour. *Acta Cryst.* **2016**, *C72*, 797–801.
30. Kashi, A.; Some, K.; Kobayashi, Y.; Ishida, T. Iron(II) and 1,1,1-Tris(2-pyridyl)nonadecane Complex Showing an Order–Disorder-Type Structural Transition and Spin-Crossover Synchronized over Both Conformers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7672–7676. [[CrossRef](#)]
31. Yamasaki, M.; Ishida, T. First Iron(II) Spin-crossover Complex with an  $\text{N}_5\text{S}$  Coordination Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920–921. [[CrossRef](#)]
32. Mekuimemba, C.D.; Conan, F.; Mota, A.J.; Palacios, M.A.; Colacio, E.; Triki, S. On the Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-Tail  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-SCN})_2]$  Bridging Unit: A Magnetostructural Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184–2192. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Nebbali, K.; Mekuimemba, C.D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A.J.; Colacio, E.; Triki, S. One-Dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover Cooperative Polymer With Unusual  $\text{FeN}_5\text{S}$  Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12338–12346. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. White, D.L.; Faller, J.W. Preparation and Reactions of the  $\text{C}_{3v}$  Ligand Tris(2-pyridyl)methane and Its Derivatives. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119–3122. [[CrossRef](#)]
35. Jonas, R.T.; Stack, T.D.P. Synthesis and Characterization of a Family of Systematically Varied Tris(2-pyridyl)methoxymethane Ligands: Copper(I) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6615–6629. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{NCS})_2]$  Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
37. Sorai, M.; Seki, S. Phonon coupled cooperative low-spin  $^1\text{A}^1 \leftrightarrow$  high-spin  $^5\text{T}_2$  transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570. [[CrossRef](#)]
38. Brehm, G.; Reiher, M.; Le Guennic, B.; Leibold, M.; Schindler, S.; Heinemann, F.W.; Schneider, S. Investigation of the low-spin to high-spin transition in a novel  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  complex by IR and Raman spectroscopy and DFT calculations. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 108–122. [[CrossRef](#)]
39. Park, Y.; Jung, Y.M.; Sarker, S.; Lee, J.-J.; Lee, Y.; Lee, K.; Oh, J.J.; Joo, S.-W. Temperature-dependent infrared spectrum of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$  on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  surfaces. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 857–864. [[CrossRef](#)]
40. Varma, V.V.; Fernandes, J.-R. An Infrared Spectroscopic Study of the Low-Spin-High-spin transition in  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ : A Composition-Induced Change in the Order of the Spin-State Transition. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 367–370. [[CrossRef](#)]
41. Sankar, G.; Thomas, J.M.; Varma, V.; Kulkarni, G.U.; Rao, C.N.R. An investigation of the first-order spin-state transition in the  $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$  EXAFS and infrared spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 79–83. [[CrossRef](#)]
42. Smit, E.; de Waal, D.; Heyns, A.M. The spin-transition complexes  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$ . I. FT-IR spectra of a low pressure and a low temperature phase transition. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1697–1707. [[CrossRef](#)]

43. Durand, P.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Carteret, C.; Bouazaoui, M.; El Hamzaoui, H.; Capoen, B.; Salmon, L.; Hébert, S.; Ghanbaja, J.; et al. Room temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica nanocomposite. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1933–1942. [[CrossRef](#)]
44. Arroyave, A.; Lennartson, A.; Dragulescu-Andrasi, A.; Pedersen, K.S.; Piligkos, S.; Stoian, S.A.; Greer, S.M.; Pak, C.; Hietsoi, O.; Phan, H.; et al. Spin Crossover in Fe(II) Complexes with N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Coordination. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5904–5913. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Bain, G.A.; Berry, J.F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536. [[CrossRef](#)]
46. CRYSTALIS-CCD 170, CRYSTALIS-RED 170; Oxford-Diffraction: Oxfordshire, UK, 2002.
47. Sheldrick, A. SHELX97. *Program for Crystal Structure Analysis*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, 1997.
48. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

### Spin Crossover and High-Spin State in Fe(II) Anionic Polymorphs

Journal:	<i>Inorganic Chemistry</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Cuza, Emmelyne; Universite de Bretagne Occidentale, Chimie, Electro. Moleculaires et Anal. Mekuimemba, Cle Donacier ; Universite de Bretagne Occidentale, Chimie, Electro. Moleculaires et Anal. Cosquer, Nathalie; Universite de Bretagne Occidentale, Chimie, Electro. Moleculaires et Anal. Conan, Francoise; Universite de Bretagne Occidentale, Chimie, Electro. Moleculaires et Anal. Pillet, Sebastien; Université de Lorraine Site Nancy Chastanet, Guillaume; CNRS, ICMCB Triki, Smail; Universite de Bretagne Occidentale, Chimie, Electro. Moleculaires et Anal.

SCHOLARONE™  
Manuscripts



# Spin Crossover and High-Spin State in Fe(II) Anionic Polymorphs

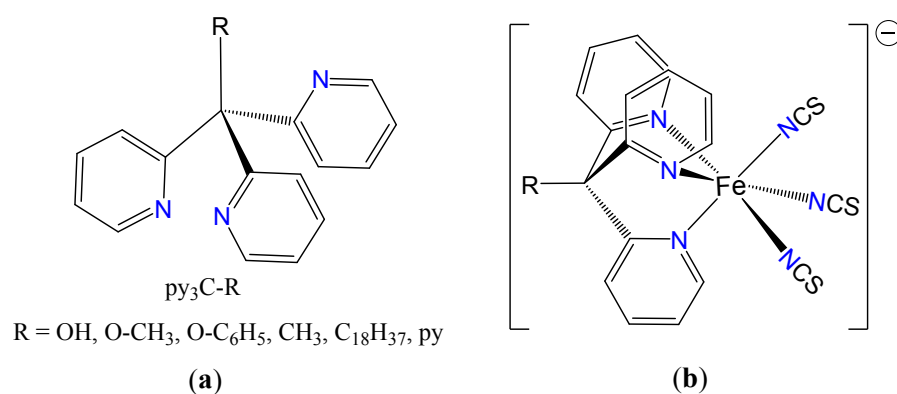
Emmelyne Cuza, Cle Donacier Mekuimemba, Nathalie Cosquer, Françoise Conan, Sébastien Pillet, Guillaume Chastanet, Smail Triki\*

**ABSTRACT:** Two new mononuclear Fe(II) polymorphs,  $[(C_2H_5)_4N]_2[Fe(py_3C-OEt)(NCS)_3]_2$  (**1**) and  $[(C_2H_5)_4N][Fe(py_3C-OEt)(NCS)_3]$  (**2**) ( $py_3C-OEt$  = tris(pyridin-2-yl)ethoxymethane) have been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction, by magnetic and photomagnetic measurements, and by detailed variable temperature infrared spectroscopy. The molecular structure, in both complexes, is composed by the same anionic  $[Fe(py_3C-OEt)(NCS)_3]^-$  complex (two units for **1**, and one unit for **2**) generated by a coordination, to the Fe(II) metal centre, of one tridentate  $py_3C-OEt$  tripodal ligand and three terminal  $\kappa N-SCN$  co-ligands. Magnetic studies revealed that polymorph **2** displays high spin (*HS*) state in the whole studied temperature range (300-10 K), while complex **1** exhibits an abrupt and complete spin crossover (*SCO*) transition at *ca.* 132.3 K and for which the structural characterizations, performed at 295 and 100 K, show a strong modification of the iron coordination sphere, in agreement with the magnetic data. This thermal transition has been also confirmed by the thermal evolution of the maximum absorbance for  $\nu(NCS)$  vibrational bands recorded in the temperature range 200-10K. The signature of a photo-induced metastable *HS* state in **1** has been detected by performing coupled photo-magnetic and photo-infrared spectroscopy, leading to similar relaxation temperature  $T(LIESST)$  ( $LIESST$  = Light-Induced Excited Spin-State Trapping) of 70 K.

## ■ INTRODUCTION

Among the switchable systems, spin crossover (SCO) materials are undeniably the most studied systems during the last decade, in view of their many potential applications, in particular for the development of new generations of sensors,<sup>(1-6)</sup> Organic Light-Emitting Diode (OLED),<sup>7</sup> displays<sup>8-11</sup> and memory devices.<sup>(11-15)</sup> SCO phenomenon can occur in molecular complexes for which the metal ion displays appropriate electronic configuration ( $3d^4-3d^7$ ), that allows spin state change between the high spin (HS) and low spin (LS) states when the metal complex is subjected to external stimuli such as temperature, pressure or light irradiation. Even if systems based on  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,<sup>16-20</sup>  $\text{Mn}^{\text{III}}$ <sup>21-23</sup> and  $\text{Fe}^{\text{III}}$ <sup>24-36</sup> are increasingly being investigated in the last few years thanks to considerable synthetic efforts, those based on the Fe(II) ion ( $d^6$  electronic configuration) are, by far, the most reported systems.<sup>37-59</sup> However, while SCO complexes are, in their great majority, either cationic or neutral; the few SCO anionic systems reported up today are, to the best of our knowledge, restricted to Fe(III)<sup>27-36</sup> and Fe(II)<sup>45-46,54-59</sup> metal ions. For the Fe(II) based complexes, only three different systems have been studied. The first one, reported in 2003, concerns the  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]\text{X}$  ( $\text{X}^- = \text{AsF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ) series based on the hexadentate  $\text{H}_3\text{L}$  (tris-(2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl)amine) and on the deprotonated  $\text{L}^{3-}$  anionic ligands, which was characterized as supramolecular 2D-array comprising SCO cationic ( $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_3\text{L}]^{2+}$ ) and anionic ( $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]^-$ ) complexes.<sup>45</sup> The second example consists on the trinuclear complex  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$  ( $\text{L} = 4\text{-(1,2,4-triazol-4-yl)ethanedisulfonate}$ ),<sup>46</sup> that displays a HS-HS-HS to HS-LS-HS transition above room temperature and an unexpected large hysteresis loop ( $> 85$  K) in respect to the parent trinuclear neutral complexes well-known for their gradual SCO behavior without any significant cooperative effects.<sup>47-53</sup> The first anionic complex of the third system was reported in 2012 as the first SCO example based on the rigid tripodal tetrakis(2-pyridyl)methane ( $\text{py}_4\text{C}$ ) ligand (see Scheme 1a,  $\text{R} = \text{py}$ ).<sup>54</sup> This complex, of chemical formula  $[\text{Fe}(\text{py}_4\text{C})_2][\text{Fe}(\text{py}_4\text{C})(\text{NCS})_3]_2$ , is composed by one cationic ( $[\text{Fe}(\text{py}_4\text{C})_2]^{2+}$ ) and by two anionic ( $[\text{Fe}((\text{py}_4\text{C})(\text{NCS})_3)]^-$ ) complexes. Since then, this

series has been enriched by other parent examples of general formula  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-R})(\text{NCS})_3]$  ( $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ , and  $-n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ )<sup>55-58</sup> among which the complex  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OH})(\text{NCS})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  presents an abrupt transition with a thermal hysteretic behavior and a significant heating-rate dependence.<sup>55-56</sup> More recently, some of us reported another series  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{NCE}^- = \text{NCS}^-$ ,  $\text{NCBH}_3^-$ ), containing similar tripodal ligand but using two different anionic co-ligands ( $\text{NCS}^-$  and  $\text{NCBH}_3^-$ ), with the objective to shed more light on the effect of such ancillary co-ligands on the *SCO* characteristics.<sup>59</sup> Ultimately, during the preparation of this manuscript, two new series of anionic *SCO* complexes,  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{py}_3\text{CR})(\text{NCS})_3]$ , ( $\text{py}_3\text{CR} = \text{tris}(2\text{-pyridyl})\text{methyl derivatives and } \text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{ (} n = 1-7 \text{) and } \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2 \text{ (} n = 1-6 \text{))$ , have been reported.<sup>60</sup>



**Scheme 1.** (a) Selected functionalized tris-(2-pyridyl)methane ( $\text{py}_3\text{C-R}$ ) ligands and tridendate coordination mode observed in anionic  $\text{Fe}(\text{II})$  complexes (b).

Last but not least, other neutral parent complexes displaying different structural features have also been investigated: This concerns the two dinuclear complexes  $[\{\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OH})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})_2\}(\text{PrOH})_2]$  and  $[\{\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OC}_6\text{H}_5)(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})_2\}]_2$  exhibiting *SCO* behavior and ferromagnetic interactions, respectively, despite their almost similar molecular structures.<sup>61-62</sup> This intriguing observation has been elucidated by magneto-structural studies which suggested that the *SCO* is favored by short  $\text{N}_{\text{tripodal}}\text{-Fe}^{\text{II}}$  distances and by almost linear  $\text{Fe-N-C}$  angles that promote a stronger ligand field.<sup>62</sup> In the same time, with the objective to understand the effect of the  $\text{R}$  functional group of the  $\text{py}_3\text{C-R}$  tripodal ligand on the structural features and on *SCO*

behavior, we have prepared the Fe(II) 1-D coordination polymer,  $[\{\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OMe})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_n]$  for which the magnetic studies showed an abrupt and complete *HS/LS* transition at 199 K.<sup>63</sup> In this context, we report in the present work the syntheses, structural characterizations, magnetic properties and variable temperature infrared spectroscopy of the two polymorph complexes  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**) and  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**) ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$  = tris-(2-pyridyl)ethoxymethane),<sup>64</sup> exhibiting *SCO* transition and *HS* state, respectively.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Materials and Physical Measurements.** Organic starting compounds, iron salts and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and Acros Organic. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories. Dried solvents were prepared by refluxing for one day under nitrogen over appropriate drying agents (sodium and benzophenone for THF, calcium hydride for methanol, barium oxide under vacuum for DMF, sodium for ethanol), others solvents used were dried through drying column. All the ligand syntheses were carried out under nitrogen atmosphere by using a dual manifold vacuum/nitrogen line and standard Schlenk techniques. The tris-(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) ligand was prepared as previously described,<sup>65-66</sup> with slight modifications which induce more significant yields (see details in SI, and [Figs S1-S10](#)). Elemental analyses were performed by the "Service Central d'Analyses du CNRS", Gif-sur-Yvette, France. Room temperature Infrared (IR) spectra of ligands and complexes were recorded on a platinum ATR Vertex 70 BRUKER spectrometer in the range 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Temperature dependence of IR spectroscopy (including under irradiation at 10 K) were performed in the 2300-1900  $\text{cm}^{-1}$  range, using a Nicolet 5700 FT-IR spectrometer with a DTGS KBr detector with KBr pellets, and a Vertex 70 BRUKER spectrometer with variable temperature cell holder (VT Cell Holder typer P/N GS21525). Photoexcitation in the IR measurement was carried out using a 505 nm LED (Thorlabs, model m505L3-C1) tuned to 40 mW (51  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). The IR data have been qualitatively analysed in the form of absorbance

(ABS) *vs.* wavenumber (in  $\text{cm}^{-1}$ ). For the quantitative analysis and comparison with the thermo-magnetic and photo-magnetic measurements (see Figs 10, 11, 13, S19), the intensities of the *HS* vibration bands were represented as ABS *vs.* *T*, while the intensities of the *LS* vibration bands were represented as (1-ABS) *vs.* *T*.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded using BRUKER DRX 300 MHz, Advance 400 MHz and Advance III HD 500 MHz equipment. All chemical shifts are defined in ppm and determined by using the rightful deuterated solvent as a reference.

**Syntheses of the complexes 1-2.**  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**): in 5 mL of distilled methanol were dissolved tris-(pyridin-2-yl)ethoxymethane (23.0 mg, 0.079 mmol), iron (II) chloride salt (20.0 mg, 0.16 mmol) and few mg of ascorbic acid. The solution was stirred for 15 minutes at room temperature and then a solution of acetonitrile (5mL) containing 1.6 mmol of  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{NCS})$  salt was added. The resulting solution was stirred for 5 minutes and then filtered and placed very quickly at the  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ . After three days, orange cubic single crystals of **1** were recovered. Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{FeN}_7\text{OS}_3$  (**1**): C, 53.4; H, 5.7; N; 15.0. Found (%): C, 53.7; H, 5.7; N, 14.8.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**): to a methanolic solution of iron (II) chloride tetrahydrate (21.8 mg, 0.11 mmol), and 0.62 mmol of  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{NCS})$  was added a methanolic solution containing tris-(pyridin-2-yl)ethoxymethane (30.0 mg, 0.10 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 minutes at  $20\text{ }^\circ\text{C}$  to give yellow microcrystalline powder (22 mg, yield: 33.8 %) after fast filtration. The resulting filtrate was placed in a large glass crystallizing dish to promote a faster evaporation, and was filtered only after five minutes of fast evaporation, to obtain yellow plates small single crystals of **2**. Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{FeN}_7\text{OS}_3$  (**2**). C, 53.4; H, 5.7; N; 15.0. Found for the single crystals (%): C, 53.8; H, 5.6; N, 14.7; found for the polycrystalline powder (%): C, 53.7; H, 5.6; N, 14.6. As clearly depicted in Fig. S11, the infrared spectra of the single crystals of **1** and **2**, and of the polycrystalline powder of **2** are similar. IR data (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) of **1**: 410w, 423 w, 477w, 500w, 513w, 530w, 659m, 726w, 758w, 886w, 1011m, 1086w, 1108 m, 1143m, 1205w, 1252w, 1291w, 1389w, 1434m, 1462s, 1593m, 2060s, 2244w, 2871w, 2901w, 2972.11w, 3076w, 3442br. 409w, 424w, 478w, 500w, 632w,

660m, 671w, 761m, 771w, 787w, 884w, 901w, 909w, 930w, 952w, 1000w, 1012w, 1085w, 1434w, 1436w, 1463w, 1484w, 1577w, 1592w, 2060s, 2866w, 2904w, 2976w, 3074w.

**Magnetic and Photomagnetic Measurements.** The magnetic studies were performed with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometer in the 10-300 K temperature range with an applied magnetic field of 2 Tesla on assembly of single crystals for compound **1** ( $m = 10.49\text{mg}$ ,  $H = 10\text{ kOe}$  and scan rate =  $0.4\text{ K}\cdot\text{mn}^{-1}$ ) and on polycrystalline powder for compound **2** ( $m = 1.82\text{ mg}$ ,  $H = 5\text{ kOe}$ , scan rate =  $2\text{ K}\cdot\text{mn}^{-1}$ ). The photomagnetic characterizations of compound **1** were carried out using a set of photodiodes. Irradiation was carried out at 10 K several times using different wavelengths (i.e. 405 nm, 510 nm, 650 nm, 830 nm and 980 nm) to determine the most efficient conditions to reach a strong photo-conversion yield at photo-saturation. *LIESST* experiments were performed using a power of  $6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  at 510 nm wavelength. After switching off the irradiation, the temperature was increased at a rate of  $0.4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  up to 80 K, to reach the  $T(\text{LIESST})$  which was determined as the minimum of the  $\partial\chi_m T/\partial T$  versus  $T$  plot (maximum slope in the  $\chi_m T$  vs.  $T$  plot), corresponding to the temperature at which the light induced *HS* information is erased.<sup>67</sup> All the experiments performed under or after light irradiation were done using a  $0.4\text{ K}\cdot\text{mn}^{-1}$  temperature scanning rate, at 20 kOe. Magnetic susceptibility was corrected for the diamagnetism of the constituent atoms of the sample by using Pascal's tables.<sup>68</sup> Photomagnetic measurements were performed on a thin layer of sample whose thermal *SCO* curve was overlapped to the one obtained with the accurately weighted sample. Irradiations were applied through an optical fiber that connects a set of photodiodes to the SQUID sample holder.

**X-ray Crystallography.** The crystallographic study of **1** was performed at room temperature (295 K) and at 100 K, using an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer equipped with a graphite monochromatized  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ), while that of complex **2** was performed at 150 and 90 K with an Oxford Diffraction Xcalibur  $\kappa$ -CCD diffractometer equipped with a graphite monochromatized  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184\text{ \AA}$ ). The full sphere data collections

were performed using  $1.0^\circ$   $\omega$ -scans with different exposure times per frame (175 s and 358 s for **1** at 295 and 100 K, respectively; 60 s and 25 s for **2** at 150 and 90 K, respectively). Data collection and data reduction were done with the CRYALIS-CCD and CRYALIS-RED programs on the full set of data.<sup>69</sup> The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses, and were refined on  $F^2$  by weighted anisotropic full-matrix least-squares methods.<sup>70</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and the hydrogen atoms were placed at their ideal position and refined using a riding model. All other calculations were performed with standard procedures (*OLEX2*),<sup>71</sup> Crystal data, structure refinement parameters, and selected bond lengths and bond angles are listed in [Tables S1 and S2](#), respectively. X-ray powder diffraction (XRPD) data were collected, at room temperature, on polycrystalline powders of compounds **1** and **2** (see [Figs S12 and S13](#)) filled into 0.7 mm glass capillaries that were mounted and aligned on an Empyrean PANalytical powder diffractometer, running at 45 kV and 40 mA using Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54177 \text{ \AA}$ ).

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis.** The synthesis of the tris-(pyridin-2-yl)ethoxymethane ( $\text{py}_3\text{C-OEt}$ ) ligand was performed in two steps following the previously reported procedures<sup>65-66</sup> with slight modifications which induce more significant yields. The syntheses of the Fe(II) single crystals of **1** and **2** were performed by reacting a methanolic solution of  $\text{py}_3\text{C-OEt}$  and iron (II) chloride with acetonitrile solution of  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{NCS})$  salt. Slow evaporation at room temperature of the resulting solution gave a mixture of three different single crystals of different shapes, sizes and colors: the first type of crystals (prismatic red single crystals) corresponds to the compound of chemical formula  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**3**), already reported very recently by some of us;<sup>59</sup> the second type consists of single crystals of yellow thin plates and corresponds to complex **2**; and the third one of cubic orange crystals corresponds to complex **1**.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

To obtain each complex as pure single crystal, we have established appropriate synthesis protocols that discriminate the nucleation and the crystal growth of each complex separately (see details in experimental section). Single crystals of complex **1** were obtained when the final solution was quickly placed at -32 °C, to prevent the formation of single crystals of **2** and **3**; while the formation of single crystals of **2** requires fast evaporation in order to avoid the formation of complex **1**. Room temperature X-ray powder diffraction spectrum (XRPD) of a polycrystalline powder of **2** has been recorded to confirm its isomorphism with the corresponding single crystal sample. The corresponding XRPD pattern depicted in Fig. S12 is almost similar to that calculated from the single crystal crystallographic data. Although polymorph **1** was only obtained as single crystals, its corresponding X-ray powder diffraction pattern was performed (Fig. S13) to confirm absence of any impurities in the sample used for magnetic and spectroscopic studies. The absence of any non-crystalline impurities (or only very low fraction) in the powder sample of **2** was confirmed by infrared spectroscopy which showed that the spectrum recorded on the single crystal sample is identical to that observed for the corresponding polycrystalline powder (Fig. S11). However, as revealed by the magnetic data, this polycrystalline powder of **2** contains probably a fraction of *ca.* 5.5 % of polymorph **1**, which is not easily detected in the X-ray powder diffraction data (see details below).

**Crystal Structures.** Based on the magnetic data discussed below, the crystal structures have been determined at room temperature (295 K) and at 100 K for compound **1**, and at 150 K and 90 K for compound **2**. The unit cell parameters, crystal and refinement data, and the relevant bond distances and bond angles are given in Tables 1 and 2, respectively. The following general structural descriptions will be restricted to the data collected at 295 K for **1** and at 150 K for **2**; the structural changes induced at low temperature (essentially for **1**) will be discussed in the following sections.



**Table 1.** X-ray data collection and refinement details for **1** and **2**.

Complex	<b>1</b>		<b>2</b>	
	<i>T</i> / K	295	100	150
formula	2(C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> FeN <sub>7</sub> OS <sub>3</sub> )		C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> FeN <sub>7</sub> OS <sub>3</sub>	
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)		CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184 Å)	
<i>M</i> / g·mol <sup>-1</sup>	1303.37		651.68	
Cryst. syst / SG	<i>Triclinic</i> / <i>P-1</i>		<i>Orthorhombic</i> / <i>Pca2<sub>1</sub></i>	
<i>a</i> / Å	10.5283(9)	10.3809(6)	15.7868(9)	15.6999(6)
<i>b</i> / Å	16.870(2)	16.6105(9)	14.5350(7)	14.4810(3)
<i>c</i> / Å	20.832(2)	20.183(2)	14.0806(6)	13.9943(4)
$\alpha$ / °	70.837(7)	70.108(5)	90	90
$\beta$ / °	76.159(7)	75.477(5)	90	90
$\gamma$ / °	90.385(7)	89.594(4)	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3378.8(5)	3156.3(3)	3231.0(3)	3181.6(2)
<i>Z</i>	2	2	4	4
$\rho_{\text{calcd}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.281	1.371	1.340	1.361
<sup>a</sup> <i>R</i> <sub>1</sub> / <sup>b</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0701 / 0.1491	0.0736 / 0.1632	0.0635 / 0.1896	0.0359 / 0.0905
<sup>c</sup> GooF	0.973	0.986	1.013	1.063
Flack parameter			0.015(9)	0.002(3)

<sup>a</sup>*R*<sub>1</sub> =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>*wR*<sub>2</sub> =  $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ . <sup>c</sup>GooF =  $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (Nobs - Nvar)\}^{1/2}$

Compounds **1** and **2** crystallise in triclinic (space group *P-1*) and in orthorhombic (space group *Pca2<sub>1</sub>*) systems, respectively. The structure of **1** is built from two [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> symmetry independent anions centred on two Fe(II) ions (noted Fe1A and Fe1B) and two [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> cations, all located on general positions (Fig. 1). The asymmetric unit of complex **2**, is only composed of one [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anion centred on the Fe1 ion together with one [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> cation, both located on general positions (Fig. 2). Such compositions led to the general crystallographic formula [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**) and [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N][Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>] (**2**), confirming that **1** and **2** are two mononuclear polymorphs.<sup>64</sup> In both polymorphs, the molecular structure is composed by the anionic [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> complex (two units Fe1A and Fe1B for **1**, and one unit Fe1 for **2**) involving a metal centre, one py<sub>3</sub>C-OEt chelating tripodal ligand and three terminal  $\kappa$ N-SCN terminal co-ligands (Figs 1 and 2). All Fe(II) ions (Fe1A and Fe1B in **1**, Fe1 in **2**) are hexa-coordinated by six nitrogen atoms arising from three pyridyl groups of the tripodal ligand (N4A, N5A, N6A and N4B, N5B, N6B for **1**; N4, N5, N6 for **2**), and from

three (NCS)<sup>-</sup> co-ligands (N1A, N2A, N3A and N1B, N2B, N3B for **1**; N1, N2, N3 for **2**), in an approximate trigonal  $C_{3v}$  symmetry (or equivalently  $3m$  point group). Examination of the Fe-N bond distances and N-Fe-N bonds angles (295 K for **1**, 150 K for **2**) reveals distorted FeN<sub>6</sub> octahedrons in both anionic complexes, caused in part, by the six Fe-N bond distances which are significantly different (Table 2): for each FeN<sub>6</sub> coordination environment (Fe1A, Fe1B for **1**, and Fe1 for **2**), the three Fe-N distances (N1A, N2A, N3A and N1B, N2B, N3B for **1**; N1, N2, N3 for **2**) arising from the coordination of NCS<sup>-</sup> anions (2.078-2.126 Å), are systematically much shorter than the bond distances involving the nitrogen atoms (N4A, N5A, N6A and N4B, N5B, N6B for **1**; N4, N5, N6 for **2**) of the tridentate ligand (2.156-2.351 Å). Such distortions are accentuated by the values of bond angles that deviate considerably from the ideal values (the *cis* angles range from 78.3 to 99.0° whereas the *trans* angles are in the range 165.32-174.38°) which lead to high values of the distortion parameters ( $\Sigma = 53.4$ -56.7°,  $\Theta = 107.7$ -148.7°).<sup>72</sup> The three N(py)-Fe-N(py) bite angles (chelate angles) of the tripodal ligand are much lower than the corresponding N(NCS)-Fe-N(NCS) angles within the three NCS co-ligands, leading to a strong reduction of ideal symmetry of the pseudo-octahedral FeN<sub>6</sub> coordination spheres.

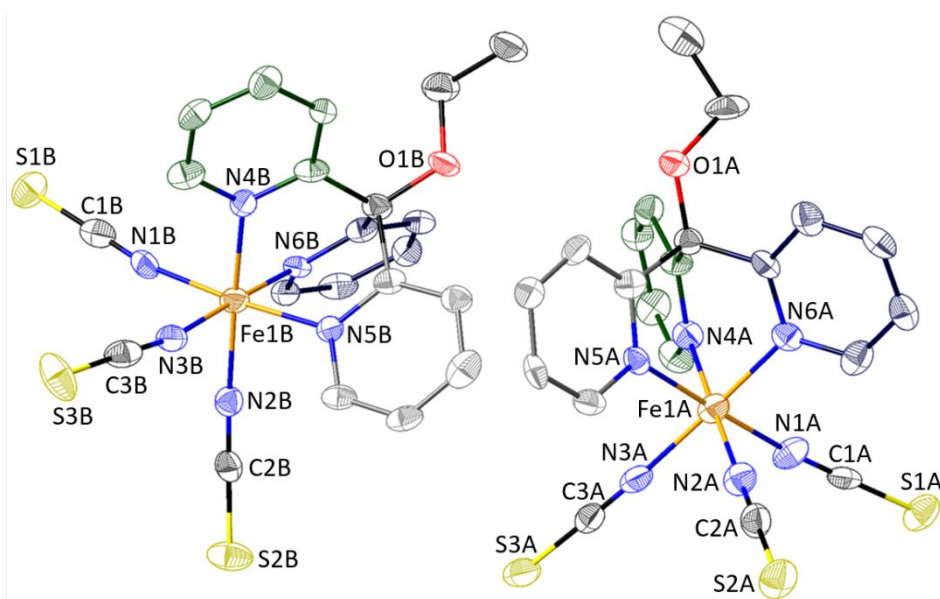
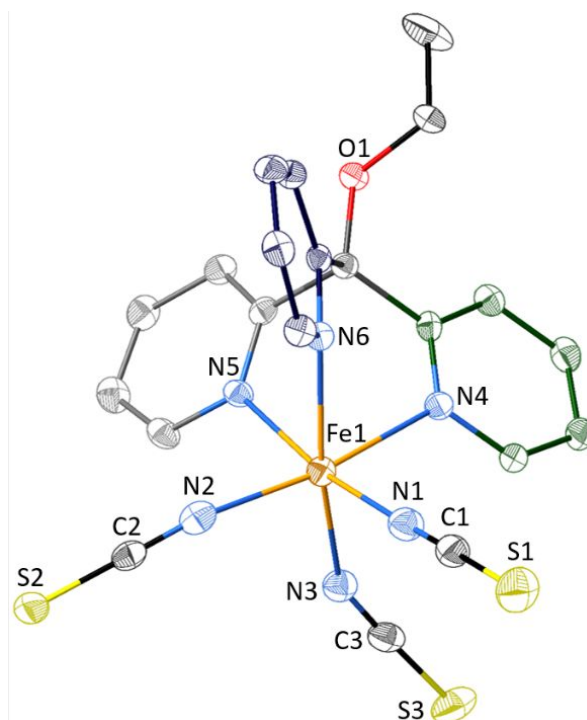


Figure 1. View of the two anionic [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> complexes in **1** showing the atom labelling scheme and the coordination environment of the two Fe(II) ions (Fe1A

and Fe1B). The two  $[(C_2H_5)_4N]^+$  cations and the hydrogen atoms are omitted for the sake of clarity.



**Figure 2.** Molecular structure of **2** showing the Fe(II) environment of the  $[Fe(py_3C-OEt)(NCE)_3]^-$  anion of the asymmetric unit. The  $[(C_2H_5)_4N]^+$  cation and the hydrogen atoms are omitted for the sake of clarity.

**Table 2.** Fe-N bond lengths (Å) and  $\Sigma$  and  $\Theta$  distortion parameters ( $^\circ$ ) for **1-2**.

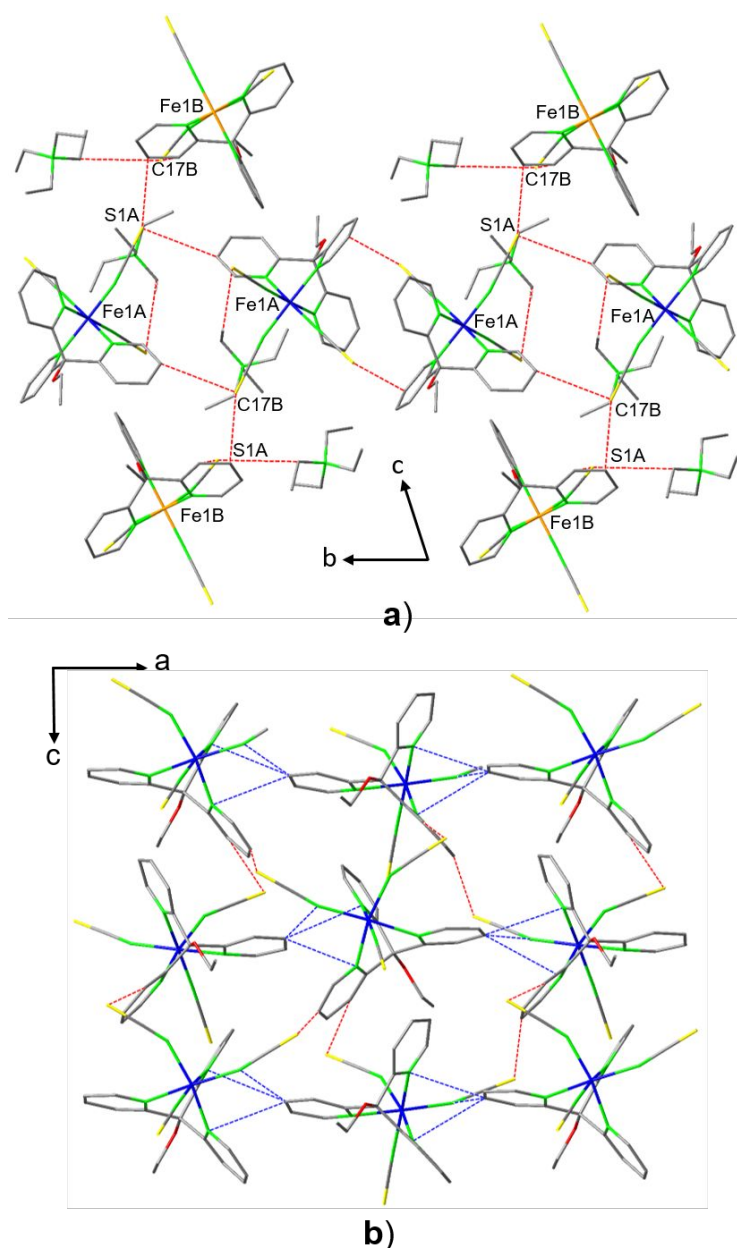
Complex	<b>1</b>				<b>2</b>	
	295		100		150	90
Color	orange		red		yellow	yellow
Fe centre	Fe1A	Fe1B	Fe1A	Fe1B	Fe1	Fe1
Fe1-N1	2.114(6)	2.126(5)	1.940(5)	1.951(5)	2.083(6)	2.089(3)
Fe1-N2	2.107(6)	2.084(5)	1.952(5)	1.960(5)	2.078(7)	2.091(4)
Fe1-N3	2.120(6)	2.102(5)	1.981(6)	1.951(5)	2.086(7)	2.101(4)
Fe1-N4	2.187(5)	2.171(4)	1.939(5)	1.949(5)	2.173(5)	2.180(3)
Fe1-N5	2.267(5)	2.351(4)	1.991(5)	1.986(5)	2.258(5)	2.262(3)
Fe1-N6	2.219(5)	2.188(4)	1.954(5)	1.936(5)	2.156(5)	2.166(3)
$\langle d(Fe-N) \rangle$	2.169(6)	2.170(5)	1.959(6)	1.955(5)	2.139(7)	2.148(4)
$\Sigma$	53.4(2)	56.7(2)	10.6(2)	19.2(2)	54.6(2)	56.4(2)
$\Theta$	107.7(2)	148.7(2)	26.0(2)	68.0(2)	113.6(2)	119.5(2)

$\Sigma$  is the sum of the deviation from  $90^\circ$  of the 12 *cis*-angles of the  $FeN_6$  octahedron.

$\Theta$  is the sum of the deviation from  $60^\circ$  of the 24 trigonal angles of the projection of the  $FeN_6$  octahedron onto its trigonal faces.<sup>72</sup>

1  
2  
3  
4  
5  
6 The NCS<sup>-</sup> ligands are essentially linear, while the corresponding C-N-Fe angles are  
7 significantly bent, as indicated by the angle values 157.5(7)-176.9(6) for **1**, and 153.8(6)-  
8 178.2(7) for **2**; the more strongly bent NCS ligands being involved in the shortest  
9 intermolecular contacts. Such a distortion of the FeN<sub>6</sub> environment in terms of N-Fe-  
10 N angles and Fe-N bond distances is quite usual for such [Fe(py<sub>3</sub>CR)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>  
11 molecular fragments.<sup>55-60</sup> As illustrated in [Figs S14 and S15](#), the [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>  
12 anions in **1** and **2** exhibit the same global configuration, in particular for the orientation  
13 of the ether groups (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-), with the major difference being in the relative spatial  
14 orientations of the three NCS co-ligands.  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23

24 Careful examination of the crystal packing in both polymorphs (**1** and **2**) reveals  
25 that the main intermolecular contacts are due to C-H...N hydrogen bonds between the  
26 CH groups (aromatic ring) and nitrogen atoms of adjacent tris-(pyridin-2-  
27 yl)ethoxymethane (py<sub>3</sub>C-OEt) ligands; and C-H...S contacts between the sulfur atoms  
28 of the NCS<sup>-</sup> co-ligands and the carbon atoms of the tripodal py<sub>3</sub>C-OEt ligand ([see Figs](#)  
29 [3, S16](#)) and the carbon atoms of the [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> cations. However, except the two C-  
30 H...S short hydrogen bonds (C11B...S3A 3.597(5) Å and C17B...S1A<sup>(a)</sup> 3.522(6) Å)  
31 observed between two adjacent [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anions observed for **1** at 295 K,  
32 all other CH...N and CH...S contacts ensuring the cohesion of the crystal packing in  
33 compounds **1** ([Fig. 3a](#)) and **2** ([Fig. 3b](#)) are significantly greater than the sum of the  
34 corresponding van der Waals radii (C...N 2.85 Å; C...S 3.50 Å). These relatively short  
35 contacts, connecting adjacent [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anions in **1**, lead to  
36 supramolecular tetranuclear units ([see below Fig. 9](#)) which are sensitive to the  
37 temperature variation, and therefore will be discussed further in the following  
38 sections. The overall crystal packing of **1**, assisted by the aforementioned contacts,  
39 consists of interpenetrated anions and cations, while the crystal packing of **2** can be  
40 pictured as alternated layers of anions and cations, stacked along the crystallographic  
41 *b* direction ([Fig. S16](#)).  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



**Figure 3.** Shortest intermolecular contacts in polymorphs **1** (a) and **2** (b): C...S and C...N distances in the ranges 3.4-3.7 Å and 3.3-3.5 Å, respectively.

**Thermo- and Photomagnetic Properties for 1 and 2.** Variable temperature susceptibility measurements of **1** and **2** were performed in the temperature range 10-280 K. For both complexes, the thermal variation of the product of the molar magnetic susceptibility times the temperature ( $\chi_m T$ ) is depicted in Fig. 4. The  $\chi_m T$  values (per one Fe(II) ion) at 280 K for compound **1** ( $\approx 3.664 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) and for compound **2** ( $\approx 3.638 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) are almost similar, and close to the values expected for isolated HS Fe(II) ions.<sup>54-63</sup> Upon cooling, the  $\chi_m T$  value of **1** remains almost constant down to approximately 150 K where it shows a quite abrupt decrease down to 120 K, reaching

a value of *ca.* 0.20 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>. At lower temperature, the  $\chi_m T$  value drops to 0.10 cm<sup>3</sup>·K·mol<sup>-1</sup> consistent with all Fe<sup>II</sup> centers in the *LS* state. This behavior indicates the presence of a complete *HS* to *LS* transition at  $T_{1/2} = 132.3$  K (Fig. 4). Upon cooling, the  $\chi_m T$  value of **2**, remains, as for **1**, almost constant down to approximately 150 K where it shows a slight gradual decrease before reaching a value of *ca.* 3.25 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 50 K, corresponding to the presence of *ca.* 89 % *HS* for the Fe(II) ions. Upon further on cooling, down to 10 K, another decrease is recorded, attributed to the presence of a zero field splitting (ZFS) of the *HS* Fe(II) ions. Finally, the slight gradual decrease of the  $\chi_m T$  product observed for compound **2** could be attributed to the presence of *ca.* 5.5 % impurity of **1** in the polycrystalline sample of **2** used for the magnetic characterization. The fact that this  $\chi_m T$  decrease occurs slightly below the transition temperature of **1** ( $T_{1/2} = 132.3$  K) does not point any inconsistency with this assumption since it is well known that the *SCO* diluted systems exhibit more gradual transition with lower transition temperature with respect to the pure phases.<sup>73-74</sup> This assumption is further confirmed by the fact that the small amount of polymorph **1** can be quenched in the *HS* phase at 10 K up to 70 K, a temperature similar to the  $T(LIESST)$  of **1** (see Fig 5). Moreover, relaxation kinetics at 50 K and 75 K do not show any time dependence of the  $\chi_m T$  value indicating that no kinetic trapping takes place (see Fig. S17).

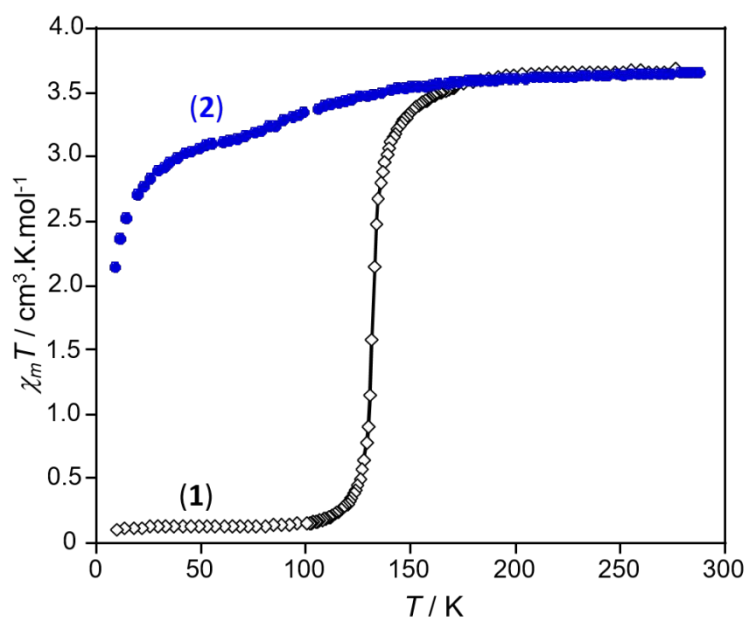
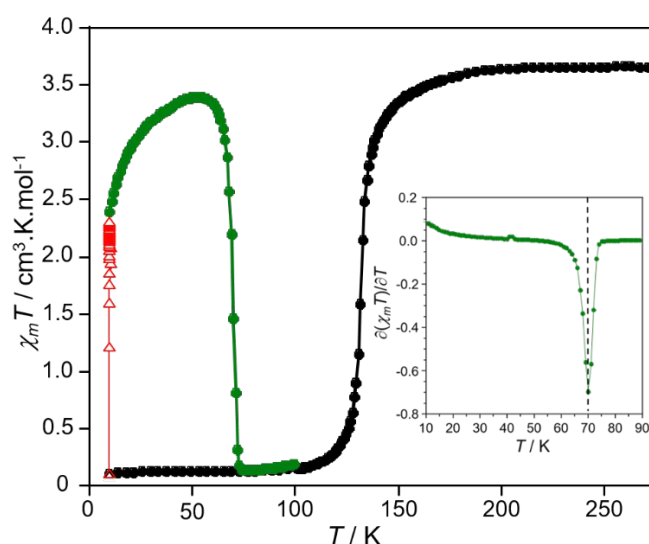


Figure 4. Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for complexes **1** and **2**. The cooling and warming scans overlap almost perfectly.

Irradiation of compound **1** at 10 K with green laser light ( $\lambda = 510$  nm,  $6$  mW.cm<sup>-2</sup>) resulted in an intense increase of the magnetic signal (Fig. 5). After one hour of irradiation, the light was switched off and the temperature increased at a rate of  $0.4$  K.min<sup>-1</sup>, corresponding to the standard measurement of the  $T(LIESST)$  temperature.<sup>67</sup> The comparison between the maximum of the  $\chi_m T$  value of the  $HS$  photo-induced state ( $3.389$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) and that observed in the dark at high temperature ( $3.677$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>), where the systems is in a 100 %  $HS$  state, reveals that at low temperature the photo-conversion reaches almost 100 % of the  $HS$  state in the bulk material. When the sample was warmed up in the dark, a thermally activated relaxation of the photo-induced  $HS$  state was reached, leading to a relaxation temperature  $T(LIESST)$  of 70 K (minimum  $\partial\chi_m T/\partial T$  derivative of the  $\chi_m T$  vs.  $T$  plot, Inset Fig. 5).

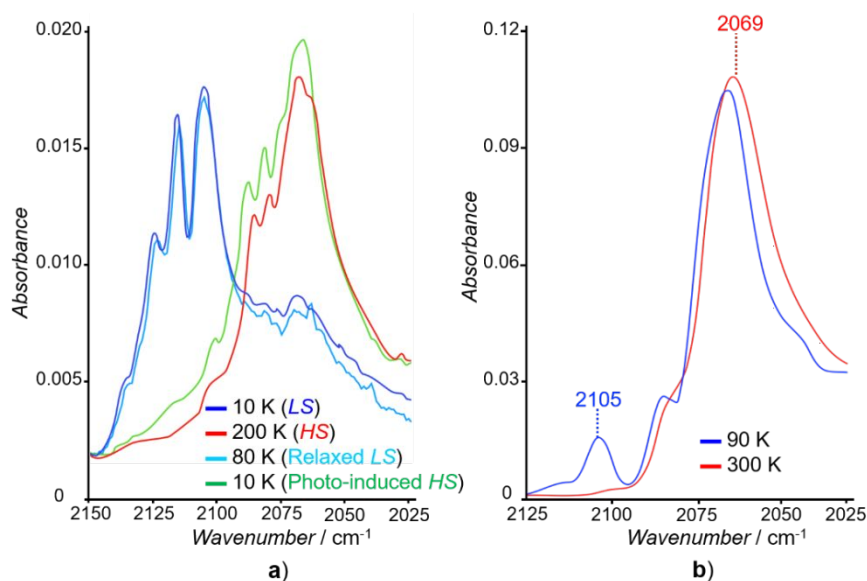


**Figure 5.** Thermal evolution of the  $\chi_m T$  product of compound **1** from high temperature to low temperature in the dark ( $\bullet$ ); under 510 nm ( $\Delta$ ) light irradiation at 10 K. Green ( $\bullet$ ) dots are the subsequent thermal relaxations in the dark. Inset: Plot of  $\partial\chi_m T/\partial T$  versus temperature indicating  $T(LIESST)$  value of 70 K at the minimum. The temperature sweep rate and the power intensity were  $0.4$  K.min<sup>-1</sup> and  $6$  mW.cm<sup>-2</sup>, respectively.

**Temperature dependent infrared spectroscopy for compounds 1-2.** In order to confirm the Fe(II) spin state at high and low temperatures, the presence of a complete  $HS$  to  $LS$  transition for **1** and of a small fraction of **1** in the polycrystalline sample of complex **2**, we have performed infrared spectroscopy in the  $2025$ - $2150$  cm<sup>-1</sup> range corresponding to the stretching vibration ( $\nu_{C\equiv N}$ ) of the NCS groups since it is well

known that the intensities of such stretching vibrations are very sensitive to the spin state of the metal ions.<sup>59,75-82</sup> For both complexes, the infrared spectra have been recorded using regular KBr pellets which impose the crushing of single crystals.

For **1**, according to the thermal dependences of the  $\chi_m T$  product and to the thermal evolution of the metastable *HS* state depicted in Fig. 5, we have recorded the infrared spectra at 200 and 10 K, at 10 K under irradiation and at 80 K after relaxation from the photo-induced *HS* to the *LS* states. The resulting infrared spectra in the region of the NCS stretching vibrations (2025-2150  $\text{cm}^{-1}$ ) are depicted in Fig. 6a.



**Figure 6.** a) Infrared spectra for compound **1** in the 2025-2150  $\text{cm}^{-1}$  region, showing the principal bands that are temperature sensitive, at 200 K (—) for high temperature *HS* state, 10 K (—) for the *LS* state, 10 K under light irradiation for the *HS* photo-induced *HS* state (—) and at 80 K for the relaxed *LS* state (—), see Fig. S18 for the wavenumber for each band; b) Infrared spectra for compound **2** in the 2025-2125  $\text{cm}^{-1}$  region at 90 and 300 K.

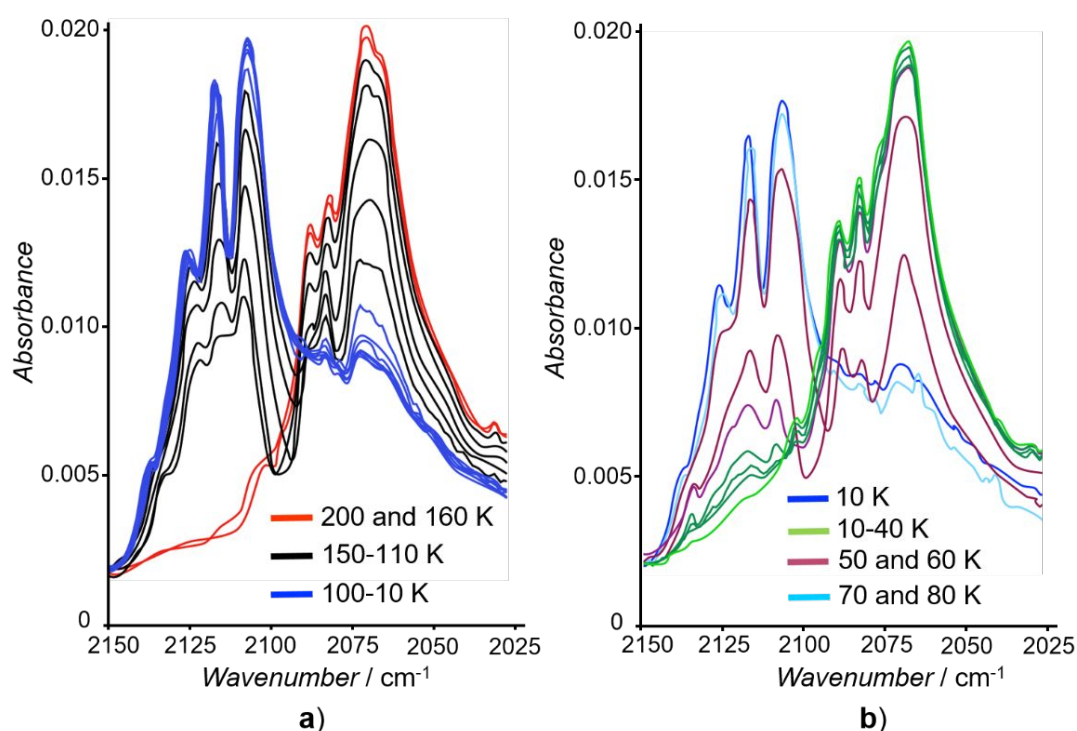
The infrared spectrum recorded at 200 K (see red bands in Fig. 6a) displays three strong vibration bands around 2080  $\text{cm}^{-1}$  (2069, 2080 and 2089  $\text{cm}^{-1}$ ) which are attributed to the *HS* state (and will be considered as a spectral signature of the *HS* state hereafter), in relation with the full *HS* state revealed by the magnetic studies above 160 K. The observed splitting of the vibration bands is due to the presence of two symmetry independent  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]^-$  anions and to their low symmetry in the *P-1* space group, leading to coupling in the NCS stretching modes. At 10 K, that is



1  
2  
3 below the thermal *HS* to *LS* transition revealed by the magnetic results, the infrared  
4 spectrum shows that the characteristic bands of the NCS stretching vibrations are  
5 shifted to higher frequencies (2105, 2116 and 2125  $\text{cm}^{-1}$ ). This is expected owing to  
6 higher force constants in the *LS* state (typical frequency shift of nearly 40  $\text{cm}^{-1}$ ). Under  
7 irradiation at 10 K ( $\lambda = 505 \text{ nm}$ , 40 mW, 5 min), the resulting spectrum (see green bands  
8 in Fig. 6a) displays vibration bands (2067, 2079, and 2087  $\text{cm}^{-1}$ ) almost similar to the  
9 200 K *HS* state, confirming the full *LS* to *HS* conversion under irradiation, as revealed  
10 by the photo-magnetic data (Fig. 5). Starting from the photo-induced *HS* state, the  
11 temperature was further increased to 80 K; the resulting infrared spectrum appears  
12 very similar to the previously measured 10 K *LS* state, confirming the complete *HS* to  
13 *LS* relaxation. At last, the two spectra characteristic of the *HS* states at 200 and 10 K  
14 (red and green bands in Fig. 6a), in particular the spectrum recorded at 10 K under  
15 irradiation, show weak broad bands at higher frequency, around the characteristic  
16 region of the *LS* state, as well as the two spectra attributed to the *LS* state (blue and  
17 aqua bands in Fig. 6a) which display relatively weak bands at lower frequency around  
18 the *HS* region. These weak and broad bands could be attributed to the presence of very  
19 low fraction of the corresponding spin state, and therefore should not question the  
20 complete thermal *SCO* transition and the full *HS* to *LS* conversion under irradiation,  
21 discussed above for compound **1**. For **2**, according to the thermal dependences of the  
22  $\chi_m T$  product depicted in Fig. 4, the infrared spectra have been recorded only at 300 and  
23 90 K (Fig. 6b). The room temperature spectrum confirms the presence of a full *HS* state  
24 as revealed by the magnetic studies. At low temperature (90 K), although this *HS* spin  
25 band remains virtually unchanged (marginally shifted to slightly higher frequencies  
26 owing to 300K-90K thermal effects), a second band of moderate intensity appears at  
27 higher frequency in the characteristic region of the *LS* state. This latter is indeed located  
28 at a similar frequency than the corresponding value observed for the strongest band  
29 observed for **1** in the *LS* region (2105  $\text{cm}^{-1}$ ). This observation supports further the  
30 presence of a low fraction of **1** in the polycrystalline sample of polymorph **2**, as  
31 revealed by the magnetic data.

## Magneto-Spectroscopic and Structural relationships for compounds 1-2.

Following the conclusions derived from the infrared spectra on *HS* and *LS* states of both thermal and photo-induced transitions in compound **1** (see Fig. 6a), we have measured the complete thermal dependence of the infrared spectra corresponding to the stretching vibration of NCS for this compound. According to the magnetic behavior (see Fig. 5), the infrared spectra were recorded in the temperature range 200-10 K for the thermo-magnetic transition (Fig. 7a) and in the range 10-80 K for the photo-magnetic behavior, including the *HS* to *LS* relaxation (Fig. 7b).



**Figure 7.** Temperature dependences, in the dark, of the infrared spectra in the temperature region 200-10K in the cooling mode (a), and at 10 K (—) in the dark, at 10K (—) after irradiation ( $\lambda = 505$  nm, 40 Mw, 5 mn) and while raising the temperature from 10 K to 80K in the dark (b), for the crushed single crystals of **1**.

As clearly depicted in Fig. 7a, the intensities of the three  $\nu_{C=N}$  vibrational bands (2069, 2080 and 2089 cm<sup>-1</sup>), signature of the *HS* state, do not show any modification upon cooling to 160 K. From 150 K to 110 K, these bands decrease in intensity, and do not show any strong dependence upon further cooling from 110 K to 10 K. In addition, from 150 K to 110 K, the vibration bands at higher energies (2105, 2116 and 2125 cm<sup>-1</sup>),

signature of the *LS* state appear and gradually increase with decreasing the temperature. A similar trend was observed for the three  $\nu_{C\equiv N}$  vibrational bands characteristic of the metastable *HS* state when the temperature was increased in the dark from the photo-induced *HS* state at 10 K (2067, 2079 and 2087  $\text{cm}^{-1}$ ) to the relaxed *LS* at 80 K (2105, 2116 and 2125  $\text{cm}^{-1}$ ) (see Fig. 7b): the intensities of the three  $\nu_{C\equiv N}$  bands (2067, 2079 and 2087  $\text{cm}^{-1}$ ), assigned to the *HS* state, first stay constant from 10 K to 40 K, and then abruptly decrease in intensity from 50 K to 60 K, and in parallel, three other bands, characteristic of the *LS* state, appear at higher frequencies (2105, 2116 and 2125  $\text{cm}^{-1}$ ) whose intensities increase with increasing the temperature. This behavior of the infrared spectra is perfectly consistent with the conclusions drawn from the thermo-magnetic and photo-magnetic investigations.

Examination of the Fe-N distances and distortion parameters ( $\langle d(\text{Fe-N}) \rangle$ ,  $\Sigma$  and  $\Theta$ ) summarized in Table 2 for the polymorph complexes **1** and **2** confirms the presence of almost full *HS* state for **1** at 295 K and for **2** at 150 K, in agreement with the magnetic data (Fig. 3) and with the infrared spectroscopy (Fig. 6). As discussed above, the slight gradual decrease of the  $\chi_m T$  product observed for compound **2** has been attributed to the presence of *ca.* 5.5 % impurity of **1** in the polycrystalline sample of **2** used for the magnetic characterization. However, this analysis is not the only one since the decrease could also be at the origin of a presence of a gradual and incomplete *SCO* transition in complex **2**. In order to remove any doubt about this assumption, we have determined the single crystal structure of **2** at 90 K (see Tables 1-2), which clearly reveals almost similar Fe-N distances and distortion parameters ( $\langle d(\text{Fe-N}) \rangle = 2.148(4) \text{ \AA}$ ;  $\Sigma = 56.4(2)^\circ$ ) than those observed at 150 K for the full *HS* state ( $\langle d(\text{Fe-N}) \rangle = 2.139(7) \text{ \AA}$ ;  $\Sigma = 54.6(2)^\circ$ ). For **1**, the crystal structure at 100 K shows a significant contraction of the  $\text{FeN}_6$  octahedron and lower angular distortion parameters with respect to the room temperature data ( $\langle d(\text{Fe-N}) \rangle / \Sigma$  for Fe1A and Fe1B centres are respectively: 2.169(6)  $\text{ \AA}$  / 53.4(2) $^\circ$  and 2.170(5)  $\text{ \AA}$  / 56.7(2) $^\circ$  at 295 K; 1.959(6)  $\text{ \AA}$  / 10.6(2) $^\circ$  and 1.955(5)  $\text{ \AA}$  / 19.2(2) $^\circ$  at 100 K), in agreement with the *LS* state, synonym of the presence of a *SCO* transition as revealed by the magnetic data (see Fig. 3) and by the infrared results (see Fig. 6a).

In addition, the dispersion in Fe-N bond distances is much reduced at 100 K. As expected, this SCO transition of **1**, associated to a HS-LS molecular volume contraction, affects the unit cell parameters accordingly (see Table 1). In order to shed light on the effect of the SCO transition on the structural parameters, including the crystal packing in **1**, we have studied the thermal evolution of the unit cell parameters in the vicinity of the transition temperature (200-90 K). The resulting behavior, summarized in Fig. 8, show that the *a*, *b* and *c* parameters, as well as the unit cell volume display significant anisotropic changes at the transition temperature ( $T_{1/2} = 132.3$  K). Indeed, upon cooling, in the high temperature region (200-140 K), all the parameters (*a*, *b*, *c* and *V*) show gradual decrease which is attributed essentially to the expected thermal contraction in the HS state, but in the vicinity of the transition temperature, an expansion occurs in the *ab* plane (simultaneously for the *a* and *b* parameters), and paralleled, more strongly, by a contraction of the *c* parameter.

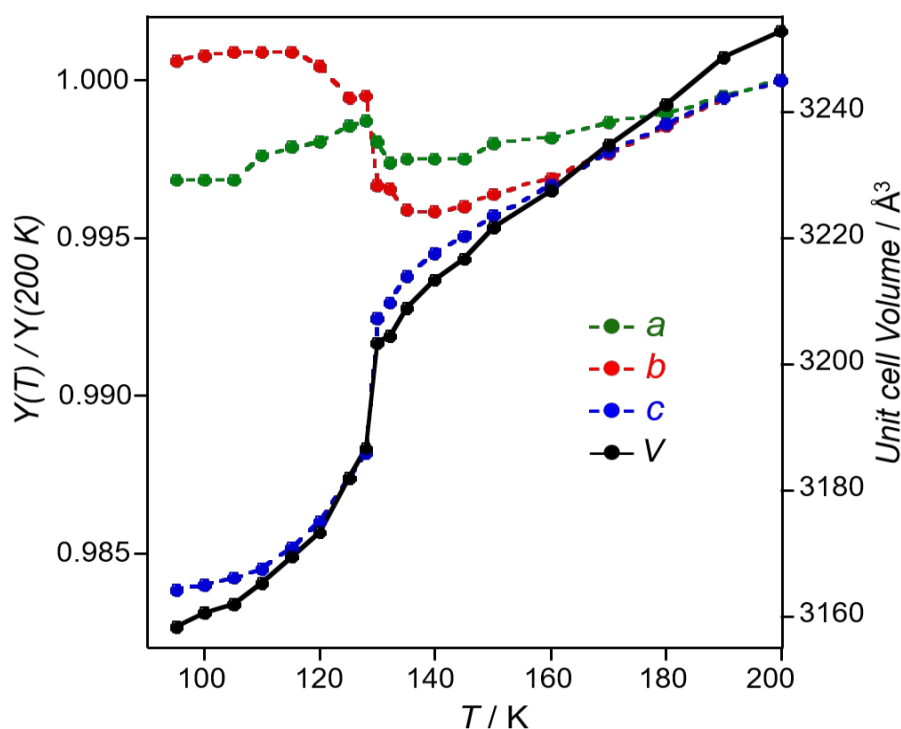
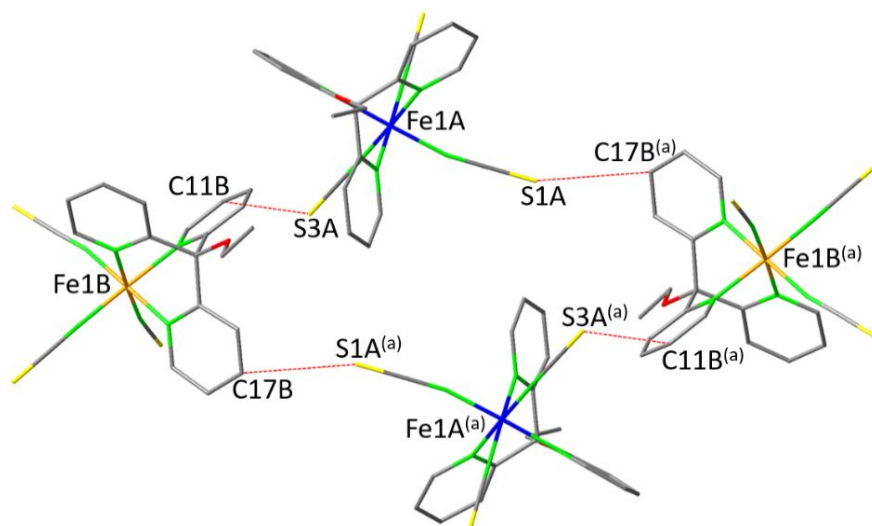


Figure 8. Thermal evolution of the lattice parameters for **1** in the temperature range 100-200 K, showing the anisotropic changes upon SCO transition.  $Y(T)/Y(200\text{ K})$  corresponds to the relative value of each cell parameter (*a*, *b* and *c*).

As described above for **1**, the two more significant intermolecular contacts C-H...S hydrogen bonds observed at room temperature (295 K) between two adjacent

1  
2  
3 [Fe(py<sub>3</sub>C-OEt)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anionic complexes (C11B...S3A 3.597(5) Å and C17B...S1A<sup>(a)</sup>  
4 3.522(6) Å), lead to supramolecular tetranuclear units depicted in Fig. 9. However, at  
5 low temperature (100 K), in the *LS* region, the C17B...S1A<sup>(a)</sup> contact remains almost  
6 unchanged (3.522(6) Å and 3.482(6) Å at 295 and 100 K, respectively), while the  
7 C11B...S3A contact (3.597(5) and 3.475(5) Å at 295 and 100 K, respectively) shows a  
8 more significant effect to the *SCO* transition, which results in a contraction of the  
9 tetranuclear units as also revealed by significant shortening of the two Fe...Fe  
10 distances, defining each tetranuclear unit, by *ca.* 0.5 Å (Fe1A...Fe1B 9.826(1) Å at 295 K  
11 and 9.286(1) Å at 100 K; Fe1A...Fe1B<sup>(a)</sup> 12.450(1) Å at 295 K and 11.979(1) Å at 100 K).  
12 According to the crystallographic directions of these Fe...Fe distances (Fe1A...Fe1B  
13 roughly along the [001] direction, and Fe1A...Fe1B<sup>(a)</sup> roughly along the [11-1]  
14 direction), the large shortenings occurring upon cooling from 295 to 100 K result  
15 essentially from the *SCO* transition, since the thermal evolution of the cell parameter  
16 revealed clearly that the main structural changes accompanying the *SCO* transition  
17 occur essentially along the [001] direction.



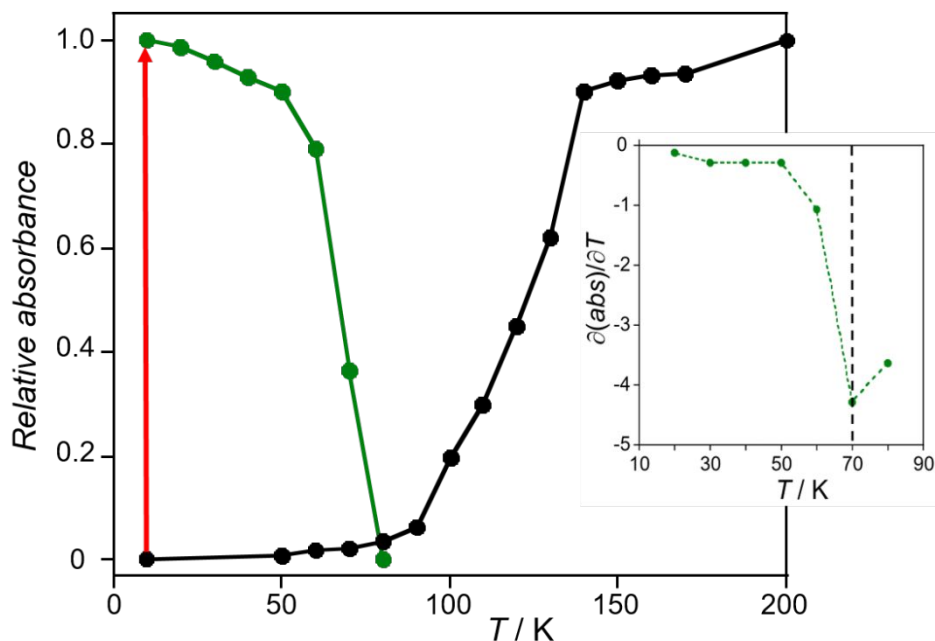
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
**Figure 9.** The most significant intermolecular contacts in polymorph **1**: C11B...S3A: 3.597(5) Å at 295 K, 3.475(5) Å at 100 K; C17B...S1A<sup>(a)</sup>: 3.522(6) Å at 295 K, 3.482(6) Å at 100 K. Codes of equivalent position: (a) 1-x,1-y,-z.

One important question is raised from the different thermo-magnetic behavior of the two polymorphs. Indeed, only compound **1** exhibits a thermal *SCO*. To our knowledge, compound **2** is one of the only similar [Fe(py<sub>3</sub>CR)(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anion which do

not undergo SCO.<sup>55-60</sup> A close comparison of the structural parameters may be used to interpret this fact. In our previous investigation of the SCO properties of the  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})_2][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  compounds ( $E = \text{S}$  and  $\text{BH}_3$ ), we have found that the lower  $T_{1/2}$  SCO thermal transition, and correlatively stabilisation of the *HS* state, for the thiocyanate compound by comparison with the borohydrate one is directly related to a bent geometry of the Fe-NC(S) groups, which in turn promotes a weaker ligand field on the Fe(II) ion.<sup>59,62-63</sup> The same explanation holds here for compound **2**. Although the Fe-N bond distances and  $\Sigma$  and  $\Theta$  angular distortion parameters do not exhibit an obvious trend, the three Fe-NC(S) angles characterized for the 150 K crystal structure ( $178.2(7)^\circ$ ,  $164.0(6)^\circ$ , and  $153.8(6)^\circ$ ) present specific features. Especially Fe-N3-C3(S3) angle deviates strongly from linearity, and is furthermore the lowest value observed for the complete  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{CR})(\text{NCS})_3]^-$  series of compounds published to date.<sup>[55-60]</sup> We may therefore conclude that the ligand field at the Fe(II) site in compound **2** is too weak to provoke a thermal spin transition, as observed previously for the *HS* dinuclear complex  $[\{\text{Fe}(\text{tpc-Obn})(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})\}_2]$  based on similar tripodal ligand, for which the  $\kappa\text{N}$ -bound terminal NCS co-ligand displays a low Fe-N-C angle ( $156.6(4)^\circ$ ) almost as far from the linearity.

**Discussions.** To further explore these thermal dependences of the properties of polymorph **1**, we have plotted the thermal evolution of the maximum absorbance for  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  vibrational band located at  $2069\text{ cm}^{-1}$  in the temperature range 200-10 K, and for the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  vibrational band located at  $2105\text{ cm}^{-1}$  recorded in the dark (after irradiation at 10K), in the temperature range 10-80 K (Fig. 10). As expected, this plot shows a clear regime change around 130 K, corresponding to the SCO transition region, and abrupt increase of the relative absorbance at 10 K after light irradiation, that remains constant in the dark before a gradual decrease in the temperature range 50-80 K, recalling the thermal evolution of the metastable *HS* state in the dark and the relaxation behavior revealed by the magnetic data. This was confirmed by plotting  $\partial(\text{abs})/\partial T$  as a function of temperature indicating a minimum value of 70 K, corresponding to the value of the

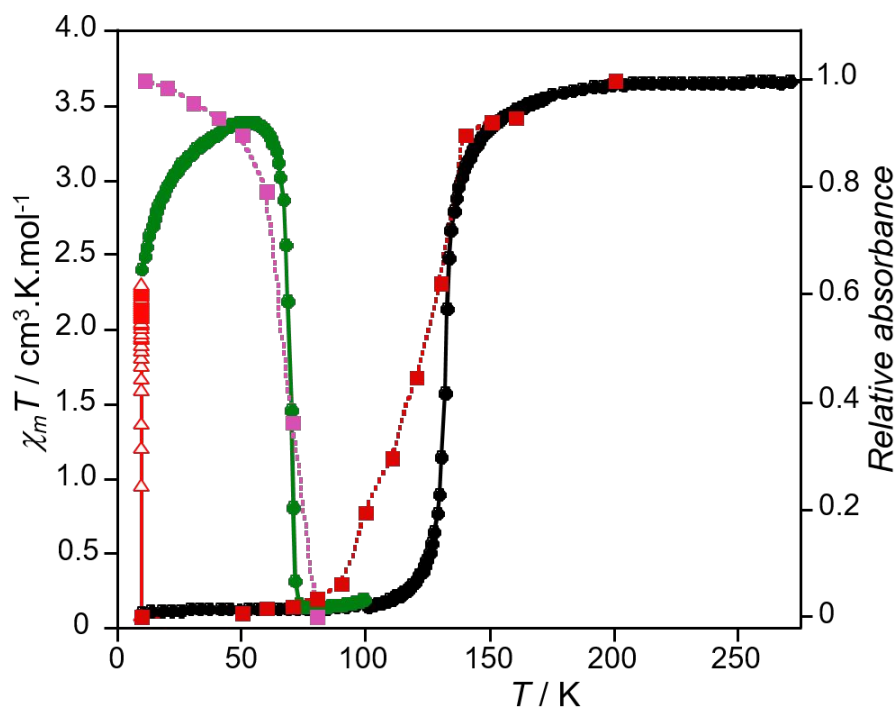
$T(LIESST)$  derived from the magnetic data (see Inset Fig. 10). Last but not least, similar behaviors are observed when the thermal evolution of the maximum of the relative absorbance of the four other vibrational bands (2125, 2116, 2105 and 2069  $\text{cm}^{-1}$ ) are examined, as clearly depicted in Fig. S19.



**Figure 10.** Temperature dependences of the the relative absorbance of the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{HS})}$  (ABS *vs.*  $T$ ) vibration band observed at 2069  $\text{cm}^{-1}$  from 200 to 10 K in the dark ( $\bullet$ ); temperature dependences of the relative absorbance of the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{LS})}$  (1-ABS *vs.*  $T$ ) band observed at 2105  $\text{cm}^{-1}$  under 505 nm ( $\text{---}$ ), with a power intensity of 40 mW, light irradiation at 10 K, for the crushed single crystals of **1**. Green dots are the subsequent thermal relaxation in the dark. Inset: Plot of  $\partial(\text{abs})/\partial T$  versus temperature indicating  $T(LIESST)$  value of 70 K.

To study the global consistency of the experimental data of the thermal dependence of the infrared spectroscopy, we have correlated the thermal-dependence of the  $\chi_m T$  product including the *LIESST* effect and the thermal evolution of the relative intensity of the infrared bands discussed above (see Fig. 7). The resulting behaviors summarized in Fig. 11, show an excellent correlation between the thermal evolution of the  $\chi_m T$  product and the relative intensities of the two vibrational bands observed at 2069 and 2105  $\text{cm}^{-1}$ , which clearly show significant changes in the temperature regions where the thermal and the photo-induced spin transitions occur. The more gradual trend observed for the decrease of the relative absorbance of the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  band should arise from

the sample preparation of **1** for the infrared study: the crushed single crystals in the KBr pellets exhibit different sizes, shapes and orientations, as previously observed in similar KBr pellets and thin films of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz})_2(\text{phen})]$  and  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz})_2(\text{bipy})]$  ( $\text{H}_2\text{Bpz}$  = bis(pyrazolyl)borate), bipy = 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline).<sup>83</sup> Optical microscopy investigations conducted on a large set of randomly oriented single crystals of  $[\{\text{Fe}(\text{NCSe})(\text{py})_2\}_2(\text{m-bpypz})]$  (m-bpypz = 3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazolate) taken from the same batch revealed that the transition temperature is strongly affected by the size and the shape of the single crystals.<sup>84</sup> The significant divergence of the relative absorbance with respect to the magnetic data around 10 K could be attributed to the ZFS effect which contributes to significant decrease of the magnetic signal.



**Figure 11.** Temperature dependences of the  $\chi_m T$  product (●) including the metastable photo-induced HS state (●) and of the relative absorbance of the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{HS})}$  (ABS vs.  $T$ ) bands observed at  $2069\text{ cm}^{-1}$  (■) and the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}(\text{LS})}$  (1-ABS vs.  $T$ ) at  $2105\text{ cm}^{-1}$  (■) at 10 K after light irradiation, for the crushed single crystals of **1**.

In order to confirm the origin of the gradual evolution of the relative absorbance of the  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  bands (see Fig. 11) of **1**, we have elaborated a new protocol allowing the use of a single crystal sample, consisting of careful painting a tiny layer of nujol oil on a



KBr pellet on which single crystals are sprinkled. IR spectra were then recorded from 90 to 220 K upon the thermal spin transition (see Fig. 12).

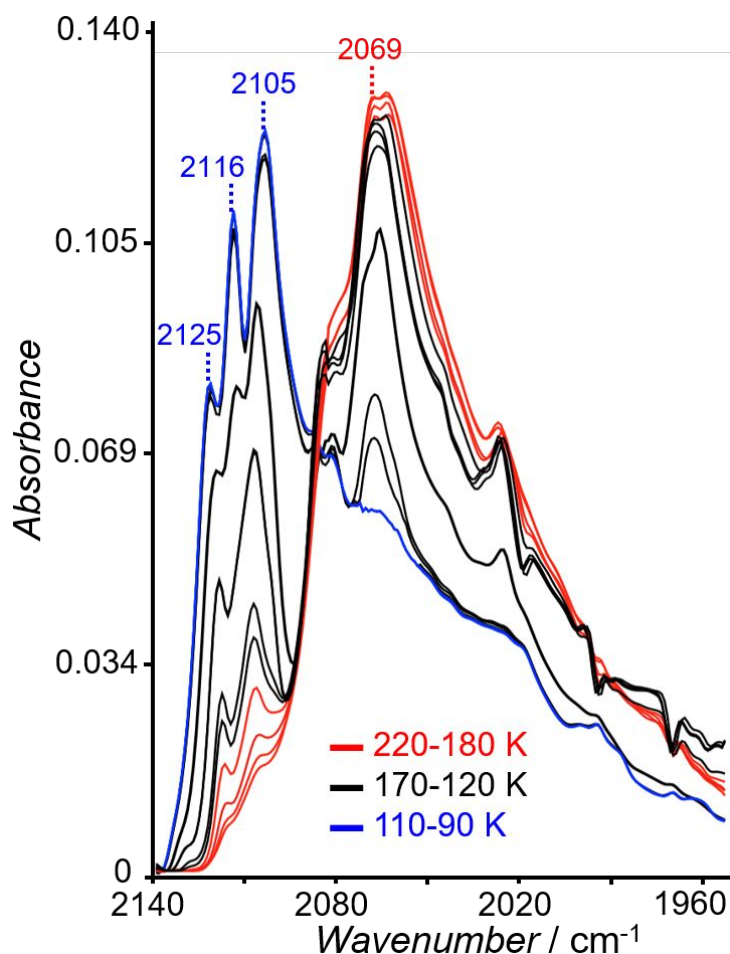
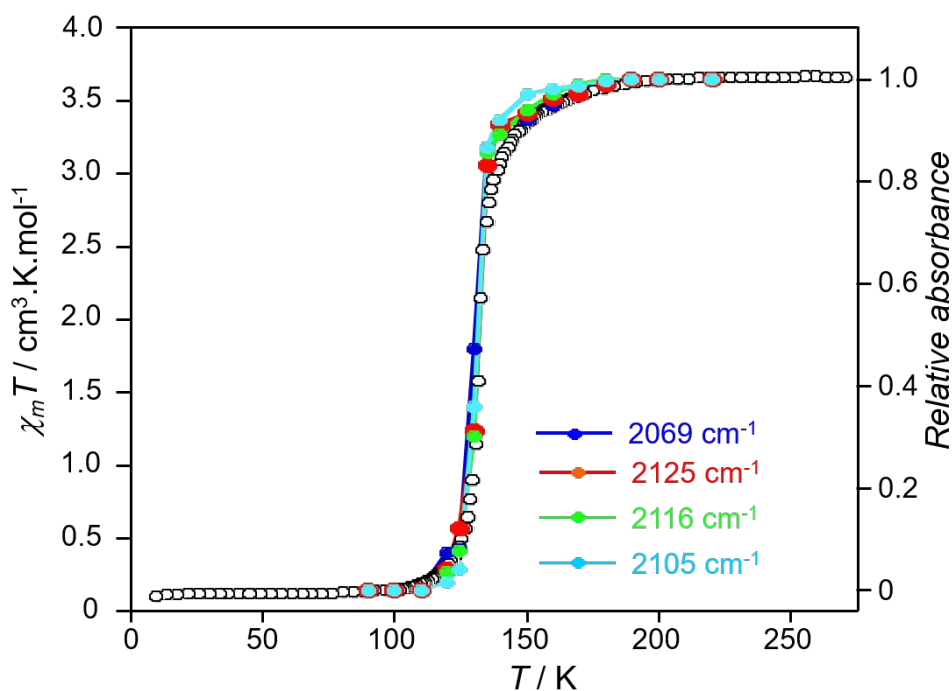


Figure 12. Temperature dependences of the infrared spectra (1950-2140  $\text{cm}^{-1}$ ) in the temperature region 220-90K for single crystals sample of compound **1**.

As for the crushed sample, we have correlated the thermal evolution of the relative intensities of the infrared bands depicted in Fig. 12 with the thermal dependence of the  $\chi_m T$  product. The resulting behaviors (Fig. 13) show an excellent correlation between the thermal evolution of the  $\chi_m T$  product and the relative intensities of the selected vibrational bands (2069, 2105, 2116 and 2125  $\text{cm}^{-1}$ ), supporting the fact that the polycrystalline powder resulting from the crushed single crystals of **1** is at the origin of the gradual behavior depicted in Fig. 11.<sup>83-84</sup>



**Figure 13.** Temperature dependences of the  $\chi_m T$  product (o) and of the relative absorbance of the four principal  $\nu(\text{CN})$  bands observed for single crystals sample of compound **1**. ABS *vs.*  $T$  for the IR band assigned for the HS state ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ ), (1-ABS) *vs.*  $T$  for the IR bands assigned for the LS state ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2105, 2116, 2125 \text{ cm}^{-1}$ ).

## ■ CONCLUSIONS

In summary, we have reported here the syntheses, crystallographic, magnetic properties and temperature dependent infrared spectroscopy of two Fe(II) mononuclear polymorph complexes,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]_2$  (**1**) and  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]$  (**2**). In both complexes, the molecular structure is composed by the same anionic  $[\text{Fe}(\text{py}_3\text{C-OEt})(\text{NCS})_3]^-$  complex (two units for **1**, and one unit for **2**) involving a metal centre, one  $\text{py}_3\text{C-OEt}$  tridentate ligand and three terminal  $\kappa\text{N-SCN}$  terminal co-ligands. Polymorph **2** exhibits a HS state in the whole temperature range studied (300-10 K), while for complex **1**, the thermal variation of the  $\chi_m T$  product shows an almost abrupt and complete SCO transition centred at *ca.* 132.3 K. X-ray diffraction studies at low temperature (100 K) show a strong modification of the iron (II) coordination sphere, in agreement with the presence of a SCO transition in **1**. This was further supported by the thermal evolution of the unit cell of **1**, which also revealed the anisotropic character of the SCO transition.

1  
2  
3 Irradiation of **1** at 10 K revealed a gradual increase of the magnetic moment that  
4 vanishes as the temperature is increased with an inflexion point at *ca.* 70 K,  
5 corresponding to the  $T(LIESST)$  value. Last but not least, the thermal dependence of  
6 the infrared spectroscopy indicated, through the thermal evolution of the maximum  
7 absorbance for  $\nu(NCS)$  vibrational bands in the temperature range 200-10K, and in the  
8 range 10-80 K in the dark (after irradiation at 10K), (i) a clear regime change around  
9 130 K, corresponding to the *SCO* transition region derived from the magnetic and  
10 structural studies; (ii) abrupt changes of the relative absorbance at 10K after light  
11 irradiation, that remains constant in the dark; (iii) followed by a gradual change in the  
12 temperature range 50-80 K. The plot of  $\partial(abs)/\partial T$  as a function of temperature shows a  
13 minimum value of 70 K, in good agreement with the value of the  $T(LIESST)$  value  
14 derived from the magnetic data. The origin of the absence of spin crossover for  
15 compound **2** has been attributed to a more constrained geometry with bent Fe-NC(S)  
16 groups, decreasing the generated ligand field at the Fe(II) site. The more bent geometry  
17 originates from specific intermolecular contacts. The difference in *SCO* behavior  
18 between the two polymorphs shows the possibility to tune the properties in this new  
19 family of anionic Fe(II) complexes by controlling the crystal packing.  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36

## 37 ■ ASSOCIATED CONTENT

### 38 Supporting information

39 The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at  
40 DOI: XXXXX/acs.inorg-chem.XXXXXXX

41 X-ray crystallographic data in CIF format: CCDC numbers 2025933-2025936 (CIF).

42 This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

43 Syntheses details and figures S1-S19 (pdf)

## 44 ■ AUTHOR INFORMATION

### 45 Corresponding author

46 **Smail Triki** — Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837 - 29238 Brest  
47 Cedex 3, France; [orcid.org/0000-0003-0130-7461](https://orcid.org/0000-0003-0130-7461); E-mail: [smail.triki@univ-brest.fr](mailto:smail.triki@univ-brest.fr)

### 48 Authors

49 **Emmelyne Cuza** — Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837 - 29238  
50 Brest Cedex 3, France;

**Cle Donacier Mekuimemba** — *Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837 - 29238 Brest Cedex 3, France;*

**Nathalie Cosquer** — *Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837 - 29238 Brest Cedex 3, France; orcid.org/0000-0002-2752-3130*

**Françoise Conan** — *Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837 - 29238 Brest Cedex 3, France; orcid.org/0000-0002-0954-259X*

**Sébastien Pillet** — *Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, UMR 7036, Boulevard des aigillettes, BP239 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France; orcid.org/0000-0002-5441-6322*

**Guillaume Chastanet** — *CNRS, Université Bordeaux, ICMCB, 87 Av. Doc. A. Schweitzer, F-33608 Pessac, France; orcid.org/0000-0001-6829-4066*

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), the "Université de Brest". EC thanks the financial support from "Région de Bretagne (ARED) and Université de Brest (CDE)". The University of Bordeaux and Région Nouvelle Aquitaine are also acknowledged.

### ■ REFERENCES

- (1) Bartual-Murgui, C.; Akou, A.; Thibault, C.; Molnar, G.; Vieu, C.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Spin-crossover metal–organic frameworks: promising materials for designing gas sensors. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1277–1285.
- (2) Lapresta-Fernandez, A.; Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Colacio, E.; Capitan-Vallvey, L. F. Photographing the synergy between magnetic and colour properties in spin crossover material [Fe (NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: a temperature sensor perspective. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 288–290.
- (3) Linares, J.; Coddjovi, E.; Garcia, Y. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection. *Sensors* **2012**, *12*, 4479–4492.
- (4) Cuéllar, M. P.; Lapresta-Fernández, A.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Pegalajar, M. del C.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Capitán-Vallvey, L. F. Thermochromic sensor design based on Fe (II) spin crossover/polymers hybrid materials and artificial neural networks as a tool in modelling. *Sensors and Actuators B*, **2015**, *208*, 180–187.
- (5) Rodriguez-Jimenez, S.; Feltham, H. L. C.; Brooker, S. Non-Porous Iron(II)-Based Sensor: Crystallographic Insights into a Cycle of Colorful Guest-Induced Topotactic Transformations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15067–15071.
- (6) Benaicha, B.; Van Do, K.; Yangui, A.; Pittala, N.; Lusson, A.; Sy, M.; Bouchez, G.; Fourati, H.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Boukheddaden, K. Interplay between Spin-Crossover and Luminescence in a Multifunctional Single Crystal Iron (II) complex: Towards a New Generation of Molecular Sensors. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6791–6798.

- 1
- 2
- 3
- 4 (7) Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H. Reproducible on-off switching of the light emission
- 5 from the electroluminescent device containing a spin crossover complex. *Thin Solid Films*
- 6 **2008**, *517*, 1465-1467.
- 7 (8) Cobo, S.; Molnár, G.; Real, J.-A.; Bousseksou, A. Multilayer Sequential Assembly of Thin
- 8 Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis. *Angew. Chem.*
- 9 *Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789.
- 10 (9) Kahn, O.; Martinez, C. J. Spin-transition polymers: from molecular materials toward
- 11 memory devices. *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- 12 (10) Garcia, Y.; van Koningsbruggen, P. J.; Codjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.; Rabardel, L.
- 13 Non-classical FeII spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely
- 14 large apparent thermal hysteresis of 270 K: application for displays. *J. Mater. Chem.* **1997**,
- 15 *7*, 857–858.
- 16 (11) Murray, K.S.; Kepert, C.J. Cooperativity in Spin Crossover Systems: Memory,
- 17 Magnetism and Microporosity. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 195-228.
- 18 (12) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. *Top.*
- 19 *Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221–249.
- 20 (13) Bousseksou, A.; Molnar, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular spin crossover
- 21 phenomenon: recent achievements and prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313-3335.
- 22 (14) Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C.-L.; Lieber, C. M. Carbon
- 23 Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing.
- 24 *Science* **2000**, *289*, 94-97.
- 25 (15) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Carmen Muñoz, M.; Bukin, G. V.; Levchenko, G.; Real, J.-A.
- 26 Tunable Bistability in a Three-Dimensional Spin-Crossover Sensory- and Memory-
- 27 Functional Material. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2949–2953.
- 28 (16) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Co(II) molecular
- 29 complexes as a reference for the spin crossover in Fe(II) analogues. *J. Mater. Chem.* **2002**,
- 30 *12*, 2546-2551.
- 31 (17) Gaspar, A. B.; Carmen Muñoz, M.; Niel, V.; Real, J.-A. [Co<sup>II</sup>(4-terpyridone)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X<sub>2</sub>: A Novel
- 32 Cobalt(II) Spin Crossover System [4-Terpyridone = 2,6-Bis(2-pyridyl)-4(1*H*)-pyridone].
- 33 *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1, 9–10.
- 34 (18) Zarembowitch, J.; Kahn, O. Magnetic Properties of Some Spin-Crossover, High-Spin,
- 35 and Low-Spin Cobalt(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-Formylsalicylic
- 36 Acid. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 589-593.
- 37 (19) Fürmeyer, F.; Münzberg, D.; Carrella, L. M.; Rentschler, E. First Cobalt(II) Spin
- 38 Crossover Compound with N4S2-Donorset. *Molecules* **2020**, *25*, 855.
- 39 (20) Nik Ibrahim, N. M. J.; Mohd Said, S.; Mainal, A.; Mohd Sabri, M. F.; Abdullah, N.; Megat
- 40 Hasnan, M. M. I.; Che Hassan, H.; Mohd Salleh, M. F.; Wan Mohd Mahiyiddin, W.A.
- 41 Molecular design strategies for spin-crossover (SCO) metal complexes (Fe(II) and Co(II))
- 42 for thermoelectricity. *Materials Research Bulletin* **2020**, *126*, 110828.
- 43 (21) Villaman, D.; McMonagle, C. J.; Probert, M. R.; Peña, O.; Moreno, Y.; Fuentealba, M.
- 44 Structural studies of a manganese(III) complex with spin-crossover and thermochromic
- 45 properties. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 3221-3233.
- 46 (22) Morgan, G. G.; Murnaghan, K. D.; Müller-Bunz, H.; McKee, V.; Harding, C. J. A
- 47 Manganese(III) Complex That Exhibits Spin Crossover Triggered by Geometric Tuning.
- 48 *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7192–7195.
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60

- 1  
2  
3 (23) Fitzpatrick, A. J.; Trzop, E.; Müller-Bunz, H.; Dîrtu, M. M.; Garcia, Y.; Collet, E.; Morgan,  
4 G. G. Electronic *vs.* structural ordering in a manganese(III) spin crossover complex.  
5 *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17540-17543.  
6  
7 (24) Murnaghan, K. D.; Carbonera, C.; Toupet, L.; Griffin, M.; Dîrtu, M. M.; Desplanches, C.;  
8 Garcia, Y.; Collet, E.; Létard, J.-F.; Morgan, G. G. Spin-State Ordering on One Sub-lattice  
9 of a Mononuclear Iron(III) Spin Crossover Complex Exhibiting LIESST and TIESST.  
10 *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5613–5618.  
11  
12 (25) Griffin, M.; Shakespeare, S.; Shepherd, H. J.; Harding, C. J.; Létard, J.-F.; Desplanches, C.;  
13 Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Powell, A. K.; Mereacre, V.; Garcia, Y.; Naik, A. D.; Müller-  
14 Bunz, H.; Morgan, G. G. A Symmetry-Breaking Spin-State Transition in Iron(III). *Angew.*  
15 *Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 896–900.  
16  
17 (26) Fitzpatrick, A. J.; O'Connor, H. M.; Morgan, G. G. A room temperature spin crossover  
18 ionic liquid. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 20839-20842.  
19  
20 (27) Phonsri, W.; Lewis, B.A.I.; Jameson, G.N.L.; Murray, K.S. Double spin crossovers: A new  
21 double salt strategy to improve magnetic and memory properties. *Chem. Commun.* **2019**,  
22 55, 14031–14034.  
23  
24 (28) Phonsri, W.; Macedo, D.S.; Lewis, B.A.I.; Wain, D.F.; Murray, K.S. Iron(III)  
25 Azadiphenolate Compounds in a New Family of Spin Crossover Iron(II)–Iron(III)  
26 Mixed-Valent Complexes. *Magnetochemistry* **2019**, 5, 37.  
27  
28 (29) Murata, S.; Takahashi, K.; Sakurai, T.; Ohta, H.; Yamamoto, T.; Einaga, Y.; Shiota, Y.;  
29 Yoshizawa, K. The Role of Coulomb Interactions for Spin Crossover Behaviors and  
30 Crystal Structural Transformation in Novel Anionic Fe(III) Complexes from a  $\pi$ -  
31 Extended ONO Ligand. *Crystals* **2016**, 6, 49.  
32  
33 (30) Takahashi, K.; Kawamukai, K.; Okai, M.; Mochida, T.; Sakurai, T.; Ohta, H.; Yamamoto,  
34 T.; Einaga, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K. A New Family of Anionic Fe<sup>III</sup> Spin Crossover  
35 Complexes Featuring a Weak-Field N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coordination Octahedron. *Chem. Eur. J.* **2016**,  
36 22, 1253–1257.  
37  
38 (31) Cook, C.; Habib, F.; Aharen, T.; Clérac, R.; Hu, A.; Murugesu, M. High-Temperature Spin  
39 Crossover Behavior in a Nitrogen-Rich Fe<sup>III</sup> Based System. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1825–  
40 1831.  
41  
42 (32) Li, Z.-Y.; Dai, J.-W.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Kanegawa, S.; Sato, O. Multi-Step Spin  
43 Crossover Accompanied by Symmetry Breaking in an Fe<sup>III</sup> Complex: Crystallographic  
44 Evidence and DFT Studies. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12948-12952.  
45  
46 (33) Floquet, S.; Guillou, N.; Négrier, P.; Rivière, E.; Boillot, M.-L. The crystallographic phase  
47 transition for a ferric thiosemicarbazone spin crossover complex studied by X-ray  
48 powder diffraction. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1621–1627.  
49  
50 (34) Floquet, S.; Boillot, M.-L.; Rivière, E.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Morineau, D.;  
51 Négrier, P. Spin transition with a large thermal hysteresis near room temperature in a  
52 water solvate of an iron(III) thiosemicarbazone complex. *New J. Chem.* **2003**, 27, 341–348  
53  
54 (35) Zelentsov, V. V. Review of the anionic Fe<sup>III</sup> complexes from thsa and thpu ligands. *Sov.*  
55 *Sci. Rev. Sect. B* **1987**, 10, 485-512.  
56  
57 (36) Zelentsov, V. V.; Bogdanova, L. G.; Ablov, A. V.; Gerbeleu, N. V.; Dyatlova, C. V. *Russ*  
58 *J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)* **1973**, 18, 1410.  
59  
60 (37) Halcrow, M. A. (ed.) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* (Wiley, 2013).  
(38) Kumar, K. S.; Ruben, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional  
materials and devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 176-205.

- 1  
2  
3 (39) Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M.  
4 Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe<sup>II</sup> Material With Exceptional  
5 Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 490–494.  
6  
7 (40) Phan, H.; Hrudka, J. J.; Igimbayeva, D.; Lawson Daku, L. M.; Shatruk, M. A Simple  
8 Approach for Predicting the Spin State of Homoleptic Fe(II) Tris-diimine Complexes. *J.*  
9 *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6437-6447.  
10  
11 (41) Pittala, N.; Thétiot, F.; Charles, C.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie,  
12 M. An unprecedented trinuclear Fe<sup>II</sup> triazole-based complex exhibiting a concerted and  
13 complete sharp spin transition above room temperature. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8356-  
14 8359.  
15  
16 (42) Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.;  
17 Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and  
18 Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover  
19 Metal-Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652-11661.  
20  
21 (43) Shatruk, M.; Phan, H.; Chrisostomo, B. A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking  
22 structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*,  
23 62-73.  
24  
25 (44) Atmani, A.; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.;  
26 Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C. J. Guidelines to design new spin crossover  
27 materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559-1569.  
28  
29 (45) Yamada, M.; Ooidemizu, M.; Ikuta, Y.; Osa, S.; Matsumoto, N.; Iijima, S.; Kojima, M.;  
30 Dahan, F.; Tuchagues, J.-P. Interlayer Interaction of Two-Dimensional Layered Spin  
31 Crossover Complexes [Fe<sup>II</sup>H<sub>3</sub>L<sup>Me</sup>][Fe<sup>III</sup>L<sup>Me</sup>]X (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, and SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>; H<sub>3</sub>L<sup>Me</sup>  
32 = Tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine). *Inorg. Chem.* **2003**,  
33 *42*, 8406-8416.  
34  
35 (46) Gómez, V.; Sáenz de Pipaón, C.; Maldonado-Illescas, P.; Waerenborgh, J.C.; Martin, E.;  
36 Benet-Buchholz, J.; Galán-Mascarós, J.-R. Easy Excited-State Trapping and Record High  
37 T<sub>TIESST</sub> in a Spin-Crossover Polyanionic Fe(II) Trimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11924–  
38 11927.  
39  
40 (47) M. Klein, Y.; Sciortino, N. F.; Housecroft, C. E.; Kepert, C. J.; Neville, S. M. Structure and  
41 Magnetic Properties of the Spin Crossover Linear Trinuclear Complex  
42 [Fe<sub>3</sub>(furtrz)<sub>6</sub>(ptol)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>]·4(ptol)·4(MeOH) (furtrz: furanylidene-4H-1,2,4-triazol-4-  
43 amine ptol: p-tolylsulfonate). *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 7.  
44  
45 (48) Savard, D.; Cook, C.; Enright, G. D.; Korobkov, I.; Burchell, T. J.; Murugesu, M. Gradual  
46 spin crossover behaviour in a linear trinuclear Fe<sup>II</sup> complex. *Cryst. Eng. Commun.* **2011**,  
47 *13*, 5190-5197.  
48  
49 (49) Shakirova, O. G.; Lavrenova, L. G.; Shvedenkov, Y. G.; Berezovskii, G. A.; Naumanov,  
50 D. Y.; Sheludyakova, L. A.; Dolgushin, G. V.; Larionov, S. V. Synthesis and  
51 Physicochemical Study of Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with  
52 4-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole. *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 473-479.  
53  
54 (50) Garcia, Y.; Guionneau, P.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Howard, J. A. K.; Kahn, O.;  
55 Ksenofontov, V.; Reiman, S.; Gütllich, P. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic  
56 Properties and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy of the New Trinuclear [Fe<sub>3</sub>(4-(2'-  
57 hydroxyethyl)-1,2,4-triazole)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> Spin Crossover Compound. *Eur. J. Inorg.*  
58 *Chem.* **2000**, 1531-1538.  
59  
60 (51) Kolnaar, J. J. A.; van Dijk, G.; Koojiman, H.; Spek, A. L.; Ksenofontov, V.; Gütllich, P.;  
Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Synthesis, Structure, Magnetic Behavior, and Mössbauer

- 1  
2  
3 Spectroscopy of Two New Iron(II) Spin-Transition Compounds with the Ligand 4-  
4 Isopropyl-1,2,4-triazole. X-ray Structure of  $[\text{Fe}_3(4\text{-isopropyl-1,2,4-}$   
5  $\text{triazole})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tosylate})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433-2440.
- 6  
7 (52) Thomann, M.; Kahn, O.; Guilhem, J.; Varret, F. Spin Conversion versus  
8 Antiferromagnetic Interaction in Iron(II) Trinuclear Species. Crystal Structures and  
9 Magnetic Properties of  $[\text{Fe}_3(\text{p-MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_6$  and  $[\text{Fe}_3(\text{p-}$   
10  $\text{MeOptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$  [p-MeOptrz = 4-*p*-Methoxyphenyl)-1,2,4-triazole, tos =Tosylate].  
11 *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029-6037.
- 12  
13 (53) Vos, G.; le Febre, R. A.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Unique high-spin-  
14 low-spin transition of the central ion in a linear, trinuclear iron(II) triazole compound. *J.*  
15 *Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1682-1683.
- 16  
17 (54) Hirosawa, N.; Oso, Y.; Ishida, T. Spin crossover and light-induced excited spin-state  
18 trapping observed for an iron (II) complex chelated with tripodal tetrakis (2-pyridyl)  
19 methane. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 716-718.
- 20  
21 (55) Yamasaki, M.; Ishida, T. Spin-crossover thermal hysteresis and light-induced effect on  
22 iron (II) complexes with tripodal tris (2-pyridyl) methanol. *Polyhedron* **2015**, *85*, 795-799.
- 23  
24 (56) Yamasaki, M.; Ishida, T. Heating-rate dependence of spin-crossover hysteresis observed  
25 in an iron (II) complex having tris (2-pyridyl) methanol. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7784-  
26 7787.
- 27  
28 (57) Ishida, T.; Kaneto, T.; Yamasaki, M. An iron(II) complex tripodally chelated with 1,1,1-  
29 tris(pyridine-2-yl)ethane showing room-temperature spin-crossover behaviour. *Acta*  
30 *Cryst.* **2016**, *C72*, 797-801.
- 31  
32 (58) Kashiro, A.; Some, K.; Kobayashi, Y.; Ishida, T. Iron(II) and 1,1,1-Tris(2-  
33 pyridyl)nonadecane Complex Showing an Order-Disorder-Type Structural Transition  
34 and Spin-Crossover Synchronized over Both Conformers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7672-  
35 7676.
- 36  
37 (59) Cuza, E.; Benmansour, S.; Cosquer, N.; Conan, F.; Pillet, S.; Gómez-García, C. J.; Triki;  
38 S. Spin Cross-Over (SCO) Anionic Fe(II) Complexes Based on the Tripodal Ligand  
39 Tris(2-pyridyl)ethoxymethane. *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 26.
- 40  
41 (60) Kashiro, A.; Kohno, W.; Ishida, T. Odd-Even Effect on the Spin-Crossover Temperature  
42 in Iron(II) Complex Series Involving an Alkylated or Acyloxylated Tripodal Ligand.  
43 *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10163-10171.
- 44  
45 (61) Yamasaki, M.; Ishida, T. First Iron(II) Spin-crossover Complex with an N<sub>5</sub>S Coordination  
46 Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920-921.
- 47  
48 (62) Mekuimemba, C. D.; Conan, F.; Mota, A. J.; Palacios, M. A.; Colacio, E.; Triki, S. On the  
49 Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-  
50 Tail  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-SCN})_2]$  Bridging Unit: A Magnetostructural Experimental and Theoretical  
51 Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184-2192.
- 52  
53 (63) Nebbali, K.; Mekuimemba, C. D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A. J.;  
54 Colacio, E.; S. Triki, One-Dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover  
55 Cooperative Polymer With Unusual FeN<sub>5</sub>S Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*,  
56 12338-12346.
- 57  
58 (64) Bernstein, J. Polymorphism - A Perspective. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 632-650.
- 59  
60 (65) White, D. L.; Faller, J. W. Preparation and Reactions of the C<sub>3v</sub> Ligand Tris(2-  
pyridyl)methane and Its Derivatives. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119-3122.



- 1  
2  
3 (66) Jonas, R. T.; Stack, T. D. P. Synthesis and Characterization of a Family of Systematically  
4 Varied Tris(2-pyridyl)methoxymethane Ligands: Copper(I) and Copper(II) Complexes.  
5 *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6615-6629.
- 6  
7 (67) Chastanet, G.; Desplanches, C.; Baldé, C.; Rosa, P.; Marchivie, M.; Guionneau, P. A  
8 critical review of the T(LIESST) temperature in spin crossover materials – what it is and  
9 what it is not, *Chem. Sq.* **2018**, *2*, 1-18.
- 10  
11 (68) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *J. Chem. Educ.*  
12 **2008**, *85*, 532-536.
- 13  
14 (69) CRYALIS-CCD 170, Oxford-Diffraction, **2002**; CRYALIS-RED 170, Oxford-Diffraction,  
15 **2002**.
- 16  
17 (70) Sheldrick, A. SHELX97. Program for Crystal Structure Analysis, University of Gottingen,  
18 Gottingen, Germany, **1997**.
- 19  
20 (71) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2:  
21 a complete structure, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-  
22 341.
- 23  
24 (72) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects  
25 of Spin Crossover. Example of the  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{NCS})_2]$  Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*,  
26 97–128.
- 27  
28 (73) Baldé, C.; Desplanches, C.; Le Gac, F.; Guionneau, P.; Létard, J.-F. The role of iron(II)  
29 dilution in the magnetic and photomagnetic properties of the series  
30  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7820–7829.
- 31  
32 (74) Effect of Metal Dilution on the Thermal Spin Transition of  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ .  
33 Zheng, S.; Siegler, M. A.; Costa, J. S.; Fu, W.-T.; Bonnet, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1033–  
34 1042.
- 35  
36 (75) Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds  
37 - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry,  
38 Wiley, **2015**.
- 39  
40 (76) Sorai, M.; Seki, S. Phonon coupled cooperative low-spin  $^1\text{A}^1 \leftrightarrow$  high-spin  $^5\text{T}_2$  transition  
41 in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555-  
42 570.
- 43  
44 (77) Brehm, G.; Reiher, M.; Le Guennic, B.; Leibold, M.; Schindler, S.; Heinemann, F. W.;  
45 Schneider, S. Investigation of the low-spin to high-spin transition in a novel  
46  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  complex by IR and Raman spectroscopy and DFT calculations. *J.*  
47 *Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 108-122.
- 48  
49 (78) Park, Y.; Jung, Y. M.; Sarker, S.; Lee, J.-J.; Lee, Y.; Lee, K.; Oh, J. J.; Joo, S.-W. Temperature-  
50 dependent infrared spectrum of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$  on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$   
51 surfaces. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010**, *94*, 857–864.
- 52  
53 (79) Varma, V.; Fernandes, J.-R. An Infrared Spectroscopic Study of the Low-Spin-High-spin  
54 transition in  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ : a Composition-Induced Change in the Order of  
55 the Spin-State Transition. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 367-370.
- 56  
57 (80) Sankar, G.; Thomas, J. M.; Varma, V.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. An investigation of  
58 the first-order spin-state transition in the  $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$  EXAFS and infrared  
59 spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 79-83.
- 60  
61 (81) Smit, E.; de Waal, D.; Heyns, A. M. The spin-transition complexes  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  
62  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$  I. FT-IR spectra of a low pressure and a low temperature phase  
63 transition, *Materials Research Bulletin* **2000**, *35*, 1697–1707.

- 1  
2  
3 (82) Durand, P.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Carteret, C.; Bouazaoui, M.; El Hamzaoui, H.;  
4 Capoen, B.; Salmon, L.; Hébert, S.; Ghanbaja, J.; Aranda, L.; Schaniel, D. Room  
5 temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica  
6 nanocomposite. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1933-1942.  
7  
8 (83) Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; F. Tuczek, F. First  
9 observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin  
10 crossover complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364-6366.  
11  
12 (84) Slimani, A.; Varret, F.; Boukheddaden, K.; Garrot, D.; Oubouchou, H.; Kaizaki, S.  
13 Velocity of the High-Spin Low-Spin Interface Inside the Thermal Hysteresis Loop of a  
14 Spin-Crossover Crystal, via Photothermal Control of the Interface Motion. *Phys. Rev.*  
15 *Lett.* **2013**, *110*, 087208.  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



## **Travaux réalisés pendant le stage de Master 2**



Article

# Iron(II) Spin Crossover (SCO) Materials Based on Dipyriddy-N-Alkylamine

Taous Houari <sup>1,2</sup>, Emmelyne Cuza <sup>1</sup>, Dawid Pinkowicz <sup>3</sup> , Mathieu Marchivie <sup>4</sup> , Said Yefsah <sup>2</sup> and Smail Triki <sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Univ Brest, CNRS, CEMCA, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837-29238 Brest CEDEX 3, France; taous.houari@ummto.dz (T.H.); Emmelyne.Cuza@univ-brest.fr (E.C.)

<sup>2</sup> Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 15000, Algeria; said.yefsah@ummto.dz

<sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland; dawid.pinkowicz@uj.edu.pl

<sup>4</sup> CNRS, University of Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, 87 Av. Doc. A. Schweitzer, F-33608 Pessac, France; Mathieu.Marchivie@icmcb.cnrs.fr

\* Correspondence: smail.triki@univ-brest.fr; Tel.: +33-298-016-146

Received: 1 October 2018; Accepted: 21 October 2018; Published: 24 October 2018



**Abstract:** We present here a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) complexes based on dipyriddy-N-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae [Fe(dpea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**1**) (dpea = 2,2'-dipyriddy-N-ethylamine), I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], (**2**) II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], and (**2'**) (dppa = 2,2'-dipyriddy-N-propylamine). The three complexes displayed nearly identical discrete molecular structures, where two chelating ligands (dpea (**1**) and dppa (**2** and **2'**)) stand in the *cis*-positions, and two thiocyanato-κN ligands complete the coordination sphere in the two remaining *cis*-positions. Magnetic studies as a function of temperature revealed the presence of a complete high-spin (HS) to low-spin (LS) transition at  $T_{1/2} = 229$  K for **1**, while the two polymorphs I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2**) and II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2'**) displayed similar magnetic behaviors with lower transition temperatures ( $T_{1/2} = 211$  K for **2**; 212 K for **2'**). Intermolecular contacts in the three complexes indicated the absence of any significant interaction, in agreement with the gradual SCO behaviors revealed by the magnetic data. The higher transition temperature observed for complex **1** agrees well with the more pronounced linearity of the Fe–N–C angles recently evidenced by experimental and theoretical magnetostructural studies.

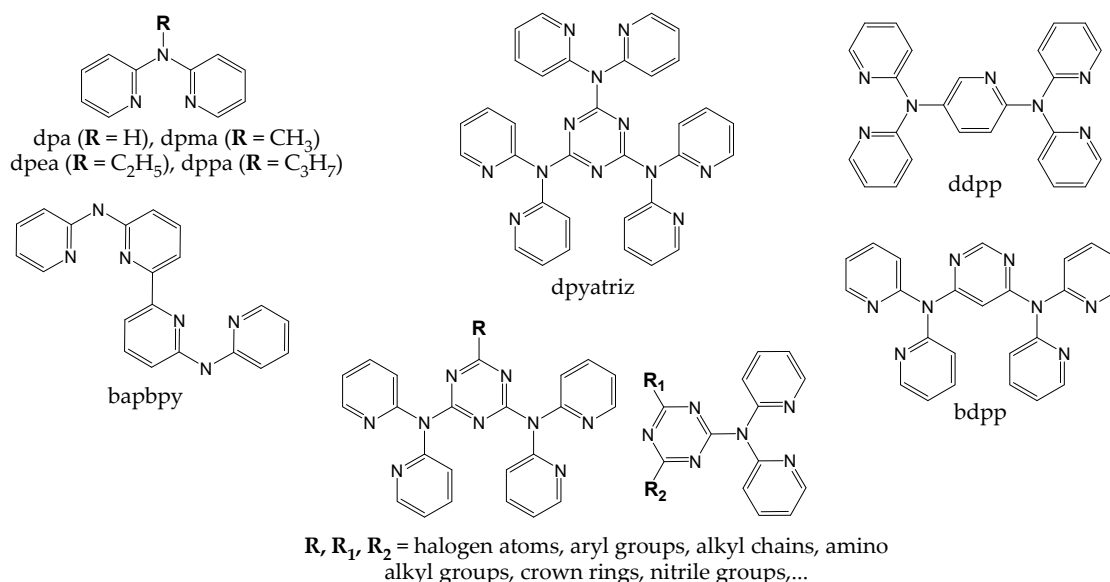
**Keywords:** Fe(II) complex; dipyriddy-N-alkylamine ligands; high spin (HS); low spin (LS); spin cross-over (SCO); magnetic transition

## 1. Introduction

The design of new coordination materials exhibiting the spin crossover (SCO) behavior is one of the most relevant challenge in the field of switchable materials [1–15]. In such materials, the spin state can be switched from a high-spin (HS) to a low-spin (LS) configuration through a number of external stimuli such as temperature, pressure, magnetic field, or light irradiation, for complexes involving transition metal ions of  $d^4$ – $d^7$  electronic configurations [3–14]. However, iron(II)-based SCO complexes, for which the transition takes place between the paramagnetic high-spin (HS) state ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $^5T_{2g}$ ,  $S = 2$ ) and the diamagnetic low-spin (LS) state ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $^1A_{1g}$ ,  $S = 0$ ) are, by far, the most studied switchable molecular materials [1–14]. From the synthetic point of view, one of the relevant strategies to design original SCO systems is based on the use of appropriate polydentate rigid nitrogen-based ligands and simple anionic entities acting as terminal ligands, such as NCX ( $X = S, Se, BH_3$ ) anions [16–22] or the more sophisticated ones such as cyanocarbanions exhibiting terminal or poly-bridging coordination

modes [4,7,23–27]. The latter are able to tune the ligand field energy and some SCO characteristics such as the transition temperature.

In the large families of polydentate molecules, the use of the polypyridine-based ligands of different denticities, such as 2,2'-dipyridylamine (dpa) [18,19], tris(2-pyridyl)methane (tpc) [20,28,29], and tris(2-pyridylmethyl)amine (tpma [21,23,30–33], has allowed the preparation of discrete and extended coordination compounds exhibiting original SCO transitions, allowing to understand more on the SCO phenomenon, such as the origin of cooperativity, the presence of complete or incomplete transitions, and the occurrence of one-step or multi-step behaviors and photo-induced effects. In this context, we have reported, in the last few years, a new series of dinuclear Fe(II) complexes based on the tetradentate tmpa ligand [23] and, more recently, a dinuclear complex and a one-dimensional coordination polymer, both based on the functionalized tris(2-pyridyl)methane (tpc) tripodal ligands and displaying unusual FeN<sub>5</sub>S coordination spheres. By experimental and theoretical magnetostructural studies, we have shown in both systems the crucial role of the linearity of the N-bound terminal thiocyanato ligand in the presence of the SCO transition. As a continuation of this research, we have pursued our investigations using the N-functionalized 2,2'-dipyridylamine (dpa) bidentate ligands (see Scheme 1). The two first Fe(II) SCO systems based on the dpa ligands were reported by J. A. Real et al. [18,19]. The first one, [Fe(dpa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], containing two *cis*-thiocyanato-κN ligands, showed an incomplete SCO transition at 88 K, while the second one, Fe(dpa)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpym (bpym = 2,2'-bipyrimidine, acting as bis-chelating ligand), was reported as a dinuclear Fe(II) neutral complex with a very gradual SCO behavior at 245 K. Inspired by these observations, a few years later, S. Bonnet et al. prepared a new rigid ligand, *N*-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine (bapbpy, Scheme 1), composed by two directly linked dpa units, likely to induce stronger intermolecular interactions. The latter led to the new Fe(II) complex, [Fe(bapbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], exhibiting a two-step SCO transition with an [HS–LS–LS] intermediate phase [22].



**Scheme 1.** Examples of ligands based on 2,2'-dipyridylamine (dpa), including those used in this work (see dpea and dppa).

With the same objectives, K.S. Murray et al. and P. Gamez et al. [34–50], separately designed triazines containing one, two, or three chelating dpa units and a variety of additional groups, such as halogen atoms, aryl groups, alkyl chains, aminoalkyl and nitriles units, as well as crown groups (see examples in Scheme 1). These sophisticated ligands have led to a variety of SCO materials exhibiting discrete structures generated by two chelating dpa units and two NCX (X = S, Se, BH<sub>3</sub>)

acting as *cis*- or *trans*-terminal ligands [34–42], dinuclear complexes [43–45], or 1D coordination polymers in which the Fe(II) metal ions are connected through the central triazine group containing two or three dpa units (see dpyatriz ligand and some examples of its derivatives in Scheme 1) [45–50]. Magnetic investigations revealed various magnetic behaviors ranging from incomplete and gradual transitions to abrupt complete SCO transitions. However, since such sophisticated designed ligands did not result in significantly more cooperative SCO transitions than those obtained using simple dpa or bapbpy ligands [18,19,22], we have examined very recently the design of new Fe(II) SCO systems based on dpa ligands substituted by simple alkyl groups such dpma, dpea, and dppa (see Scheme 1) or by other rigid aryl functional groups such as luminophore units.

In this context, we report in the present work, the synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) complexes, based on dipyridyl-*N*-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae [Fe(dpea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (1) (dpea = 2,2'-dipyridyl-*N*-ethylamine), I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2), II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2'), and (2'') (dppa = 2,2'-dipyridyl-*N*-propylamine).

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis

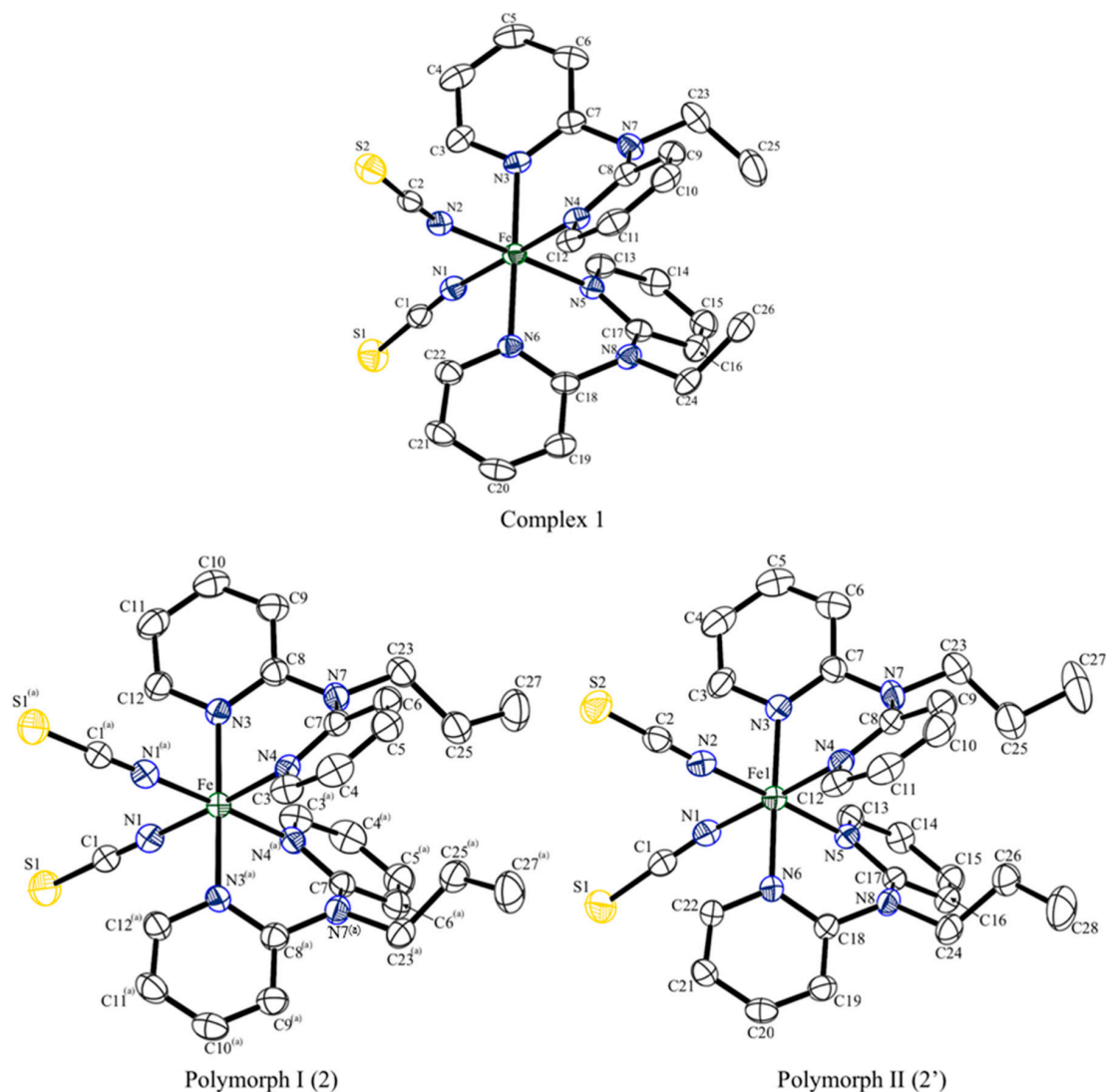
The compound 2,2'-dipyridyl-*N*-ethylamine (dpea) was prepared according to the procedure described in reference [51], while 2,2'-dipyridyl-*N*-propylamine (dppa) was prepared by using a slightly modified procedure, by replacing ethyl iodide by propyl iodide (see Figures S1–S8) [51]. The complexes, [Fe(dpea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (1), I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2), and II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2'), were prepared, as single crystals, using the slow-diffusion procedure in a fine glass tube (3.0 mm diameter). A solution resulting from the mixture of an aqueous solution of FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and of an ethanolic solution of dpea ligand was carefully layered onto an aqueous solution of potassium thiocyanate in a 1:2:2 ratio. The infrared spectra showed a strong absorption band pointed at 2049 cm<sup>-1</sup> for 1 and at 2057 cm<sup>-1</sup> for 2 and 2', which can be assigned to the asymmetric stretching vibration modes ( $\nu(\text{CN})$ ) of the thiocyanato-*N* coordination modes (see Figures S9–S11).

### 2.2. Crystal Structure Descriptions

Based on the conclusions derived from the thermal variation of the magnetic data, the crystal structures of the [Fe(dpea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (1) complex and of the two polymorphs I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2) and II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2') were determined at 296 and 170 K. Complexes 1, 2, and 2' crystallized in the *Pna*2<sub>1</sub>, *Pccn*, and space *P* $\bar{1}$  space groups, respectively. The pertinent crystallographic data and selected bond lengths and bond angles for the three complexes are depicted in Table S1 and Table 1, respectively. The unit cell parameters of each complex (Table S1) revealed that there was no structural phase transition within the studied temperature range (170–296 K). The following structural descriptions of the molecular structures correspond to 296 K, and the structural modifications induced by cooling up to 170 K will be detailed in the paragraph dealing with structural and magnetic properties relationships. In Figure 1, the molecular structures of the complexes 1, 2, and 2', as well as the asymmetric units of each complex and the FeN<sub>6</sub> coordination environment of the iron (II) ions are depicted. Complexes 1 and 2' display a similar asymmetric unit consisting of an iron metal ion, two 2,2'-dipyridyl-*N*-alkylamine molecules (dpea for 1 and dppa for 2'), and two thiocyanate anions, while compound 2 exhibits an asymmetric unit involving one Fe(II) ion located on a special position, and a thiocyanate anion and a dppa molecule located on general positions. The molecular structures of the three complexes consist of discrete [FeL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (L = dpea (1), dppa (2 and 2')) neutral units, where two chelating ligands (dpea (1), dppa (2 and 2')) stand in the *cis*-positions, and two NCS<sup>-</sup> anions, acting as thiocyanato-κN ligands, complete the coordination sphere in the two remaining *cis*-positions (Figure 1). In each complex, the iron(II) metal ion exhibits a distorted FeN<sub>6</sub> polyhedron, arising from the coordination of the four pyridine nitrogen atoms (N3, N4, N5, N6 for 1 and 2'; N3, N4, N3<sup>(a)</sup>,



N4<sup>(a)</sup> for **2**) of the two 2,2′-dipyridyl-*N*-alkylamine chelating ligands and from the two nitrogen atoms (N1 and N2 for **1** and **2′**; N1, N1<sup>(a)</sup> for **2**) belonging to the two terminal thiocyanato-κN ligands. At room temperature (296 K), the four Fe–N<sub>pyr</sub> distances in the 2.151–2.204 Å range, are longer than the Fe–N distances corresponding to the terminal thiocyanato-κN ligands (2.102–2.150 Å), as observed in other Fe(II) complexes involving rigid pyridine-based ligands and terminal thiocyanato-κN groups [20,28,29]. The bond angles, depicted in Table 1, deviate considerably from the ideal values (80.05° to 95.22°), as demonstrated by the high values of the Σ distortion parameter [52] (Σ = 45.80° for **1**, 41.08° for **2** and 39.87° for **2′**) summarized in Table 1.



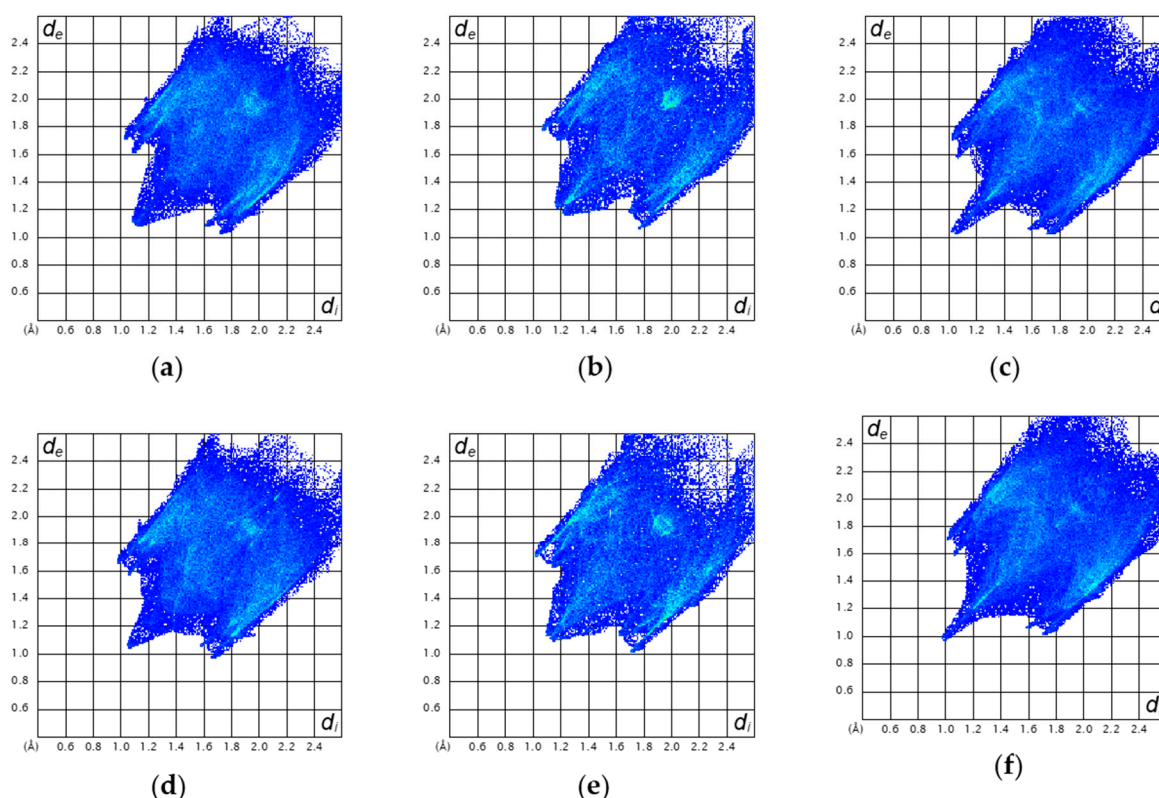
**Figure 1.** ORTEP drawings (50% probability ellipsoids) [53], showing the molecular structures at 170 K, the atom labelling schemes, and the coordination environments of the iron (II) ions for the three discrete complexes (**1** and the polymorphs **2** and **2′**). Codes of equivalent position: <sup>(a)</sup>  $1/2 - x, 1/2 - y, z$ .

**Table 1.** Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) and the  $\Sigma$  distortion parameters for the complexes **1**, **2**, and **2'**.

Complex	<b>1</b>		<b>2'</b>		<b>2</b>		
	T/K	296	170	296	170	296	170
Fe–N1	2.150(5)	1.971 (3)	2.123(4)	2.005(3)	Fe–N1	2.137(3)	1.968(2)
Fe–N2	2.102(4)	1.968(3)	2.111(4)	2.004(3)	Fe–N1 <sup>(a)</sup>	2.137(3)	1.968(2)
Fe–N3	2.151(5)	1.983(3)	2.175(3)	2.032(3)	Fe–N3	2.184(3)	1.990(2)
Fe–N4	2.198(4)	1.986(3)	2.184(3)	2.017(3)	Fe–N4	2.204(2)	1.989(2)
Fe–N5	2.179(4)	1.976(2)	2.174(3)	2.019(3)	Fe–N4 <sup>(a)</sup>	2.204(2)	1.989(2)
Fe–N6	2.162(4)	1.978(3)	2.163(3)	2.034(3)	Fe–N3 <sup>(a)</sup>	2.184(3)	1.990(2)
<d <sub>(Fe–N)</sub> >	2.157(5)	1.977(3)	2.155(4)	2.018(3)	<d <sub>(Fe–N)</sub> >	2.175(3)	1.982(2)
Fe–N1–C1	164.7(5)	171.5(3)	171.6(3)	162.2(3)	Fe–N1–C1	174.8(3)	174.9(2)
Fe–N2–C2	150.7(4)	161.6(2)	155.6(4)	174.2(3)	Fe–N1 <sup>(a)</sup> –C1 <sup>(a)</sup>	174.8(3)	174.9(2)
N1–Fe–N2	94.10(17)	93.36(11)	90.98(15)	89.70(12)	N1–Fe–N1 <sup>(a)</sup>	91.21(17)	90.15(12)
N1–Fe–N3	94.29(18)	92.50(11)	93.75(12)	93.52(11)	N1–Fe–N3	92.75(11)	91.65(8)
N1–Fe–N5	89.94(15)	89.07(10)	89.69(13)	90.02(11)	N1–Fe–N4 <sup>(a)</sup>	89.63(11)	89.44(8)
N1–Fe–N6	89.42(17)	86.98(11)	90.37(12)	87.23(11)	N1–Fe–N3 <sup>(a)</sup>	91.74(11)	87.92(8)
N2–Fe–N3	92.31(17)	88.22(11)	90.28(13)	88.16(11)	N1 <sup>(a)</sup> –Fe–N3	91.74(11)	87.92(8)
N2–Fe–N4	87.28(16)	86.98(11)	90.26(13)	89.40(11)	N1 <sup>(a)</sup> –Fe–N4	89.63(11)	89.44(8)
N2–Fe–N6	93.07(17)	91.23(11)	94.85(13)	92.33(11)	N1 <sup>(a)</sup> –Fe–N3 <sup>(a)</sup>	92.76(11)	91.65(8)
N3–Fe–N4	81.24(17)	86.42(11)	80.52(11)	85.91(11)	N3–Fe–N4	80.27(9)	86.21(7)
N3–Fe–N5	94.29(17)	93.83(11)	94.36(12)	93.73(10)	N3–Fe–N4 <sup>(a)</sup>	95.15(9)	94.22(7)
N4–Fe–N5	89.23(13)	90.63(10)	89.54(12)	90.90(11)	N4–Fe–N4 <sup>(a)</sup>	90.38(13)	91.05(10)
N4–Fe–N6	94.90(15)	94.10(11)	95.22(12)	93.34(10)	N3 <sup>(a)</sup> –Fe–N4	95.15(9)	94.21(7)
N5–Fe–N6	80.05(18)	86.74(11)	80.45(12)	85.78(10)	N3 <sup>(a)</sup> –Fe–N4 <sup>(a)</sup>	80.27(9)	86.21(7)
<sup>b</sup> $\Sigma$ /°	45.80	31.24	39.87	27.66	<sup>b</sup> $\Sigma$ /°	41.08	25.79

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: <sup>(a)</sup> 1/2 – x, 1/2 – y, z. <sup>b</sup> $\Sigma$  is the sum of the deviation from 90° of the 12 *cis*-angles of the FeN<sub>6</sub> octahedron [52].

Examination of the crystal packing in the three complexes did not reveal any strong intermolecular contacts. However, since the three complexes exhibit similar molecular structures, in particular the two polymorphs, a short description of the crystal packing for each compound should give the main differences between the complexes and show clearly that the two polymorphs display different crystal packing. In order to get a global view of the intermolecular interactions, Hirshfeld surface [54] was calculated for the three complexes, and the whole interaction map is displayed as fingerprints [55] in Figure 2. On fingerprints,  $d_i$  and  $d_e$  represent the distance to the surface of one atom respectively inside and outside the surface. Hirshfeld surfaces and fingerprints were drawn by using the crystalexplorer software [56]. In a first approximation, the fingerprints looked similar for the three complexes at room temperature. The main intermolecular interactions are thus of the same nature and consist of hydrogen-like contacts involving the sulfur atoms (corresponding to the couple ( $d_i$ ,  $d_e$ )  $\approx$  (1.7, 1.1 Å) on the fingerprints). The main differences between the three complexes involve H–H Van der Waals contacts corresponding to the broad peak at ( $d_i$ ,  $d_e$ ) between (1.0, 1.0 Å) for **2'** to (1.2, 1.2 Å) for **2** on the fingerprints; consequently, the crystal structure of **2'** appeared slightly more compact than the others. At low temperature, the fingerprints looked very similar to the corresponding ones at room temperature but with lower ( $d_i$ ,  $d_e$ ) couples.



**Figure 2.** Fingerprints [55] of the intermolecular interactions for (a) **1**, (b) **2**, and (c) **2'** at room temperature (296 K) and for (d) **1**, (e) **2**, and (f) **2'** at 170 K (see text for definitions).

Thus, the intermolecular interactions are of the same nature but slightly shorter because of thermal contraction. This confirmed the absence of a structural transition associated to SCO for the three complexes. The main  $S \cdots H$  interactions were found in the three complexes between one sulfur atom and one aromatic hydrogen from the pyridine moiety in meta position to the N atom (corresponding to H6 and H19 for **1** and **2'**, and to H9 for **2**). According to the intermolecular  $S \cdots H$  distances (Table 2), which ranged between 2.873 and 3.105 Å, these interactions are weak comparing to those found in others SCO compound containing the NCS anion, such as in the  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2]$  series [52,57]. All these complexes should thus show a relatively low cooperativity, explaining the gradual spin conversions revealed by the magnetic data.

**Table 2.** Intermolecular  $S \cdots H$  (Å) and corresponding  $S \cdots C$  (Å) distances for compounds **1**, **2**, and **2'**.

	Compound 1		Compound 2		Compound 2'	
	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$	$d(S \cdots C)$	$d(S \cdots H)$
$S1 \cdots H6-C6$ <sup>(i)</sup>	3.755	2.999	3.769	3.105		
$S1 \cdots H9-C9$ <sup>(ii)</sup>	3.692	3.037	3.811	2.970	3.782	2.898
$S2 \cdots H6-C6$ <sup>(iii)</sup>					3.803	2.886
$S2 \cdots H10-C10$ <sup>(iv)</sup>					3.677	3.028
$S2 \cdots H19-C19$ <sup>(v)</sup>	3.702	2.873				

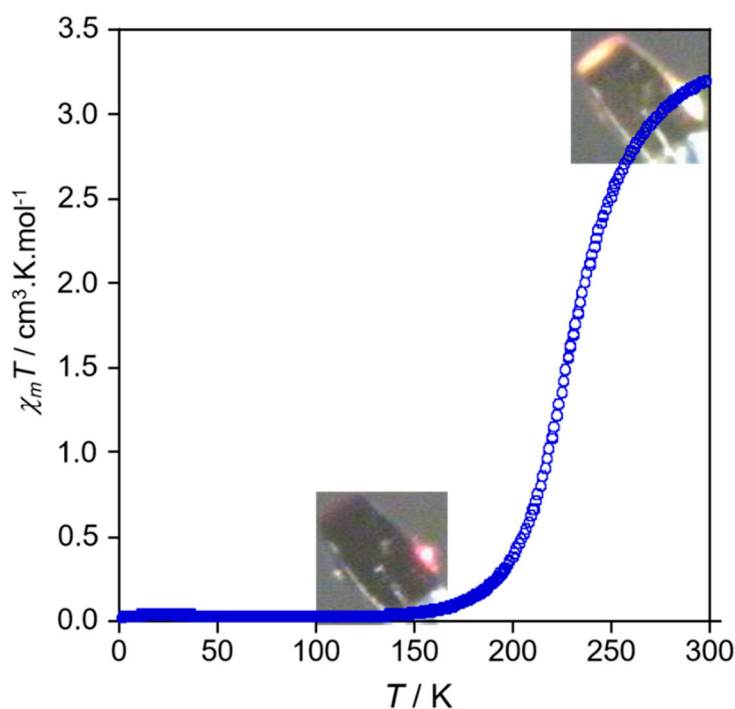
Symmetry codes: <sup>(i)</sup>  $-3/2 - x, 1/2 + y, -1/2 + z$  for **1**;  $1/2 - x, y, 1/2 + z$  for **2**; <sup>(ii)</sup>  $1/2 + x, -1/2 - y, z$  for **1**;  $-1/2 + x, -1/2 + y, 1 - z$  for **2**;  $1 - x, 1 - y, 1 - z$  for **2'**; <sup>(iii)</sup>  $1 - x, 1 - y, -z$ ; <sup>(iv)</sup>  $1 + x, -1 + y, z$ ; <sup>(v)</sup>  $-3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 + z$ .

### 2.3. Magnetic Properties

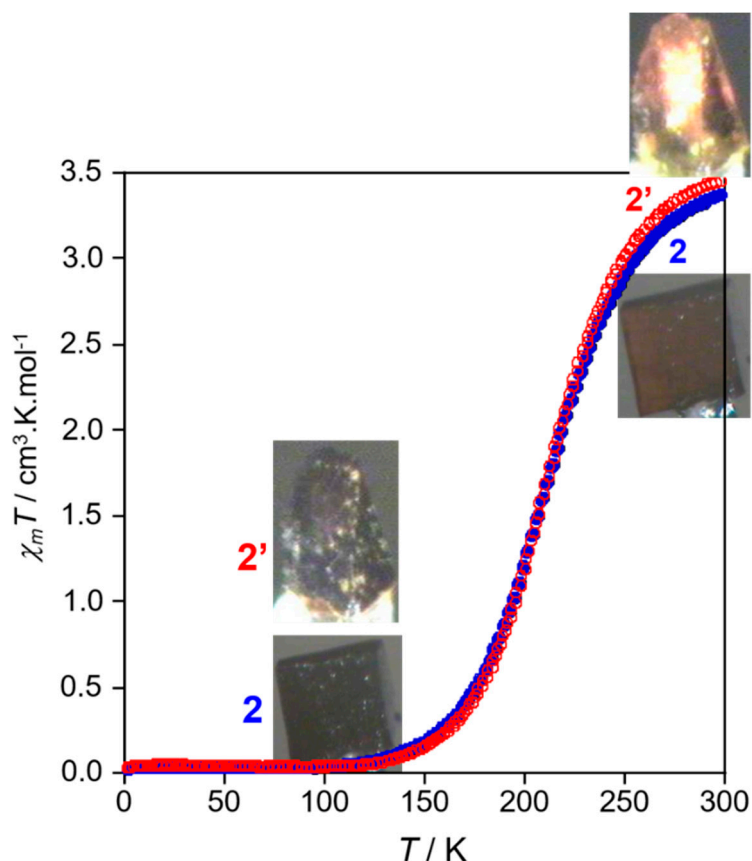
The susceptibility measurements were performed at 0.1 T magnetic field at variable temperatures in the 2–300 or 2–350 K range for the three complexes. The thermal dependences of the products of

the molar magnetic susceptibility and the temperature ( $\chi_m T$ ) are shown in Figure 3 for complex 1 and in Figure 4 for the two polymorph complexes (2 and 2'). For compound 1, the  $\chi_m T$  product of  $3.205 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 300 K, slightly higher than the spin only value calculated for an isolated metal ion with  $S = 2$  ( $3.0 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), agrees well with the expected value for a magnetically isolated Fe(II) ion in the HS state ( $S = 2$ ) (Figure 3) [17–20]. Upon cooling, the  $\chi_m T$  value decreased gradually until approximately 250 K and then sharply decreased, reaching a value of  $0.024 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 2 K, indicating the presence of a complete and gradual HS to LS transition at  $T_{1/2} = 229 \text{ K}$ , as also revealed by the thermochromism (yellow at 296 K and red at 150 K) observed on single crystals (see Figure 3). For the two polymorph complexes I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2) and II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (2'), the thermal variation of the  $\chi_m T$  products depicted in Figure 4, showed clearly that the two polymorphs exhibited similar magnetic behaviors. For the polymorph 2, the  $\chi_m T$  value at 300 K ( $3.377 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) was slightly lower than the corresponding value observed for the polymorph 2' ( $3.462 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

However, in both cases, these values are in agreement with the expected value for a magnetically isolated Fe(II) ion in the HS state [17–20] with  $g$  factors of 2.12 and 2.15, respectively. Upon cooling, the  $\chi_m T$  value decreased gradually, in both cases, until approximately 260 K and then sharply decreased reaching a value of  $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 2 K, indicating the presence of a complete and gradual HS to LS transition which was accompanied, as expected, by a change of color observed for each single crystal (See Figure 4: orange to red for 2, yellow to red for 2'). The two magnetic behaviors were similar and agree well with the presence of complete spin cross-over transitions at almost similar transition temperatures ( $T_{1/2} = 211 \text{ K}$  for 2;  $212 \text{ K}$  for 2'). For the three complexes, the magnetic properties were measured in both cooling and warming modes, but no hysteretic effects were detected.



**Figure 3.** Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for complex [Fe(dpea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (1).



**Figure 4.** Thermal variation of the  $\chi_m T$  product for the two polymorph complexes I-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2**) and II-[Fe(dppa)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2'**).

#### 2.4. Magneto-Structural Relationships

On the basis of the transition temperatures derived from the magnetic studies above, the crystal structures of **1**, **2**, and **2'** were determined at 170 K. Since the average value of the Fe–L distances (Fe–N) and the distortion parameter ( $\Sigma$ ) are highly sensitive to the Fe(II) spin state, these structural parameters will be used in this section to assign the spin state on the Fe(II) centers. Table 1 lists the temperature evolution of the Fe–N bond lengths and selected bond angles (N–Fe–N and Fe–N–C) observed for each complex, as well as the values of the  $\Sigma$  distortion parameter. At room temperature (296 K), the average value of the six Fe–N distances ( $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ ): 2.157(5) Å for **1**, 2.175(3) Å for **2**, and 2.155(4) Å for **2'** are in good agreement with the corresponding values observed for the HS Fe(II) ion in a FeN<sub>6</sub> distorted octahedral environment [6,7]. As shown in Table 1, the Fe–N bond lengths constitute the first structural parameter at the origin of the distorted FeN<sub>6</sub> coordination spheres in the three complexes, since the four slightly different Fe–N<sub>py</sub> distances (2.151–2.198 Å for **1**, 2.184–2.204 Å for **2**, and 2.163–2.184 Å for **2'**) are significantly longer than the two Fe–N distances corresponding to the terminal thiocyanato ligands (2.150(5) Å and 2.102(4) Å for **1**, 2.137(3) Å for **2**, 2.123(4) Å and 2.111(4) Å for **2'**). This metric distortion is strengthened by the values of the N–Fe–N *cis*-bond angles (see Table 1) which deviate considerably from ideal values (80.05° to 95.22°), as demonstrated by the relatively high values of the  $\Sigma$  distortion parameter summarized in Table 1 for the three complexes, at room temperature. The crystal structures derived at 170 K for the three compounds revealed, as expected, significant changes since the six Fe–N distances are substantially smaller ( $\langle d_{\text{Fe-N}} \rangle$ ): 1.977(3) Å for **1**, 1.982(2) Å for **2** and 2.018(3) Å for **2'**) than the corresponding values observed for the HS state at room temperature, suggesting the presence of an LS state of the Fe(II) ion for the three complexes, as revealed by the magnetic data. However, in contrast to the crystallographic data observed at room temperature, the four Fe–N<sub>py</sub> and the two Fe–N(NCS) distances did not show

significant differences for the LS state (1.968–1.986 Å for **1**, 1.968–1.990 for **2**, and 2.004–2.034 for **2'**), suggesting less distorted FeN<sub>6</sub> environments, as demonstrated by the lower  $\Sigma$  distortion parameters (Table 1). It should be noted that the evolution of the  $\Sigma$  distortion parameter from the HS to the LS state ( $\Delta\Sigma$ ) for the three complexes was rather small (14.5° (**1**), 15.3° (**2**), and 12.2° (**2'**)) [20,52]. This may explain the absence of any photo-induced state in the three compounds. As clearly shown by the structural characterizations, the three complexes displayed a similar discrete mononuclear structure without significant intermolecular contacts, in agreement with gradual switching behaviors, suggesting the absence of any significant cooperative effects. This observation allows to expect almost similar transition temperatures for the three complexes. Effectively, the two polymorph complexes displayed, as expected, similar transition temperatures ( $T_{1/2}$  = 211 K for **2**; 212 K for **2'**), while complex **1** exhibited a SCO transition at a higher temperature ( $T_{1/2}$  = 229 K). This observation led us to examine other structural parameters within the molecular structure of the complexes, such as the Fe–N–CS bond angles. On the basis of previous experimental and theoretical magnetostructural studies in which some of us suggested that the bent N-bound terminal thiocyanato ligand promotes a weaker ligand field on the Fe(II) ion than the linear configuration [20,29], the examination of the Fe–N–CS angles, summarized in Table 1 for the three complexes, clearly showed that the linearity of the Fe–N–CS angles is more pronounced in complex **2**, exhibiting the highest transition temperature.

### 3. Experimental Section

#### 3.1. Materials and Instrumentation

All the starting reagents were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, Isère, France), Acros (Illkirch, Bas-Rhin, France)), and Alfa Aesar (Zeppelinstraße, Karlsruhe, Germany)) and used without further purification. Deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich and Cambridge Isotope Laboratories. Elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer Elemental Analyzer. Infrared (IR) spectra were collected in the range 4000–200 cm<sup>-1</sup> on a FT-IR BRUKER ATR VERTEX70 Spectrometer. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on Bruker AMX-400 and AMX-75 spectrometers, and the spectra were referenced internally using residual proton solvent resonances relative to tetramethylsilane ( $\delta$  = 0 ppm). Magnetic measurements were performed with a Quantum Design MPMS3 SQUID magnetometer in the 2–350 K temperature range. Experimental susceptibility was corrected for the diamagnetism of the constituent atoms of the sample by using Pascal's tables and the diamagnetism of the sample holder.

#### 3.2. Syntheses of the 2,2'-Dipyridyl-N-Alkylamine Ligands

**2,2'-Dipyridyl-N-ethylamine (dpea)** was prepared according to the procedure described in reference [51], with a yield of 1.777 g, 77%. IR data ( $\nu$ cm<sup>-1</sup>): 3068 w, 3052 w, 3001 w, 2973 w, 2929 w, 2869 w, 1640 w, 1582 s, 1560 m, 1466 s, 1420 s, 1320 m, 1263 s, 1137 m, 1046 w, 984 m, 953 m, 922 w, 769 s, 736 m, 699 w, 637 w, 622 w, 573 m, 533 w, 494 w, 406 w. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 1.30 (3H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz); 4.30 (2H, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz); 6.90 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6 Hz); 7.08 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz); 7.57 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz); 8.37 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 13.66 (–CH<sub>3</sub>, ethyl); 43.19 (N–CH<sub>2</sub>–, ethyl); 114.87(C=C, aromatic); 116.94 (C=C, aromatic); 137.20 (C=C, aromatic); 148.44 (N=C, aromatic); 157.37 (C=C, aromatic, quat). **2,2'-Dipyridyl-N-propylamine (dppa)** was prepared using a similar procedure as reported for 2,2'-dipyridyl-N-ethylamine (dpea), by replacing the ethyl iodide by the propyl iodide [51]. Yield (0.935 g, 73%). IR data ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3420 br, 3068 w, 3052 w, 3007 m, 2961 m, 2872 m, 1640 w, 1582 s, 1558 s, 1529 m, 1465 s, 1419 s, 1377 s, 1321 m, 1276 s, 1236 m, 1142 m, 1106 m, 1050 m, 985 f, 957 m, 938 m, 890 s, 854 w, 768 s, 735 s, 638 w, 619 m, 605 m, 578 m, 531 m, 503 m, 466 w, 433 m. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 0.96 (3H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz), 1.74 (3H, q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz); 4.18 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8 Hz); 6.91 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.6 Hz); 7.06 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz); 7.58 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz); 8.37 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm): 21.62 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ); 50.12 ( $\text{N-CH}_2\text{-}$ ); 114.84 ( $\text{C=C}$ , aromatic); 116.91 ( $\text{C=C}$ , aromatic); 137.19 ( $\text{C=C}$ , aromatic); 148.57 ( $\text{N=C}$ , aromatic); 157.88 ( $\text{C=C}$ , aromatic, quat).

### 3.3. Preparation of the Fe(II) Complexes $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$ (**1**) and $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$ Polymorphs (**2** and **2'**)

**$[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  (**1**)**. Single crystals of **1** were prepared using a slow diffusion procedure, in a fine glass tube (3.0 mm diameter): a solution of potassium thiocyanate (12.63 mg, 0.13 mmol) in 1.0 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  was placed in the fine glass tube. A second solution (2 mL), containing a mixture of an aqueous solution (1.0 mL) of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (13 mg, 0.065 mmol) and an ethanolic solution (1.0 mL) of dpea ligand (25.9 mg, 0.13 mmol), was then carefully added. After three days, yellow prismatic crystals of **1** were formed by slow diffusion at room temperature. CHN analysis: calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$  (**1**): C, 54.7; N, 19.6; H, 4.6. Found: C, 54.9; N, 19.9; H, 4.6. IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3108 w, 3079 w, 3031 w, 2980 w, 2939 w, 2861 w, 2087 sh, 2049 s, 1595 s, 1573 s, 1489 w, 1461 s, 1435 s, 1335 s, 1294 m, 1233 m, 1164 m, 1073 m, 1056 m, 1012 m, 910 w, 773 s, 749 s, 642 w, 629 w, 572 m, 507 m, 478 m, 449 m, 421 s.  **$[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$  polymorphs (**2** and **2'**)**. Using a similar procedure as that described above for **1**, but replacing dpea with dppa (27.7 mg, 0.13 mmol), two single-crystal phases **2** (orange prisms) and **2'** (yellow prisms) formed after two weeks. CHN analysis: calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$  (**2**): C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0. Found: C, 56.4; N, 19.1; H, 4.9. IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) polymorph I (**2**): 3073 w, 3032 w, 2974 w, 2866 w, 2086 w, 2057 s, 1638 m, 1595 m, 1489 s, 1464 m, 1455 m, 1431 s, 1344 s, 1305 m, 1278 m, 1234 m, 1167 m, 1138 m, 1112 w, 1079 w, 1060 m, 1032 m, 1009 m, 965 w, 941 w, 914 w, 870 w, 819 s, 786 s, 775 s, 747 m, 643 m, 631 m, 602 m, 526 m, 505 m, 482 w, 472 w, 441 m, 421 m. CHN analysis: calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeN}_8\text{S}_2$  (**2'**): C, 56.2; N, 18.7; H, 5.0. Found: C, 56.5; N, 19.0; H, 4.9. IR data ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) polymorph II (**2'**): 3073 w, 3032 w, 2965 w, 2867 w, 2170 w, 2152 w, 2089 w, 2057 s, 1638 m, 1596 m, 1490 s, 1465 m, 1456 m, 1431 s, 1344 s, 1306 m, 1280 m, 1235 m, 1167 m, 1138 m, 1112 w, 1080 w, 1059 m, 1010 m, 964 w, 941 w, 903 w, 786 s, 775 s, 746 s, 747 m, 642 m, 631 m, 603 m, 528 m, 482 w, 472 w, 441 m, 422 m.

### 3.4. X-ray Crystallography

Crystallographic studies of compounds **1**, **2** and **2'** were performed at 296 and 170 K. The crystallographic data were collected on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with  $\text{Mo K}\alpha$  radiation. For data collections, except for complex **2'**, similar single crystals were used at both temperatures:  $0.20 \times 0.18 \times 0.13 \text{ mm}^3$  (**1**);  $0.38 \times 0.30 \times 0.23 \text{ mm}^3$  (**2**);  $0.14 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$  for **2'** at 296 K and  $0.25 \times 0.23 \times 0.16 \text{ mm}^3$  for **2'** at 170 K. All the data collections were performed using  $1^\circ$   $\omega$ -scans with different exposure times (50 s and 40 s per frame for **1** at 296 and 170 K, respectively; 10 s per frame for **2** at 296 and 170 K; 50 s and 13 s per frame for **2'** at 296 and 170 K, respectively). The unit cell determinations and data reductions were performed using the CrysAlis program suite on the full set of data [58]. The crystal structures were solved by direct methods and successive Fourier difference syntheses with the Sir97 program [59] and refined on  $F^2$  by weighted anisotropic full-matrix least-square methods using the SHELXL97 program [60]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while the hydrogen atoms were calculated and therefore included as isotropic fixed contributors to  $F_c$ . Crystallographic data including refinement parameters, bond lengths and bond angles, are given in Table S1 and Table 1, respectively.

## 4. Conclusions

We prepared a new series of spin crossover (SCO) Fe(II) materials based on dipyriddy-N-alkylamine and thiocyanate ligands, with the chemical formulae  $[\text{Fe}(\text{dpea})_2(\text{NCS})_2]$  (**1**) (dpea = 2,2'-dipyriddy-N-ethylamine), I- $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$  (**2**), and II- $[\text{Fe}(\text{dppa})_2(\text{NCS})_2]$  (**2'**) (dppa = 2,2'-dipyriddy-N-propylamine). All were structurally characterised by single-crystal X-ray diffraction at room temperature (296 K) and at 170 K and by magnetic studies as a function of temperature. Even if they displayed different crystallographic structures, as reflected by their different crystal packing, the three Fe(II) neutral complexes, exhibited almost similar molecular structures, which can be described as discrete mononuclear complexes of the general chemical formula

[FeL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], where two L chelating ligands (L = dpea (**1**), dppea (**2** and **2'**)) stand in the *cis*-positions, and the two thiocyanato-κN ligands complete the octahedral environment of the Fe(II) metal ions in the two remaining *cis*-positions. For complex **1**, the thermal variation of the  $\chi^m T$  product showed a complete gradual HS–LS spin crossover transition at  $T_{1/2} = 229$  K, while the two polymorphs I-[Fe(dppea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2**) and II-[Fe(dppea)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**2'**) displayed similar magnetic behaviors at lower transition temperatures ( $T_{1/2} = 211$  K for **2**; 212 K for **2'**), which is in good agreement with the strong structural changes of the FeN<sub>6</sub> coordination spheres derived from the structural characterizations at room temperature and at 170 K. A careful examination of the intermolecular contacts in the three complexes did not reveal any significant intermolecular interaction, suggesting the absence of significant cooperative effects which agrees well the gradual behaviors shown by the magnetic data. However, complex **1** showed a transition temperature (229 K) clearly different from those observed for the two polymorph complexes ( $T_{1/2} = 211$  K for **2**; 212 K for **2'**). Such difference was ascribed to the more pronounced linearity of the Fe–N–CS angles observed for the two polymorphs **2** and **2'**.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4352/8/11/401/s1>. Crystallographic data for the structure reported in this paper were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication Nos. CCDC 1866637 (170 K) and 1866638 (296 K) for **1**; 1866639 (170 K) and 1866640 (296 K) for **2**; 1866641 (170 K) and 1866642 (296 K) for **2'**. A copy of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

**Author Contributions:** The manuscript was written through contributions of all authors. T.H. and E.C. synthesized the ligand and the metal complexes and made the first experimental characterizations. M.M. and S.Y. analyzed the crystal data of the three complexes at room temperature (296 K) and at 170 K. D.P. performed and analyzed the magnetic studies as a function of temperature. S.T. supervised the experimental work and wrote the manuscript to which all the authors contributed.

**Funding:** This research was funded by the Université de Brest, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Agence Nationale de la Recherche (project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01) and by the Polish National Science Centre (Project 2016/22/E/ST5/00055).

**Acknowledgments:** The authors acknowledge the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), the “Université de Brest”, and the “Agence Nationale de la Recherche” (ANR project BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01). DP gratefully acknowledges the financial support of the Polish National Science Centre within the Sonata Bis 6 (2016/22/E/ST5/00055) research project.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Halcrow, M.A. (Ed.) *Spin-Crossover Materials, Properties and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Oxford, UK, 2013.
2. Gütllich, P.; Goodwin, H.A. (Eds.) *Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; New York, NY, USA, 2004; pp. 233–235.
3. Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe<sup>II</sup> Material with Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 490–494. [[CrossRef](#)]
4. Pittala, N.; Thétiot, T.; Charles, C.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. An unprecedented trinuclear Fe<sup>II</sup> triazole-based complex exhibiting a concerted and complete sharp spin transition above room temperature. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8356–8359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11652–11661. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Shatruk, M.; Phan, H.; Chrisostomo, B.A.; Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 62–73. [[CrossRef](#)]
7. Atmani, C.; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C.J. Guidelines to design new spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569. [[CrossRef](#)]



8. Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361. [[CrossRef](#)]
9. Shalabaeva, V.; Ridier, K.; Rat, S.; Manrique-Juarez, M.D.; Salmon, L.; Séguy, I.; Rotaru, A.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Room temperature current modulation in large area electronic junctions of spin crossover thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 013301. [[CrossRef](#)]
10. Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205. [[CrossRef](#)]
11. Dugay, J.; Giménez-Marqués, M.; Kozlova, T.; Zandbergen, H.W.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Spin switching in electronic devices based on 2D assemblies of spin-crossover nanoparticles. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1288–1293. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. El Hajj, F.; Sebki, G.; Patinec, V.; Marchivie, M.; Triki, S.; Handel, H.; Yefsah, S.; Tripier, R.; Gomez-García, C.-J.; Coronado, E. Macrocyclic-Based Spin-Crossover Materials. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416–10423. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Baadji, N.; Sanvito, S. Giant resistance change across the phase transition in spin-crossover molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 217201. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E.A.; Coronado, E.; van der Zant, H.S.J. Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545–1549. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Setifi, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Dupouy, G.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C.J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; et al. Magnetic bistability and thermochromism in molecular Cu<sup>II</sup> chain. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269–1271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Arroyave, A.; Lennartson, A.; Dragulescu-Andrasi, A.; Pedersen, K.S.; Piligkos, S.; Stoian, S.A.; Greer, S.M.; Pak, C.; Hietsoi, O.; Phan, H.; et al. Spin Crossover in Fe(II) Complexes with N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Coordination. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5904–5913. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Matar, S.F.; Guionneau, P.; Guillaume Chastanet, G. Multiscale Experimental and Theoretical Investigations of Spin Crossover Fe<sup>II</sup> Complexes: Examples of [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] and [Fe(PM-BiA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 4007–4027. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Gaspar, A.B.; Agustí, G.; Martínez, V.; Muñoz, M.C.; Levchenko, G.; Real, J.A. Spin crossover behaviour in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4089–4094. [[CrossRef](#)]
19. Gaspar, A.B.; Ksenofontov, V.; Real, J.A.; Gülich, P. Coexistence of spin-crossover and antiferromagnetic coupling phenomena in the novel dinuclear Fe(II) complex [Fe(dpa)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>bpy. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 385–391. [[CrossRef](#)]
20. Nebbali, K.; Mekuimemba, C.D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A.J.; Colacio, E.; Triki, S. One-dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover Cooperative Polymer With Unusual FeN<sub>5</sub>S Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12338–12346. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Paulsen, H.; Grünsteudel, H.; Meyer-Klaucke, W.; Gerdan, M.; Grünsteudel, H.F.; Chumakov, A.I.; Rüffer, R.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A.X. The spin-crossover complex [Fe(tpa)(NCS)<sub>2</sub>]. *Eur. Phys. J.* **2001**, *B23*, 463–472. [[CrossRef](#)]
22. Bonnet, S.; Siegler, M.A.; Sanchez Costa, J.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Spek, A.L.; Gamez, P.; Reedijk, J. A two-step spin crossover mononuclear iron(II) complex with a [HS–LS–LS] intermediate phase. *Chem. Commun.* **2008**, 5619–5621. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Milin, E.; Belaïd, S.; Patinec, V.; Triki, S.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Dinuclear Spin-Crossover Complexes Based on Tetradentate and Bridging Cyanocarbonyl Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9038–9046. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, C.J.Y.; Gómez-García, C.J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular  $\pi$ - $\pi$  Interactions on the Presence of Spin Crossover in Neutral [Fe(abpt)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>] Complexes (A = terminal monoanion N-ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921–8931. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gomez-Garcia, C.J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F. Photoinduced HS state in the first spin-crossover chain containing a cyanocarbonyl as bridging ligand. *Chem. Commun.* **2009**, *23*, 3404–3406. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

26. Benmansour, S.; Atmani, C.; Setifi, F.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C.J. Polynitrile anions as ligands: From magnetic polymeric architectures to spin crossover materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1468–1478. [[CrossRef](#)]
27. Dupouy, G.; Triki, S.; Marchivie, M.; Cosquer, N.; Gómez-García, C.J.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Lecomte, C.; Asthana, S.; Létard, J.-F. Cyanocarbanion-based spin crossover materials: Photocrystallographic and photomagnetic studies of a new iron(II) neutral chain. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9358–9368. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Yamasaki, M.; Ishida, T. First Iron(II) Spin-crossover Complex with an N<sub>5</sub>S Coordination Sphere. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 920–921. [[CrossRef](#)]
29. Mekuimemba, C.D.; Conan, F.; Mota, A.J.; Palacios, M.A.; Colacio, E.; Triki, S. On the Magnetic Coupling and Spin Crossover Behavior in Complexes Containing the Head-to-Tail [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-SCN)<sub>2</sub>] Bridging Unit: A Magnetostructural Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2184–2192. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Park, J.G.; Jeon, I.-R.; Harris, T.D. Electronic Effects of Ligand Substitution on Spin Crossover in a Series of Diiminoquinonoid-Bridged Fe<sup>II</sup><sub>2</sub> Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 359–369. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Wei, R.-J.; Li, B.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Making Spin-Crossover Crystals by Successive Polymorphic Transformations. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1170–1172. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Wei, R.-J.; Huo, Q.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Spin-Crossover Fe<sup>II</sup><sub>4</sub> Squares: Two-Step Complete Spin Transition and Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8940–8943. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Li, B.; Wei, R.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Zheng, Z. Solvent-Induced Transformation of Single Crystals of a Spin-Crossover (SCO) Compound to Single Crystals with Two Distinct SCO Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1558–1566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Phonsri, W.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Discrete Fe<sup>II</sup> Spin-Crossover Complexes of 2,2'-Dipyridylamino-Substituted s-Triazine Ligands with Phenoxo, Cyanophenoxo and Dibenzylamino Functionalities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 763–777. [[CrossRef](#)]
35. Scott, H.S.; Moubaraki, B.; Paradis, N.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. 2,2'-Dipyridylamino-based ligands with substituted alkyl chain groups and their mononuclear-M(II) spin crossover complexes. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7845–7857. [[CrossRef](#)]
36. Nassirinia, N.; Amani, S.; Teat, S.J.; Roubeau, O.; Gamez, P. Enhancement of spin-crossover cooperativity mediated by lone pair–p interactions and halogen bonding. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1003–1005. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Wannarit, N.; Roubeau, O.; Youngme, S.; Teat, S.J.; Gamez, P. Influence of supramolecular bonding contacts on the spin crossover behaviour of iron(II) complexes from 2,2'-dipyridylamino/s-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7120–7130. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Wannarit, N.; Roubeau, O.; Youngme, S.; Gamez, P. Subtlety of the Spin-Crossover Phenomenon Observed with Dipyridylamino-Substituted Triazine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 730–737. [[CrossRef](#)]
39. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Batten, S.R.; Gass, I.A.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Murray, K.S. Iron(II) Mononuclear Materials Containing Functionalised Dipyridylamino-Substituted Triazine Ligands: Structure, Magnetism and Spin Crossover. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 874–882. [[CrossRef](#)]
40. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Polymorphism and spin crossover in mononuclear Fe<sup>II</sup> species containing new dipyridylamino-substituted s-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1512–1523. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Wallwork, K.S.; Batten, S.R.; Murray, K.S. A temperature-dependent order-disorder and crystallographic phase transition in a 0D Fe<sup>II</sup> spin crossover compound and its non-spin crossover Co<sup>II</sup> isomorph. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10147–10155. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Quesada, M.; Monrabal, M.; Aromí, G.; de la Peña-O'Shea, V.A.; Gich, M.; Molins, E.; Roubeau, O.; Teat, S.J.; MacLean, E.J.; Gamez, P.; et al. Spin transition in a triazine-based Fe(II) complex: Variable-temperature structural, thermal, magnetic and spectroscopic studies. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2669–2676. [[CrossRef](#)]
43. Amooore, J.J.M.; Kepert, C.J.; Cashion, J.D.; Moubaraki, B.; Neville, S.M.; Murray, K.S. Structural and Magnetic Resolution of a Two-Step Full Spin-Crossover Transition in a Dinuclear Iron(II) Pyridyl-Bridged Compound. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8220–8227. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

44. Quesada, M.; de Hoog, P.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Donnadieu, B.; Massera, C.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Reedijk, J. Coordination Dependence of Magnetic Properties within a Family of Related[Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>] Complexes of a Triazine-Based Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1353–1361. [[CrossRef](#)]
45. Neville, S.M.; Leita, B.A.; Offermann, D.A.; Duriska, M.B.; Moubaraki, B.; Chapman, K.W.; Halder, G.J.; Murray, K.S. Spin-Crossover Studies on a Series of 1D Chain and Dinuclear Iron(II) Triazine-Dipyridylamine Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1073–1085. [[CrossRef](#)]
46. Scott, H.S.; Ross, T.M.; Chilton, N.F.; Gass, I.A.; Moubaraki, B.; Chastanet, G.; Paradis, N.; Létard, J.-F.; Vignesh, K.R.; Rajaraman, G.; et al. Crown-linked dipyridylamino-triazine ligands and their spin-crossover iron(II) derivatives: Magnetism, photomagnetism and cooperativity. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16494–16509. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Spin crossover in polymeric and heterometallic Fe<sup>II</sup> species containing polytopic dipyridylamino-substituted-triazine ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2571–2581. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Ross, T.M.; Moubaraki, B.; Turner, D.R.; Halder, G.J.; Chastanet, G.; Neville, S.M.; Cashion, J.D.; Létard, J.-F.; Batten, S.R.; Murray, K.S. Spin Crossover and Solvate Effects in 1D Fe<sup>II</sup> Chain Compounds Containing Bis(dipyridylamine)-Linked Triazine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1395–1417. [[CrossRef](#)]
49. Neville, S.M.; Leita, B.A.; Halder, G.J.; Kepert, C.J.; Moubaraki, B.; Létard, J.-F.; Murray, K.S. Understanding the Two-Step Spin-Transition Phenomenon in Iron(II) 1D Chain Materials. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10123–10133. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
50. Quesada, M.; de la Peña-O’Shea, V.A.; Aromí, G.; Geremia, S.; Massera, C.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Reedijk, J. A Molecule-Based Nanoporous Material Showing Tuneable Spin-Crossover Behavior near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1397–1402. [[CrossRef](#)]
51. Rauterkus, M.J.; Fakih, S.; Mock, C.; Puscasu, I.; Krebs, B. Cisplatin analogues with 2,2-dipyridylamine ligands and their reactions with DNA model nucleobases. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 355–365. [[CrossRef](#)]
52. Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe<sup>II</sup>L<sub>n</sub>(NCS)<sub>2</sub>] Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
53. Farrugia, L.J. ORTEP-3 for Windows—A version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565. [[CrossRef](#)]
54. Spackman, M.A.; Byrom, P.G. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215–220. [[CrossRef](#)]
55. Spackman, M.A.; McKinnon, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378–392. [[CrossRef](#)]
56. Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Wolff, S.K.; Grimwood, D.J.; Spackman, P.R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. *CrystalExplorer17*; University of Western Australia: Crawley, Australia, 2017.
57. Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Towards direct correlation between spin crossover and structural properties in iron II complexes. *Acta Cryst. B* **2003**, *59*, 479–486. [[CrossRef](#)]
58. Oxford Diffraction. *Xcalibur CCD/RED CrystAlis Software System*; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, UK, 2006.
59. Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, C.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115–119. [[CrossRef](#)]
60. Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



**Titre : Complexes à Transition de spin : extension aux systèmes polyfonctionnels**

**Mots clés :** Complexes, Transition de spin, Haut Spin, Bas Spin, Fluorescence, Matériaux polyfonctionnels.

**Résumé :** Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la conception et les études magnéto-structurales et spectroscopiques de nouveaux matériaux à transition de spin, à base de ligands tridentates tris(2-pyridyl)méthane fonctionnalisés (tpCR) et les ligands de type 4*R*-1,2,4-triazole. La première partie est dédiée à l'étude du polymorphisme et de l'isomorphisme dans des complexes anioniques à transition de spin (TS). Nous avons étudié deux complexes polymorphiques  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_n [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_n$  ( $n = 1, 2$ ; tpCOEt = tris-(2-pyridyl)éthoxyméthane) présentant pour l'un, une transition abrupte et pour l'autre un état paramagnétique. Une seconde série de complexes isomorphes, de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $E = \text{S}, \text{Se}, \text{BH}_3$ ) a été préparée. Les trois isomorphes présentent des propriétés de commutation très différentes.

Le dérivé soufré possède une TS en une seule étape alors que les deux autres présentent des TS en deux étapes d'origines différentes. La seconde partie est consacrée à l'étude de systèmes multifonctionnels : (i) la fonctionnalisation d'un ligand à base du triazole (naphtrtr = 4-(naphthalène-1-ylméthyl)-1,2,4-triazole) par groupement fluorescent a conduit à un complexe trinucéaire à TS  $[\text{Fe}_3(\text{naphtrtr})_6(\text{tCNSPr})_6]$  ( $\text{tCNSPr}^- = 1,1,3,3$ -tétracyano-2-thiopropylpropénure ; (ii) l'insertion d'une chaîne coopérative à transition de spin  $([\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+})$  et d'un fluorophore, dans des matrices polymères a conduit à des systèmes multifonctionnels. Le résultat le plus marquant de cette partie exploratoire a été l'observation de la synergie entre la transition de spin et la fluorescence.

**Title : Spin crossover complexes : toward polyfunctional systems**

**Keywords :** Complexes, Spin crossover, High Spin, Low Spin, Fluorescence, Polyfunctional systems.

**Abstract :** This work is dedicated to the design, magnetostructural and spectroscopic studies of new Fe(II) spin crossover (SCO) systems based on functionalized tris(2-pyridyl)methane (tpCR) and 4-*R*-1,2,4-triazole triazole ligands. The first part is devoted to the study of polymorphism and isomorphism in SCO anionic complexes. In fact, two polymorphic complexes were studied  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]_n [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCS})_3]_n$  ( $n = 1, 2$ ; tpCOEt = tris-(2-pyridyl)ethoxymethane) which present for paramagnetic behavior (for  $n = 1$ ) and abrupt SCO transition (for  $n = 2$ ). Then we prepared three isomorphous complexes of general formulae  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpCOEt})(\text{NCE})_3]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $E = \text{S}, \text{Se}, \text{BH}_3$ ).

These isomorphs show different magnetic behaviors: for  $E = \text{S}$ , the complex presents a one-step SCO transition, while the two others ( $E = \text{Se}$  and  $\text{BH}_3$ ) display two different two-step SCO transitions. The second part of this work is dedicated to the study of polyfunctional systems: the first study concerns a new trinuclear SCO complex, based on a fluorescent ligand  $[\text{Fe}_3(\text{naphtrtr})_6(\text{tCNSPr})_6]$  (naphtrtr = 4-(naphthalen-1-ylmethyl)-1,2,4-triazole ;  $\text{tCNSPr}^- = 1,1,3,3$ -tetracyano-2-thiopropylpropénide); the second system is dedicated to the doping of polymer with SCO complexes  $([\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]^{2+})$  and fluorophores. The most significant result of this exploratory part was the observation of synergy between the SCO and the fluorescence