

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en sciences.

Option : Chimie physique

Etude de la formation des complexes de métaux lourds et leurs applications

Par : M^r. ZEGGAR Mehdi

M^r. BOUHEDJA Yacine

Pr

Directeur de thèse

Université d'Annaba

Devant le jury:

M^r. LIACHA Messaoud

Pr

Président

Université d'Annaba

M^r. BEHLOUL Cherif

Pr

Examineur

Université de Constantine

M^r. ZIATI Mounir

MCA

Examineur

Université de Boumerdes

M^r. KHORIEF Nacereddine Abdelmalek

MCA

Examineur

ENSET de Skikda

Dédicace

A MA TRÈS CHÈRE EPOUSE SAMIA

*Ton encouragement et ton soutien étaient la
bouffée d'oxygène qui me ressourçait dans les
moments pénibles, de solitude et de
souffrance. Merci d'être toujours à mes côtés,
par ta présence.*

A mes chères parents

A mes chères frères et sœurs

*A tout ceux que j'aime, et à tout ceux que
j'estime*

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **BOUHEDJA Yacine** Professeur à l'université d'Annaba. Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour son soutien, pour m'avoir offert le meilleur encadrement de thèse, et pour la confiance qu'il m'a accordée tout long de ma thèse.*

La première partie de ce travail de recherche a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux avec le soutien financier du ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-François Létard pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein du groupe des Sciences Moléculaire de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Et bien évidemment Je remercie Monsieur Patrick Rosa qui a dirigé le travail à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Ainsi que tous l'ensemble des permanents et non-permanents du groupe 6 : Cédric Desplanches, Daniel Chasseau, Philippe Guionneau, Samir Matar, notre très appréciée adjudant-chef Nathalie Daro et son estafette Cindy Mauriac, Abdellah Kaïba, Rémy Le Bris, Lara Kabalan, Adel Al Alam ainsi qu'Olivier Nguyen.

La deuxième partie de Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire traitement des eaux et valorisation des déchets industriels du département de chimie de l'université de Annaba.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Mr. Bendjeffal Hacene de l'ENSET de Skikda, pour sa participation dans la réalisation de ce travail, pour ses précieux conseils.

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le professeur **LIACHA Messaoud** pour avoir amiablement accepté d'assurer la présidence du jury de thèse*

J'exprime mes respectueux remerciements aux membres du jury de thèse:

- ❖ Monsieur le professeur **BEHLOUL Cherif**
- ❖ Monsieur le docteur **Mr. ZIATI Mounir**
- ❖ Monsieur le docteur **Mr. KHORIEF Nacereddine Abdelmalek**

Pour avoir pris de temps de lire ce manuscrit et juger mon travail.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à la préparation de complexes magnéto-chiraux, et la déposition d'autres complexes sous forme de couche minces.

Dans un premier stade, nous avons abordé l'étude du contrôle de la stéréochimie du polyèdre de coordination d'un ion Fe(II). L'approche originale que nous avons explorée consiste à induire la chiralité du centre Fe(II) par l'utilisation des contre anions chiraux.

Dans une seconde partie l'étude a été centrée sur l'élaboration de films minces de nitrosyl cyanure d'argent-fer(II), en utilisant la méthode (SILAR) ; le dépôt a été effectué sur un substrat de verre après 120 cycles de trempage retraits, en utilisant des solutions de précurseurs à 10^{-2} mol.L⁻¹ à température ambiante. Les films minces déposés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, microscope optique, microscope électronique à balayage et DRX. L'étude optique réalisée par spectrométrie UV-Vis montre d'une manière claire que les films obtenus sont des semi-conducteur.

Mots clés: Complexes, Fe(II), Chiralité, Transition de spin, Magnétisme, couches minces, propriétés optiques.

Abstract

Within the framework of this thesis we were interested to the preparation of magnetochiral complexes, and the deposition of other complexes in the form of thin layers.

In the first stage, we approached the study of the control of the stereochemistry of the coordination polyhedron of a Fe(II) ion. The original approach we have that consists in inducing the chirality of the Fe(II) center by using chiral counter anions.

In a second part the study was focused on the elaboration of thin films of nitrosyl cyanide silver-iron(II), using (SILAR) method; the deposition was carried out on a glass substrate was removed after 120 soaking cycles, using precursor solutions at 10^{-2} mol.L⁻¹ at room temperature. The deposited thin films were characterized by infrared spectroscopy, optical microscope, scanning electron microscope and XRD. The optical study was carried out by UV-Vis spectrometry clearly shows that the films the obtained are semiconductors.

Keywords: Complexes, Fe(II), Chirality, Spin crossover, Magnetism, Thin films, Optical properties.

في إطار هذه الرسالة، اهتمنا بتحضير مجموعة من المعقدات الحديد الثنائي و دراسة خصائصها المغناطيسية اللانطباقية، بالإضافة الى ترسيب مجموعة اخرى من المعقدات على شكل طبقات رقيقة.

في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بدراسة التحكم في الكيمياء الفراغية لمعقد أيون الحديد الثنائي متعدد الوجوه. حيث قمنا بإحداث اللانطباقية في الذرة المركزية للمعقد (Fe (II) من خلال استخدام مجموعة الأنيونات المضادة التي تتميز بخاصية اللانطباقية.

في الجزء الثاني ركزت الدراسة على تطوير أفلام رقيقة من نيتروزيل السيانيد الفضي و الحديد الثنائي، باستخدام طريقة "سيلار"؛ حيث تم إجراء تجارب الترسيب على الركيزة الزجاج بعد 120 دورة من الغمس و السحب، وذلك باستخدام محاليل شاردية ذات تركيز 10^{-2} مول/ل، في درجة حرارة العادية. تمت معاينة و دراسة خصائص هذه الطبقات باستعمال: مطيافية الأشعة تحت الحمراء، المجهر الضوئي و المجهر الإلكتروني الماسح و الأشعة السينية. الدراسة البصرية التي أجريت بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية بينت بوضوح أن الأفلام التي تم الحصول عليها هي أشباه نواقل.

الكلمات المفتاحية:معقدات، الحديد الثنائي، اللانطباقية، الانتقاء العزم المغناطيسي، طبقات رقيقة، خصائص

ضوئية ،

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Champ cristallin associé aux états HS et BS pour le Fe(II).	17
Tableau III.1.	Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes avec l'anion TRISCAT.	61
Tableau III.2	Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes 3 , 3 . (CH ₂ Cl ₂) 3 . MeOH et 4 . (CH ₂ Cl ₂) 4 .	70
Tableau III.3.	Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes 6 . MeOH et 7 .	79
Tableau III.4	Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes 8 . (CH ₂ Cl ₂) 6 et 9 . (AcOEt) 6 . (MeOH) 2 .	86
Tableau.V.1	Conditions optimales de déposition des complexes de Ni(II).	139
Tableau.V.2	Coefficient d'absorption α et de l'énergie de gap E_g des complexes de Ag ₂ [Fe(CN) ₅ NO ₂] et de Fe ₂ [Fe(CN) ₅ NO ₂] ₃	149

Liste des schémas

Schéma	Titre	Page
Schéma III.1	Schéma III. 1.Conformations d'une L_2M complexe pour un ligand L de symétrie C_{2v} , D_{2D} et symétries D_2 et de la nomenclature correspondant..	93
Schéma IV.1	Adsorption des complexes Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azo-résorcinol sur du Kaolin (H. Bendjeffal, 2009)	106
Schéma IV.2	Mécanisme de formation du Cu-quinolin azodyes (N.A El-Ghamaz, 2013)	108
Schéma. V.1	Mécanisme d'activation de la surface du substrat en verre.	124
Schéma V.2	Etapas de formation de couches minces du complexe $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ et $Fe_2[Fe(CN)_5NO]_3$ par la méthode SILAR (H.Bendjeffal,2016)	126
Schéma V.3	Réaction de formation des complexes $M[Fe(CN)_5NO]$.	127

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure I.1	Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique (a) à basse température (b) à haute température.	7
Figure I.2	Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique répondant à la loi de Curie.	8
Figure I.3	Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé ferromagnétique.	9
Figure I.4	Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé antiferromagnétique.	10
Figure I.5	Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé ferrimagnétique.	11
Figure I.6	Variation du produit $\chi_{\text{mol}}T$ en fonction de T pour deux spins $\frac{1}{2}$ couplés.	13
Figure I.7	Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).	16
Figure I.8	Diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion Fe(II) en configuration octaédrique.	17
Figure I.9	Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température.	18
Figure I.10	Variation de la fraction HS en fonction de la température dans un système sans interaction intermoléculaire avec $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 600$ cm ⁻¹ .	21
Figure I.11	a) Variation de la température en fonction de γ_{HS} avec $\Delta H = 600$ cm ⁻¹ et $\Delta S = 4$ cm ⁻¹ K ⁻¹ ; $\Gamma = 104$ cm ⁻¹ ($< 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208.5$ cm ⁻¹ ($= 2RT_{1/2}$) et $\Gamma = 300$ cm ⁻¹ ($> 2RT_{1/2}$); ^[42] b) Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de γ_{HS} avec $\Delta H = 600$ cm ⁻¹ , $\Delta S = 4$ cm ⁻¹ K ⁻¹ et $\Gamma = 300$ cm ⁻¹	22
Figure I.12	Diagramme de Franck-Condon proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST.	23
Figure I.13	photocycle complet du processus à transition de spin ultra-rapide induite par la lumière dans $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans H ₂ O à température ambiante	24
Figure I.14	Schéma du protocole expérimental de la mesure du T(LIESST).	25
Figure I.15	Réponse du $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à la sollicitation par un champ magnétique pulsé, pour des états de spin initiaux pris dans la branche ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis thermique.	27
Figure I.16	Effet de la pression sur la transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$	28
Figure I.17	Profil schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors d'une transition de spin du fer (II).	31
Figure I.18	Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$	34
Figure II.1	L'effet Faraday : rotation du plan de polarisation d'une onde électromagnétique par un champ magnétique.	44
Figure II.2	Dichroïsme magnéto-chirale.	46
Figure II.3	Différents modes de liaison entre les ions Dy(III) formant les deux isomères.	47

Figure II.4	(Droite) : La structure moléculaire du complexe, (Gauche) : Le squelette métallique décrivant le partiel supertetraèdre Mn(III) ₉ .	47
Figure II.5	Différents ligands chiraux du type binaba.	48
Figure II.6	Les deux énantiomères D-Hmand et L-Hmand.	48
Figure II.7	Les deux énantiomères L _R et L _S du ligand 2,5-bis(4,5-pinène-2-pyridyl) pyrazine	49
Figure II.8	Structure des complexes chiraux formés.	49
Figure II.9	Vue des structures de 1R et 1S le long de l'axe C3.	50
Figure II.10	Exemple de base de Schiff de type Salen dont la chiralité est introduite au niveau du pont diamino.	50
Figure II.11	Structure cristalline de l'unité asymétrique du complexe 3d-4f montrant les deux complexes diastéréoisomères	51
Figure II.12	Vue du cation Cinchonidinium (gauche) et de l'anion Trisphat (droit).	52
Figure II.13.	Ligands à base d'azote étudiés.	53
Figure III.1.	Unité asymétrique du complexe [Fe(<i>bipy</i>) ₃](TRISCAT) ₂ .MeOH.H ₂ O à 293K.	61
Figure III.2	Rayons X sur poudre diffractogramme du complexe 1 . MeOH.H ₂ O (carrés noirs) et diffractogram simulées à partir de la diffraction des rayons X sur un cristal unique-positions atomiques (ligne rouge)	62
Figure III.3	Produit de la susceptibilité magnétique χ avec température T comprise entre 10 et 280K pour le complexe [Fe (pic) ₃] (TRISCAT) ₂ .2MeOH. Le pic marqué * est due à l'oxygène résiduel dans la phase γ	64
Figure III.4	Unité asymétrique du complexe [Fe (pic) ₃] (TRISCAT) ₂ .2MeOH à 100K.	64
Figure III.5.	Représentation des interactions intermoléculaires à température ambiante entre le complexe cationique 2.2MeOH, le TRISCAT	65
Figure III.6	unités asymétriques du complexe non solvaté [Fe (bipy) ₃] (TRISPHAT) ₂ (3) à 150K (en haut) et du complexes solvatés [Fe bipy) ₃](TRISPHAT) ₂ ((CH ₂ Cl ₂) ₃ MeOH) à 100K (bas	69
Figure III.7	Diffraction des rayons X diffractogramme-Poudre d'un mélange de complexes 3 et 3 . (CH ₂ Cl ₂) ₃ .MeOH	70
Figure III.8	Représentations de l'emballage de cristal solvatés complexe 3 . (CH ₂ Cl ₂) ₃ (MeOH) comme le montre le long de l'axe A (haut), et le long de l'axe b (Moyen).	71
Figure III.9	Représentation de la cellule unitaire du complexe 3 .(CH ₂ Cl ₂) ₃ (MeOH) vu le long de l'axe a, l'axe c pointant vers le haut. Les espaces vides trouvés par la fonction cavity-plt du logiciel PLATON sont représentés sous forme de sphères.	72
Figure III.10	Représentation des contacts intermoléculaires entre les cations et anions TRISPHAT le long de la pseudo axe de symétrie C ₃ pour 3 complexes .	74
Figure III.11	unité asymétrique du complexe [Fe (<i>phen</i>) ₃] (TRISPHAT) ₂ . (CH ₂ Cl ₂) ₄ (4). (CH ₂ Cl ₂) ₄ à 120K,	76
Figure III.12	Produit de susceptibilité magnétique χ avec température T entre 2 et 290K pour le complexe [Fe (H ₂ L ^{2-Me})](TRISPHAT) ₂ .2MeCN.	78

Figure III.13	.unités asymétriques avec Atom a adopté le système de numérotation du complexe [(Fe (PIC) 2 (t-SO4-i ² O, O ')) n (MeOH) n (6.MeOH) à 250K	79
Figure III.14	Produit de la susceptibilité magnétique avec $\div T$ température comprise entre 2 et 300K pour 6.MeOH complexe.	80
FigureIII.15	Représentation d'une hélice de 6 complexes. MeOH comme on le voit le long de c *. Pour plus de clarté de carbone et des atomes d'hydrogène ont été omis, sauf pour le NH ₂ et MeOH.	81
FigureIII.16	Représentation de l'emballage de cristal pour 6 complexes. MeOH	82
Figure III.17	Représentation de la structure cristalline de complexes 7	83
Figure III.18 :	Représentation des structures à 120 K de complexes [Fe (1 - bpp) 2] (TRISPHAT) 2. (CH ₂ Cl ₂) 6	85
Figure III.19	Représentation des interactions intermoléculaires entre les cations et anions TRISPHAT pour les complexes 8 . (CH ₂ Cl ₂) 6 à	87
Figure III.20	la représentation Ball et du bâton de l'emballage cristal à 120K pour 8 complexes comme le montre le long de c (en haut),	88
Figure III.21	Représentation de l'emballage cristal à 120K pour 8 complexes. (CH ₂ Cl ₂) 6 comme le montre le long de b .	89
Figure III.22	Représentation de la structure à 120K, avec Atom a adopté le système de numérotation des complexes [Fe (tpa) 2] (TRISPHAT) 2. (AcOEt) 6. (MeOH) 2 (9 . (AcOEt) 6. (MeOH) 2) (haut).	91
Figure III.23	Représentation de l'emballage cristal à 120K pour 9 complexes. (AcOEt) 6 (MeOH) 2 comme on le voit sur B	92
Figure III.24	Interaction médiatisée par une Chiral Cl ^{***} il Un contact entre anions et TRISPHAT-A-8.	94
Figure IV.1	Couche mince d'un matériau déposée sur un support solide.	103
FigureIV.2	Fabrication des premiers miroirs à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique (CBD) (Liebig,1835)	104
Figure IV.3	Spectres d'absorbance/transmittance de couches minces à base de Co(II)-8-hydroxyquinolate (M.E. Mahmoud, 2009) .	106
Figure IV.4	Propriétés électriques des couches minces à base de complexes à transition de spin : Fe(phen) ₂ (NCS) ₂ (S. Shi, 2009)	107
Figure IV.5	Spectre d'émission du complexe Eu(III)-phenylalanine (I.T.S. Garcia, 2011)	107
Figure IV.6	Propriétés optiques et électriques des films minces de Zn(II)-8-hydroxy-5,7-di-nitroquinolate (A.A.M. Farag, 2012)	108
Figure IV.7	Image du MET de couches nanocristallines d'oxyde de Nickel via Ni(II)-8-hydroxyquinolate (A.A.M. Farag, 2014)	109
Figure IV.8	Déposition du Co(II)-phthalocyanine sur une électrode d'ITO (M.Braik, 2015)	109
Figure IV.9	Effet du traitement thermique sur la stabilité des films minces du Co(II)-dichloro bis-(1H-Benzimidazole) (P.A. Praveen, 2016)	110

Figure IV.10	Schéma descriptive de la déposition des couches atomiques (ALD)	113
Figure IV.11	Schéma descriptive de l'auto-assemblage moléculaire	114
Figure IV.12	Deposition des monocouches de Langmuir Blodgett.	114
Figure IV.13:	Schéma descriptive de la déposition par spin-coating.	115
Figure IV.14	Montage de déposition par bain chimique (CBD).	115
Figure IV.15	Dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.	116
Figure IV.16	Technique SILAR «successive ionic layer adsorption and reaction»	117
Figure IV.17	Activation chimique de la surface du substrat.	117
Figure IV.18	Adsorption du précurseur cationique.	118
Figure IV.19	Réaction des anions avec les cations pré-adsorbés sur la surface du substrat.	118
Figure IV.20	Rinçage de couches obtenues.	118
Figure V.1	Différentes étapes de déposition des couches minces de complexes étudiés.	122
Figure V.2	Différentes étapes de nettoyage des substrats.	124
Figure V.3	Principe de la caractérisation par un spectrophotomètre UV-Vis.	128
Figure V.4	Principe mesure de l'épaisseur par un profil-mètre Dektak 3030.	128
Figure V.5	Schéma optique d'un spectrophotomètre infrarouge	129
Figure V.6	Caractérisation des couches minces par microscope optique et électronique.	130
Figure V.7	Principe de la caractérisation des couches minces par DRX.	130
Figure.V.8	Spectres d'absorption de couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).	133
Figure.V.9	Spectres d'absorption de couches minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).	134
Figure.V.10	Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).	134
Figure.V.11	Spectres d'absorption des couche minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$).	135
Figure.V.12	Spectres d'absorption des couche minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$).	136
Figure.V.13	Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{M}$).	136
Figure.V.14	: Spectres d'absorption des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à différents températures ($n_{\text{cycles}} = 120$ cycles, $C = 10^{-2}\text{M}$).	137

Figure.V.15	Spectres d'absorption des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes températures ($n_{\text{cycles}}=120$ cycles, $C=10^{-2}$ M)	138
Figure.V.16	Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes températures ($n_{\text{cycles}}=120$ cycles, $C=10^{-2}$ M)	138
Figure.V.17	Spectres FTIR des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, déposés à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$).	140
Figure.V.18	Spectres FTIR des complexes $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposés à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$).	140
Figure V.19	Images du microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB), des couche mince de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C= 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$).	141
Figure V.20	Images du microscope optique et microscope électronique à balayage, des couche mince de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C= 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$).	141
Figure.V.21	Spectres DRX des complexes A : $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, B : $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, déposées à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C= 10^{-2}$ M et $n_{\text{cycles}} = 120$).	142
Figure.V.22	Spectres d'absorbance et de transmittance des couche minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ déposées à ($T=25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}$ M, $n_{\text{cycles}}= 120$).	145
Figure.V.23	Spectres d'absorbance et de transmittance des couche minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]_3$ déposées à ($T=25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}$ M, $n_{\text{cycles}}= 120$).	146
Figure. V.24	Variation du coefficient d'absorption α de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ en fonction de l'énergie photonique	147
Figure. V.25	Variation du coefficient d'absorption α de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]_3$ en fonction de l'énergie photonique	148
Figure. V.26	Détermination de l'énergie de gap de couche mince de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$.	148
Figure. V.27	Détermination de l'énergie de gap E_g de couche mince de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]_3$.	149

Liste des abréviations et Symboles

PM-BiA : N-(2-pyridylméthylène)aminobiphényle

DCM : dichroïsme circulaire magnétique

TRISCAT : tris (catécholato) phosphate (V)

TRISPHAT : tris (dioxolène) phosphate (V)

H₂B(pz)₂ : dihydrobis(1-pyrazolyl)borate)

1-bpp : 2,6-bis (pyrazol-1-yl) –pyridine

3-bpp : 2,6 -bis (pyrazol-3-yl) pyridine

4-tpyOH : 2,2 ' : 6', 2 " - terpyridine-4'-ol

Pyimn : 2-(imidazolidin-2-yl) pyridine

MChD : Dichroïsme magnétique chiral

NCD : Dichroïsme circulaire naturel

Ŝ : Opérateur du moment de spin

btz : 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine

2-pea : (+)-2-pyridyl-1-éthylamine

PEA : 4-(phényléthynyl)aniline

Tpy : 2,2 ' : 6', 2 "-terpyridine

kB : Constante de Boltzmann.

χ : La susceptibilité magnétique

g : Facteur gyromagnétique

PM : N-2-pyridylméthylène

AzA : 4-(phénylazo)aniline

Phen : 1,10-phénantroline

bpym : 2,2'-bipyrimidine

TeA : 4-aminoterphényle

μB : Magnéton de Bohr

C : Constante de Curie

θ : constante de Weiss

bipy : 2,2'-bipyridine

bt : 2,2'-bithiazoline

pic : 2-picolylamine

BS : bas-spin

HS : haut-spin

SILAR:	Successive ionic layer adsorption and reaction.
EDTA:	Acide Éthylène Diamine-tétra-acétique.
LUMO:	Lowest unoccupied molecular orbital.
HOMO:	Highest occupied molecular orbital.
IRM :	Imagerie par résonance magnétique.
LB :	Technique de Langmuir–Blodgett.
ϵ :	Coefficient d'absorption molaire.
PVD :	Dépôt physique en phase vapeur.
RFC :	Radio frequency co-sputtering.
d :	Epaisseur de la couche mince.
CVD :	Chemical Vapor Deposition.
PVD :	Physical vapor deposition.
CBD :	Chemical bath deposition.
α:	Coefficient d'absorption.
MSA :	Molecular self-assembly.
ALD :	Atomic layer deposition.
OM :	Orbitales moléculaires.
Ea :	Energie d'activation.
h :	Constante de Planck.
UV.Vis:	Ultraviolet-Visible.
λ :	Longueur d'onde.
Δ_0 :	Ecart en énergie.
byp:	2,2-Bipyridine.
T :	Transmittance.
Eg :	Energie de gap.
m_i :	Masse initiale.
m_f :	Masse finale.
A :	Absorbance.
py :	pyridine
v :	Fréquence.
L :	Ligand.
M :	Métal.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	4
Partie théorique	
CHAPITRE I : MAGNETISME ET PHENOMENE DE CONVERSION DE SPIN	
I.1. MAGNETISME.....	5
I.1.1 Approche classique du magnétisme	5
I.1.1.1 Le diamagnétisme	6
I.1.1.2 Le paramagnétisme.....	6
I.1.1.2.1 Le ferromagnétisme	9
I.1.1.2.2 L'antiferromagnétisme	9
I.1.1.2.3 Le ferrimagnétisme.....	10
I.1.2 Approche quantique du magnétisme	12
I.2.1 Interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg)	12
I.1.2.2 L'anisotropie : le Zero Field Splitting (ZFS)	14
I.1.2.3 Les interactions dipolaires	14
I.2. UNE VUE D'ENSEMBLE DE LA TRANSITION DE SPIN	14
I.2.1- L'ion Fe(II).....	15
I.2.2 - Notion de coopérativité	18
I.2.3. Description thermodynamique de la transition de spin	20
I.2.4. facteurs déclenchant la transition de spin	22
I.2.4.1 - Transition photo-induite : l'effet LIESST.....	22
I.2.4.2 - Transition de spin induite par application d'un champ magnétique	26
I.2.4.3 - Transition de spin induite par application d'une pression	27
I.2.5 - Propriétés structurales et conversion de spin	29
I.2.5.1 - Techniques d'analyse structurale.....	29
I.2.5.1.1 - Diffraction des rayons X	29
➤ Diffraction sur monocristaux	29
➤ Diffraction sur poudre	29
I.2.5.1.2 - Spectroscopie d'absorption des rayons X	29
I.2.5.1.3 - Spectroscopie Infrarouge	30
I.2.5.1.3 - Spectroscopie Raman	30

Sommaire

I.2.5.2 - Distances Métal – Ligand	31
I.2.5.3- Variation du volume de la maille cristalline	33
Références.....	36
<i>CHAPITRE II: LES COMPLEXES MAGNETO-CHIRALE</i>	
II.1.Etat de l'art.....	42
II.2. Effets optiques Magneto chiraux	43
II.2.1. Effet Faraday.....	43
II.2.2. Effet de dichroïsme magnéto-chirale	45
II.3 Molécules-aimants chiraux	47
II.3.1. Cristallisation chirale	47
II.3.2. Cristallisation en utilisant un ligand chirale.....	48
II.3.3. Cristallisation en utilisant une base de Schiff chirale.....	49
II.4. Objectif.....	51
Références.....	54
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. GÉNÉRALITÉS:	58
III.2. Les complexes avec le contre anions « TRISCAT ».....	60
III.2.1. Complexe [Fe (bipy) ₃](TRISCAT) ₂	60
a) Synthèses.....	60
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques	60
III.2.2. Complexe [Fe (pic) ₃](TRISCAT) ₂	63
a) Synthèses.....	63
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	63
III.3. Les complexes avec le contre anions TRISPHAT.....	67
III.3.1 Complexes diamagnétiques[Fe (bipy) ₃] (TRISPHAT) ₂	67
a) Synthèses.....	67
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	68
III.3.2 Complexe [Fe (phen) ₃] (TRISPHAT) ₂	74
a) Synthèses.....	74
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	75
III.3.3 Complexe HS du ligand hexadentate H ₂ L ^{2-Me}	76
a) Synthèses.....	76
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	77

Sommaire

III.3.4 Complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3]$ $(\text{TRISPHAT})_2$ et Complexe $[\text{Fe}(\text{pyimn})_3]$ $(\text{TRISPHAT})_2$...	80
a) Synthèses.....	80
$[\text{Fe}(\text{pic})_3]$ $(\text{TRISPHAT})_2$	80
$[\text{Fe}(\text{pyimn})_3]$ $(\text{TRISPHAT})_2$	80
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	81
III.3.5 Complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$	83
a) Synthèses.....	83
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	84
III.3.6 la chiralité des complexes métalliques Bis (tridentés).....	89
III.3.6.1 Complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2$	90
a) Synthèses	90
b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques.....	90
Références.....	98

Chapitre IV Couches minces

IV.1. Introduction.....	103
IV.2. Couches minces	103
IV.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	111
IV.4. Dépôt des complexes en couches minces.....	111
IV.4.1. Dépôt des couches atomiques (ALD)	112
IV.4.2. Auto-assemblage moléculaire (molecular self-assembly).....	113
IV.4.3. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)	114
IV.4.4. Spin-coating	115
IV.4.5. Technique de dépôt par bain chimique (CBD).....	115
IV.4. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	116
IV.4.7. Méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction).....	116
a. Activation de la surface du substrat	117
b. Adsorption du précurseur cationique	118
c. Réaction ionique.....	118
d. Rinçage	118
Références	119

Chapitre V : Résultats Et Discussions

V.1 Matériels et méthodes.....	122
V.1.1 Introduction	122
V.1.2. Préparation et nettoyage des substrats	123
V.1.3. Activation de la surface du substrat.....	124

Sommaire

V.1.4. Méthode de dépôt.....	125
V.1.5. Influence des paramètres physico-chimiques sur la formation des couches minces.....	126
V.1.5.1. Influence de la concentration des précurseurs sur dépôt des complexes.....	126
V.1.5.2. Influence du nombre de cycles sur la dépôt des complexes	126
V.1.5.3. Influence de la température sur la dépôt des complexes.....	127
V.1.6. Techniques de caractérisations des couches minces déposées.....	127
V.1.6.1. Analyse par la spectrophotométrie UV-Vis.....	127
V.1.6.2. Mesures d'épaisseur des couches mince.....	128
V.1.6.3. Caractérisation par spectrométrie infrarouge (FTIR).....	128
V.1.6.4. Caractérisation de la morphologie de la surface.....	129
V.1.6.5. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	130
Références.....	131
V.2 Résultats et discussions.....	133
IV.2.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur la dépôt des couches minces des complexes.....	133
a. Influence de la concentration des précurseurs sur la dépôt des complexes.....	133
b. Influence du nombre de cycles sur la dépôt des complexes du $M[Fe(CN)_5NO]$	135
c. Influence de la température sur la dépôt des complexes.....	137
IV.2.2. Caractérisations des couches minces des complexes déposés.....	140
a. caractérisation des couches des complexes par spectrométrie infrarouge.....	140
b. Morphologie de la surface des couches déposées.....	141
c. Caractérisations structurales des couches minces par DRX.....	142
IV.2.3. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposés.....	144
IV.2.3.1. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Ag(I) et Fe(II).....	145
Références.....	151
Conclusion générale.....	152
Publication.....	155
Annexe	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les propriétés magnétiques de certains minerais métalliques étaient déjà connues et utilisées dans l'antiquité notamment dans la fabrication des boussoles. Ce n'est toutefois que bien plus tard que les phénomènes expliquant le magnétisme ont été compris. Avec l'évolution de la chimie, l'Homme maîtrise à présent la synthèse de molécules de plus en plus complexes.

De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules (matériau moléculaire) puissent servir comme un élément actif dans un dispositif électronique stimule de plus en plus l'activité scientifique des laboratoires à l'échelle de la planète. Une des stratégies des plus prometteuses est basée sur le concept de bistabilité moléculaire, qui se traduit par le basculement entre deux états électroniques, de la même manière qu'un interrupteur binaire : il est ainsi possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (OFF = 0) à un autre (ON = 1) sous l'effet d'une perturbation extérieure contrôlée.

En effet, dans le domaine informatique, les demandes technologiques en termes de capacité de stockage de l'information augmentent de manière exponentielle et sont à l'origine du développement des nanosciences: l'objectif est de stocker toujours plus dans un volume le plus petit possible et le plus rapidement possible. De plus, la miniaturisation d'autres composants tels que les capteurs, les dispositifs de l'optique est aussi un domaine en pleine expansion.

Dans ce contexte, la recherche des matériaux magnétiques multifonctionnels a stimulé de plus en plus l'activité scientifique ces matériaux possédant une ou plusieurs propriétés physiques remarquables en plus des propriétés magnétiques. Ils peuvent être classés en plusieurs grandes catégories: (a) les matériaux multi-propriétés où deux propriétés coexistent dans un matériau sans effet de l'une sur l'autre, comme par exemple les conducteurs magnétiques;^[1-3] (b) les matériaux stimulables pour lesquels les propriétés magnétiques peuvent être manipulées par l'application d'un stimulus externe (pression, lumière, température, ...) qui modifie la structure, l'état de spin, etc...; les aimant photo-stimulés (photomagnets)^[4-6] et les matériaux à transition de spin en sont des exemples;^[7-9] et enfin (c) les matériaux à synergie pour lesquels les deux propriétés interagissent pour donner naissance à une troisième propriété; c'est le cas du dichroïsme magnéto-chiral, issu de la synergie entre la chiralité nucléaire et l'aimantation du matériau.^[10-12]

L'étude menée dans la première partie de cette thèse vise cette dernière catégorie de matériaux multifonctionnels. Nous avons envisagé d'élaborer des nano-aimants moléculaires chiraux. Dans notre approche nous avons utilisés des contre anions chiraux comme inducteurs de la chiralité, en tenant compte des possibilités que les matériaux sont chiraux au niveau moléculaire ou se cristallisant dans l'un des groupes d'espace de Sohncke (matériaux chiraux au niveau cristallin/macrosopique).

La deuxième partie de cette thèse est consacré à L'élaboration de nanomatériaux inorganiques sous forme de couches minces, La synthèse de ce type de matériaux peut être réalisée par plusieurs techniques de dépôts: ALD (atomic layer deposition)^[13], MSA (molecular self-assembly)^[14], RFC (radio frequency co-sputtering)^[15], technique de Langmuir–Blodgett (LB)^[16], spin-coating^[17], CBD (chemical bath deposition)^[18], CVD (chemical vapor deposition)^[19], PVD (Physical vapor deposition)^[20] et SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction)^[15, 21-23]. Le choix d'une technique de dépôt est gouverné par plusieurs paramètres, et est principalement tributaire de la nature chimique des matériaux à déposer, du domaine d'utilisation, et de la morphologie structurale.

Dans notre travail, nous avons choisi la technique SILAR comme méthode de dépôt; un tel choix trouve son explication par sa simplicité, et son faible coût. Par ailleurs cette technique est une méthode chimique non destructive, douce, manipulation facile, et efficace. Ainsi avons-nous pu élaborer des couches minces, homogènes, cristallines, avec une épaisseur contrôlée.

Dans cette étude nous avons orienté nos travaux vers l'élaboration, et l'étude des propriétés physico-chimiques des couches fines à base de complexes métalliques, déposées sur des lames en verre.

L'étude de l'influence des principaux paramètres sur la dépôt des couches élaborées à savoir: concentration des précurseurs, nombre de cycles, et la température a été réalisée. Les couches déposées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse. Spectrophotométrie UV-Vis, spectrophotométrie FTIR, microscope optique MO, microscope électronique à balayage MEB, diffraction des rayons X et profilomètre).

L'analyse par spectrophotométrie UV-Vis (absorbance/transmittance) a permis de déterminer les propriétés optiques en l'occurrence, le type de transition électroniques, le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap E_g des couches étudiées. Les mesures de la

résistivité à différentes températures ont permis la détermination des propriétés électriques (la résistivité ρ et l'énergie d'activation E_a) des couches élaborées.

Le présent manuscrit se subdivise en trois parties:

- La première comporte trois chapitres:
 - ✓ Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique du magnétisme et le phénomène de conversion de spin.
 - ✓ Le second chapitre est une étude bibliographique consacrée à la relation entre la chiralité et les complexes à transition de spin.
 - ✓ Le troisième chapitre englobe l'interprétation et la discussions des résultats des efforts que nous avons engagés vers la synthèse rationnelle de nouveaux matériaux magnéto-chiral.
- La seconde partie comporte deux chapitres:
 - ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique consacrée aux couches minces, englobant un historique, les différentes méthodes de leurs préparations ainsi que leurs principaux domaines applications.
 - ✓ Le deuxième chapitre englobe la discussion et l'interprétation des résultats obtenus ainsi que l'étude des propriétés optiques, et électriques des couches déposées.

Enfin, nous concluons ce travail en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront proposées.

Références

1. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia and V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447;
2. E. Coronado and J. R. Galan-Mascaros, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 66-74;
3. E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419-5448;
4. O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 692-700;
5. Y. Arimoto, S.-i. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9240-9241;
6. G. Li, T. Akitsu, O. Sato and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12396-12397;
7. K. Takahashi, T. Kawakami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *Chem. Commun.*, **2003**, 2374-2375;
8. G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762-1765;
9. V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta and J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 3760-3763;
10. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba and H. Ōkawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4709-4709;
11. C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle and M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 729-734;
12. G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, **1997**, 390, 493.
13. K. B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvag, 39 (**2010**) 11628-11635.
14. H. A. Robin, K. Marianna, W. Joost, R. Mikko, 19 (**2007**) 102-106.
15. D. B. Mitzi. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2009).
16. W. Xiao, G. Han, Z. Chen, *Sensor Letters*, 13 (2015) 501-505.
17. B. Long, S. Cheng, H. Zhou, J. Liao, *ECS Solid State Letters*, 3 (11) (2014) 140-143.
18. J. Jacques Bessot, S. Audisio, *M* 5,4 (1989) 1655-1660.
19. V. Santucci, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
20. R. N. Bulakhe, N. M. Shinde, R. D. Thorat, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1661-1667
21. M.S.S. Haggag, A.A.M. Farag, M.A. Refea, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 102 (2013) 150-158.
22. H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F.Letard, F. Djazi, A. Abbaci, K. Guerfi, Y. Bouhedja, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. (2016) (ID: 1137055 Doi:10.1080/15533174.2015.1137055)
23. H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Mater. Focus*, 5 (2016) Doi:10.1166/mat.2016.1339

Partie I

CHAPITRE I

MAGNETISME ET PHENOMENE DE CONVERSION DE SPIN

I.1. MAGNETISME

Les matériaux magnétiques moléculaires sont «élaborés» à partir de molécules judicieusement choisies possédant au sein de leur structure un ou plusieurs électrons non appariés. Les propriétés qui nous intéressent découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre ces molécules et/ou ces électrons. Dès lors, la compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions. Nous présenterons les principaux types d'interactions susceptibles d'exister au sein de matériaux.

I.1.1 Approche classique du magnétisme

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique $\vec{H}$, il acquiert une aimantation $\vec{M}$ qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température^[1-3]. La susceptibilité magnétique χ est alors définie par $\vec{M} = \bar{\chi} \vec{H}$. χ est un tenseur qui résume les propriétés magnétiques du matériau. Dans une certaine approximation ($\vec{H}$ faible, système isotrope), cette aimantation acquise devient simplement proportionnelle au champ appliqué, χ se résume ainsi à une valeur scalaire s'exprimant par:

$$\chi = \frac{M}{H} \dots \dots \dots (I.1)$$

où: M et H sont des grandeurs scalaires.

Les propriétés magnétiques des composés que nous avons étudiés seront discutées grâce à la valeur et au signe de la susceptibilité magnétique.

Le système d'unités utilisé est le système international^[4], dans le domaine du magnétisme le système d'unités cgs est d'un usage fréquent. Les différentes grandeurs s'exprimeront alors ainsi:

$$\begin{aligned} &\chi_{\text{mol}} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &H \text{ Gauss (G)} \\ &M \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G} \end{aligned}$$

I.1.1.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière^[5,6]. Il est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. Ce dernier se comporte en effet comme un circuit électrique et induit un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué. Ceci est équivalent à la loi de Lenz. χ^{Dia} est indépendante de la température et du champ appliqué. Elle est toujours négative, et de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-4} cm³.mol⁻¹. La valeur de cette dernière est une constante pour un système donné et peut être déterminée à l'aide des tables de Pascal^[7-13]. Généralement, elle est calculée par simple addition des contributions diamagnétiques χ_i^{Dia} des atomes, groupes d'atomes ou ions métalliques constituant le composé, en corrigeant éventuellement certains facteurs ϵ_m tels que : l'aromaticité, ou la présence de liaisons multiples, nous pouvons citer à titre d'exemple.

$$\chi_{mol}^{\text{Dia}} = \sum_i \chi_i(\text{at}) + \sum_m \epsilon_m \dots \dots \dots (\text{I.2})$$

La valeur de la contribution diamagnétique peut également être déterminée expérimentalement avec une plus grande précision par la mesure des constituants non paramagnétiques du composé, généralement par substitution des centres paramagnétiques par des analogues diamagnétiques.

I.1.1.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est la propriété des ions ou molécules comportant des électrons non appariés, possédant ainsi un moment magnétique de spin (S), couplé éventuellement à un moment magnétique orbital. On en trouve en grand nombre dans les métaux des séries *d* et *f*, leurs ions, et leurs complexes, mais également dans les molécules organiques tels que les radicaux libres.

La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et d'une contribution orbitale, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température selon la loi de Curie:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \dots \dots \dots (\text{I.3})$$

C : étant la constante de Curie elle est définie par

$$C = \frac{N\mu_B^2}{3k_B} g^2 S(S + 1) = 0.12505 g^2 S(S + 1) \text{ (unités cgs)} \dots\dots(I.4)$$

où

g : Facteur gyromagnétique ($g=2.0023$ pour un électron libre)

μ_B : Magnéton de Bohr

k_B : Constante de Boltzmann.

La susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température. Ce comportement s'interprète comme suit:

En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à empêcher cet alignement (Figure I.1.b). A très basse température l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation est non nulle (Figure I.1.a):

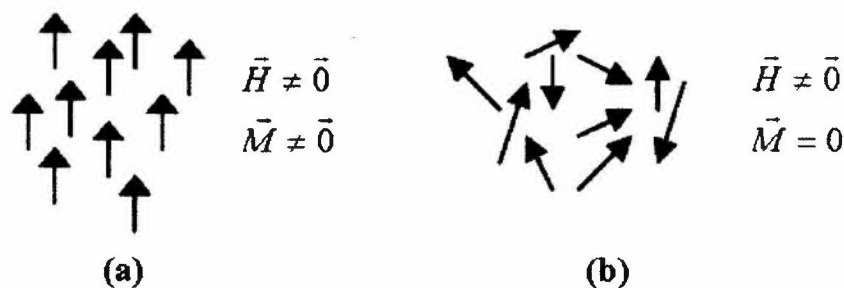


Figure I.1: Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique (a) à basse température (b) à haute température.

Une représentation graphique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé obéissant à la loi de Curie est une droite passant par l'origine (Figure I.2). La valeur de la pente de cette droite correspond à la constante de Curie. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent aussi par un produit $\chi_{\text{mol}}T$ constant.

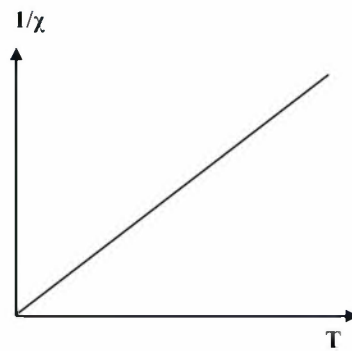


Figure I.2: Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique répondant à la loi de Curie.

Bien entendu, lorsque l'on mesure les propriétés d'un matériau, la susceptibilité magnétique est généralement la somme des deux contributions diamagnétiques et paramagnétiques telles que déduite selon la relation (I.5):

$$\chi_{mol} = \chi_{mol}^{Dia} + \chi_{mol}^{para} \dots\dots(I.5)$$

Pour les composés magnétiques étudiés, la grandeur intéressante est bien entendu la contribution paramagnétique. Aussi, toutes les mesures expérimentales présentées par la suite auront été préalablement corrigées de leur composante diamagnétique. Généralement, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux. Ce sont ces interactions et leurs conséquences qui nous intéressent. Une conséquence possible est que la variation thermique ne soit plus décrite par la loi de Curie, mais par la loi de Curie-Weiss où T est remplacé par $T-\theta$:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \dots\dots(I.6)$$

où : θ est la constante de Weiss, exprimée en Kelvin, intrinsèque au matériau.

Une représentation graphique de la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss donne une droite ne passant pas par l'origine et ayant une intersection avec l'axe des températures en θ . La valeur, et surtout le signe de θ , donnent des informations sur la nature des interactions. Si θ est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques, alors qu'une valeur négative implique des interactions antiferromagnétiques. Quand ces interactions deviennent assez fortes par rapport à la température, un ordre magnétique à longue distance apparaît.

I.1.1.2.1 Le ferromagnétisme

Dans les cas du diamagnétisme et du paramagnétisme décrits précédemment, l'apparition d'une aimantation est due à la présence d'un champ magnétique externe. Dans ces deux cas, lorsque le champ magnétique externe est coupé, l'aimantation macroscopique disparaît. Certains matériaux présentent malgré tout, en dessous d'une certaine température, une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques.

Cet arrangement peut être simplement décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction généré par des interactions dites alors ferromagnétiques (Figure I.3). Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dite de Curie T_C . Son aimantation, maximale à basse température, décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T = T_C$. Au dessus de T_C , le comportement sera souvent celui d'un composé paramagnétique suivant une loi de Curie-Weiss avec une valeur de θ positive.

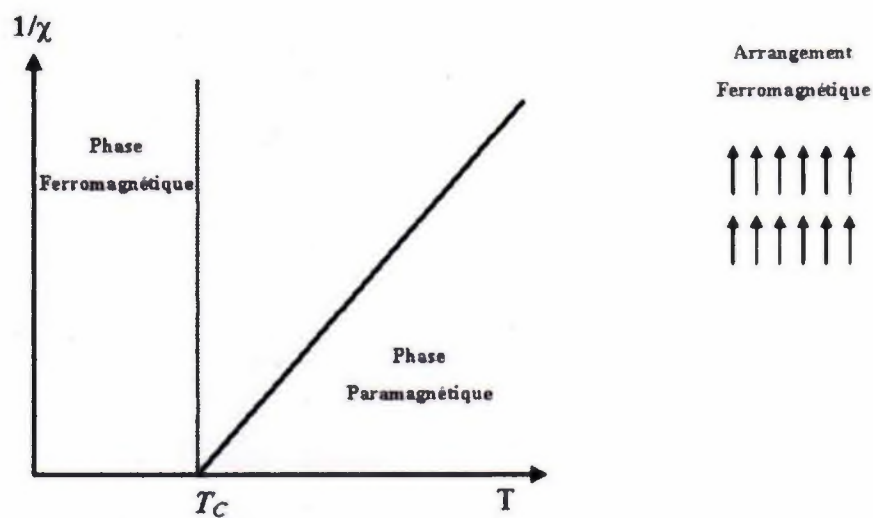


Figure I.3: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé ferromagnétique.

I.1.1.2.2 L'antiferromagnétisme

La nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau en fonction de nombreux paramètres (ligands, géométrie, lacunes...). L'alignement parallèle des spins n'est alors pas forcément assuré. Ainsi, les interactions dites antiferromagnétiques,

les plus courantes, tendent à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèle les uns par rapport aux autres. Lorsque toutes les espèces impliquées dans ces interactions portent le même moment magnétique, aucune aimantation spontanée n'est alors observée. L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous d'une certaine température appelée température de Néel, notée T_N . Au-dessus de cette température le composé suit alors également en général un comportement de type Curie-Weiss (Figure I.4) avec une valeur de θ négative.

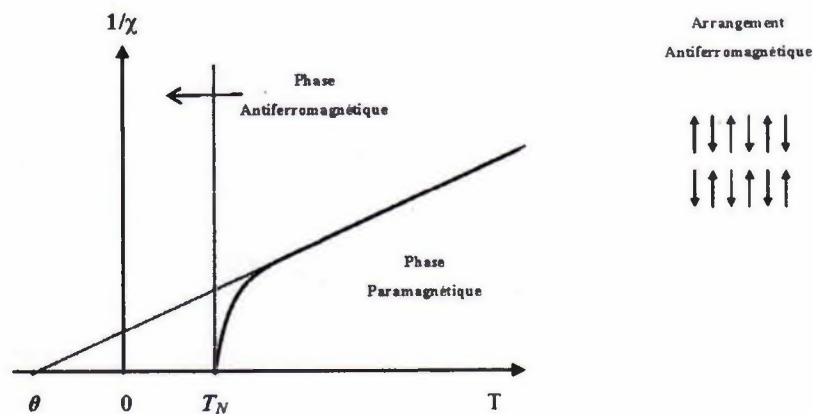


Figure I.4: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé antiferromagnétique.

I.1.1.2.3 Le ferrimagnétisme

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence d'un champ magnétique et en dessous d'une température critique T_C . Toutefois, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit en général la loi de Curie-Weiss (Figure I.5) avec une valeur de θ négative.

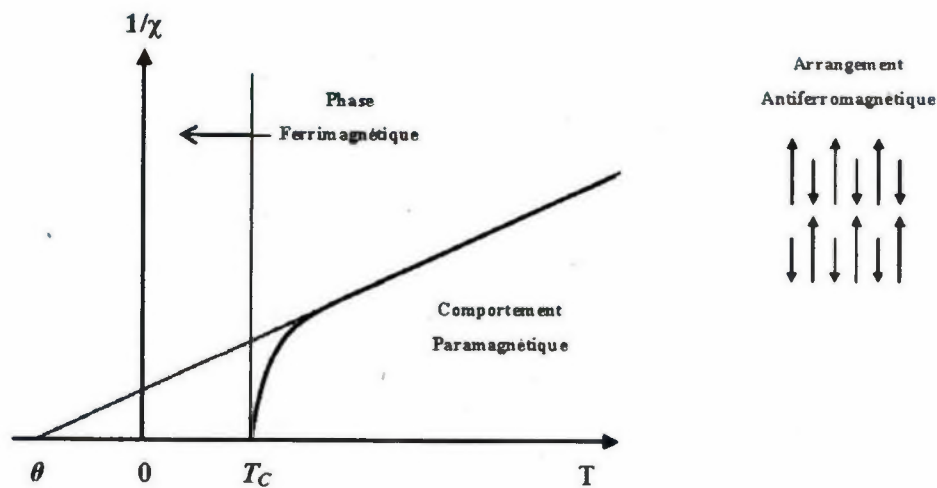
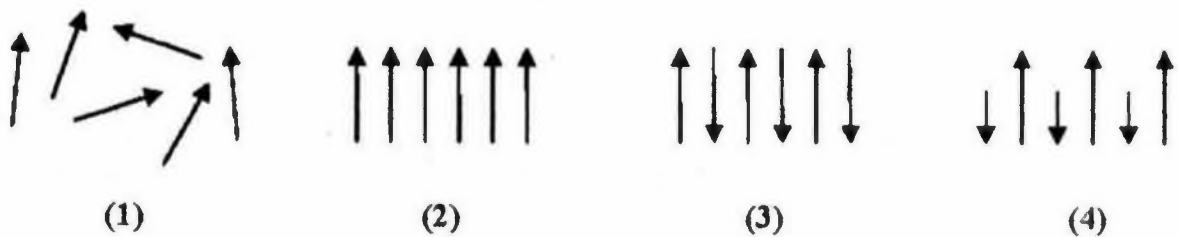


Figure I.5: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_{\text{mol}}$ en fonction de la température T pour un composé ferrimagnétique.

Les différentes situations que nous venons de décrire se résument ainsi:



- (1) . Comportement paramagnétique: aucun ordre.
- (2) . Interactions de type ferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie: orientation parallèle des spins
- (3) . Interactions de type antiferromagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Néel: orientation antiparallèle des spins avec compensation de spin.
- (4) . Interactions de type ferrimagnétique au sein d'un composé à une température inférieure à la température de Curie: orientation antiparallèle des spins sans compensation de spin.

I.1.2 Approche quantique du magnétisme

I.2.1 Interactions de Zeeman et d'échange (Heisenberg)

Dans la partie précédente, nous avons traité le magnétisme de façon classique et macroscopique. L'intérêt porté au magnétisme a nécessité de comprendre précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir. Ce type d'étude se situe à la frontière entre la chimie, la chimie quantique^[14] et la physique.

Les propriétés magnétiques de ces systèmes peuvent être décrites empiriquement par un Hamiltonien de spin, celui-ci doit prendre en compte les interactions d'échange magnétique entre les spins ainsi que l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman). Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin $\hat{H}$ doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques. Cet Hamiltonien $\hat{H}$ se décrit donc:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{Ech} \dots \dots \dots (I.7)$$

L'Hamiltonien Zeeman se développe selon la relation (I.8) :

$$\hat{H}_{Zee} = \mu_B g \hat{\mathbf{S}} \vec{\mathbf{H}} \dots \dots \dots (I.8)$$

Où:

μ_B : Magnéton de Bohr,

g : Facteur de Landé du système considéré.

$\hat{\mathbf{S}}$: Opérateur du moment de spin défini par la relation (I.9):

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \dots \dots \dots (I.9)$$

avec $\hat{\mathbf{S}}_i$ les moments individuels de spin du système.

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg, Dirac et van Vleck^[15,16] selon l'Hamiltonien d'échange:

$$\hat{H}_{Ech} = -J \hat{\mathbf{S}}_A \hat{\mathbf{S}}_B \dots \dots \dots (I.10)$$

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spins respectifs $\hat{\mathbf{S}}_A$ et $\hat{\mathbf{S}}_B$. J est appelée constante de couplage ou encore constante d'échange et a donc la dimension d'une énergie. Son signe va nous renseigner sur le type d'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétiques lorsque $J < 0$.

L'exemple le plus probant pour illustrer les comportements magnétiques, est l'étude d'un complexe dinucléaire à base de Cu^{II} (d^9)^[17-20]. Dans ce cas, les niveaux d'énergie des états $S = 0$ et $S = 1$ générés par le couplage de deux spins $1/2$ sont donnés par $E = -J/2 S(S+1)$, et la susceptibilité s'exprime par l'équation de Van Vleck:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp(-\frac{J}{k_B T})} \dots \dots \dots (\text{I.11})$$

De manière fréquente dans le domaine du magnétisme moléculaire, le produit $\chi_{\text{mol}}T$ en fonction de la température ; est représenté car il offre un aperçu rapide de la nature des interactions ; tandis qu'une loi de Curie ($J = 0$) se traduit par un produit $\chi_{\text{mol}}T$ constant. L'existence d'interactions ferromagnétiques ($J > 0$) induit une croissance de $\chi_{\text{mol}}T$ à température décroissante alors que des interactions antiferromagnétiques ($J < 0$) induisent une décroissance de $\chi_{\text{mol}}T$ (Figure I.6):

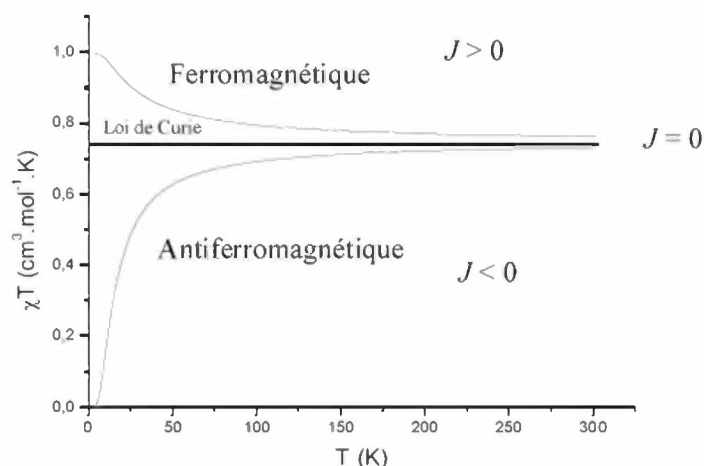


Figure I.6: Variation du produit $\chi_{\text{mol}}T$ en fonction de T pour deux spins $1/2$ couplés.

Le cas étudié précédemment est un cas bien particulier, cependant les représentations des comportements magnétiques restent les mêmes pour tous les systèmes. L'allure des courbes sur la Figure I.6 est donc caractéristique des interactions prédominantes au sein d'un matériau.

Dans le cas de l'étude générale de composés magnétiques possédant n centres paramagnétiques^[21], l'Hamiltonien d'échange s'écrira:

$$\hat{H}_{\text{Ech}} = - \sum_{j>i-1}^n J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \dots \dots \dots (\text{I.12})$$

avec J_{ij} constante d'échange entre les centres i et j de spin $\hat{S}_i$ et $\hat{S}_j$. Dans ce cas l'équation de Van Vleck s'écrit:

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{k_B T} \cdot \frac{\sum_S \left(\sum_S M_S^2 \right) \exp\left(\frac{-E(S)}{k_B T}\right)}{\sum_S (2S+1) \exp\left(\frac{-E(S)}{k_B T}\right)} \dots\dots\dots (I.13)$$

S est le spin de chaque état accessible, M_S la projection de cet état selon le champ et $E(S)$ son énergie. Il faudra alors déterminer les différents états de spins accessibles par le système considéré ainsi que les différentes interactions entre les centres paramagnétiques pour exprimer les différentes constantes de couplage. Bien entendu, plus le nombre de centres métalliques est grand, plus les calculs sont lourds à mener.

I.1.2.2 L'anisotropie : le Zero Field Splitting (ZFS)

Lorsque l'état fondamental possède un spin supérieur à 1/2, ce niveau peut se coupler avec les états excités grâce au couplage spin-orbite, ce qui provoque une levée de dégénérescence partielle en champ nul, ou "zero-field splitting" en anglais. Cette interaction est formalisée par l'Hamiltonien:

$$\hat{H} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \dots\dots\dots (I.14)$$

Où S_x , S_y et S_z sont les opérateurs de spin et S la valeur du spin de l'état fondamental. D et E sont respectivement les paramètres d'anisotropie axiale et rhombique qui peuvent être déterminés par mesures magnétiques ou par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

I.1.2.3 Les interactions dipolaires

Ces interactions trouvent leur origine dans l'action du champ magnétique local créé par chaque moment magnétique individuel sur les autres moments magnétiques présents dans le système envisagé ^[22]. Elles dépendent de la distance R_{AB} entre les spins électroniques $\hat{S}_A$ et $\hat{S}_B$, puisqu'elles varient en $1/R_{AB}^3$ mais également de leur l'orientation relative^[23].

I.2. UNE VUE D'ENSEMBLE DE LA TRANSITION DE SPIN

La notion de transition de spin a été introduite après un certain nombre d'expériences qui sont apparues, dans un premier temps, comme surprenantes. C'est en 1931 que Cambi met en évidence pour la première fois un comportement magnétique "anormal" lors de son étude

d'une série de composés du Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate^[24]. En 1956, la notion d'équilibre de spin fut évoquée pour la première fois dans un composé de ferrihémoglobine hydroxyde^[25]. Mais ce n'est qu'en 1959 que l'équilibre de spin de certains complexes tétracoordinés du Ni(II) est justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet^[26]. Balhausen et Liehr prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température par peuplement de Boltzmann de l'état triplet. Cette conversion thermique fut vérifiée en 1961 sur un composé à base de cobalt, le $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$, par un suivi du moment magnétique en fonction de la température^[27].

En 1964, Baker et Bobonich ont mis en évidence la première transition de spin de l'ion Fe(II) à l'état solide sur le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[28]. Cette même année, la notion de croisement de spin («spin-crossover») est introduite par Ewald et coll.^[29] Les auteurs proposèrent un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales *d*. De nos jours, cette vision n'a pratiquement pas évolué. De nombreux articles et revues ont été consacrés au phénomène de transition de spin. Il est connu pour les ions Fe(III)^[24,30], Cr(II)^[31], Mn(II)^[32], Co(II)^[27,33], Mn(III)^[34] et Co(III)^[35], sans oublier l'ion Fe(II) qui est, sans aucun doute, le plus largement étudié et décrit, et sur lequel nous allons focaliser notre étude.

I.2.1- L'ion Fe(II)

L'ion Fe(II) en symétrie octaédrique (O_h) peut présenter deux états électroniques fondamentaux différents (Figure I.7). Dans l'état bas-spin (BS), les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est nulle (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g (déterminée par la force du champ cristallin). La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas d'un champ fort. Dans l'état haut-spin (HS), le champ cristallin est faible. Les électrons occupent les orbitales suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc $S = 2$ (état paramagnétique). Dans l'état HS, les orbitales e_g antiliantes sont occupées et entraînent un allongement de la distance Fer - Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

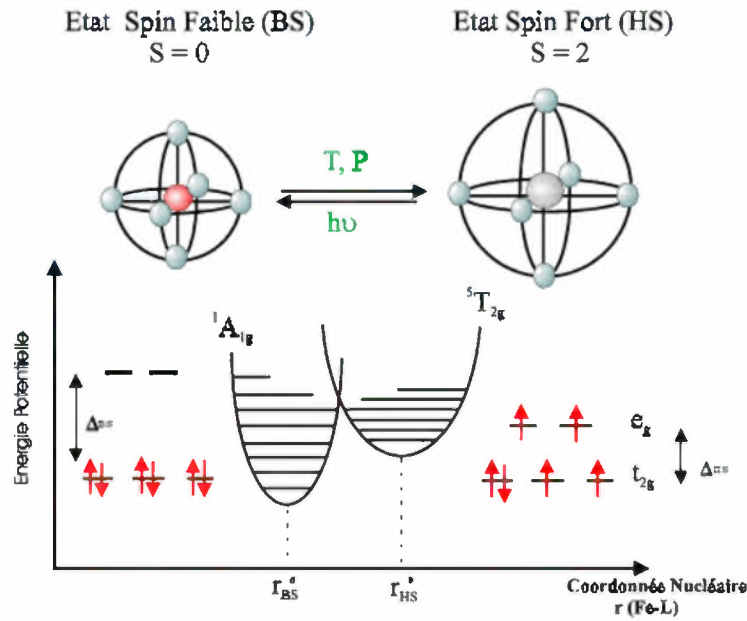


Figure I.7: Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

La différence d'énergie entre les états HS et BS est déterminée principalement par la force du champ de ligand autour de l'ion Fe(II). Lorsque cette différence est faible, de l'ordre de $k_B T$, une transition de spin thermo-induite peut être observée. Généralement, les édifices avec l'ion Fe(II) qui conduisent à une TS sont de type FeN_6 avec des ligands tels que les diimines (1,10-phénantroline^[34,35], 2,2'-bipyridine^[35], 2-picolylamine^[35], etc...), la pyridine^[36] ou divers hétérocycles (pyrazole^[37], thiazole^[35], imidazole^[38], benzimidazole^[39], isoxazole^[40], tétrazole^[41], triazole^[42], etc...). Citons également les environnements de type FeN_4O_2 ^[43], FeN_3O_2 ^[44], FeP_2N_2X ^[45], FeP_4X ^[46] et FeP_4X_2 avec $X = Cl, Br$ ^[47].

La force du champ de ligand est fonction de la nature du ligand et des distances (d) entre le métal de transition et les ligands. Le champ de ligand est décrit au premier ordre par l'expression suivante:

$$\Delta = 10Dq(d) \approx \frac{\langle \mu \rangle}{\langle d \rangle^n} \dots \dots \dots (I.15)$$

où $n \sim 5-6$, et μ moment dipolaire des ligands. La caractérisation structurale de composés à TS du Fe(II) a montré une variation moyenne des distances Fe-N de l'ordre de $1,96 \text{ \AA} < \langle d_{BS} \rangle < 2,03 \text{ \AA}$ et $2,16 \text{ \AA} < \langle d_{HS} \rangle < 2,20 \text{ \AA}$. A partir de ces données et dans l'hypothèse de moments dipolaires similaires dans les états BS et HS, le rapport des champs de ligand est donné par:^[48]

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} = \frac{10Dq^{BS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{\langle d_{HS} \rangle}{\langle d_{BS} \rangle} \right)^6 \approx 1.5 - 2.0 \dots \dots \dots (I.16)$$

Il est possible de déterminer l'ordre de grandeur du champ de ligand associé à l'état de spin du Fe(II). Le composé $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est l'exemple d'un état HS sur tout l'intervalle de température. Dans ce système, l'ion Fe(II) est entouré de six ligands faibles conduisant à un environnement octaédrique FeO_6 . Le champ cristallin est estimé à $10Dq^{\text{HS}} = 10400 \text{ cm}^{-1[48]}$. A l'opposé, le composé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est dans l'état BS sur tout l'intervalle de température^[48a]. L'ion Fe(II) est coordonné par six ligand forts conduisant à un environnement octaédrique FeN_6 et le champ cristallin est estimé à $10Dq^{\text{BS}} = 33000 \text{ cm}^{-1[48]}$. Le tableau I.1 résume les valeurs de champs cristallins associés aux différents états de spin de complexes octaédriques du Fe(II). On remarquera que l'on retrouve un rapport $\Delta_{\text{BS}}/\Delta_{\text{HS}} \approx 1.7$ tout-à-fait en ligne avec le calcul ci-dessus partant des distances moyennes fer-ligands.

Tableau I.1: Champ cristallin associé aux états HS et BS pour le Fe(II).

	HS	HS $\leftrightarrow$ BS	BS
$10Dq^{\text{HS}} (\text{cm}^{-1})$	<11000	$\sim 11500\text{-}12500$	
$10Dq^{\text{BS}} (\text{cm}^{-1})$		$\sim 19000\text{-}21000$	>21500

La Figure I.8 rapporte le diagramme de Tanabé-Sugano[54] illustrant l'ensemble des termes spectroscopiques, ^{2S+1}L , d'un ion d^6 en environnement octaédrique en fonction du champ cristallin $10Dq$. Le phénomène de TS, correspondant à la transition entre les termes $^1A_g(t_{2g}^6) \leftrightarrow ^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$, est observé uniquement lorsque le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort, et un champ faible (Tableau I.1). La différence d'énergie électronique entre l'état BS et l'état HS est en conséquence relativement faible [55,58]. Toute perturbation extérieure capable de stabiliser un des deux états peut engendrer ainsi une modification de l'état de spin.

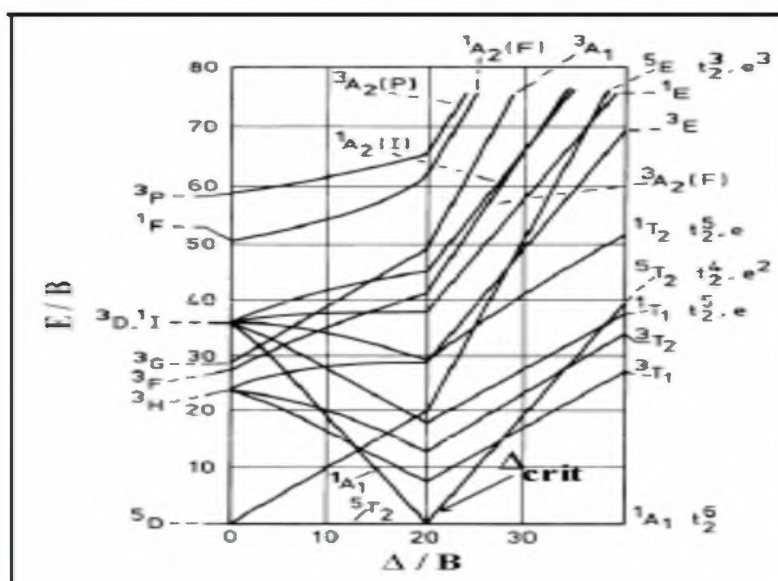


Figure I.8: Diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion Fe(II) en configuration octaédrique.

La faible différence d'énergie entre une configuration BS et HS explique, en particulier, le nombre restreint de composés à transition de spin par rapport à l'ensemble des complexes de coordination du Fe(II). Ceci explique également qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant)^[53] bouleverse totalement les propriétés magnétiques dans certains cas. L'élaboration d'un nouveau composé à TS est en conséquence une démarche très subtile et divers paramètres sont souvent incontrôlables.

I.2.2 - Notion de coopérativité

Au fil des années, le phénomène de TS a été décrit aussi bien en phase liquide qu'en phase solide. En phase liquide, la modification de l'état de spin en fonction d'une perturbation extérieure (température) est toujours graduelle. On parle alors de conversion de spin: l'évolution de la fraction HS (γ_{HS}) en fonction de la température suit une loi de Boltzmann. En phase solide, divers comportements ont été décrits. La Figure I.9 présente les cinq grandes classes de comportements communément rencontrés.

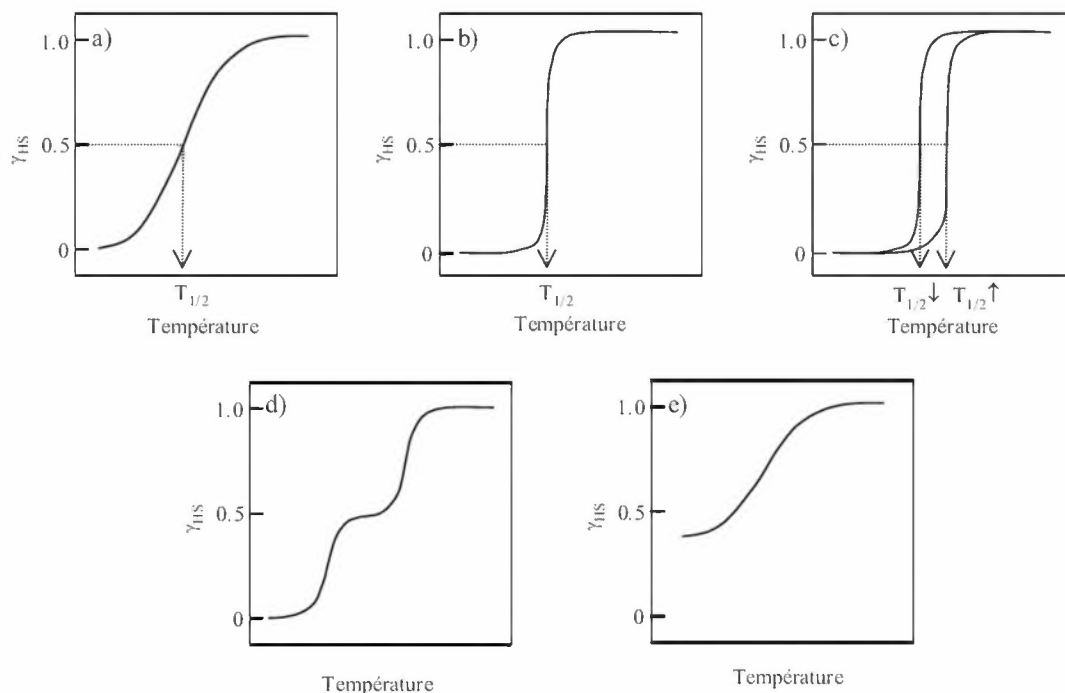


Figure I.9: Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température: a) graduelle ; b) abrupte ; c) abrupte avec hystérèse ; d) en deux étapes, plus ou moins abruptes, parfois avec hystérèse ; e) incomplète.

La Figure I.9-a représente une TS graduelle, correspondant aux composés dont les ions Fe(II) sont en faible interaction. Ceci est généralement rencontré pour des systèmes fortement dilués au sein d'une matrice inerte à base d'un deuxième métal de transition, ou dans le cas de ligands très encombrants induisant soit un désordre, soit un éloignement des ions Fe(II). Chaque centre Fe(II) subit le phénomène de TS indépendamment de son voisin.

La Figure I.9-b montre une transition de spin abrupte, observée pour des composés beaucoup plus coopératifs. La première transition de spin de ce type a été découverte par Baker et coll. en 1964 sur les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ (phen = 1,10-phénanthroline, bipy = 2,2'-bipyridine).^[49] Citons comme autres exemples, les TS abruptes des composés $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{py}$ (bpym = 2,2'-bipyrimidine et py = pyridine)^[51], $[\text{Fe}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_2\text{phen}]$ ($\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = dihydrobis(1-pyrazolyl)borate)^[56], et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-BiA = N-(2-pyridylméthylène)aminobiphényle)^[57]. Ainsi, dans des composés comme $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[49,58] et $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[57], 80 à 90% de la transition de spin est observé sur un intervalle de 1 à 3 K.

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérèse thermique (Figure I.9-c). La première hystérèse a été décrite par König et Ritter en 1976 pour le complexe $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[59]. Ce comportement confère à ce type de matériaux leur principal intérêt dans le cadre du stockage d'information. De façon générale, la présence d'une hystérèse peut être associée soit à un changement de phase cristallographique, soit à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau. Le système est dit fortement coopératif.

La quatrième classe de transition de spin est schématisée Figure I.9-d. La première description d'une TS en deux étapes est celle du composé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic = 2-picolylamine)^[60]. Le plateau à demi-transition a été attribué à l'existence d'interactions à courte portée entre centres métalliques. Une TS en deux étapes a également été décrite dans la série des composés dinucléaires $[\{\text{Fe}(\text{L})(\text{NCX})_2\}_2(\text{bpym})]$ (L = 2,2'-bithiazoline (bt) ou bpym, X = S, Se)^[61]. La présence de deux sites de coordination par molécule est à l'origine de ce phénomène.

La dernière classe est celle des TS incomplètes (Figure I.9-e). Ce comportement a été modélisé dans le cadre d'une approche de type Ising par l'équivalence énergétique électrovibrationnelle entre les états HS et BS^[62]. Les cinétiques de TS à basse température sont alors suffisamment lentes pour qu'un phénomène de "spin freezing" soit observé. Dans ce

cas, l'augmentation de la pression permet le passage à une TS complète. Signalons à cet égard, les études de pression réalisées par Gütlich et coll. illustrant parfaitement le passage d'une TS incomplète à une TS complète par augmentation de la pression^[63]. Ce phénomène de TS incomplète peut être également observé dans le cas de complexes possédant différents sites métalliques. Ainsi, certains sites subissent une TS et d'autres restent HS sur tout l'intervalle de température. En conséquence, un fort résidu HS est observé à basse température.

I.2.3. Description thermodynamique de la transition de spin

Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre deux espèces, BS et HS, régi par la variation d'enthalpie libre ΔG . ΔH et ΔS sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (I.17)$$

La variation d'enthalpie ΔH peut être, en première approximation, directement reliée à la contribution électronique ΔH_{el} estimée à 1000 cm^{-1} ^[50,52]. La variation d'entropie ΔS , quant à elle, généralement comprise entre 48 et $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,^[64] se décompose en une contribution électronique (ΔS_{el}) et vibrationnelle (ΔS_{vib}). La contribution électronique représente environ 30% de l'entropie totale. Les 70% restant sont majoritairement liés à la contribution vibrationnelle intramoléculaire (élongations fer–ligand, déformations N–Fe–N)^[65]. Les modes vibrationnels intermoléculaires sont en effet souvent négligeables.

Comme la sphère de coordination de l'état BS est plus régulière que celle de l'état HS, la transition BS→HS d'une molécule s'accompagne toujours d'une augmentation de l'entropie. La température d'équilibre $T_{1/2}$ définit la situation où il y a autant de molécules BS que de molécules HS ($\Delta G = 0$ et $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$). Au-dessous de $T_{1/2}$, $\Delta H > T\Delta S$ ($\Delta G > 0$), le facteur enthalpie domine et l'état BS est le plus stable. Au-dessus de $T_{1/2}$, $H < T\Delta S$ ($\Delta G < 0$), le facteur entropie domine et l'état HS est le plus stable. Le processus de TS se trouve, en quelque sorte, gouverné par l'entropie^[64].

Au fil des années, divers modèles ont été introduits. Le modèle macroscopique de Slichter et Drickamer se retrouve impliqué dans un grand nombre d'approches^[66]. Il considère une répartition aléatoire de molécules HS et BS dans un solide. L'enthalpie libre du système, plus ou moins en interaction, s'exprime selon l'équation ci-dessous, où Γ représente la constante d'interaction intermoléculaire et $S_{mix} (= -R[\gamma_{BS} \ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS})])$ l'entropie de

mélange d'une solution idéale de molécules BS et HS. L'expression suivante est obtenue en prenant G_{BS} comme origine des énergies ($\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$).

$$\begin{aligned} G &= \gamma_{BS}G_{BS} + \gamma_{HS}G_{HS} - TS_{\text{mix}} + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \\ &= \gamma_{HS}\Delta H + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \\ &\quad - RT \left[(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \frac{\Delta S}{R} \right] \dots \dots (I.18) \end{aligned}$$

Dans le cas limite où les interactions intermoléculaires sont absentes ($\Gamma = 0$), la condition d'équilibre du système, $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la fraction molaire d'espèce HS en fonction de la température:

$$\gamma_{BS} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right]} \dots \dots (I.19)$$

La Figure I.10 représente la courbe γ_{HS} typique d'un système sans interaction intermoléculaire. La TS est graduelle et étendue sur une large gamme de température. On parle alors d'équilibre de spin.^[67] La valeur limite de la fraction molaire HS à haute température est $1 / \left[1 + \exp \left(-\Delta H / RT_{1/2} \right) \right]$. Aux basses températures, cette valeur limite est égale à zéro. Comme nous l'avons déjà signalé, c'est le cas des systèmes avec les centres métalliques dilués (solution solide ou matrice polymère).

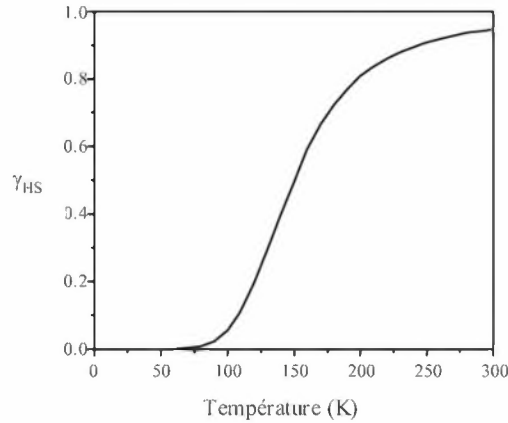


Figure I.10: Variation de la fraction HS en fonction de la température dans un système sans interaction intermoléculaire avec $T_{1/2} = 150$ K et $\Delta H = 600$ cm⁻¹.

Le deuxième cas concerne un système dont les interactions intermoléculaires sont non-négligeables. La condition d'équilibre, $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$, permet d'exprimer la température en fonction de γ_{HS} . Cette représentation ne possède aucun sens physique mais présente l'avantage d'illustrer les différentes évolutions attendues de γ_{HS} en fonction de T et de Γ .

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

La Figure I.11-a montre la variation de la température en fonction de γ_{HS} pour différentes valeurs du facteur de coopérativité Γ : $< 2RT_{1/2}$ (transition de spin graduelle), $= 2RT_{1/2}$ (TS abrupte) et $> 2RT_{1/2}$ (apparition d'une hystérèse). La Figure I.11-b montre la variation de l'énergie libre du système en fonction de γ_{HS} à différentes températures pour ce dernier cas. Le domaine de bistabilité se visualise en passant réversiblement de 138.3 à 157.5 K.

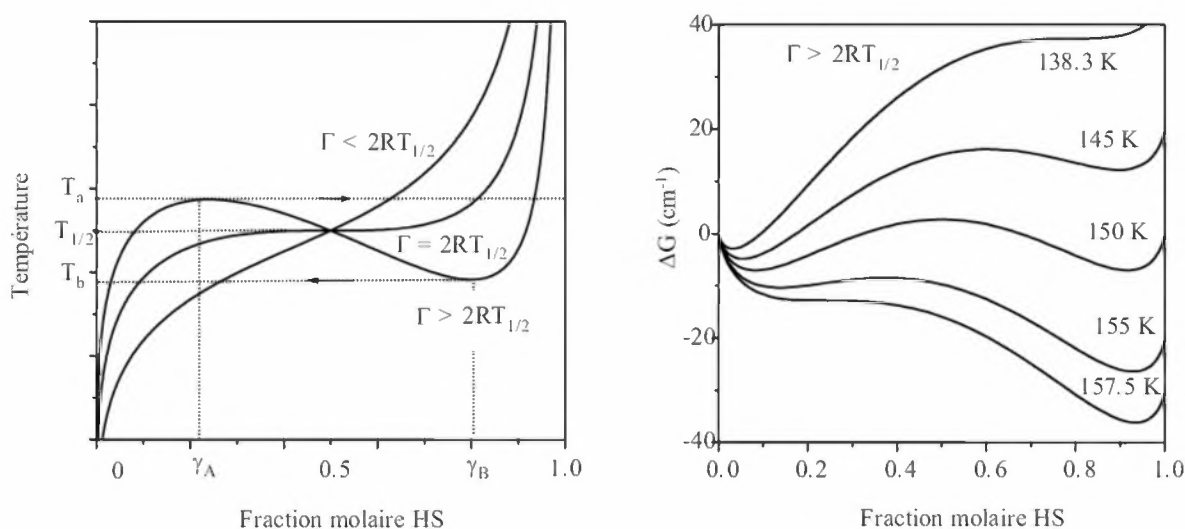


Figure I.11: a) Variation de la température en fonction de γ_{HS} avec $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2RT_{1/2}$) et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{1/2}$);^[42] b) Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de γ_{HS} avec $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ^[67].

I.2.4. facteurs déclenchant la transition de spin

I.2.4.1 - Transition photo-induite: l'effet LIESST

La possibilité d'induire une transition par l'action d'une perturbation optique est d'un intérêt particulier, en raison notamment des applications potentielles dans le domaine du stockage de l'information et de la commutation moléculaire. A ce jour, deux phénomènes optiques sont clairement identifiés pour induire un changement d'état de spin du Fe(II): l'effet LIESST («Light-Induced Excited Spin-State Trapping») et l'effet LD-LISC («Ligand-Driven Light-Induced Spin Change»). De façon plus marginale, une troisième possibilité concerne l'effet SOXIESST («SOft X-ray Induced Excited Spin-State Trapping»).

En 1984, la possibilité d'obtenir une transition BS $\rightarrow$ HS par effet LIESST à l'état solide a été mise en évidence à 20 K sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.^[72] Les auteurs de ce travail ont montré que le complexe étudié, initialement BS, pouvait être changé en un état HS métastable par irradiation lumineuse à 514 nm. La durée de vie de cet état métastable à 20 K est supérieure à 10^6 s. La figure I.12 décrit le diagramme proposé pour expliquer le phénomène.

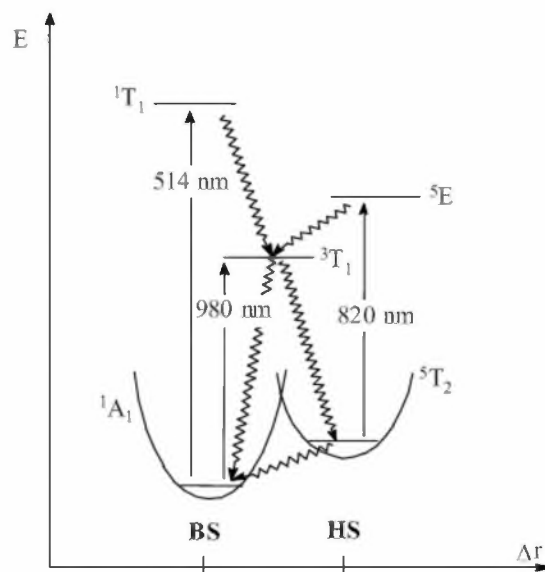


Figure I.12: Diagramme de Franck-Condon proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches rectilignes représentent les excitations électroniques et les flèches ondulées symbolisent les processus de relaxation non émissifs^[73].

Le mécanisme proposé fait intervenir deux passages inter systèmes, chacun ayant une variation du moment total de spin $\Delta S = 1$. Après irradiation à 514 nm, l'état excité obtenu 1T_1 relaxe en deux étapes vers l'état HS métastable, $^1T_1 \rightarrow ^3T_1$ (ou 3T_2) $\rightarrow ^5T_2$. La réversibilité du processus (reverse-LIESST) a été mise en évidence par la suite, le retour vers l'état BS s'effectuant dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) à 820 nm^[74]. Dans ce dernier cas, le système relaxe vers l'état BS par le même type de processus, faisant intervenir deux passages intersystèmes $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$.

La présence du niveau triplet intermédiaire a été confirmée par la possibilité de convertir directement un complexe de l'état BS vers l'état HS en irradiant l'échantillon à 980 nm. L'ensemble des passages intersystèmes décrits par ce diagramme a une cinétique rapide. Seule la relaxation directe $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ correspondant à une transition interdite est très lente.

A basse température, le processus de relaxation est gouverné par l'effet tunnel. Les durées de vie sont en conséquence très longues. A plus haute température, le peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs entraîne un plus fort recouvrement des fonctions d'ondes des deux puits de potentiel et les processus de relaxation sont accélérés. Ceci correspond au régime dit activé thermiquement. Quel que soit le type de relaxation, le processus est toujours accompagné d'une réorganisation locale de la sphère de coordination qui dépend de l'existence d'interactions à courte ou longue portée^[73].

Des travaux ont également été consacrés à l'étude des processus de photocommutation dans les composés à base de Fe(II) en solution. Mc Garvey et coll. ont été les premiers à décrire la photoconversion de l'état BS vers HS en solution par un laser pulsé ^[75]. Depuis de nombreuses expériences ont été réalisées au cours des dernières décennies. A. Cannizzo et coll ont étudiés en détail le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) dans H_2O ^[76] avec une combinaison des méthode spectroscopique optique ultra rapides et radiographique il ont prouvé que le processus de relaxation mettait en jeu une cascade d'états: $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ (Figure I.9). Les constantes de relaxations pour les voies successives sont $\tau_1 < 30 \pm 10$ fs pour l'étape de relaxation $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$, $\tau_2 = 130$ fs pour l'étape de relaxation $^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$, $\tau_3 = 650$ ps pour l'étape de $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ (Figure I.9).

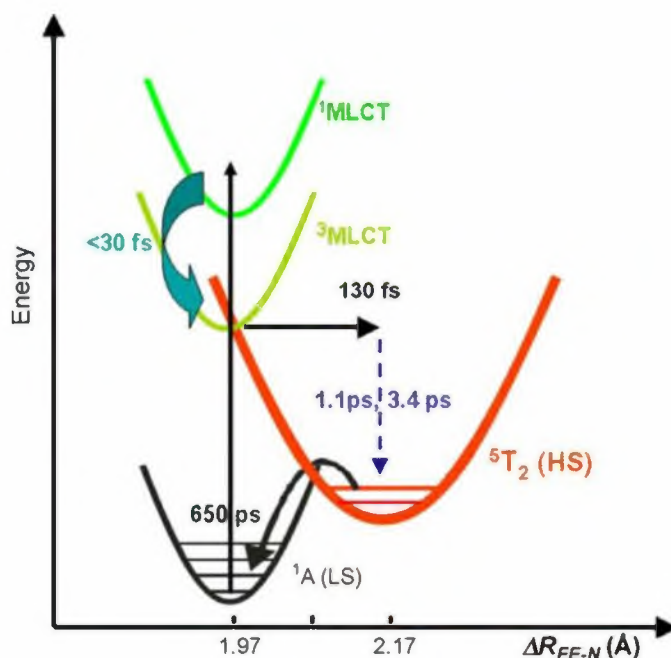


Figure I.13: photocycle complet du processus à transition de spin ultra-rapide induite par la lumière dans $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans H_2O à température ambiante.

Dans les années 90, une notion de température limite de photoinscription, notée T(LIESST), a été introduite^[77]. L'idée avancée était de déterminer rapidement l'aptitude d'un complexe à conserver l'information photoinscrite afin de constituer une véritable base de données permettant de dégager des tendances. Le principe utilisé pour obtenir cette valeur est le même pour chaque complexe étudié. Le composé, introduit dans un magnétomètre SQUID, est irradié à 10 K jusqu'à obtenir le maximum de photo-conversion. Cette première opération est réalisée à différentes longueurs d'ondes suivant le complexe utilisé. A l'issue de cette étape, la température est augmentée à une vitesse constante de 0.3 K.min⁻¹. A basse température, la relaxation du système est gouvernée par l'effet tunnel et, par conséquent, la valeur de la fraction HS ne varie pratiquement pas. Au-delà d'une certaine température, le système possède suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel et la relaxation du processus entre alors dans la zone thermiquement activée. Le passage dans cette zone se traduit par la chute brutale du signal magnétique due à la relaxation HS→BS. Le point d'inflexion de la courbe mesurée, c'est-à-dire le minimum de sa dérivée, détermine la température limite T(LIESST). Cette valeur est considérée, en première approximation, comme la limite au-delà de laquelle l'information photo-inscrite est perdue et ne peut plus être réécrite. La figure I.13 représente schématiquement le protocole utilisé afin de collecter la valeur de T(LIESST).

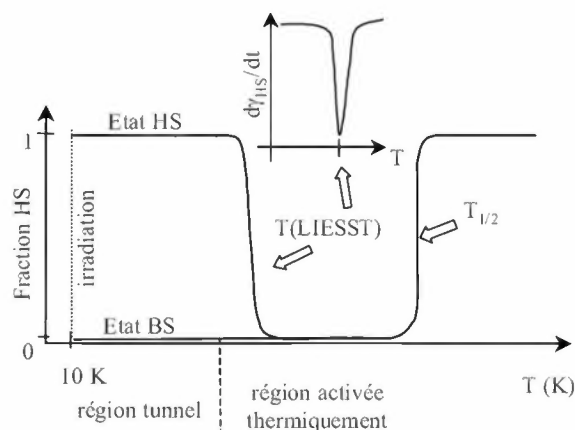


Figure I.14: Schéma du protocole expérimental de la mesure du T(LIESST).^[68,77]

Cette notion permet de comparer rapidement l'aptitude d'un complexe à transition de spin à conserver l'information photomagnétique. Elle a notamment permis de révéler des différences considérables au sein même d'une série de complexes appartenant à la même famille^[77,78].

I.2.4.2 - Transition de spin induite par application d'un champ magnétique

Il a été montré, dans les années 80, que l'application d'un champ magnétique pouvait influencer les propriétés de transition de spin de certains complexes. Une expérience menée sur le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ a révélé par exemple que la température de transition $T_{1/2}$ diminuait légèrement sous l'application d'un champ magnétique^[79]. Compte tenu de la faible valeur des champs disponibles à l'époque (5-6 Tesla), l'effet restait cependant de très faible amplitude.

Récemment, une étude du comportement du même composé soumis à l'action d'un champ magnétique intense pulsé a montré la possibilité de modifier l'état de spin de ce complexe sous l'action d'une telle contrainte^[80]. La figure I.15 représente la réponse magnétique à la sollicitation du champ magnétique pulsé analysée par mesure de réflectivité. Cette technique appliquée aux matériaux à transition de spin permet de relier directement l'intensité d'une onde réfléchie à la fraction HS présente dans le composé. Ce procédé possède l'avantage d'autoriser les expériences résolues en temps, ce qui, dans le cas présent, est indispensable.

Le diagramme ainsi obtenu révèle une augmentation de la fraction HS après le pulse magnétique. Le décalage entre le maximum du pulse et le maximum observé de la fraction HS souligne clairement les aspects cinétiques du phénomène. De plus, les réponses différentes observées entre les parties (a) et (b) du diagramme soulignent les comportements distincts de la zone ascendante (a) ou descendante (b) de la boucle d'hystérèse face à ce type de sollicitation. En effet, le caractère irréversible de la modification de l'état de spin est vérifié uniquement en ce qui concerne la partie ascendante. Dans ce cas précis, l'augmentation de la fraction HS se stabilise et continue d'être observée pendant un temps relativement long (15 min). En revanche, la même expérience réalisée sur la branche descendante de la boucle d'hystérèse montre un retour vers l'état initial assez rapide.

Dans la branche ascendante, la quantité de fraction HS convertie par le champ pulsé, est dépendante de la dérivée $\left(\frac{\partial n_{HS}}{\partial T}\right)$, c'est-à-dire le caractère plus ou moins abrupt de la transition thermique dans la zone considérée pour l'expérience.

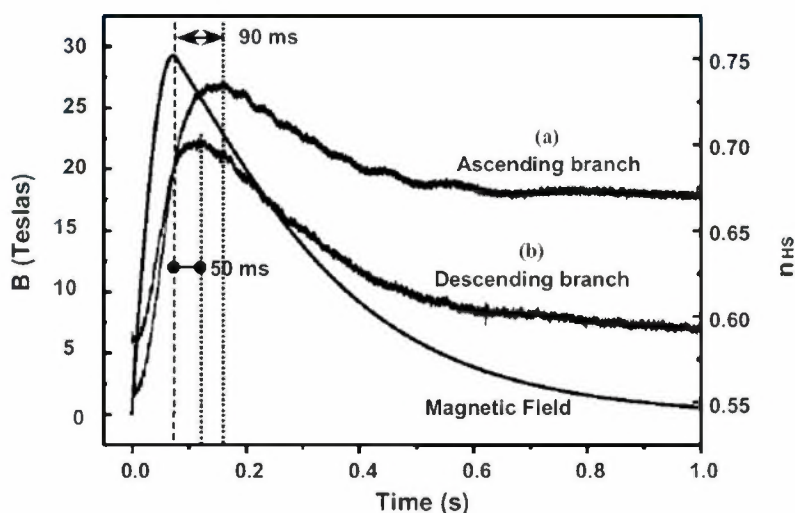


Figure I.15: Réponse du $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à la sollicitation par un champ magnétique pulsé, pour des états de spin initiaux pris dans la branche ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis thermique^[80].

L'ensemble de ces comportements est attribué à la stabilisation de l'état HS sous l'action d'un champ magnétique, ce qui a tendance à décaler les températures de transition de spin vers les plus basses températures.

I.2.4.3 - Transition de spin induite par application d'une pression

La complémentarité pression / température est bien connue dans tous les processus faisant intervenir des changements de phase. Les diagrammes de phase sont en conséquence établis par rapport à ces deux variables, ou à une seule lorsque la seconde est fixée. Le phénomène de transition de spin est souvent représenté par la mesure de l'évolution du produit $\chi_{\text{mol}}T$ en fonction de la température à pression atmosphérique. Ainsi, une telle expérience renouvelée sous une pression différente conduit à des propriétés de transition de spin différentes.

Les premiers travaux concernant l'étude de la transition de spin sous pression sont déjà anciens [79]. Ce n'est que récemment que le nombre d'études des propriétés magnétiques sous pression a suscité un grand intérêt. Le volume occupé par un complexe dans l'état HS est supérieur à celui de l'état BS. Ainsi, la pression est supposée jouer un rôle similaire à une diminution de température, l'état BS étant stabilisé par l'augmentation de la pression. Le principal effet attendu est donc le déplacement des températures de transition de spin vers les hautes températures. Un tel comportement est parfaitement illustré par la figure I.16 qui montre l'augmentation de la température de transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-}$

$\text{BiA})_2(\text{NCS})_2]$ sous l'influence de la pression (6,1kbar)^[69]. Ceci a également été décrit pour les composés polymériques à transition de spin de formule $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, A=4-chlorobenzènesulfonate)^[82].

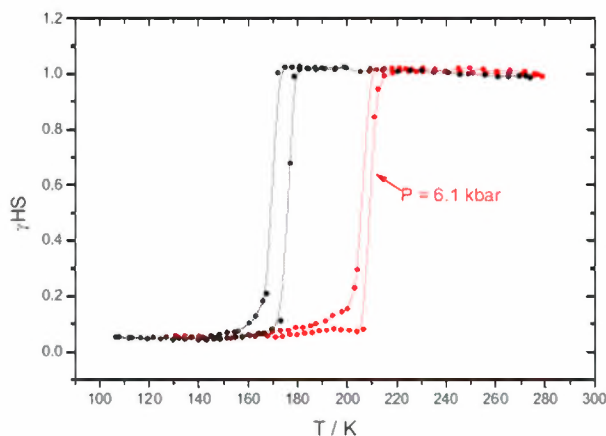


Figure I.16: Effet de la pression sur la transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ^[69].

Cette stabilisation de l'état BS explique qu'il soit possible, pour certains complexes, d'induire directement à température ambiante une transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ par simple application d'une pression. Ceci a notamment été décrit dans le cas des complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ (btz=2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine),^[81] $[\text{Fe}(\text{py})_2(\text{bpym})(\text{NCS})_2]$ ^[82] et $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM=N-2-pyridylméthylène) (AzA=4-(phénylazo)aniline)^[69]. Ces composés subissent une conversion de spin totale à température ambiante sous l'effet d'une pression comprise entre 5 et 7 kbar.

Dans certains cas, il a même été observé une conversion de spin à température ambiante sous l'effet d'une forte pression alors que le composé ne présentait pas de transition de spin thermique. Ce cas de figure a notamment été rapporté pour le complexe $[\text{Fe}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2]$ ^[84]. L'application d'une pression n'est cependant pas toujours liée à une augmentation de $T_{1/2}$. En effet, une étude du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (PEA=4-(phényléthynyl)aniline) sous pression a montré une diminution de la température de transition de spin ainsi qu'une augmentation de la largeur de la boucle d'hystérésis^[69,85]. Ces observations sont assez troublantes et démontrent la nécessité d'obtenir des informations structurales de ces complexes sous pression. Malheureusement, en raison de la difficulté de réalisation de telles expériences, seulement trois de ces complexes ont fait l'objet d'études structurales sous pression: $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2]$ (TeA=4-aminoterphényle)^[83,86,87]. Il apparaît ainsi clairement que le développement de la

diffraction des rayons X sous pression impliquant les techniques modernes actuelles, comme les détecteurs bidimensionnels CCD, est essentiel.

I.2.5 - Propriétés structurales et conversion de spin

I.2.5.1 - Techniques d'analyse structurale

I.2.5.1.1 - Diffraction des rayons X

➤ Diffraction sur monocristaux

La technique la mieux adaptée à la mise en évidence de modifications structurales est la diffraction des rayons X sur monocristaux. En effet, cette technique permet d'établir les cartes de densité électronique correspondant à un complexe cristallisé donné. La modélisation des cartes ainsi obtenues fournit les positions des atomes à l'intérieur de la maille cristalline. La diffraction des rayons X permet ainsi de mieux visualiser les variations des longueurs de liaison métal - ligand accompagnant une transition de spin. Cette technique permet l'étude des interactions entre molécules comme le " π -stacking" ou les liaisons de type "hydrogène".

➤ Diffraction sur poudre

Il est parfois difficile d'obtenir les complexes moléculaires à transition de spin sous la forme de monocristaux. La résolution de la structure cristalline par diffraction des rayons X devient alors délicate. Dans ce cas, la diffraction des rayons X sur poudre est une alternative. L'étude de la dépendance en température des paramètres de maille, accessibles par cette technique, permet de caractériser le type de transition rencontré, ainsi que l'amplitude et l'anisotropie de la déformation de la maille cristalline^[88]. Cette technique peut s'avérer également utile pour suivre l'effet de la pression sur la transition de spin. Lorsque la qualité des poudres le permet et la structure cristalline n'est pas de symétrie trop basse, avec un nombre d'atomes dans l'unité asymétrique raisonnable, alors la structure cristalline d'un composé peut être modélisée à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre, en particulier en utilisant le rayonnement synchrotron^[89].

I.2.5.1.2 - Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption X fournit des informations à la fois sur les états d'oxydation du métal sondé, mais aussi sur la géométrie locale de l'atome considéré. En particulier, la technique appelée «Extended X-ray Absorption Fine Structure» (EXAFS) fournit des informations sur la première, voire la seconde, sphère de coordination du centre

métallique. Cette spectroscopie consiste à étudier la structure fine des perturbations observées sur le spectre d'absorption X effectué près du seuil d'absorption du métal. Il est ainsi possible, par exemple, d'obtenir des informations sur les distances métal - ligand dans les différents états de spin de complexes à conversion de spin. Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de monocristaux peut même être réalisé sur des matériaux amorphes. C'est une sonde locale du matériau, on n'a donc pas une structure moyenné sur l'espace comme pour la diffraction des rayons X. l'ensemble de ces avantages est nuancé par le fait que l'obtention d'un résultat fiable nécessite l'utilisation de modèles suffisamment précis. L'utilisation de l'EXAFS requiert ainsi une connaissance préalable du type de géométrie attendue. Dans le cas particulier des complexes à transition de spin, la détermination des distances métal - ligands a parfois été réalisé par spectroscopie EXAFS^[90]. Cette technique a notamment permis, dans le cas de l'étude de la transition photo-induite par effet LIESST, d'obtenir des informations précieuses sur les modifications de la sphère de coordination du métal ^[90,92].

I.2.5.1.3 - Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie vibrationnelle peut également fournir des informations structurales, cependant ces dernières ne sont que qualitatives. Il a été observé que la bande d'absorption infrarouge dans la région $250-500\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'élongation de la liaison métal - ligand qui est fortement déplacée vers les hautes énergies lors de la transition HS $\rightarrow$ BS. Cette modification traduit ainsi un raccourcissement des longueurs de liaison métal-ligands.^[93] Le même type d'observation a pu être mis en évidence à plus haute énergie sur le doublet correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-N dans des complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ ^[71]. Cet effet a été interprété par le renforcement de la liaison C-N suite au raccourcissement des distances Fe-N des complexes considérés. La spectroscopie infrarouge permet ainsi, de souligner qualitativement la modification de la sphère de coordination du métal lors de la transition de spin.

I.2.5.1.3 - Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman offre des avantages intéressants, Pour l'étude des complexes de métaux de transition. Les atomes métalliques possèdent des masses élevées, et les vibrations métal-ligand sont donc à faible fréquence, souvent inférieure à 500 cm^{-1} . La spectroscopie Raman permet de mesurer des spectres dans ces régions de fréquences. La

spectroscopie infrarouge est notamment utilisée pour sonder les vibrations à fréquences plus élevées, comme les vibrations centrées sur les ligands. Pour les molécules à symétrie élevée, par exemple les complexes à géométrie octaédrique Oh, les fréquences de vibration observées en infrarouge ne le sont pas en Raman, et vice-versa. Les deux techniques sont donc complémentaires.

La spectroscopie vibrationnelle apporte également des informations sur les liaisons métal-ligand, la force des liaisons ainsi que les effets des autres ligands^[94]. Des exemples typiques N-coordonnés sont les ligands NCS⁻ et NCSe⁻, qui sont largement utilisés dans la synthèse des complexes à base de Fe(II), comme dans le système [Fe(phen)₂(NCS)₂]. Les bandes d'étirement C-N des ligands NCS⁻ et NCSe⁻ se trouvent dans l'état HS comme un fort doublet près de 2060-2070 cm⁻¹. Dans la région de la température de transition (176 K), l'intensité de ce doublet diminue en faveur d'un nouveau doublet apparaissant à 2100-2110 cm⁻¹, qui découle de l'état BS^[95]. Les décalages de fréquences de vibration au sein de complexes, peuvent être utilisés pour sonder des changements de structures, comme dans le cas des transitions de spin.

I.2.5.2 - Distances Métal - Ligand

Les modifications structurales induites par la conversion de spin concernent essentiellement les distances métal-ligand^[96]. La figure I.16 représente la dilatation de la sphère de coordination qui accompagne systématiquement la transition BS → HS dans le cas de l'ion Fe(II).

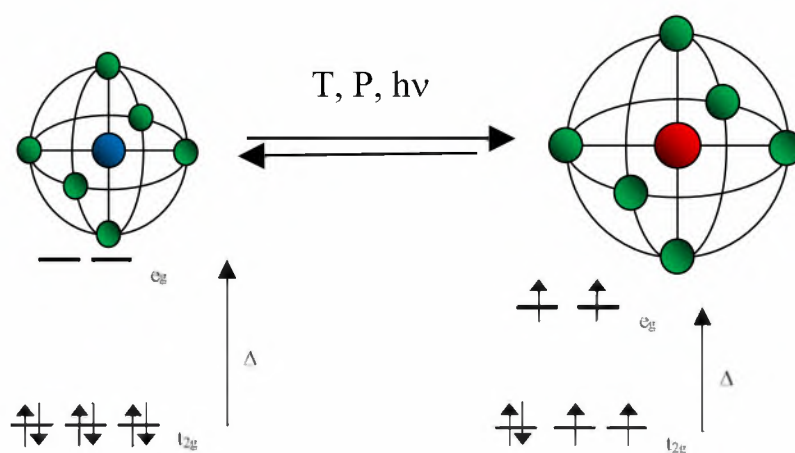


Figure I.17: Profil schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors d'une transition de spin du fer (II).

La dilatation de la sphère de coordination du métal, qui se traduit par l'allongement des distances métal - ligand, est dû à la conjugaison des deux processus suivants:

- Dans l'état HS, les orbitales e_g , initialement vides, se peuplent. Ces orbitales ayant un caractère antiliant métal - ligand, les liaisons de coordination s'affaiblissent et s'allongent.
- A l'inverse, dans l'état BS, les orbitales t_{2g} sont plus peuplées que dans l'état HS. Ceci favorise le transfert d'électrons vers le ligand, renforçant ainsi la rétrocoordination métal - ligand. Cet effet est d'autant plus marqué que l'état de valence du métal est faible et que les ligands sont non saturés et neutres. C'est par exemple le cas du ligand pyridine dont les orbitales π^* relativement basses en énergie présentent la symétrie adaptée pour se conjuguer avec les orbitales t_{2g} et délocaliser de la densité électronique.

Ces deux processus contribuent à une contraction de la sphère de coordination du métal lors d'une transition HS $\rightarrow$ BS. L'amplitude d'une telle modification va être dépendante du nombre d'électrons mis en jeu lors de la transition de spin. Une conversion de spin du Co(II) impliquant un seul électron devrait donc entraîner une contraction de sa sphère de coordination moins importante que celle du Fe(II). Toutefois, ces deux processus ne sont pas les seuls facteurs influençant la variation des distances métal - ligand d'un complexe à transition de spin. Il existe d'autres paramètres capables de minimiser ou d'accentuer cet effet, tels que:

- L'aptitude plus ou moins grande à la réorganisation de la structure compte tenu de la géométrie du ligand (rigidité, encombrement stérique intramoléculaire).
- La présence d'une distorsion Jahn-Teller.
- La nature des atomes donneurs (électronégativité, polarisabilité): les liaisons Fe-N sont, par exemple, plus affectées que les liaisons Fe-O.
- La nature du cation métallique (nombre d'électrons d, degré d'oxydation): par exemple, la variation des distances métal - ligand est plus grande pour le Fe(II) que pour le Fe(III) bien que dans les deux cas deux électrons soient mis en jeu lors de la transition de spin. La nature plus ionique des liaisons pour le Fe(III) peut expliquer cette différence.

Bien que la contraction ou la dilatation de la sphère de coordination du métal ne soit pas isotrope, cette variation est évaluée dans la littérature à l'aide de la moyenne des distances

métal - ligand, notée r par analogie au rayon de la sphère de coordination. Ainsi, la modification de la taille de cette sphère est mesurée à l'aide de la variation de cette moyenne, notée Δr . Une valeur théorique de cette variation a été estimée dans les années 1970 à 0.16 Å dans le cas des complexes du Fe(II) à sphère de coordination azotée, cas de figure généralement rencontré dans les matériaux à transition de spin.^[93] Par la suite, la résolution de la structure de tels complexes dans les deux états de spin a permis de montrer que cette valeur était en fait de l'ordre de 0.20 - 0.22 Å^[98]. A titre de comparaison Δr pour les complexes du Fe(III) est de l'ordre de 0.10 à 0.13 Å et pour le Co(II) de 0.10 à 0.16 Å. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que la distribution des variations Δr est très large pour un ion métallique donné suivant la nature des complexes impliqués.

En parallèle à cette variation des longueurs de liaison entre le métal et les ligands, il est également observé une modification des angles ligands-métal-ligands. En effet, dans le cas des complexes du fer(II), le passage BS $\rightarrow$ HS entraîne une modification des angles N-Fe-N de l'ordre de 6° et pouvant aller jusqu'à 10° suivant la géométrie des ligands. Ces modifications se traduisent par une augmentation ou une diminution des angles suivant leur valeur initiale par rapport à 90°. Lors de la transition HS $\rightarrow$ BS, les angles évoluent systématiquement vers la formation d'un octaèdre plus régulier, ainsi les angles N-Fe-N inférieurs à 90° augmentent. Inversement, les angles N-Fe-N supérieurs à 90° diminuent. L'existence de telles modifications au niveau de la sphère de coordination des métaux, va évidemment entraîner de nouvelles distorsions structurales locales, comme la modification des angles de liaison, mais aussi à plus longue distance au niveau de l'arrangement moléculaire. L'influence du changement de l'environnement du métal sur les caractéristiques de la transition de spin telles que $T_{1/2}$ ou le caractère plus ou moins abrupt, reste encore à éclaircir.

I.2.5.3- Variation du volume de la maille cristalline

Les variations de volume de la maille cristalline sont données par l'évolution des paramètres de maille du composé en fonction de la température. La diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristaux constitue un outil tout à fait adéquat pour de telles investigations. Ainsi, l'influence des modifications structurales au niveau local sur l'arrangement de l'ensemble du réseau cristallin a pu être mise en évidence par des études de contractions des mailles cristallines effectuées sur certains complexes à transition de spin. Elles ont montré, que l'amplitude de la contraction de la maille était bien plus importante que celle attendue lors d'une contraction purement thermique. La figure I.17 décrit l'évolution des

paramètres de maille de deux complexes du Fe(II), le complexe $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ et le complexe référence $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Rappelons que ces deux complexes présentent une transition de spin, graduelle autour de 225 K pour le premier et abrupte à 176 K pour le second. Il est intéressant de constater que les paramètres de maille sont particulièrement affectés par la transition de spin. Au voisinage de la température de transition, l'évolution des paramètres a et b s'écarte nettement de la contraction monotone entraînée par la chute de température. Dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, il apparaît une variation brutale autour de la température de transition. La variation observée pour le second complexe est moins brusque toutefois, la contraction des paramètres s'accélère également autour de la température de transition^[99,100].

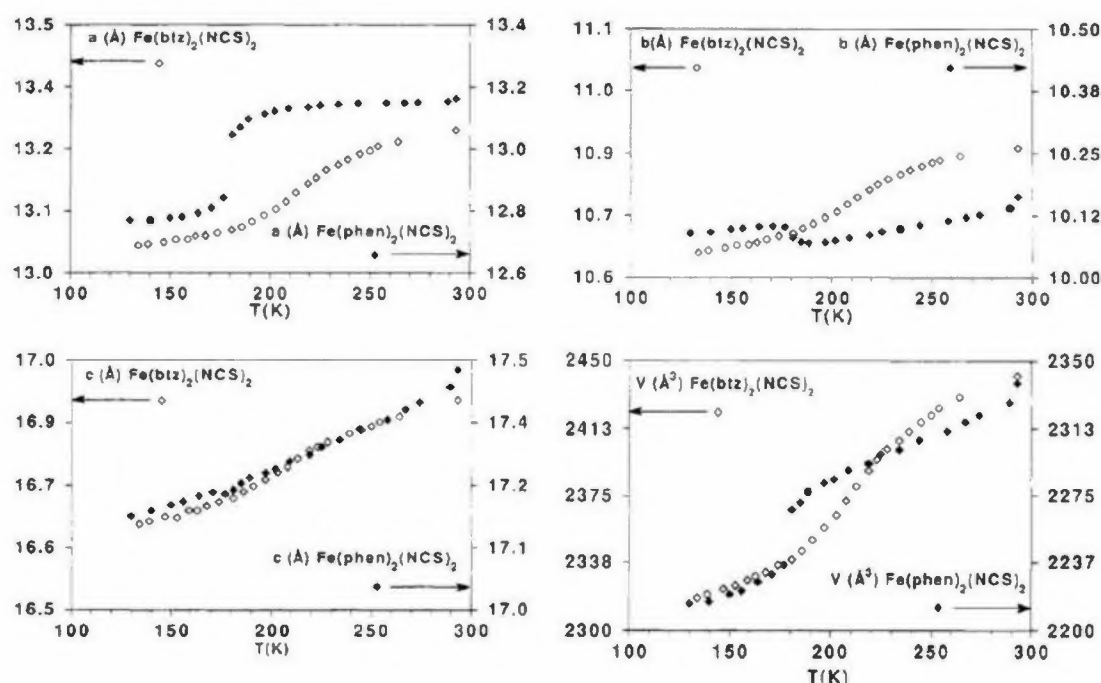


Figure I.18: Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ ^[100].

De telles modifications au niveau de la maille cristalline montrent non seulement que le volume de la maille est affecté par la transition de spin, mais également que ces modifications suivent les caractéristiques de transition de spin. Une transition de spin ayant un caractère abrupt entraîne effectivement des modifications brutales des paramètres et du volume de la maille. Par ailleurs, il apparaît une anisotropie suivant les trois directions de la maille cristalline: les paramètres a et b , n'évoluent pas dans le même sens lors de la transition. Ainsi, le réarrangement moléculaire, qui entraîne globalement une diminution de volume, conduit dans certaines directions de l'espace à une dilatation. A l'inverse, lors d'une transition

plus graduelle, l'évolution des paramètres de maille traduit la diminution du volume entraînée par la conversion de spin de manière continue. L'ensemble de ces observations montre que les propriétés structurales sont liées aux caractéristiques de transitions de spin, en particulier au caractère plus ou moins abrupt de la transition. Les conversions de spin abruptes, correspondant à des transitions du premier ordre du point de vue thermodynamique, ont d'abord été reliées à la présence de transitions de phase structurales dans les matériaux considérés^[72]. L'exemple exposé ci-dessus démontre clairement l'invalidité de cette hypothèse. Le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin du premier ordre mais ne subit pas de transition structurale avec changement de symétrie^[99].

Références

- [1]. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**
- [2]. C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 30, 203
- [3]. P.W. Atkins, *Chimie Physique*, DeBoeck Université, **2000**, 670
- [4]. T.I. Quickenden, R.C. Marshall, *J. Chem. Ed.*, **1972**, 49, 114
- [5]. L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, **1995**, 275
- [6]. A. Michel, *Magnétisme Généralités*, Masson et Cie Editeurs, **1966**
- [7]. W. E., *Theory and applications of Molécular Paramagnetisme*, Eds. E.A., **1976**, 1835
- [8]. A. Pacault, *Rev. Sci.*, **1948**, 86, 38
- [9]. P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1910**, 19, 5
- [10]. P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1912**, 25, 289
- [11]. P. Pascal, *Ann. Chim. Et Phy.*, **1913**, 29, 218
- [12]. G. Foëx, C.J. Gorter, L.J. Smits, *Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson & Cie Eds., *Tables de constantes et données numériques*, Union Internationale de Chimie, Paris, **1957**, 7
- [13]. R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1977**, E128.
- [14]. P. Anderson, *Magnetism I*, Academic Press, New York and London, **1963**, 25
- [15]. W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1928**, 49, 619
- [16]. J.H. Van Vleck, *The theory of Electric and Magnetic Suceptibilities*, Chap XII, Oxford Univ. Press, London and New York, **1932**
- [17]. P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Cem. Soc.*, **1975**, 97, 4884
- [18]. V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 15, **1976**, 2107
- [19]. O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, 24, 834
- [20]. F. Charlot, S. Jeanin, O. Kahn, L. Lucrece-Abaul, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1675
- [21]. R.L. Carlin, *Magneto-chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1986**, 20
- [22]. O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux, *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **1992**, 60
- [23]. A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, INSTN-PUF Paris, **1968**.
- [24]. (a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13 (**1931**) 809; (b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, A 15 (**1932**) 266; (c) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, B 15 (**1932**) 329; (d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 70 (**1937**) 2067.

- [25]. J.S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A*, 235 (1956) 23.
- [26]. C.J. Ballhausen, A.D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 538.
- [27]. R.C. Stouffer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3732.
- [28]. A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc. A*, 280 (1964) 235.
- [29]. (a) D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1989) 1322; (b) M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (4) (1993) 421.
- [30]. (a) J.H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7883; (b) M.E. Switzer, R. Wang, M.F. Rettig, A.H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7669; (c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics*, 6 (1987) 1912.
- [31]. (a) R.C. Stouter, D.W. Smith, E.A. Cleavenger, T.E. Norris, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1167; (b) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 589; (c) J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, 16 (1992) 255; (d) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, *J. Sletten, Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5535; (e) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5457.
- [32]. (a) P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 241; (b) L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 3503.
- [33]. (a) W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 700; (b) P. Güthlich, B.R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3704; (c) W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 915; (d) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2722; (e) W. Kläui, W. Eberspach, P. Güthlich, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3977.
- [34]. (a) W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1184; (b) H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 293.
- [35]. (a) P. Güthlich, *Structure and Bonding (Berlin)*, 44 (1981) 83; (b) L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, 2 (1967) 173.
- [36]. (a) R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4442; (b) T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 119.
- [37]. F. Grandjean, G.J. Long, B.B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J.D. Holcomb, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4406.
-

- [38]. G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues dans *Magnetism: A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- [39]. J.R. Sams, T.B. Tsin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1976**) 488.
- [40]. W.L. Driessen, P.H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (**1977**) 217.
- [41]. P.L. Franke, J.G. Haasnoot, A.P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta*, 59 (**1982**) 5.
- [42]. J.G. Haasnoot dans *Magnetism: A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- [43]. V. Petrouleas, J.P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.*, 137 (**1987**) 21.
- [44]. S.M. Nelson, P.D.A Mc Lloy, C.S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (**1986**) 991.
- [45]. W.S.J. Kelly, G.H. Ford, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. A*, (**1971**) 388.
- [46]. M. Bacci, C.A. Ghilardi, A. Orlandini, *Inorg. Chem.*, 23 (**1984**) 2798.
- [47]. (a) W. Levason, C.A. Mc Auliffe, M.M. Khan, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (**1975**) 1778; (b) F. Cecconi, M. Di. Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (**1981**) 3423; (c) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 20 (**1981**) 3430; (d) E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 23 (**1984**) 1241.
- [48]. (a) C.K. Jorgensen, Thèse de l'université de Copenhague, **1957**; (b) E. König, K.Madeja, *Inorg. Chem.*, 6 (**1967**) 48.
- [49]. W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* 3 (**1964**) 1184.
- [50]. P. Gülich, *Structure and Bonding (Berlin)*, 44 (**1981**) 83.
- [51]. R. Claude, J.A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* 29 (**1990**) 4442.
- [52]. L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* 2(**1967**) 173.
- [53]. G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J.P. Tuchagues, *Magnetism : A Supramolecular Function* (Ed.: O. Kahn), Kluwer Academic publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- [54]. S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions, Pure Appl. Phys.* 33 (**1970**)
- [55]. H.L. Schäfer, G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory, Wiley-interscience*, 60 (**1969**).
- [56]. J. Real, M.C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* 36 (**1997**) 3008.

- [57]. a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432 ; b) P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 985.
- [58]. E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 48.
- [59]. E. König, G. Ritter, *Sol. State Comm.* 18 (1976) 279.
- [60]. H. Köppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 348.
- [61]. J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650.
- [62]. A. Bousseksou, H.C. Machado, F. Varret, *J. Phys. I France*, 5 (1995) 747.
- [63]. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545.
- [64]. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* 85 (1985) 219.
- [65]. a) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Soc. Japan.* 33 (1972) 575 ; b) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 35(1974) 555.
- [66]. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- [67]. O. Kahn, *Molecular Magnetism, VCH : New York*, (1993) 53.
- [68]. L. Capes, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, "Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)", 2000.
- [69]. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 294, n° 6, 545-553.
- [70]. E. König, G. Ritter et S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 1985, 85, 219-234.
- [71]. M. Sorai et S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 1974, 35, 555-570.
- [72]. S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser et H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 2174-2178; S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler et H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1985, 430; S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering et A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 105, 1-4.
- [73]. A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, n° 4, 2741-2748.
- [74]. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 124, n° 6, 543-548.
- [75]. J.-J. McGarvey, I. Lawters, K. Heremans, H. Toftlund, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 1984, 1575.
-

- [76]. A. Cannizo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda 1, Ch. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord.Chem. Reviews*, **2010**, 254, 2677
- [77]. J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real et O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115-120.
- [78]. L. Capes, J.-F. Létard et O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, n° 12, 2246-2255; S.Marcen, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin et J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358, n° 1-2, 87-95.
- [79]. Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering et P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, n° 4-5, 503-505.
- [80]. A. Bousseksou, N. Negre, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K.Boukheddaden et F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, 13, n° 3, 451-456.
- [81]. D. C. Ficher et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 4825.
- [82]. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko et P. Gütllich, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, n° 10, 2274-2276.
- [83]. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305-5312.
- [84]. C. Roux, J. Zarembowitch, J.-P. Itié, A. Polian et M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, n° 3, 574-580.
- [85]. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia et P. Gütllich, *Chem. Phys.*, **2002**, 277, n° 2, 125-129.
- [86]. P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J.Gaultier et D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. ser. IIC*, **2001**, 4, 161-171.
- [87]. T. Granier, B. Gallois, F. Suez-Panama, J. Gaultier, J.-A. Real et J. Zarembowitch, *Butll. Soc. Cat. Ciènc.*, **1992**, XIII, n° 1, 293-311.
- [88]. L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich et K. Knorr, *J. Appl. Cryst.*, **1990**, 23, n° 3, 151-160.
- [89]. K. D. M. Harris et M. Tremayne, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2554-2570.
- [90]. J. Zarembowitch, P. Thuéry, A. Dworkin et A. Michalowicz, *J. Chem. Research (S)*, **1987**, 146; C. Cartier, P. Thuéry, M. Verdaguer, J. Zarembowitch et A. Michalowicz, *J. Phys.*, **1986**, C8, 563; P. Thuéry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz et O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 851-855; C. Cartier, P. Rudolf, A.-M. Flank et C.-T. Chent, *J.Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6196 - 6198.

- [91]. S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova et L. N. Mazalov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **2000**, 448, 351; S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova et L. N. Mazalov, *J. Synchr. Rad.*, **1999**, 6, n° 3, 576-578.
- [92]. J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang et Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5742-5747.
- [93]. J. H. Takemoto et B. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, n° 3, 705-708.
- [94]. Zobi, F., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 10370.
- [95]. P. Gütllich, H. A. Goodwin., *Top Curr Chem* **2004**, 233:1-47.
- [96]. E. König, *Progress Inorg. Chem.*, **1987**, 35, 527.
- [97]. R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, **1969**, 25, 925-946.
- [98]. E. König, *Struct. Bond.*, **1991**, 76, 51; P. Gütllich, Y. Garcia et H. Spiering, *Magnetism: molecules to materials IV*, **2003**, *Miller, J. S., Wiley-CH*.
- [99]. F. Suez-Panama, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, "Contribution de la diffraction des rayons X à l'étude des transition de spin dans les complexes [Fe(phen)₂(NCS)₂] et [Fe(btz)₂(NCS)₂], effets de température." **1991**.
- [100]. J.-A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama et J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972-4979.

CHAPITRE II

COMPLEXES MAGNETO-CHIRAL

II.1.Etat de l'art

L'interaction entre la chiralité et le magnétisme a été prédite théoriquement il ya 50 ans^[1]. Mais les premières preuves expérimentales de l'effet magnéto-chirales ont été publiés avant la fin des années 90 par Rikken et Raupach. Les auteurs ont induit un excès énantiomérique dans une solution d'un complexe de Cr(III) tris-oxalato. Ce complexe, qui existe sous une forme gauche et une forme droite, possède la propriété de se dissocier et de se réassocier spontanément en solution, conduisant à l'équilibre à un mélange racémique. Éclairé par la lumière d'un laser titane-saphire ($\lambda \approx 695\text{nm}$) et plongé dans un champ magnétique fort (5 à 15 T), Rikken et Raupach ont réussi à induire temporairement un excès énantiomérique d'une de ses deux formes^[2]. Des lors, des efforts ont été consacrés à la fois de mesurer les effets sur les nouveaux systèmes,^[3] et de synthétiser de nouveaux systèmes moléculaires susceptibles d'afficher un fort dichroïsme magnétique chiral (MChD) tels que les aimants moléculaires chiraux.^[4,5] De Récents résultats ont mis en évidence un effet MChD forte dans un aimant moléculaire fondée sur tris(oxalato) chrome(III) et Mn (II)^[6]. Les phases chirales ont été obtenues par induction chirale en utilisant des cations d'ammonium énantiopurs. Des Matériaux similaires avaient été obtenus précédemment, mais le Dichroïsme magnéto-chiraux n'a pas pu être observé contrairement à ce dernier cas, où l'ampleur de MChD à 615nm a été montrée cinq fois plus grande dans la phase ferromagnétique ($T_c = 7\text{K}$) que dans la phase paramagnétique. Les efforts de synthèse ont été également étendus à des aimants à base de molécules simples^[7], et très récemment à des aimants à base de chaîne unique^[8].

Des considérations théoriques^[9] ont fait observer que les composés chiraux a transition de spin doivent montrer une forte dépendance de la chiralité de la température et l'état de spin, mais la preuve expérimentale demeure encore rare^[10]. Il y a 20 ans dans une étude sur les complexes a transition de spin^[11], le $[\text{Fe}(2\text{-pea})_3](\text{ClO}_4)_2$ a été mentionné, où le 2-pea représente le ligand: (+)-2-pyridyl-1-éthylamine, mais sans plus de détails. Le premier exemple bien caractérisé d'un tel complexe date de 1993: résolution spontanée, structure cristalline, une transition de spin progressive et incomplètes des études photo-physiques ont été signalés sur le Fe (II) d'un ligand racémique hexadentés de trans 1,2-diaminocyclohexane^[12]. Un autre exemple a été publié en 2000, ou le complexe $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et une unité cationique encre dans des cavités d'un réseau anionique $[\text{LiCr}(\text{ox})_3]^{2-}$ ^[13]. La transition de spin observée est progressive entre 50 et 200K. Plus récemment, une étude sur une série de complexes homochirales basée sur des ligands à bases de Schiff hexa/heptadentate a été publié^[14], par un échange contre-anion et/ou déprotonation des

ligands. Deux complexes à transition de spin présentent un intérêt particulier, bien que n'étant pas directement chiraux et montrent des transitions à deux étapes^[15], des transitions abruptes,^[16] avec des transitions de phase cristallographique entre les groupes d'espace centrosymétriques à température ambiante et des groupes d'espace non centrosymétriques^[17]. Un résultat récent rapporte un complexe à transition de spin asymétriques élaboré avec un ligand tridentés^[18].

Bien que le complexe $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ait été obtenu par conception, les complexes de fer ont été obtenus par un heureux hasard, où la résolution spontanée s'est produite lors de la cristallisation. De nouveaux composés à transition de spin chiraux présentent néanmoins un intérêt puisque la chiralité permettrait de nouvelles façons d'interpréter l'état de spin de tels composés. Pour les composés à base de Fe (II) qui passent d'un état diamagnétique à un état paramagnétique, l'étude du MChD devrait être intéressante, à température ambiante.

II.2. Effets optiques Magneto chiraux

L'effet magnéto-optique est la réponse de l'interaction synergétique de la lumière et du champ magnétique. La présence d'un champ magnétique modifie les courbes de dispersion de l'onde électromagnétique dans le milieu et crée une anisotropie optique. En fonction de la direction du champ magnétique, il existe deux géométries de base. Si le champ magnétique et le faisceau lumineux sont parallèles, elle est appelée la géométrie de Faraday, si les champs sont perpendiculaires, elle est appelée la géométrie de Voigt. Dans la première moitié du 19ème siècle, les scientifiques commencent à s'intéresser à l'étude de l'interaction de la lumière avec le champ magnétique. Le premier qui a découvert cette interaction est Michael Faraday en 1845.

II.2.1. Effet Faraday

Michael Faraday a découvert que la polarisation d'un faisceau de lumière polarisée linéairement subit une rotation en se propageant à travers un support qui est placé dans un champ magnétique parallèle à la direction de propagation^[19]. Le plan de polarisation est tourné par un angle proportionnel à l'intensité du champ et cette « rotation optique », appelée la rotation de Faraday (ou effet Faraday), est de l'ordre de $2,5^\circ$ pour 1 cm de quartz dans un champ de 1 Tesla. Le sens de la rotation optique est inversé quand la lumière traverse la substance dans le sens opposé à la direction du champ magnétique; autrement dit, la rotation peut être inversée soit en changeant la direction du champ soit celle de la lumière (Figure 1).

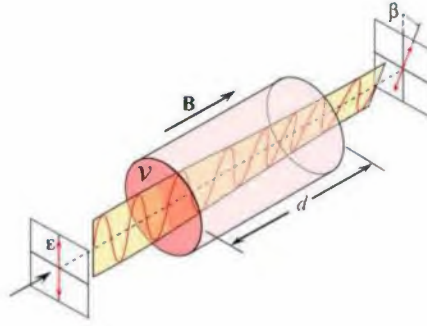


Figure II.1: L'effet Faraday: rotation du plan de polarisation d'une onde électromagnétique par un champ magnétique.

Cette observation a été parmi les premières à suggérer une relation entre le champ magnétique et la lumière. En outre, elle a initié une recherche de matériaux présentant des effets optiques croisés, ce qui rend la manipulation de la polarisation ou de l'intensité de la lumière possible par l'intermédiaire de champs extérieurs. Aujourd'hui, les cristaux présentant des effets magnéto-optiques importants sont largement utilisés dans des isolateurs optiques (rotateurs de Faraday, circulateurs optiques), des guides d'ondes en mode de conversion et de stockage de données optiques^[20]

Durant les dernières décennies, l'existence de plusieurs nouveaux effets magnéto-optiques a été confirmée dans les matériaux magnétiques à faible symétrie spatiale.^[21a,22] Une famille intéressante de ces nouveaux effets est le dichroïsme directionnel, où l'absorption du faisceau de lumière est différente pour les rayons de sens opposés, quel que soit leur état de polarisation. Le dichroïsme directionnel peut survenir dans deux situations différentes: (i) dans un milieu chiral exposé à un champ magnétique et (ii) pour des cristaux à la fois paramagnétiques et paraélectriques placés dans des champs électriques et magnétiques croisés. Bien que ces nouveaux effets magnéto-optiques soient intéressants d'un point de vue technologique, leur faible ampleur dans les matériaux habituels ne les rend pas attractif pour des applications.

En 1895, le physicien français Aimé Cotton a découvert le dichroïsme circulaire (DC), effet lié à une absorption différemment par un milieu chiral d'une lumière selon que sa polarisation est circulaire droite ou circulaire gauche. Cette propriété optique fondamentale qui distingue les deux énantiomères d'un objet chiral du mélange racémique, est leur capacité à faire tourner le plan de lumière polarisée de façon linéaire. L'angle de rotation est opposé pour les deux énantiomères. Un effet de forte similitude phénoménologique, observé dans un

milieu magnétique, est le dichroïsme circulaire magnétique (DCM). Il correspond à une différence des spectres d'absorption du matériau aimanté (ou d'un matériau paramagnétique sous champ magnétique appliqué) entre les deux polarisations circulaires opposées de la lumière.

II.2.2. Effet de dichroïsme magnéto-chirale

Au début des années 80, le groupe de Barron^[23] a découvert qu'un matériau à la fois aimanté et chiral devait présenter une nouvelle propriété, c'est l'effet dichroïque magnétochiral. Il s'agit d'un signal magnéto-optique qui se manifeste avec une lumière non polarisée et change de signe en fonction de la chiralité, ou de l'orientation de l'aimantation (Figure 2). L'intensité de ce signal est proportionnelle à l'aimantation. Cet effet a été mesuré pour la première fois par le groupe de Rikken, à la fin des années 90,^[21,24] sur des matériaux faiblement magnétiques, diamagnétiques ou paramagnétiques soumis à un champ magnétique externe. L'effet MChD est faible, à peine quelques millièmes des signaux enregistrés. Ceci est lié au fait qu'il s'agit d'un effet du second ordre et à la faible aimantation des échantillons. Ce dernier paramètre est largement augmenté dans le cas de ferri- ou ferro-aimants chiraux et entraîne une augmentation du MChD. Un tel effet de MChD a été obtenu sur un aimant moléculaire chiral en 2008.^[21b] Ce phénomène se manifeste également pour l'émission. Il a été observé au travers de la luminescence d'un complexe d'euporium (III) chiral,^[21a] ici encore l'intensité de l'effet était très faible. L'effet MChD peut être formalisé par le développement du tenseur diélectrique dépendant de la fréquence au premier ordre, k le vecteur d'onde de la lumière, et M l'aimantation du milieu.

$$\varepsilon(k, M) = \varepsilon_0 + \alpha_{NCD}K + \beta_{MCD}M + \gamma_{MChD}k \cdot M$$

ε_0 est associé à l'absorption, α_{NCD} au dichroïsme circulaire naturel (NCD, effet de Cotton), β_{MCD} au dichroïsme circulaire magnétique (effet de Faraday) et γ_{MChD} au dichroïsme magnéto-chiral (MChD). La même expression s'applique pour la réfraction avec ε_0 associé à la réfraction, α_{NCD} à la biréfringence circulaire naturel, β_{MCD} à la biréfringence magnétique circulaire et γ_{MChD} à la biréfringence magnéto-chiral. L'effet magnéto-chiral est donc un effet de second ordre, selon le produit $k \cdot M$. Contrairement aux effets de Cotton et Faraday, l'effet magnéto-chiral se produit lorsque le milieu interagit avec la lumière non polarisée. Cet effet a été observé dans la région visible sur les systèmes para et diamagnétiques.^[21a,24a,25]

Sur la base de ces considérations, un matériau magnétique susceptible de conduire à un MChD observable devra satisfaire à certains impératifs que nous résumons brièvement cidessous.

- Suite aux conditions requises pour l'observation de la NCD, le matériel doit non seulement être chiral mais l'échantillon doit être énantiomériquement pur, ou au moins enrichi, afin d'exposer une activité optique sur la lumière polarisée. En outre, la mesure de l'effet sur les deux énantiomères est un élément important pour lever toute ambiguïté sur l'origine de cet effet.
- Une aimantation la plus élevée possible est souhaitable pour augmenter l'amplitude de l'effet.
- Une condition plus intuitive que dictée par les théories classiques des effets MChD, suggère qu'un effet de proximité des centres impliqués dans le MChD est important. Aussi le centre de chiralité et le centre magnétique doivent être confondus.
- Pour éviter que les effets MChs (qui sont de faibles amplitudes) ne soient occultés par l'absorption de l'échantillon, ils doivent être observables dans une région spectrale où aucun centre diamagnétique et / ou achirale n'interagit avec la lumière.
- Comme le MChD est mesuré en mode de transmission,^[21a] il est hautement souhaitable d'obtenir les deux énantiomères de l'aimant chiral sous la forme de monocristaux transparents .

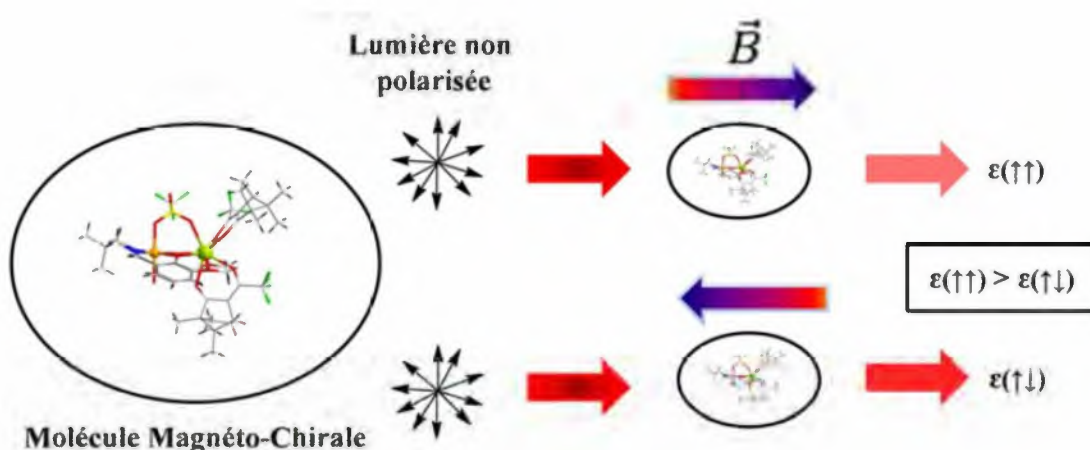


Figure II.2: Dichroïsme magnéto-chirale.

II.3 Molécules-aimants chiraux

Au cours des dernières années, de nombreux complexes magnétiques (dont des SMMs) chiraux ont été décrits. Nous rappellerons brièvement les stratégies classiquement suivies pour former ce type de composés.

II.3.1. Cristallisation chirale

Un composé optiquement actif peut être formé, en absence d'un réactif chiral, lors de sa cristallisation. Un exemple d'une telle résolution spontanée a été décrit par le groupe de Murugesu en 2011. La molécule aimant Dy₄ chirale est réalisée par la coordination dissymétrique des ligands de base de Schiff (Figure II.3).^[27]

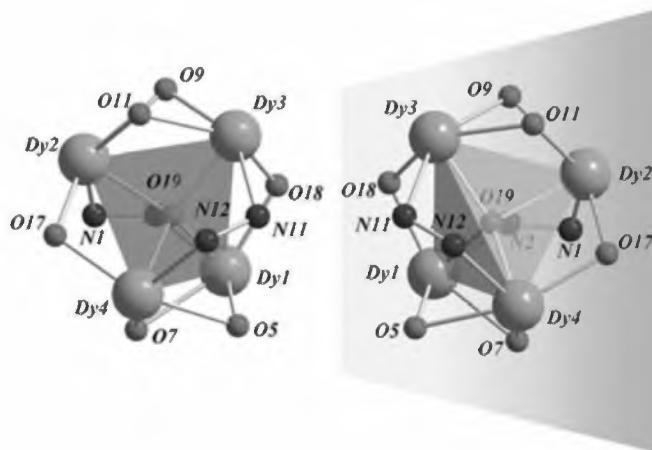


Figure II.3: Différents modes de liaison entre les ions Dy(III) formant les deux isomères.

Un autre exemple est une molécule aimant chirale du type Mn₉ obtenue à partir de réactifs achiraux par le groupe de Papaefstathiou (Figure II.4).^[28]

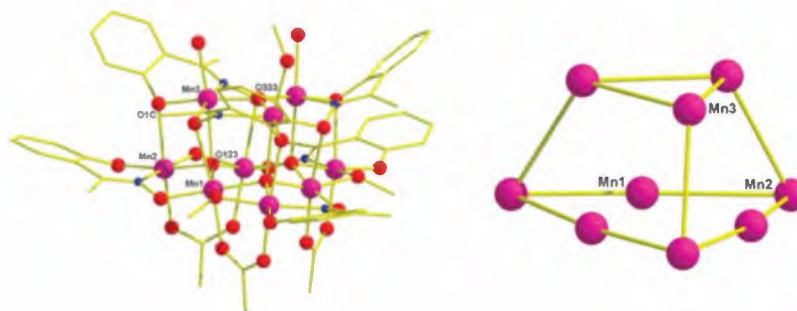


Figure II.4: (Droite): La structure moléculaire du complexe, (Gauche): Le squelette métallique décrivant le partiel supertetraèdre Mn(III)₉.

II.3.2. Cristallisation en utilisant un ligand chiral

Une stratégie plus classique pour aboutir à des aimants moléculaires chiraux est d'utiliser des réactifs chiraux, typiquement des ligands chiraux. Par exemple, des chaînes magnétiques chirales, appelées en anglais Single Chain Magnets (SCMs), ont été obtenues à partir du complexe dianionique de cuivre (II) avec l'énantiomère pure du ligand (M)-1,10-binaphtalène-2,20-bis-(oxamate) [(M)-binaba] (Figure II.5).^[29]

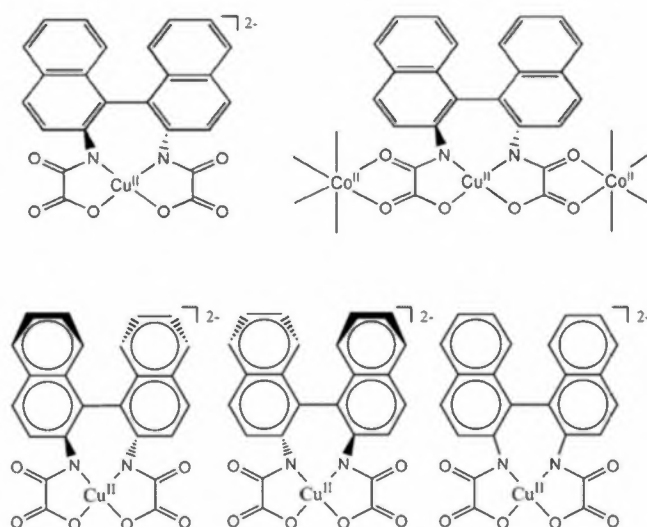


Figure II.5: Différents ligands chiraux du type binaba.

Novitchi et al., ont utilisé les énantiomères de l'acide mandélique comme ligand monocarboxylate (L et D-Hmand) pour construire une chaîne de polymère 1D chirale (Figure II.6).^[30]

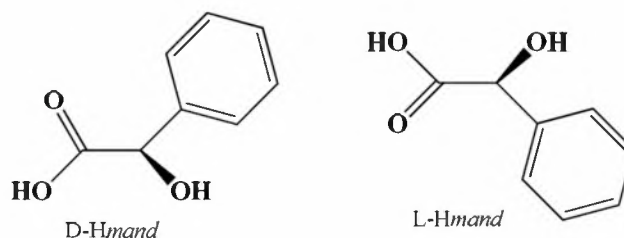


Figure II.6: Les deux énantiomères D-Hmand et L-Hmand.

Des complexes chiraux mono et binucléaire de Dysprosium ont été synthétisés par le groupe de Li en utilisant des ligands chiraux de type (+)/(-)-2,5-bis(4,5-pinène-2-pyridyl) pyrazine (Figure II.7).^[31]

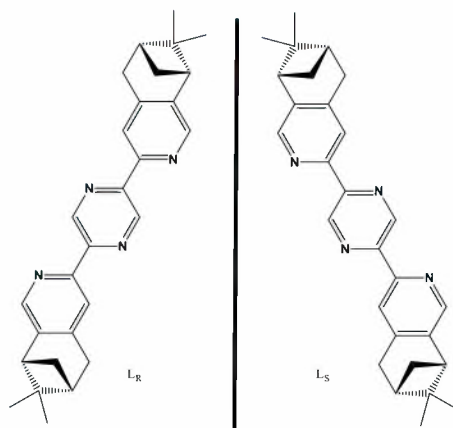


Figure II.7: Les deux énantiomères L_R et L_S du ligand 2,5-bis(4,5-pinène-2-pyridyl)pyrazine

II.3.3. Cristallisation en utilisant une base de Schiff chirale

Nous l'avons mentionné plus haut, les ligands connus sous la dénomination « Base de Schiff » constituent une famille importante et largement utilisée en chimie de coordination. Des versions chirales de ces ligands ont été développées et utilisées dans le domaine des molécules-aimants pour introduire la chiralité à ces composés. Par exemple, le groupe de Dong-Ping Li, utilise la base de Schiff chirale 2-furyltrifluoroacétate, $L = (S,S)$ -2,20-Bis(4-benzyl-2-oxazoline) (Figure II.8) pour synthétiser un complexe mononucléaire de lanthanide chiral (SIM chiral).^[32]

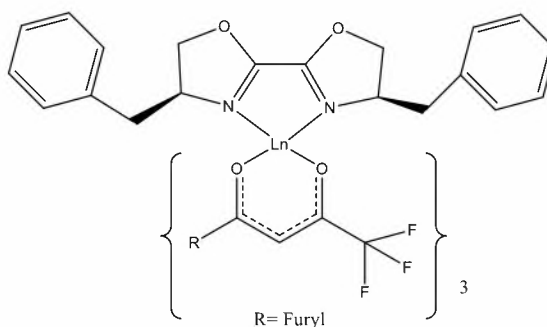


Figure II.8: Structure des complexes chiraux formés.

En 2011, le groupe de Gao a décrit un SMM chiral de Fe^{III} fondé sur une base de Schiff de type ((R/S)-2-((2-hydroxy-1-phényléthyliminométhyl)phénol)). Pour ce ligand, la chiralité est portée par une fragment amino-alcool (Figure II.9).^[33]

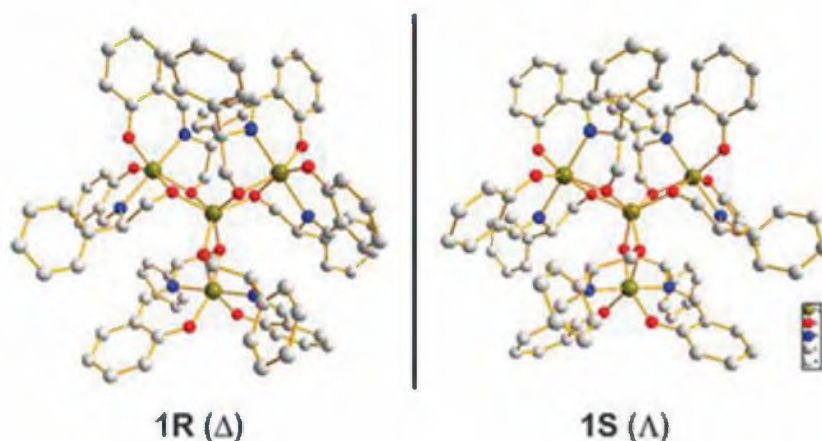


Figure II.9: Vue des structures de 1R et 1S le long de l'axe C_3 .

En 2013, des ligands multidentates du type Salen ont été mis en oeuvre par le groupe de Liu pour élaborer des composés chiraux de dysprosium. La chiralité est induite par le fragment diamino cyclohexane de la base de Schiff (Figure II.10).^[34]

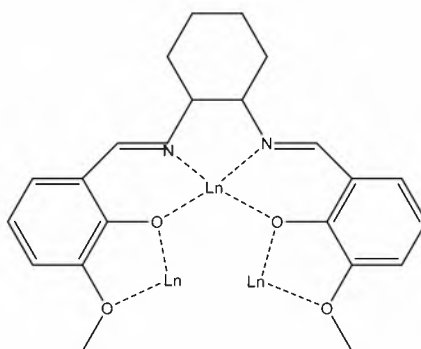


Figure II.10: Exemple de base de Schiff de type Salen dont la chiralité est introduite au niveau du pont diamino.

Cette dernière approche est la plus répandue pour la préparation de complexes mixtes 3d-4f. Plusieurs diamines chirales ont été utilisées mais cela ne permet pas nécessairement de fixer la chiralité du centre Ln. Les composés cristallisent souvent sous la forme de deux molécules présentant une différence dans l'agencement spatiale des ligands complémentaires (anions, solvants) dans les sphères de coordination des ions Ln.^[26,35] Par exemple, en 2011, le groupe de Akitsu^[35b] a décrit des complexes dinucléaires chiraux 3d-4f fondés sur la base de Schiff chirale formée de (1R,2R)-(-) diamino-1,2-cyclohexane et d'o-vanilline. Ces composés cristallisent dans un groupe d'espace chiral mais l'unité asymétrique contient deux complexes qui se différencient par la stéréochimie de l'environnement du Ln. La chiralité de la sphère de

coordination de l'ion 4f n'est pas contrôlée par la base de Schiff et les deux diastéréoisomères co-cristallisent (Fig. II.11).

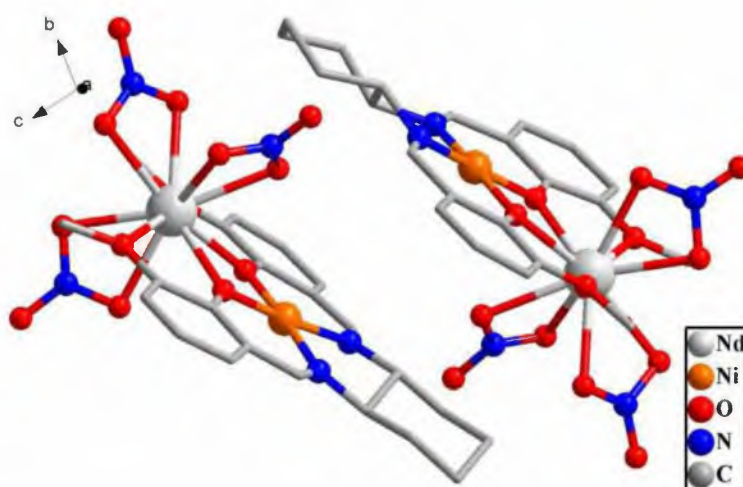


Figure II.11: Structure cristalline ^[35b] de l'unité asymétrique du complexe 3d-4f montrant les deux complexes diastéréoisomères.

II.4. Objectif

Nous présentons dans cette partie de thèse les premiers résultats des efforts que nous avons engagés vers la synthèse rationnelle de nouveaux matériaux transition de spin chiral, en tenant compte des deux possibilités suivantes:

- des complexes chiraux et énantiopurs → matériaux chiraux au niveau moléculaire
- complexes achiraux se cristallisant dans l'un des groupes d'espace de Sohncke → matériaux chiraux au niveau cristallin / macroscopique

Le premier cas doit être directement vérifié avec des ligands chiraux, ou des inducteurs chiraux (contre-anions ou molécules de co-cristallisation) ^[36] pour les complexes prochiraux (tris hélicoïdale (bidentate) ou hexadentés par exemple). Alors que l'utilisation de contre-ions chiraux avec des complexes achiraux se rapprocherait de ce dernier cas, puisque la propriété de commutation qui intéresse est située sur le complexe métallique et que le contre-anion empêcherait seulement l'obtention de structures centrosymétriques.

L'utilisation de ligands chiraux est d'autant plus attrayante en raison de la disponibilité commerciale de nombreux ligands énantiopurs ou de précurseurs de ligands. Dans ce travail,

nous nous limitons à l'utilisation de contre anions comme inducteurs chiraux. Pour ce faire, nous avons cherché:

- 1) anions chiraux qui pourrait être utilisés comme contre anions pour le complexe de Fe(II)
- 2) des ligands qui forme avec Fe(II) des complexes à transition de spin avec divers contre-anions.

En ce qui concerne le premier point, nous avons identifié deux familles potentiellement utile d'anions chiraux, les anions à base d'acide tartrique bon marché et facilement disponibles, tels que le tartrate antimoine ou arsénique, et tris (dioxolène) phosphate (V) anions. Lacour et collaborateurs de l'Université de Genève ont synthétisé toute une famille d'anions chiraux phosphates dérivés du tétrachlorocatéchol (voir Figure II.12).

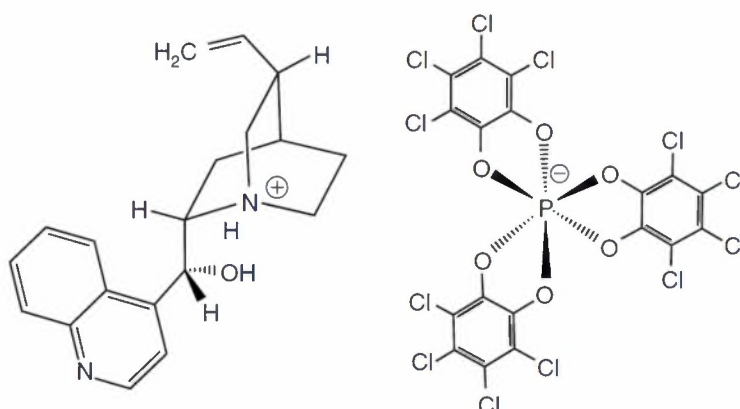


Figure II.12: Vue du cation Cinchonidinium (gauche) et de l'anion Trisphat (droit).

Étonnamment, ils ont été utilisés jusqu'à présent que faiblement dans la synthèse des matériaux. Il n'y a que quelques rapports sur diastéréosélectifs de l'anion TRISPHAT avec des complexes de Fe (II) DIIMINE qui donne des complexes à bas spin, soit en solution, ^[37] ou à l'état solide.^[38] Ces anions ont des avantages substantiels, car ils présentent une grande polyvalence de synthèse, la même chiralité hélicoïdale que les complexes hexacoordinés Fe(II), seules les paires de chlore et de cycles aromatiques qui devrait favoriser un empilement- π et liaisons H- π en tant que médiateur dans la liaison ionique diastéréosélective. La synthèse et la résolution globales de TRISPHAT étant relativement lentes et fastidieuses, nous avons commencé à travailler avec l'analogue non chloré de TRISPHAT, l'anion tris (catécholato) phosphate (V) (TRISCAT), plus facile à synthétiser. La résolution de cet anion a

été réalisée avec l'alcaloïde naturel (-) - brucine^[39], mais les mêmes auteurs ont montré que l'anion résolu se racimise assez rapidement en solution^[40]. Néanmoins son analogue l'arsenic peut également être résolu, mais il est stable en solution^[41]. Ainsi, nous rapportons ici le Fe (II) complexes synthétisés en utilisant d'abord l'anion TRISCAT racémique, puis l'anion TRISPHAT racémique, avec divers à base de ligands azotés (voir Figure II.13).

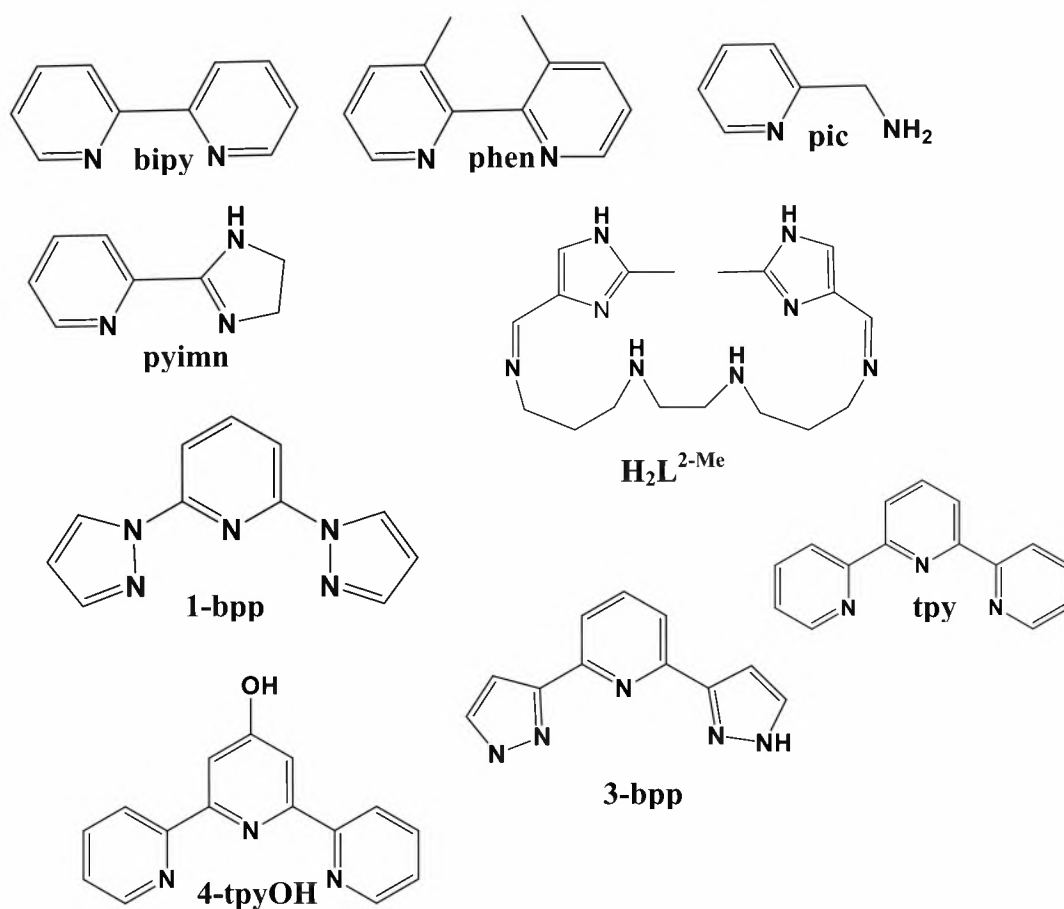


Figure II.13. Ligands à base d'azote étudiés.

Références

- [1]. S. Alvarez, P. Alemany, D. Avnir, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 313.
- [2]. a) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.* **1962**, 5, 541-563. b) D. L. Portigal, E. Burstein, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 603-608.
- [3]. a) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493-494. b) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5081-5084.
- [4]. a) G. L. J. A. Rikken, J. Fölling, P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 236602/1-4. b) V. Kristić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11315-11319.
- [5]. D. B. Amabilino, J. Veciana, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 253-302.
- [6]. a) R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4633-4640. b) E. Coronado, C. Giménez-Saiz, J. M. Martínez-Agudo, A. Nuez, F. M. Romero, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2003**, 22, 2435-2440. c) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4810.
- [7]. C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 729-734.
- [8]. a) N. Domingo, P. Gerbier, J. Gómez, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Tejada, J. Veciana, *Polyhedron* **2003**, 22, 2355-2358. b) P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez-Segura, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Tejada, B. E. Williamson, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2455-2460. c) C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10022-10024. d) R. Singh, A. Banerjee, E. Colacio, K. Krishna Rajak, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4753-4762.
- [9]. A.V. Petukhov, I.L. Lyubchanskii, Th. Rasing, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 2680.
- [10]. a) C.-F. Wang, D.-P. Li, X. Chen, X.-M. Li, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2009**, 6940-6942. b) E. Pardo, C. Train, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, C. Paulsen, *Chem. Commun.* **2010**, DOI: 10.1039/b920231e.
- [11]. The one SCO complex identified as chiral, a Fe(III) dithiocarbamate homoleptic complex crystallizing in the *P21* spacegroup (J. Albertsson, I. Elding, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, 33, 703-717.) shows in fact an asymmetric unit with two complexes of opposite helicities.
- [12]. H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67-108.

-
- [13]. J. K. McCusker, H. Toftlund, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 1797-1804.
- [14]. R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **2000**, **6**, 361-368.
- [15]. a) Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, **42**, 1614-1618. b) Y. Ikuta, M. Ooidemizu, Y. Yamahata, M. Yamada, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, **42**, 7001-17. c) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, **42**, 8406-8416. d) Y. Sunatsuki, H. Ohta, M. Kojima, Y. Ikuta, Y. Goto, N. Matsumoto, S. Iijima, H. Akashi, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, **43**, 4154-4176. e) N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, **48**, 9304-9307.
- [16]. D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.-M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, **33**, 271-281.
- [17]. N. Bréfuel, S. Imatomi, H. Torigoe, H. Hagiwara, S. Shova, J.-F. Meunier, S. Bonhommeau, J.-P. Tuchagues, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2006**, **45**, 8126-8135.
- [18]. Spacegroups belonging to one of the 11 crystal classes allowing enantiomorphism, see H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* **2003**, **86**, 905-921.
- [19]. a) M. Faraday, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 1846, **1**, 136; b) L. Landau and E. Lifhsitz, *Course of theoretical physics: Electrodynamics of continuous media* 8. (Pergamon Press, Oxford, 1984), 1984.
- [20]. S. Sugano and N. Kojima, *Magneto-optics, Springer series in solid-state sciences* (Springer, Berlin, 2000), 2000.
- [21]. a) B. B. Krichevstov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev and V. N. Gridnev, *J. Phys.: Cond. Matter.*, 1993, **5**, 8233; b) G. L. J. A. Rikken, C. Strohm and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 133005.
- [22]. a) G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, 1997, **390**, 493. ;b) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle and M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 729-734;
- [23]. L. D. Barron and J. Vrbancich, *Mol. Phys.*, 1984, **51**, 715-730.
-

-
- [24]. a) G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Phys. Rev. E*, 1998, **58**, 5081; b) E. Raupach, G. L. J. A. Rikken, C. Train and B. Malézieux, *Chem. Phys.*, 2000, **261**, 373-380; c) M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 117402.
- [25]. a) P. Kleindienst and G. H. Wagnière, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 89; b) M. Vallet, R. Ghosh, A. Le Floch, T. Ruchon, F. Bretenaker and J. Y. Thépot, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 183003.
- [26]. c) M.-X. Yao, Q.-Y. Zheng, F. Gao, Y. Z. Li, Y. Song and J.-L. Zuo, *Dalton Trans*, 2012, **41**, 13682-13690.
- [27]. P.-H. Lin, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 1535.
- [28]. R. Inglis, F. White, S. Piligkos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and G. S. Papaefstathiou, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3090.
- [29]. a) E. Pardo, C. Train, R. Lescouezec, Y. Journaux, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, F. S. Delgado, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret and C. Paulsen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2322; b) J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouezec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, E. Lhotel, C. Paulsen and E. Pardo, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 12482.
- [30]. G. Novitchi, G. Pilet and D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 4869.
- [31]. X.-L. Li, C.-L. Chen, Y.-L. Gao, C.-M. Liu, X.-L. Feng, Y.-H. Gui and S.-M. Fang, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 14632.
- [32]. D.-P. Li, T.-W. Wang, C.-H. Li, D.-S. Liu, Y.-Z. Li and X.-Z. You, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2929.
- [33]. Y.-Y. Zhu, X. Guo, C. Cui, B.-W. Wang, Z.-M. Wang and S. Gao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8049.
- [34]. L. Zhang, P. Zhang, L. Zhao, S.-Y. Lin, S. Xue, J. Tang and Z. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 1351.
- [35]. a) W.-Y. Bi, X.-Q. Lü, W.-L. Chai, g. So, J.-R., W.-Y. Wong, W.-K. Wong and R. A. Jones, *J. Mol. Struct.*, 2008, **891**, 450-455; b) Y. Okamoto, K. Nidaira and T. Akitsu, *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, **12**, 6966-6979.
- [36]. T. Sato, K. Nishi, S. Iijima, M. Kojma, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2009**, **48**, 7211-7229.
- [37]. a) J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Halldimann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, **37**, 2379-2380. b) T. Bark, A. von Zelewsky, D. Rappoport, M.
-

-
- Neuburger, S. Schaffner, J. Lacour, J. Jodry, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4839-4845. c) J. Jodry, R. Frantz, J. Lacour, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3329-3331.
- [38]. D. Monchaud, J. J. Jodry, D. Pomeranc, V. Heitz, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, J. Lacour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2317-2319.
- [39]. M. Koenig, A. Kläbe, A. Munoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 40-4.
- [40]. J. Cavezzan, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, A. Kläbe, *Tet. Lett.* **1979**, 20, 795-798.
- [41]. a) G. E. Ryschkewitsch, J. M. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7234-7238. b) N. C. Habermehl, P. M. Angus, N. L. Kilah, L. Norén, A. D. Rae, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1445-1462.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. GÉNÉRALITÉS

Les synthèses ont été réalisées en utilisant les techniques standards de Schlenck sous azote. Des quantités minimales d'acide ascorbique ont été utilisées pour réduire les traces de Fe (III) dans le matériau de départ. La microanalyse C, H, N, S a été réalisée selon la technique classique de Pregl-Dumas sur un ThermoFischer Flash EA1112.

Pour la microanalyse du Fe, P, une quantité de 5 à 10 mg de composé a été digérée en présence de 4 ml de HNO₃ à 70%, puis dilués à 100 ml. Les teneurs en Fe, P ont été quantifiées avec un Varian ES-720 ICP-OES.

Les solvants utilisés ont été fraîchement distillés sous azote, méthanol sur Mg, CH₂Cl₂ sur CaH₂, MeCN sur P₂O₅.

Les ligands 2,2'-bipyridine (bipy), 9,10-phénantroline (phen), 2-picolylamine (pic), 2,2': 6', 2''- terpyridine (tpy), et sulfate de fer (II) proviennent d'Aldrich et Acros, ont été utilisés sans aucune purification. Les 2-(pyrazol-1-yl)-pyridine (1-pp), et 2,6-bis (pyrazol-1-yl) pyridine (1-bpp) ont été préparés par catalyse, à partir du 2-bromopyridine et du 2,6-dibromopyridine, et pyrazole. Le 2-(imidazolidin-2-yl) -pyridine a été préparé selon Z. S. Derewenda ^[1]. Le Tris (o-phénylènedioxy) phosphate (V) (TRISCAT) tributylammonium, et tris (tétrachlorobenzènediolate) phosphate (V) (TRISPHAT) tributylammonium ont été synthétisés selon les procédures de littérature ^[2].

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées sur un magnétomètre Quantum Design MPMS-5 SQUID, sous des champs variant de 1 à 10 kOe, pour une plage de température de 2 à 300K. Les échantillons ont été scellés dans de petits sacs en polyéthylène basse densité, et pesé préalablement avec précision à l'aide d'une microbalance Mettler-Toledo MX5. Des corrections diamagnétiques ont été effectuées en utilisant les constantes de Pascal pour les complexes et un ajustement précédent d'une mesure effectuée sur un sac de PELD vide, consistant en une contribution diamagnétique plus une petite queue de Curie. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous azote sur un Setaram TAG2400 (thermobalance symétrique couplée à une thermoanalyse différentielle), couplée à un spectromètre de masse ThermoStar BALZERS.

Les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrées en utilisant un diffractomètre MPaly X'Pert MPD avec une géométrie de Bragg-Brentano, un rayonnement Cu K α et un monochromateur de graphite 370 rétrodiffusant.

Les monocristaux, montés sur de petites fibres de verre avec vernis pour des mesures à haute température ou paratone pour des températures basses, ont été mesurés sur un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD, en utilisant un rayonnement $K\alpha$ -Momonochromatique graphite (0.71073 Å). La collecte de données a été effectuée aux températures spécifiées (Tableaux 6 et 7), en utilisant des balayages ϕ et mixed mixtes. Les paramètres expérimentaux des cellules ont été corrigés conformément à la réf^[3]. La réduction des données, les corrections d'absorption, la mise à l'échelle des données et la fusion ont été effectuées soit avec la suite HKL^[4], soit avec les logiciels EvalCCD, SADABS et SORTAV.^[5] Les Structures ont été résolues par des méthodes directes en utilisant SHELXS-97,^[6] puis affinées en utilisant toutes les données par des techniques des moindres carrés à matrice complète avec SHELXL-97 dans le paquet WINGX.^[7] Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement, sauf indication contraire.

Les positions des atomes d'hydrogène ont généralement été vérifiées sur une carte de différence de densité électronique de Fourier, puis placées à des positions calculées et affinées en utilisant un modèle de circonscription. Les figures ont été préparées avec les logiciels Mercury et Diamond^[8].

III.2. Les complexes avec le contre anions « TRISCAT »

Aucun Fe (II) avec les complexes d'anions TRISCAT n'a été rapporté précédemment. Nous avons fait réagir le sulfate de fer avec la 2,2'-bipyridine (bipy) et la 2-picolylamine (pic) en présence de TRISCAT.HNBu₃. Le ligand bipy est bien entendu supposé donner un complexe diamagnétique bas-spin (LS). il a été démontré que les dérivés méthylés affaiblissaient suffisamment le champ des ligands pour induire une transition de spin^[9]. En outre, les complexes [Fe(pic)₃]²⁺ sont des exemples très connus pour étudiés la transition de spin.

III.2.1. Complexe [Fe (bipy)₃](TRISCAT)₂

a) Synthèses

Solution de Fe(H₂O)₇(SO₄) (139 mg, 0,5 mmol) dans 2mL de MeOH, et TRISCAT.HNBu₃ (711mg, 1,3mmol), 2,2 ' -bipyridine (234 mg, 1,5 mmol) dans 11 ml de MeOH ,sont mis sous agitation jusqu'à dissolution complète des solides, puis mélangés. La solution rouge résultante a été agitée pendant 30 minutes. Le précipité rouge a été filtré sur verre fritté et lavé à l'éther diéthylique désoxygéné. Le rendement est très appréciable. Analyse élémentaire: calculée pour le solvate [Fe(bipy)₃](TRISCAT)₂.MeOH.H₂O, C₆₇H₅₄FeN₆O₁₄P₂ (1284,97g.mol⁻¹) N 6,54%, C 62,63%, H 4,24%, P 4,82%, Fe 4,35 %; trouvée N 6,84%, C 62,97%, H 4,07%, P 5,12%, Fe 4,79%.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Pour bipy, on peut facilement obtenir soit une poudre rouge soit des monocristaux prismatiques rouges en fonction des conditions de concentration. La microanalyse en poudre rouge est en accord avec un solvate méthanol-eau du complexe [Fe (bipy)₃] (TRISCAT)₂. La structure cristalline pourrait être résolue et affinée en convergence dans le groupe d'espace centrosymétrique P2_{1/c} (voir Fig. III.1 et le Tableau 1 ANNEXE 4 pour plus de détails). L'unité asymétrique est constituée de deux anions TRISCAT et d'un cation [Fe(bipy)₃]²⁺, complété comme prévu par une molécule de méthanol et une molécule d'eau. Les paramètres géométriques du complexe sont alignés avec les autres [Fe(bipy)₃]²⁺ trouvés dans la littérature,^[10] les valeurs pertinentes sont indiquées dans le tableau III.1.

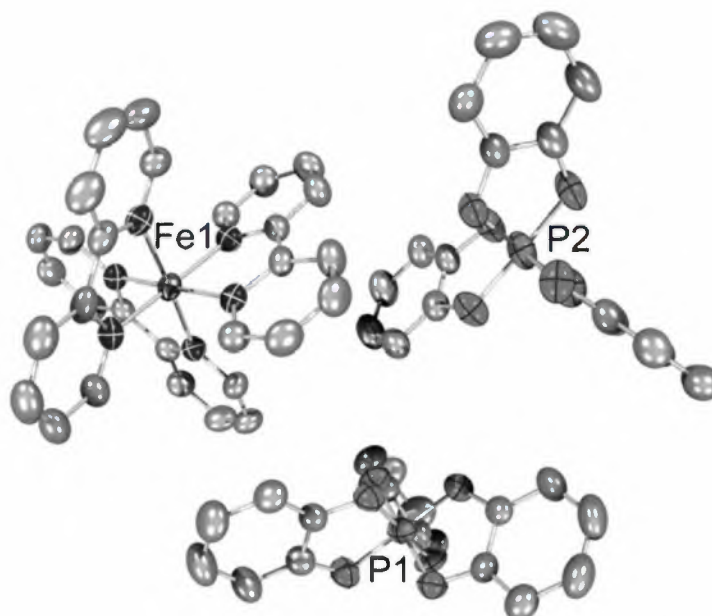


Figure III.1. Unité asymétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 293K.

Tableau III.1. Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles ($^\circ$) pour les complexes avec l'anion TRISCAT.

Complexe	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot (\text{MeOH})_2$	
T(K)	293(2)	293(2)	100(2)
Fe-N(1)	1,960(3)	2.174(3)	1.975(4)
Fe-N(2)	1,975(3)	2.184(3)	2.015(3)
Fe-N(3)	1,971(3)	2.167(3)	1.994(4)
Fe-N(4)	1,967(3)	2.204(2)	2.038(3)
Fe-N(5)	1,973(3)	2.196(2)	2.000(3)
Fe-N(6)	1,990(3)	2.211(2)	2.040(3)
d_{av}	1,973(1)	2.189(1)	2.010(1)
Σ	61,6(4)	97.3(3)	54.2(4)
$d_{\text{Fe-G}}$	0,042	0,015	0,031
V_p	10,1(1)	13,5(1)	10,7(1)
v	1,6	3,8	1,3

Le complexe est Bas-spin comme le montre la longueur moyenne de la liaison Fe-N de 1,973 (1) Å, le volume d'octaèdre N6 de 10,1 (1) Å³ et l'atome de fer qui est seulement à 0,042 Å du centroïde N6.^[11] Le point le plus intéressant concerne l'interaction entre le complexe de fer et les contre-anions. Pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cette interaction est plutôt limitée, comme en témoignent les contacts intermoléculaires les plus courts (voir le tableau 3 annexe 4), qui sont des contacts de type CH $\cdots$ O ou π (C) - π (O), dont on est avec la molécule d'eau.

Tous ces contacts sont d'environ 3,1-3,2 Å, soit légèrement inférieur à la somme des rayons de Van der Waals pour l'oxygène et le carbone (3,22 Å). Études en solution des interactions entre les complexes hélicoïdaux et les molécules chirales, comme les complexes $\text{Sb2 (d-tartrate)}_2$ et Co (III) diamine ,^[12] ou les complexes $\Delta\text{-TRISPHAT}$ et Fe (II) avec des dérivés de la bipyridine, de la phénantroline et eilatin,^[13,14 (a, c), 15] ont été montrés par une variété de techniques (RMN, HPLC, CD) pour avoir lieu préférentiellement le long du pseudo-axe triple du complexe. Ce n'est clairement pas le cas ici; S'il est vrai qu'il n'y a pas de groupes fortement donneurs H tels que les amines le long de l'axe triple, l'acidité connue des α H de la 2,2'-bipyridine aurait dû permettre la liaison hydrogène le long de cet axe avec les accepteurs d'oxygène de TRISCAT.

Le diffractomètre des rayons X sur poudres (figure III.2), bien que similaire, ne se compare pas parfaitement au diffractogramme simulé à partir des positions atomiques. La différence est susceptible de provenir d'une certaine désolvatation de la poudre induisant des changements dans la structure.

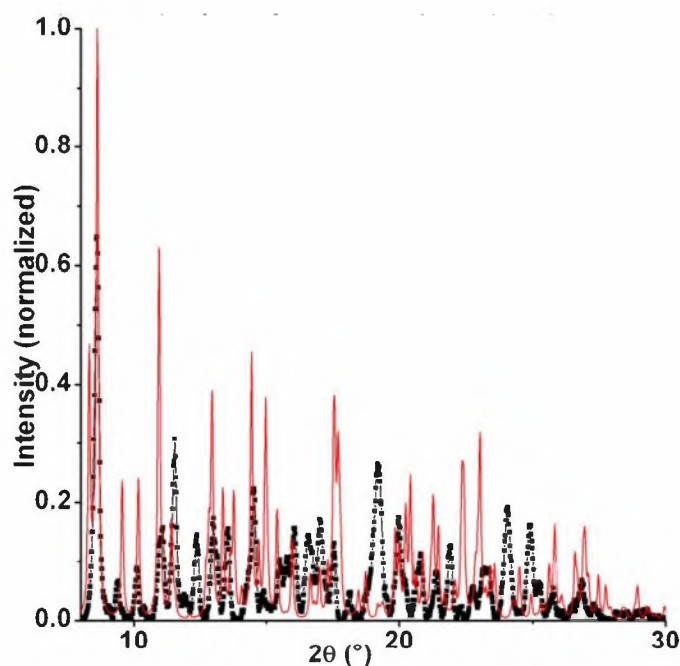


Figure III.2: Rayons X sur poudre diffractogramme du complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (carrés noirs) et diffractogram simulées à partir de la diffraction des rayons X sur un cristal unique-positions atomiques (ligne rouge)

III.2.2. Complexe [Fe (pic)₃](TRISCAT)₂

a) Synthèses

Des solutions de Fe(H₂O)₇(SO₄) (278 mg, 1 mmol) dans 10 ml MeOH et 2-picolylamine (324 mg, 3 mmol) dans 2 ml MeOH ont été mélangées et agitées à 70 ° C pendant 30 minutes. Une solution de TRISCAT.HNBu₃ (1,08 g, 2 mmol) a été ajoutée à la solution verte résultante, puis l'ensemble a été placé à -20 ° C pendant une nuit. Après filtration, le solide vert résultant a été lavé avec de l'éther diéthylique désaéré. Rendement: 426 mg (37%). Analyse élémentaire: calculée pour le produit de solvatation [Fe (pic)₃] (TRISCAT)₂.2MeOH, C₅₆H₅₆FeN₆O₁₄P₂ (1154,87 g.mol⁻¹) N 7,28%, C 58,24%, H 4,89%; trouvé pour la poudre fraîchement synthétisée N 7,56%, C 57,85%, H 4,76%;

calculé pour le solvate [Fe (pic)₃] (TRISCAT)₂.3H₂O, C₅₄H₅₄FeN₆O₁₅P₂ (1144,83 g.mol⁻¹) N 7,34%, C 56,65%, H 4,75%, P 5,41%, Fe 4,88%; trouvé pour la poudre après quelques mois N 7,43%, C 56,17%, H 4,62%, P 5,48%, Fe 4,98%.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Comme pour le bipy, avec le ligand pic, nous avons pu obtenir à la fois une poudre vert foncé et des plaques monocristallines orange selon les concentrations utilisées. La microanalyse par CHN de la poudre fraîchement préparée était en accord avec un solvate bis (méthanol) du complexe attendu. Les propriétés magnétiques de cette poudre ont révélé que ce complexe montre transition de spin (voir Fig. III.3).

Le produit χT est de 3.26 cm³.K.mol⁻¹ à 280K. La valeur supérieure à la spin-only de 3,00 cm³.K.mol⁻¹ pour un ion d⁶ à spin élevé en coordination octaédrique est habituelle pour le Fe (II) non asservi orbitairement. On voit que la valeur de χT diminue très graduellement ($\Delta T_{80} = 120K$) jusqu'à un plateau de 0,24 cm³.K.mol⁻¹, signalant une certaine fraction de spin élevée résiduelle. La température d'équilibre $T_{1/2}$ est de 161K, ce qui correspond aux solvates d'alcool connus de [Fe (pic)₃]²⁺ (120-177K). [16]

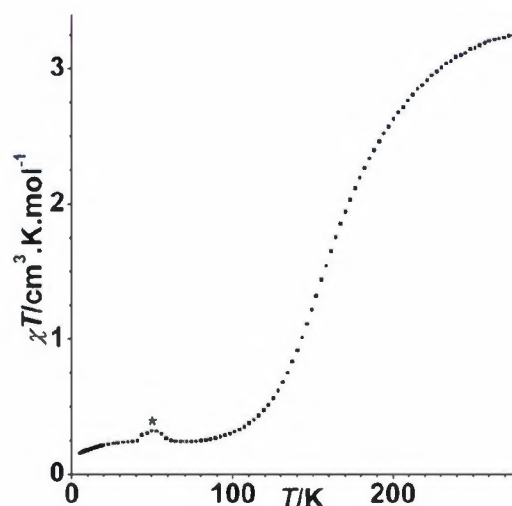


Figure III.3: Produit de la susceptibilité magnétique χ avec température T comprise entre 10 et 280K pour le complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot 2\text{MeOH}$. Le pic marqué * est due à l'oxygène résiduel dans la phase γ

Les monocristaux que nous avons obtenus nous ont permis d'effectuer une étude de diffraction des rayons X à la fois à température ambiante et à 100K (voir Fig. III.4 et Tableau 1 ANNEXE 4 pour plus de détails). La structure cristalline à température ambiante pourrait être résolue et affinée jusqu'à la convergence dans le groupe spatial P-1 centrosymétrique. L'unité asymétrique est constituée de deux anions TRISCAT et d'un cation $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$, complété comme prévu par deux molécules de méthanol. Comme le montre la moyenne des longueurs de liaison Fe-N à 2.189 (1) Å, ou le volume d'octaèdre FeN6 de 13.5 (1) Å³ (voir le tableau III.1 pour les données pertinentes), le complexe est Hot-spin. ^[17b]

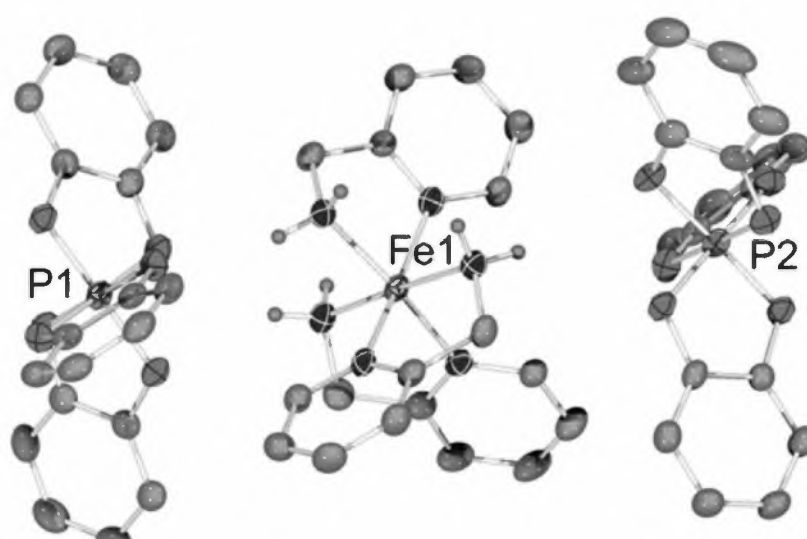


Figure III.4: Unité asymétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ à 100K.

La picolylamine est un ligand asymétrique, de sorte que les modes de coordination mer et fac sont possibles pour un complexe tris-homoleptique. Les deux modes de coordination sont décrits pour des exemples du complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$ enregistré dans la CSD, et on peut voir que l'état de spin dépend fortement de ce mode de coordination et des molécules de solvant de cristallisation concomitantes disponibles liaison avec le ligand: donc mer $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{nPr}, \dots$) et $[\text{Fe}(\text{pic})_3] \text{Br}_2\cdot\text{EtOH}$ montrent transition de spin, ^[48] fac $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est à Bas-spin tandis que mer $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{I}_2$ est haut-spin et fac $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{I}_2$ montre transition de spin au-dessus de la température ambiante.^[18]

En 2, nous avons un complexe mer $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$ qui n'a donc pas de pseudo-symétrie triple correspondant à l'anion TRISCAT. Néanmoins, si l'on considère les deux faces triangulaires définies par les trois ligands comme si un tel axe triple existait, on a pour la première face deux fragments amino disponibles pour la liaison hydrogène, et pour la seconde face un seul.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'interaction le long de cet axe fictif est la plus naturelle pour les complexes hélicoïdaux. Quand on regarde le tassement des molécules dans le cristal, on peut voir qu'il est constitué d'unités neutres globales empilées constituées de 2 anions TRISCAT et d'un complexe cationique qui interagissent linéairement le long de ces pseudo-axes triples par liaison hydrogène entre protons aminés sur chacune de ces faces triangulaires et atomes d'oxygène des anions TRISCAT (voir le tableau 4 ANNEXE 4 pour plus de détails et la figure III.5 pour une représentation de ces interactions), avec des molécules de méthanol remplissant les vides restants.

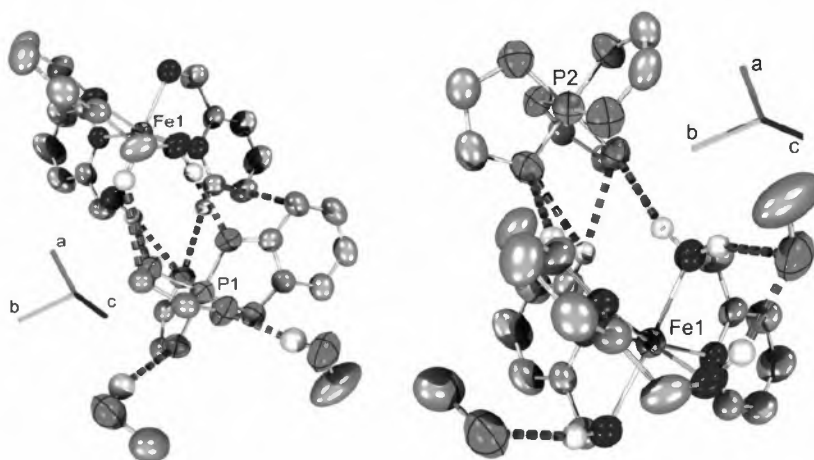


Figure III.5. Représentation des interactions intermoléculaires à température ambiante entre le complexe cationique 2.2MeOH, le TRISCAT.

Les interactions les plus courtes et donc les plus fortes concernent la première face: 3 interactions NH $\cdots$ O comprises entre 3.114 (3) Å et 3.299 (3) Å, et sont assez linéaires, avec des angles entre 172.7(2)° et 140.8(2)°. Ces trois liaisons hydrogène sont assistées par deux liaisons CH $\cdots$ O plus faibles (3.572 (4) et 3.504 (4) Å, où CH a la position α de la pyridine) et une liaison π - π (3.392 (5) Å). De manière correspondante, la distance entre Fe et P est seulement 5.414 (1) Å. Pour la deuxième face, il n'y a qu'une seule interaction NH $\cdots$ O, à 3.472(3)Å et 142.7(2)°, qui est complétée par trois obligations CH $\cdots$ O un peu plus fortes (3.202 (4), 3.338 (4) et 3.463 (4) Å). Néanmoins, la distance Fe-P correspondante est significativement plus longue, à 5,867 (2) Å. Les protons aminés restants qui ne sont pas en interaction avec les oxygènes TRISCAT sont fortement liés aux molécules de méthanol. Lorsque l'on considère l'hélicité de ces triades, on constate que l'anion TRISCAT interagissant le plus fortement est isochiral avec le complexe Fe (II). est d'hélicité opposée.

La cellule unitaire cristalline est alors complétée avec l'antipode obtenu par inversion. Ainsi, il est clair qu'il y a transmission d'informations chirales entre les cations et les anions par des liaisons hydrogène.

Le même cristal de a ensuite été refroidi à 100K à 3K / min. Le cristal, comme prévu à une transition de spin progressif observé, a conservé son intégrité structurale et un ensemble de données complet a été collecté. La structure cristalline a pu être résolue et affinée jusqu'à convergence dans le même groupe d'espace P-1 que la structure cristalline à température ambiante, ce qui montre qu'aucune transition de phase cristallographique induite par la température ne s'est produite. L'unité asymétrique est la même et le même schéma de numérotation a été utilisé. Comme montré par une moyenne de 2,010 (1) Å pour les longueurs de liaison Fe-N, ou un volume de 10,7 (1) Å³ pour l'octaèdre FeN₆ (voir les tableaux III.1 et III.2 pour d'autres exemples de complexes bas-spin), le complexe est principalement mais probablement pas complètement bas spin à 100K.^[17] Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'état de bas-spin à spin complètement couplé est plus proche d'un octaèdre régulier, ce qui est le cas ici comme en témoigne le paramètre ((somme des écarts de 90 ° du 12 cis N-Fe - N angles), 54,2 (4)° contre 97,3 (3)° à température ambiante, et le paramètre de distorsion volumique v (ration du volume de FeN₆ et du volume de sphère circonscrit), 1,3 contre 3,8 à température ambiante.

III.3. Les complexes avec le contre anions TRISPHAT

Des résultats très encourageants pouvant ainsi être obtenus rapidement avec l'anion TRISCAT, nous avons commencé à travailler avec l'anion TRISPHAT racémique, afin de vérifier divers ligands avant d'entreprendre la résolution de l'anion. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les complexes Fe (II) de bipy et 9,10-phénantroline (phen) avec TRISPHAT ont été synthétisés précédemment^[13,14a,c] mais aucune structure n'a été rapportée. Nous avons ainsi fait réagir le sulfate de fer avec bipy et phen pour obtenir des monocristaux et des informations structurales.

Nous avons ensuite essayé des ligands favorisant la transition de spin: la base de Schiff hexadenté N_1, N_1' -(éthane-1,2-diyl)bis(N_3 -((2-méthyl-1H-imidazol-4-yl)méthyl)propane-1,3 -diamine) (H_2L^{2-Mc}), qui donne des complexes hélicoïdaux prochiraux montrant une reconnaissance transition de spin et chirale plutôt raide^[19, 20] (voir Figure II.13); le ligand pic et la 2-(imidazolidin-2-yl) pyridine (pyimn); et enfin, nous avons essayé la 2,6-bis (pyrazol-1-yl) -pyridine (1-bpp), un ligand tridentate facilement disponible qui a donné de nombreux exemples de complexes à transition de spin à haut spin ou réguliers.^[16]

III.3.1 Complexes diamagnétiques $[Fe(bipy)_3](TRISPHAT)_2$

a) Synthèses

Les cristaux peuvent être obtenus en quelques jours en superposant une solution de $Fe(H_2O)_7.SO_4$ (28mg, 0.1mmol) dans 4mL de MeOH sur une solution fraîchement préparée de 2,2'-bipyridine (47 mg, 0,3 mmol) et de TRISPHAT.HNBu₃ (191 mg, 0,2 mmol) dans 3 ml / 1 ml de CH_2Cl_2 / MeCN, dans un tube de Schlenck sous azote. L'acétonitrile a dû être utilisé pour obtenir une solution concentrée de TRISPHAT. Deux morphologies cristallines différentes ont été observées, des prismes rouges durs et de grandes plaques rouges friables. La détermination de la structure des prismes rouges a montré que l'unité asymétrique dans la cellule triclinique contenait le cation Fe (II) attendu plus les deux contre-ions phosphate, sans aucun solvant de co-cristallisation. Aucun trouble n'a été détecté pendant le raffinement et aucune contrainte n'a dû être appliquée.

Les plaques rouges friables ont été identifiées comme étant un solvate de dichlorométhane-méthanol du complexe. L'unité asymétrique dans une cellule triclinique plus grande que la structure non solvatée montre deux cations Fe (II) et les quatre contre-anions de phosphate correspondants. Les molécules de solvant pourraient être localisées et identifiées

sur la carte de différence de densité électronique résiduelle, mais aucun modèle discret satisfaisant n'a pu être obtenu. L'application de la procédure SQUEEZE^[21] telle que mise en œuvre dans WinGX / PLATON^[22] a permis d'identifier 5 espaces de volume total 2839 Å³ (29,2% du volume cellulaire) contenant 558 e⁻, ce qui pourrait correspondre à la 576e⁻ de 12 molécules CH₂Cl₂ et 4 MeOH, avec des molécules de solvant attribuées à chacun des 5 espaces vides trouvés (voir la Figure III.9). Les cations et les anions ont été affinés jusqu'à la convergence finale sur l'ensemble de données modifié. Lorsque le tube de Schlenck de cristallisation a été laissé au repos pendant quelques semaines, on a observé que les plaques disparaissaient au profit des prismes. Un contrôle des paramètres cellulaires de ces cristaux a donné des valeurs similaires à celles rapportées dans le tableau 1 (ANNEXE 4) pour le complexe [Fe(bipy)₃](TRISPHAT)₂. L'analyse thermogravimétrique de certains de ces cristaux n'a montré aucune perte de poids significative jusqu'à 200 ° C, confirmant la transformation en espèces non solvatées .

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Pour les ligands bipy et phen, des cristaux peuvent être obtenus facilement en quelques jours en superposant une solution méthanolique de sulfate de fer sur des solutions mixtes du ligand et de l'anion TRISPHAT. Pour les deux, nous avons pu observer deux morphologies distinctes de cristaux: d'une part des prismes durs bien définis, d'un rouge profond, et d'autre part des cristaux plats friables.

Avec le ligand bipy, la structure cristalline pourrait être résolue et affinée jusqu'à la convergence dans le groupe d'espace P-1 centrosymétrique pour les deux formes cristallines. D'une part, pour les plaques rouges friables, on a vu que l'unité asymétrique contient deux paires d'ions [Fe(bipy)₃](TRISPHAT)₂ attendues. La fragilité des cristaux est liée à une forte solvation, avec pas moins de 3 dichlorométhane et une molécule de méthanol par complexe, donnant une composition de Fe(bipy)₃](TRISPHAT)₂.(CH₂Cl₂)₃.MeOH. D'autre part, les prismes rouges durs se sont révélés être le polymorphe non solvaté, dans l'unité asymétrique seulement une unité [Fe(bipy)₃](TRISPHAT)₂ (voir la figure III.6 et le tableau 1 ANNEXE 4 pour plus de détails).

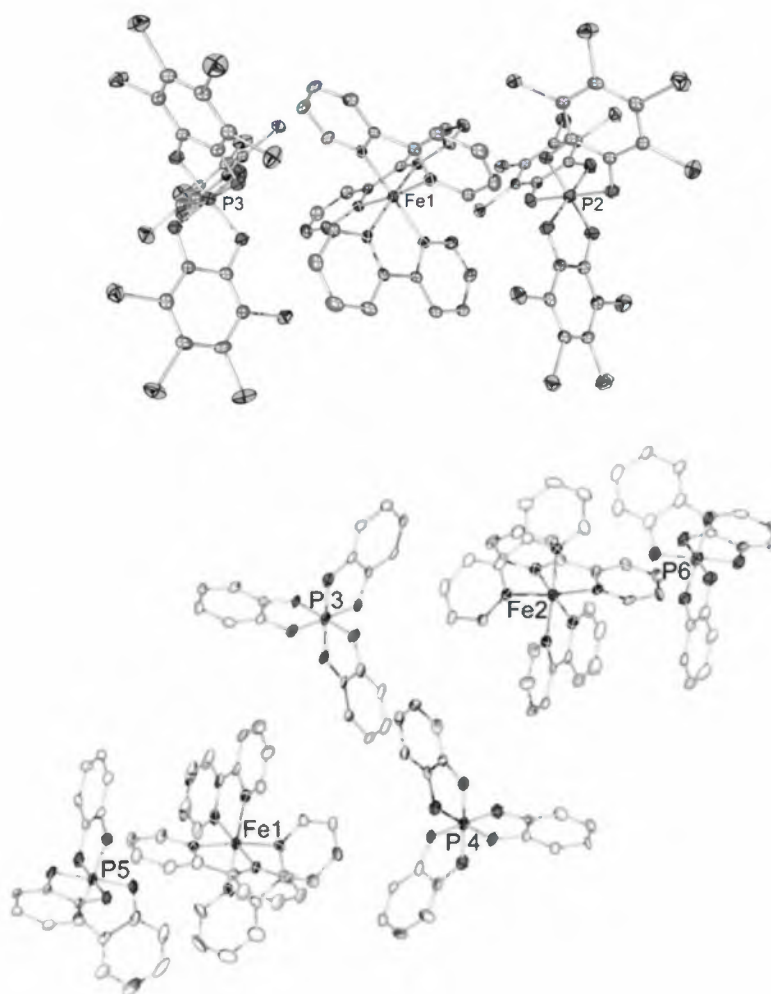


Figure III.6: unités asymétriques du complexe non solvaté $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ (3) à 150K (en haut) et du complexes solvatés $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2((\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3\text{MeOH})$ à 100K (bas).

Pour les deux polymorphes, les complexes sont à bas-spin (les valeurs pertinentes sont rapportées dans le tableau III.2), avec des longueurs moyennes de liaison Fe-N de 1,972 (2) et 1,973(2) Å pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot \text{MeOH}$ et 1,962 (2) Å pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$. Cette dernière longueur de liaison Fe-N moyenne légèrement plus courte pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ est reflétée dans le volume octaédrique FeN_6 et 9,9(1) Å³ les densités de cristal de seulement et 1,84 g.cm⁻³ pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ et 10,1 (1) Å³ et 1,61 g.cm⁻³ pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot \text{MeOH}$.

Il a été observé que le mélange des deux polymorphes se trouvant dans la liqueur mère pendant plusieurs semaines, les plaques rouges disparaissent et il ne reste que des prismes rouges. Après filtration et broyage, la comparaison du diffractogramme de poudre aux rayons X (voir Fig. III.7) et les simulations des positions atomiques des deux polymorphes prouvent que $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot \text{MeOH}$ se convertit avec le

temps en forme non solvaté, c'est-à-dire même en présence de grandes quantités de méthanol et de dichlorométhane. L'analyse thermogravimétrique de la poudre ainsi obtenue a confirmé l'absence de toute perte de molécules de solvant jusqu'à 200 ° C. La densité plus élevée des cristaux de $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ et le plus petit volume correspondant pour le complexe montrent que la forme non solvatée est plus efficace que la forme solvatée et est probablement plus stable, même avec la perte de liaisons non covalentes avec des molécules de solvant. Une inspection plus poussée de l'empilement de cristaux des deux formes donne plus de preuves de cette hypothèse.

Tableau III.2: Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot \text{MeOH}$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$.

Complex	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot \text{MeOH}$	$4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$
Fe-N(1)	1.959(5)	1.969(5)	1.988(5)
Fe-N(2)	1.968(5)	1.968(4)	1.978(4)
Fe-N(3)	1.958(5)	1.978(4)	1.971(5)
Fe-N(4)	1.965(5)	1.984(5)	1.957(5)
Fe-N(5)	1.970(5)	1.967(5)	1.978(4)
Fe-N(6)	1.950(5)	1.964(5)	1.964(5)
d_{av}	1.962(2)	1.972(2)	1.973(2)
Σ	52.9(7)	57.9(7)	55.5(7)
$d_{\text{Fe-G}}$	0.017	0.019	0.022
V_{p}	9.9(1)	10.1(1)	10.1(1)
ν	1.2	1.4	1.3

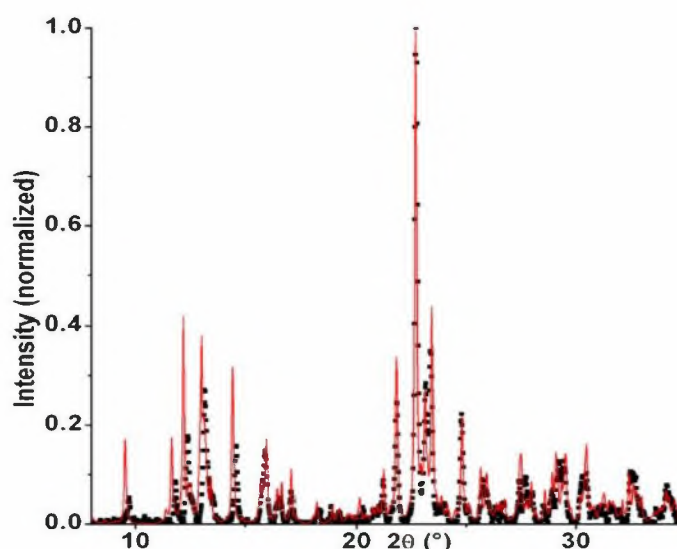


Figure III.7: Diffraction des rayons X diffractogramme-Poudre d'un mélange de complexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ et $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3 \cdot \text{MeOH}$ après chauffage (carrés noirs) et diffractogramme simulé de la diffraction des rayons X sur un cristal unique-positions atomiques de $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$ non solvatée (ligne rouge)

L'emballage pour les deux structures partage certaines caractéristiques communes. Le motif de base est constitué de triades empilées constituées d'un deux cation complexe de fer pris en sandwich entre deux anions de phosphates. Pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot \text{MeOH}$, ces triades empilées sont formées de Fe (1), P (4), P (5) et Fe (2), P (3), P (6). Ils sont courbés comme on peut le voir sur la figure III.8, avec des angles P-Fe-P respectifs de $143,89(2)^\circ$ et $140,09(2)^\circ$. Ces triades sont parallèles à l'axe b, formant ainsi des pseudo-chaines de translation, et sont disposées de haut en bas en feuilles parallèles au plan (001) comme on peut le voir sur la figure III.8. La seule interaction directe entre les feuilles se fait par le phosphate P (6) avec un empilement π - π entre le chlore Cl (37) et les carbones C (601) ($3.481(5) \text{ \AA}$) et C (603) ($3.429(6) \text{ \AA}$) (représenté en bleu sur la figure III.8). Puisque les molécules de solvant sont localisées entre les feuilles (voir la figure III.9), ceci explique clairement la grande fragilité des cristaux. Les contacts à l'intérieur des feuilles sont assurés par de nombreuses interactions Cl-Cl et Cl-O, non représentées sur la figure III.8, entre les anneaux de tétrachlorobenzène substituant P (4) et P (5).

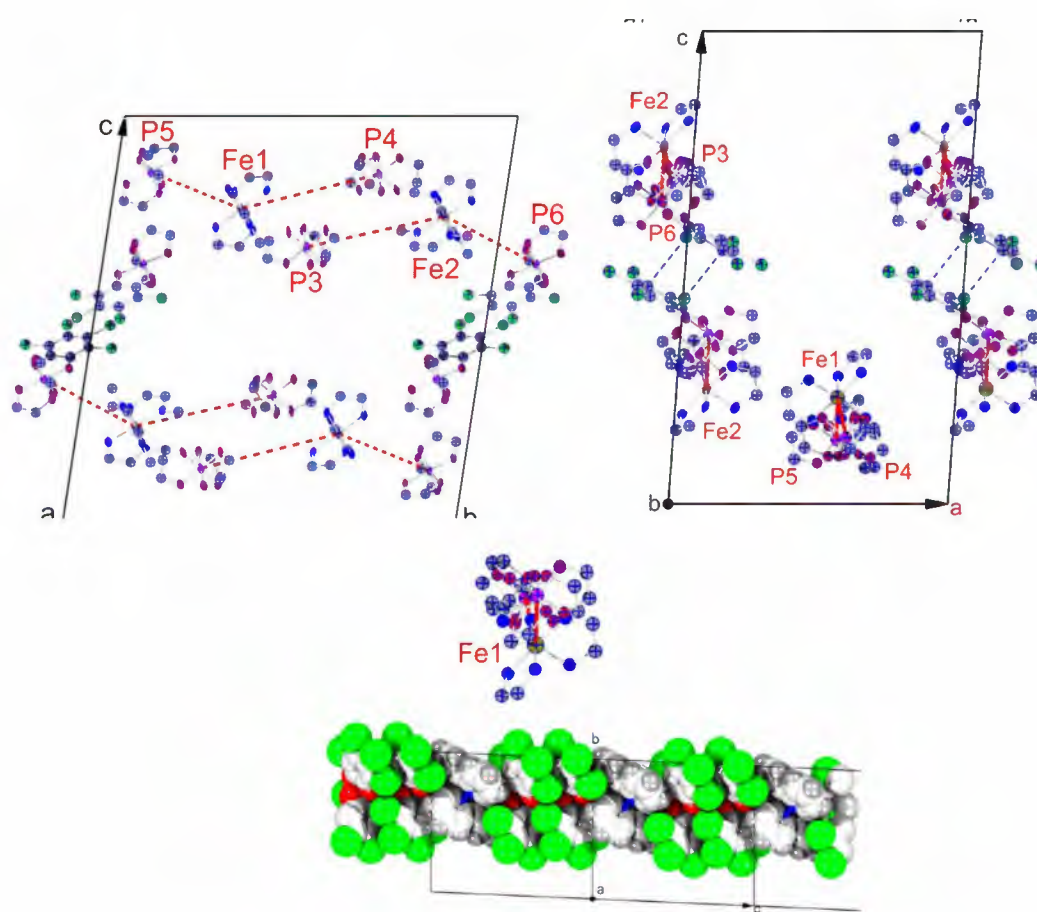


Figure III.8: Représentations de l'emballage de cristal solvatés complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3(\text{MeOH})$ comme le montre le long de l'axe A (haut), et le long de l'axe b (Moyen).

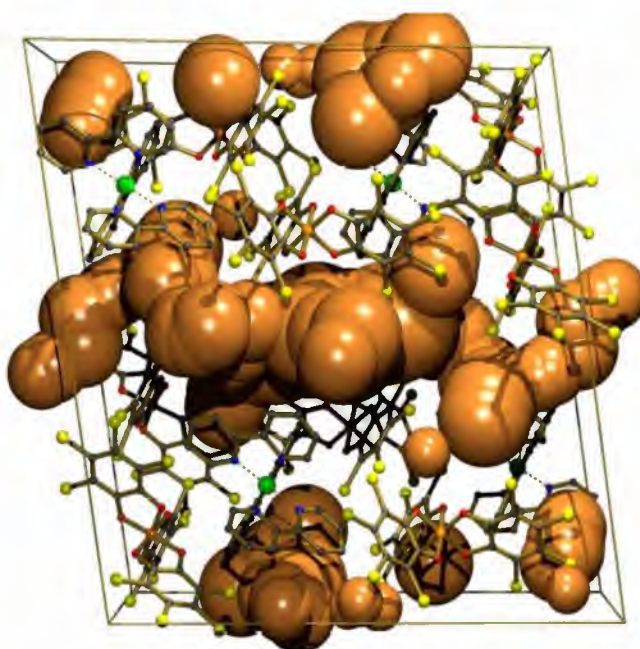


Figure III.9: Représentation de la cellule unitaire du complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3(\text{MeOH})$ vue le long de l'axe a , l'axe c pointant vers le haut. Les espaces vides trouvés par la fonction *cavity-plt* du logiciel PLATON sont représentés sous forme de sphères.

Comme on peut le voir clairement sur la figure III.8, les triades ne sont pas symétriques, une distance Fe-P est nettement plus courte: Fe (1) -P (5) 6.137 (2) Å et Fe (1) -P (4) 8.939 (2) Å, Fe (2) -P (6) 6.460 (2) Å et Fe (2) -P (3) 8.908 (2) Å. Bien que nous ne puissions pas analyser complètement les contacts intermoléculaires, puisque les positions des molécules de solvant ne sont pas connues avec précision et que les interactions impliquant ces molécules ne peuvent certainement pas être négligées comme nous l'avons vu précédemment avec les complexes TRISCAT, nous pouvons néanmoins souligner que les contacts correspondent aux interactions isochirales, soit Fe (1) et P (5) ont la même hélicité, que Fe (2) et P (6), mais cette courte interaction correspond au complexe de fer et l'anion phosphate est précisément verrouillé ensemble comme des roues dentées le long du pseudo axe triple.

L'empilement serré du complexe de fer et des anions phosphates le long de cet axe est dû à un mélange de liaisons hydrogène plutôt faibles et à un certain π -empilement face-à-face de cycles aromatiques. En considérant l'anion TRISPHAT selon son axe pseudo-triple, sur chacune des deux faces ainsi définies, on trouve trois "pinces" O-C-C-Cl tournant hélicoïdalement le long de l'axe.

Ces "pinces" médient alors l'interaction entre cation et TRISPHAT double:

- 1) par des liaisons hydrogène avec les trois ortho hydrogènes acides des pyridines face à un côté du complexe le long de son pseudo-axe triple, comme discuté précédemment pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$;
- 2) par π -empilement avec un anneau aromatique de pyridine. On trouve des distances C-H $\cdots$ O comprises entre 3,3 et 3,6 Å, et des distances CH $\cdots$ Cl comprises entre 3,5 et 4,0 Å pour l'interaction Fe (1) -P (5), avec des angles d'environ 130°. L'augmentation de la distance Fe (2) -P (6), de 0,3 Å, est concomitante avec une diminution de l'interaction et une augmentation subséquente des distances CH $\cdots$ O, entre 3,5 et 3,8 Å, mais avec des CH $\cdots$ Cl Les distances similaires, et les angles encore autour de 130°. De plus, alors que les distances d'empilement π sont similaires, de 3,35-3,65 Å, pour l'interaction Fe (2) -P (6), le chevauchement est nettement pire.

Cette analyse est naturellement étendue au complexe non solvaté $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$. En effet pour ce polymorphe les triades sont linéaires, avec un angle P-Fe-P de 178.05 (2) °, et symétrique, avec des distances Fe-P de 6.148 (2) et 6.152 (2) Å. De l'analyse structurale de $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot \text{MeOH}$, on peut déduire immédiatement que la triade entière est isochirale. Puisque ces triades sont parallèles à l'axe C, elles forment une pseudo-chaîne par translation, et puisqu'elles sont isochirales, elles s'emboîtent pour former une hélice supramoléculaire le long de C, comme on peut l'observer sur la figure III.8. Le centre d'inversion du groupe spatial P-1 donne alors l'hélice de chiralité opposée qui complète la garniture. En examinant le détail de l'interaction entre le complexe de fer et les phosphates, nous trouvons que des distances Fe-P similaires au cas Fe (1) -P (5) du complexe $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ $\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot \text{MeOH}$ vont de pair avec une liaison hydrogène similaire et les modèles d'empilage π (la Figure III.10). Les distances sont cependant légèrement plus courtes, entre 3,3 et 3,4 Å pour C-H $\cdots$ O et entre 3,5 et 3,7 Å pour C-H $\cdots$ Cl, avec des angles toujours autour de 130 °. L'interaction est donc un peu plus forte dans ce cas.

Les interactions entre les deux phosphates terminaux des triades adjacentes peuvent être retracées jusqu'à l'empilement π de 2 liaisons C-Cl tête-à-queue d'un cycle phényle de chaque TRISPHAT (distances entre 3.552 (7) et 3.737 (5) Å). Les atomes de chlore en α de ces liaisons montrent un contact électrostatique Cl $\cdots$ Cl (distances entre 3.458 (2) et 3.751 (3) Å).^[23] Tous ces contacts se produisent alors simultanément pour les trois cycles

aromatiques de chaque phosphate seulement parce que toute la chaîne est isochirale. La formation de ces hélices isochirales supramoléculaires explique une stabilité accrue du polymorphe non solvaté, et explique la conversion du polymorphe solvaté. Nous avons tout à fait une belle preuve structurelle du mode d'interaction triple montré par les études en phase liquide effectuées précédemment sur ce complexe.^[13,14]

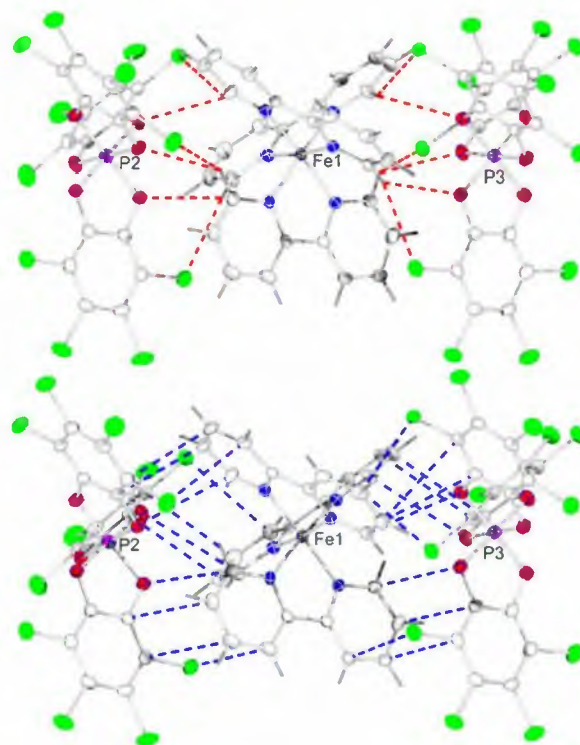


Figure III.10 : Représentation des contacts intermoléculaires entre les cations et anions TRISPHAT le long de l'axe de symétrie C_3 pour $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$. Haut: des liaisons hydrogène (en rouge); en bas: π -empilement (en bleu).

III.3.2 Complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TRISPHAT})_2$

a) Synthèses

Les cristaux peuvent être obtenus en quelques jours par superposition sur une solution fraîchement préparée de 9,10-phénantroline (54 mg, 0,3 mmol) et de TRISPHAT.HNBu_3 (191 mg, 0,2 mmol) dans 1 ml / 3 ml de MeCN / CH_2Cl_2 , d'abord un mélange 2 ml de CH_2Cl_2 / MeOH 2 ml, puis une solution de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7\text{SO}_4$ (28 mg, 0,1 mmol) dans 4 ml de MeOH dans un tube Schlenck sous azote. Deux morphologies cristallines différentes ont été observées, des prismes durs et rouges et de petites feuilles orange clair friables. Ce dernier s'est avéré être trop sensible pour être mesuré, même lorsque l'huile de protection a été utilisée, probablement parce qu'ils sont trop solvatés. Au lieu de cela, la structure des prismes rouges montre la structure attendue, avec l'unité asymétrique dans la cellule monoclinique contenant un demi-cation $\text{Fe}(\text{II})$, avec l'atome Fe1 sur l'axe cristallographique double et un contreanion

phosphate entier en position générale. Sur la carte de différence de densité électronique résiduelle, une seule molécule de dichlorométhane désordonnée a pu être identifiée, la liaison C-Cl reposant sur un axe cristallographique 2, mais aucun modèle discret satisfaisant n'a pu être obtenu. La procédure de SQUEEZE a donc été appliquée en commençant par une unité asymétrique contenant uniquement le cation Fe (II) et l'anion phosphate. Un volume contigu unique de 2853 Å³ (29% du volume cellulaire) a été trouvé, contenant 687e⁻ ce qui correspond à la 672e⁻ de 16 molécules de CH₂Cl₂. L'unité asymétrique a été affinée jusqu'à la convergence finale sur l'ensemble de données modifié.

L'aspect de la cristallisation du tube Schlenck n'a pas changé après quelques semaines debout. Mais lorsque le même tube a été chauffé à 55 ° C, le produit orange a disparu pendant la nuit. La diffraction des rayons X de la poudre rouge obtenue a montré un diffractogramme différent de celui simulé à partir de la structure de 4 (CH₂Cl₂)₄ solvatée.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Pour le ligand phén, les prismes de couleur rouge dur nous ont permis de résoudre et d'affiner la structure correspondante dans le groupe spatial centro-symétrique monoclinique C_{2/c} (voir Fig. III.11 et le tableau 1 ANNEXE 4 pour plus de détails). La structure correspond au complexe de Fe (II) attendu, avec la moitié de celui-ci et un anion TRISPHAT constituant l'unité asymétrique. Contrairement à ce qui a été observé avec le ligand bipy, la structure est fortement solvatée et pourrait être formulée comme [Fe(phen)₃] (TRISPHAT)₂.(CH₂Cl₂)₄. Le complexe Fe (II) est bas-spin (les valeurs pertinentes sont indiquées dans le tableau III.2), avec une longueur moyenne de liaison Fe-N de 1,92 (1) Å. Le complexe est très régulier, comme le montre la valeur relativement faible des paramètres de distorsion Σ, à 48,1 (3) °, dFe-G, à seulement 0,006 Å, et ν, à 1,1. Lorsque l'on regarde la garniture en cristal, avec la disposition que les interactions avec les molécules de solvant ne peuvent pas être analysées en raison du désordre, aucune interaction spéciale entre le complexe de fer et les anions phosphate ne peut être observée. Ce résultat est vraiment surprenant si l'on considère les études de RMN et de CD en solution réalisées par Lacour et al. qui a déclaré que «l'induction diastéréosélective des anions TRISPHAT sur les complexes de tris (diimine) fer (II) se produit avec une meilleure sélectivité avec les ligands phen plutôt que bipy»^[14].

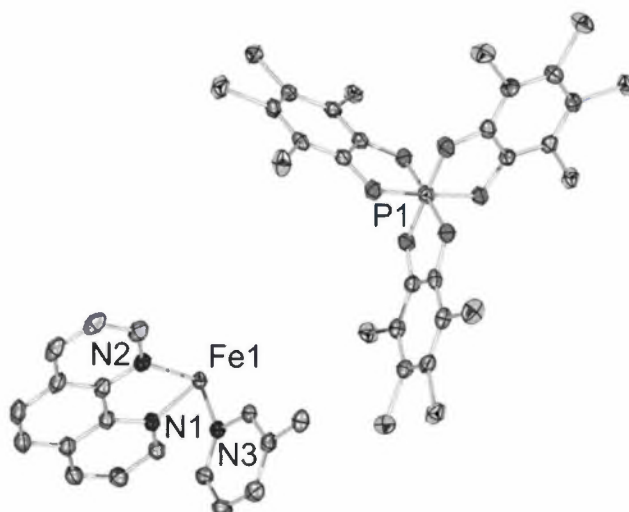


Figure III.11 : unité asymétrique du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ à 120K.

III.3.3 Complexe HS du ligand hexadentate $\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}}$

a) Synthèses

Ce complexe a été synthétisé en suivant une procédure similaire à celle décrite dans la référence^[24]. Le ligand (0,125 mmol) a été préparé à partir de la condensation de N, N'-bis (3-aminopropyl) éthylènediamine (22 mg, 0,125 mmol) avec du 2-méthyl-4-formylimidazole (28 mg, 0,25 mmol), dans: Rapport 2, dans 5 ml de MeOH. A cette solution, on a ajouté une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (25 mg, 0,125 mmol) dans 5 ml de MeOH. La solution jaune résultante a été agitée à 40 ° C pendant 30 minutes. A cette solution, on a ensuite ajouté $\text{TRISPHAT} \cdot \text{HNBu}_3$ (239 mg, 0,25 mmol) dissous dans une quantité minimale de MeCN (12 ml).

La solution jaune résultante a été agitée à 40 ° C pendant 30 minutes, puis laissée à température ambiante pendant une nuit. La minuscule quantité de précipité qui s'est formée a été retirée par filtration, puis la solution a été laissée reposer dans un flacon seulement partiellement fermé pour permettre une certaine évaporation du solvant dans une boîte à gants. Aucun cristal ne s'est formé, mais un précipité jaune qui a été recueilli par filtration. Rendement: 145 mg (57%). Analyse élémentaire: calculée pour le solvate $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{Me}})](\text{TRISPHAT})_2 \cdot 2\text{MeCN}$, $\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{Cl}_{24}\text{FeN}_{10}\text{O}_{12}\text{P}_2$ (2033,62 g.mol⁻¹) N 6,89%, C 34,26%, H 1,78%, P 3,05%, Fe 2,75%; trouvé N 6,80%, C 34,58%, H 1,93%, P 3,07%, Fe 2,86%.

L'analyse thermogravimétrique (30 mg, 1,8 K / min) a montré une perte de poids de 3% entre 120 ° C et 200 ° C avant la décomposition. La spectrométrie de masse a confirmé que la perte de poids était due à deux molécules de solvant acétonitrile, qui représentent 4% du poids moléculaire.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Pour les ligands qui devraient donner une transition de spin, pare la réaction de base Schiff H_2L^{2-Me} de son complexe de chlorure de fer dans le méthanol avec TRISPHAT dissous dans l'acétonitrile ne donne que de la poudre jaune et pas de cristaux après évaporation partielle du solvant. L'analyse élémentaire était en accord avec le complexe entièrement protoné $[Fe(H_2L^{2-Me})](TRISPHAT)_2$ solvato par deux molécules d'acétonitrile (2MeCN). Le nombre et la nature des molécules de solvant cocrystallisées ont été confirmés par analyse thermogravimétrique. La mesure des propriétés magnétiques de cette poudre a montré que malheureusement le complexe obtenu est à haut-spin et reste ainsi à des températures très basses (voir Fig. III.12).

Le produit χT est de $3,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ au-dessus de 100K. Ceci donne un facteur de Landé de 2,25, ce qui n'est pas inhabituel pour un Fe (II) non équilibré à haut-spin en coordination octaédrique. La valeur de $\text{decr}T$ diminue légèrement en dessous de 100K jusqu'à $2,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, très certainement en raison de la dissociation de Fe (II) anisotrope. Les données publiées sur les complexes Fe (II) avec le ligands iminoimidazoles montrent que l'état de spin peut être assez dépendante de l'état de protonation des imidazoles.^[19] Le fait que pour le complexe 7 les deux imidazoles soient entièrement protonés, abaissant ainsi la dureté du ligand, pourrait expliquer l'état de spin élevé du complexe. Mais avec le perchlorate comme contre-anion, les deux H_2L^{2-Me} [24] et HL^{2-Me} monoprotés^[25] donnent des complexes qui montrent une transition de spin, donc cette explication n'est pas entièrement satisfaisante. Une autre explication possible pourrait dériver de la taille de l'anion TRISPHAT, qui devrait isoler les cations et empêcher les interactions intermoléculaires fortes, mais ceci est impossible à argumenter en l'absence de la structure moléculaire.

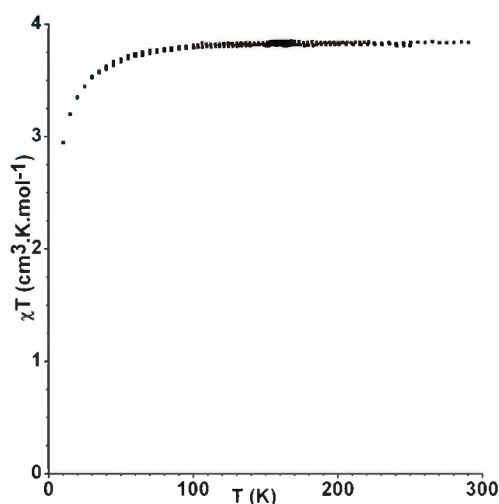


Figure III.12: Produit de susceptibilité magnétique χT avec température T entre 2 et 290K pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{2-\text{Me}})](\text{TRISPHAT})_2 \cdot 2\text{MeCN}$.

III.3.4 Complexes d'adduits sulfatés à haute spine des ligands pic et pyimn bidentés

Nous sommes retournés aux ligands bidentés, avec pic et pyimn, d'autant plus que le ligand pic a donné de tels résultats positifs avec l'anion TRISCAT. Nous avons alors essayé de synthétiser les complexes correspondants avec TRISPHAT. La réaction d'une solution MeCN/ CH_2Cl_2 de pic et de rac-TRISPHAT avec une solution MeOH de sulfate de fer donne de petits prismes jaunes allongés en forçant la cristallisation avec du diéthyléther. L'unité asymétrique (voir Fig. III.13 et le Tableau 2 ANNEXE 4) montre que, à la place du composé homoleptique attendu avec TRISPHAT comme contre-anion, nous n'avons obtenu que des produits de complexation partielle, avec un Fe (II) coordonné par deux ligands pic et deux ligands sulfate monodentate, et une molécule de méthanol co-cristallisée. Le ligand pyimn a malheureusement donné un résultat similaire, avec une très petite quantité de cristaux oranges obtenue après forçage avec l'éther diéthylique d'une solution méthanolique de sulfate de fer dans une solution d'acétate d'éthyle de pyimn avec TRISPHAT. La structure (voir Fig. III.13 et Tableau 2 ANNEXE 4) montre seulement un Fe (II) coordonné par deux ligands pyimn et un sulfate bidenté. Les deux complexes $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\}_n](\text{MeOH})_n$ et $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ sont des haut-spin, comme le montrent les données structurales (voir le tableau III.3), ce qui n'est pas surprenant, si l'on considère que le sulfate est un ligand plus faible que les imines et les amines. La mesure de la susceptibilité magnétique du complexe $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\}_n](\text{MeOH})_n$, bien que très difficile en raison de la haute sensibilité à l'air du complexe, a montré qu'il reste à haut-spin jusqu'à 2K, avec une certaine diminution de χT à basse température certainement due au Fe(II) l'anisotropie (voir la figure III.14).



Figure III.13. unités asymétriques avec Atom a adopté le système de numérotation du complexe $[(\text{Fe}(\text{PIC})_2(\text{t-SO}_4\text{-i}^2\text{O}, \text{O}'))_n](\text{MeOH})_n$ à 250K (en haut); structure de $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4\text{-i}^2\text{O}, \text{O}'))$ à 260K (en bas).

Tableau III.3. Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles ($^\circ$) pour les complexes $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')\}_n] \cdot \text{MeOH}$ et : $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}'))]$.

Complex	$[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')\}_n] \cdot \text{MeOH}$	$[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}'))]$
<i>T</i> (K)	250(2)	260(2)
Fe-N(1)	2.203(2)	2.207(3)
Fe-N(2)	2.176(1)	2.082(2)
Fe-N(3)	2.182(1)	
Fe-N(4)	2.209(2)	
Fe-O(1)	2.070(1)	2.250(3)
Fe-O(2)	2.173(1)	
<i>d</i> _{av}	2.169(1)	2.180(1)
Σ	68.7(2)	121.4(3)
<i>d</i> _{Fe-G}	0.085	0.146
<i>V</i> _P	13.3(1)	12.9(1)
<i>v</i>	2.1	6.3

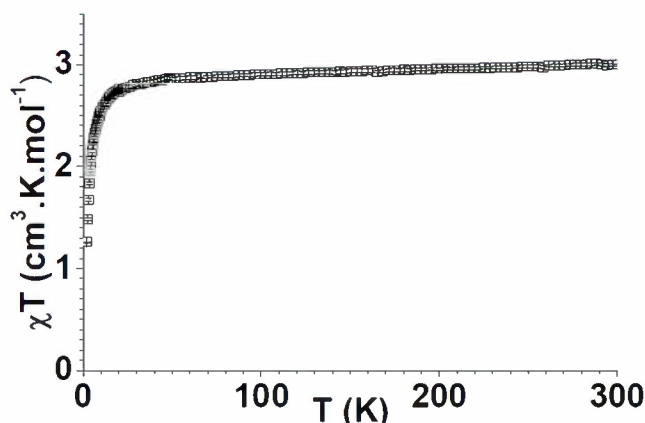


Figure III.14 Produit de la susceptibilité magnétique avec T température comprise entre 2 et 300K pour $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')\}_n] \cdot \text{MeOH}$ complexe.

III.3.4.1 Complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISPHAT})_2$ et Complexe $[\text{Fe}(\text{pyimn})_3](\text{TRISPHAT})_2$

a) Synthèses

$[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISPHAT})_2$

Un mélange 3mL 2:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, puis une solution de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7.\text{SO}_4$ (31mg, 0,11 mmol) dans 2 ml de MeOH ont été déposés dans un tube de Schlenck sous azote sur une solution de 2-picolylamine (37 mg, 0,34 mmol) et de TRISPHAT.HNBu_3 (219 mg, 0,23 mmol) dans 4 ml de $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1. Comme aucun cristal n'a été obtenu après quelques jours, 5 ml de diéthyléther soigneusement désoxygéné ont été ajoutés. Après quelques jours de plus, une petite quantité de petits prismes jaunes ressemblant à des aiguilles a pu être observée. Les cristaux se sont révélés très sensibles à l'air ou à la désolvatation et ont dû être montés dans la boîte à gants en utilisant de l'huile Paraton dégazée avec soin pour la mesurer à basse température. Après refroidissement à 100K, soit une transition de phase soit des contraintes thermiques entraînent la division des pics de Bragg et une diminution globale de la qualité du cristal, les données sont collectées à 250K. L'unité asymétrique de la cellule monoclinique contient un centre Fe (II) coordonné par deux ligands de 2-picolylamine et un de sulfate, et une molécule de méthanol ordonnée.

$[\text{Fe}(\text{pyimn})_3](\text{TRISPHAT})_2$

Une solution de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7.\text{SO}_4$ (3,48 mg, 12,5 μmol) dans 2mL de MeOH a été déposée dans un tube de Schlenck sous azote sur une solution de 2-(imidazolidin-2-yl) pyridine (5,52 mg, 37,5 μmol) et de TRISPHAT.HNBu_3 (23,87 mg, 25 μmol) dans 3 ml d'AcOEt. Aucune précipitation n'a été observée à la fin de la diffusion, de sorte que quelques mL d'éther

diéthylique ont été ajoutés. Une petite quantité de petits prismes d'orange pourrait alors être obtenue. L'unité asymétrique de la cellule monoclinique contient un centre Fe (II) coordonné par deux demi-ligands 2- (2-imidazolidinyl) pyridine et un demi-sulfate bidentate, Fe et S étant situés sur un axe cristallographique 2.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

En regardant l'empaquetage de ces deux espèces, nous voyons pour: $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')]\cdot\text{MeOH}$ que les anions de sulfate sont pontant des atomes de Fe successifs dans des hélices inclinées autour d'un des axes cristallographiques 21. La cohésion intramoléculaire de l'hélice est assurée par de nombreuses liaisons hydrogène entre les hydrogènes aminés, les oxygènes sulfatés, avec le méthanol hydroxyle agissant comme relais entre une amine et un sulfate d'oxygène (voir Fig. III.15). La cellule est remplie de 2 hélices opposées reliées par un centre d'inversion, les hélices formant des couches le long du plan (-101) par l'intermédiaire de l'empilement π - face-à-face d'un anneau pyridine latéral du ligand pic (voir Fig. III.16a). L'autre moitié ligand pic pyridine est orientée perpendiculairement à la couche, formant ainsi des colonnes sur chaque face de la couche. Ces colonnes sont alternativement inclinées par rapport à l'axe b d'un angle de $30,09(4)^\circ$ (voir la figure III.16b). Les rainures hydrophobes entre les colonnes accueillent les méthyles des molécules de méthanol appartenant aux couches adjacentes. Les molécules de méthanol appartenant à la couche elle-même sont plutôt hébergées dans les colonnes annulaires pyridiques inclinées, la pyridine étant espacée d'environ $6,7 \text{ \AA}$ (distance entre les plans moyens). Les couches adjacentes au-dessus et au-dessous affleurent dans ces espaces et dans les rainures.

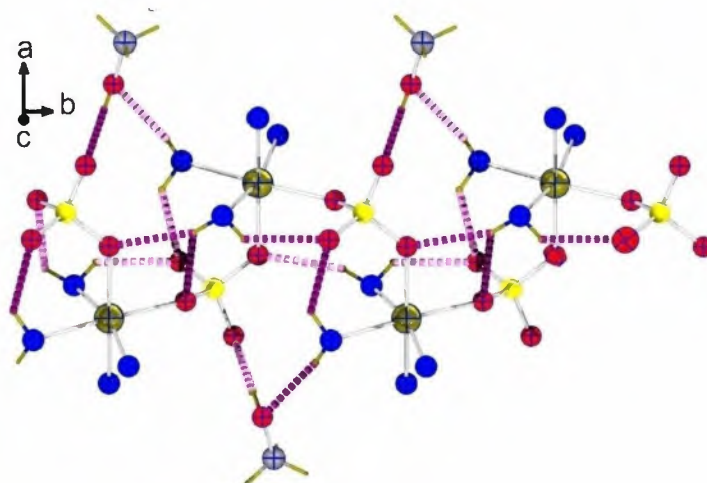


Figure III.15: Représentation d'une hélice de $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu\text{-SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')\}]_n(\text{MeOH})_n$. MeOH comme on le voit le long de c^* . Pour plus de clarté de carbone et des atomes d'hydrogène ont été omis, sauf pour le NH_2 et MeOH.

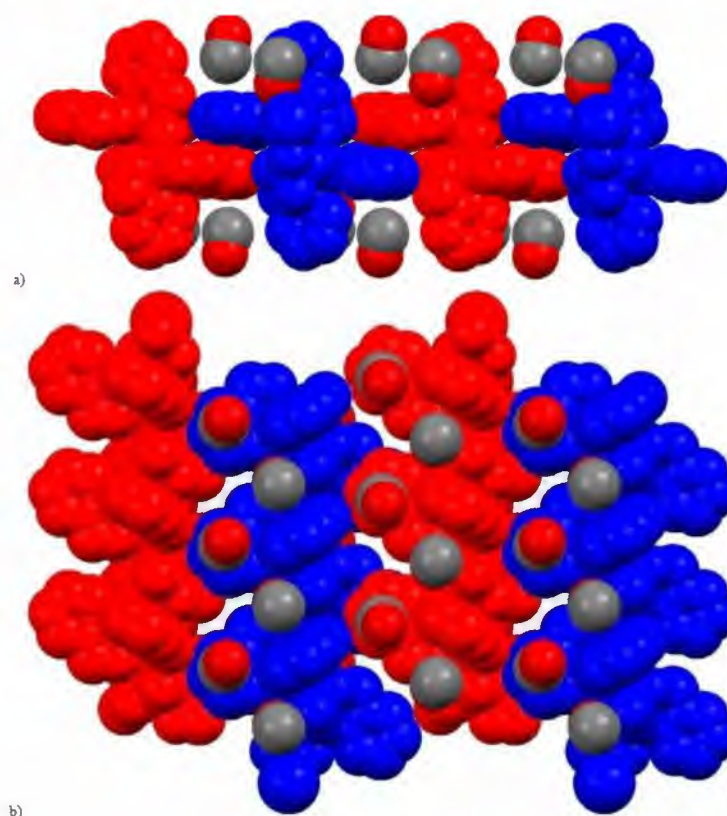


Figure III.16: Représentation de l'emballage de cristal pour le complexes: $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')]\text{MeOH}$ a) comme on le voit sur b, b) une rotation de 90° vers (-101) . Pour plus de clarté M et P sont hélices représentés respectivement en bleu et rouge.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ est emballé dans des colonnes tête-à-queue le long de l'axe c, les atomes d'oxygène du sulfate étant liés par liaison hydrogène à l'aminé et au cycle pyridine des deux ligands pyimn voisins. Ces colonnes sont ensuite empilées le long de b, avec seulement des contacts de van der Waals, l'anion sulfate étant logé dans la cavité affichée par les deux ligands pyimn torsadés. Les couches ainsi formées sont décalées alternativement le long d'un a^* , assurant le motif centré, avec des liaisons aromatiques $\text{CH} \cdots \pi$ et $\text{C-H} \cdots \text{O}$ entre les couches (voir Fig. III.17). Le caractère bidenté du sulfate plus l'emballage compact du cristal sont susceptibles de représenter une stabilité accrue pour $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ par rapport à $[\{\text{Fe}(\text{pic})_2(\mu-\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')\}_n]\text{MeOH}$.

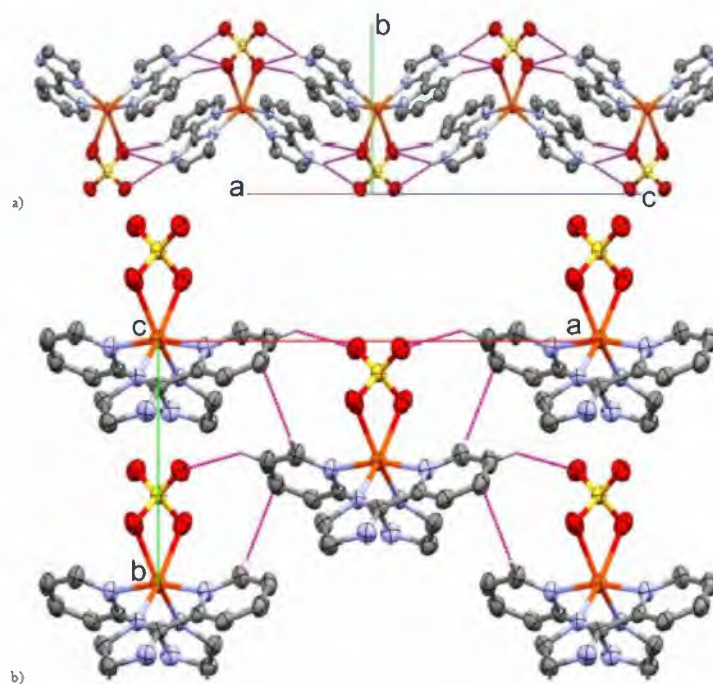


Figure III.17: Représentation de la structure cristalline de complexes $[\text{Fe}(\text{pyimn})_2(\text{SO}_4-\kappa^2\text{O},\text{O}')] :$ a) comme le montre le long de a^* ; b) comme le montre le long de c. Les atomes d'hydrogène sont représentés comme des bâtons, non-atomes d'hydrogène des ellipsoïdes thermiques tirées au niveau de la probabilité de 50%. Les liaisons hydrogène sont représentés comme des pointillés violets. Longueurs des liaisons hydrogène sont pour un O1-C4 3.246 (4), N3-O1 3,094 (4) a), N3-O2 3,094 (4), car b)-C2 3,155 O2 (4) A, C1-C3 3.508 (5).

III.3.5 Complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$

a) Synthèses

Les prismes monocristallins jaune-orange peuvent être obtenus en quelques jours par superposition sur une solution fraîchement préparée de 2,6-bis (pyrazol-1-yle)) pyridine (42 mg, 0,2 mmol) et TRISPHAT.HNBu₃ (191 mg, 0,2 mmol) dans 0,5ml/1,5ml MeCN/CH₂Cl₂, d'abord un mélange de CH₂Cl₂/MeOH 1 ml 1: 1, puis une solution de Fe(H₂O)₇.SO₄ (28 mg, 0,1 mmol) dans 4 ml de MeOH dans un tube de Schlenck sous azote. La structure obtenue est très symétrique: l'unité asymétrique est constituée d'un quart du complexe cationique attendu, l'atome de Fe se trouvant sur une position spéciale de 222 symétrie (Wyckoff position b) et la moitié de la molécule TRISPHAT, avec l'atome P couché sur un axe 2 (position Wyckoff h). Pour les ensembles de données mesurés à 120 et 270 K, l'unité asymétrique pourrait être complétée avec une moitié de molécules de solvant de dichlorométhane désordonnées qui pourraient être affinées avec des modèles discrets avec des paramètres d'occupation raffinés. La molécule de demi-dichlorométhane a l'atome de carbone situé sur un axe double, et montre

le désordre de la position de chlore. L'autre molécule de dichlorométhane, en position générale, montre des troubles de la position du carbone. Au sein de la cellule, les 24 molécules de solvant sont organisées en 4 volumes et forment dans chacune une sorte de supertétraèdre. Les deux dichlorométhane apicaux sont ceux en position spéciale avec des positions de chlore désordonnées. Les quatre dichlorométhane équatoriaux sont ceux en position générale. Pour ces derniers, le désordre correspondant de la position du carbone est en effet lié au désordre du dichlorométhane apical, par encombrement stérique avec l'atome de chlore désordonné. En conséquence, un paramètre d'occupation unique pourrait être affiné pour les deux molécules. Des contraintes de distance de 1,74 (1) Å ont été appliquées aux liaisons C-Cl pour assurer la convergence et la signification chimique. Pour l'ensemble de données mesuré à 360K, le désordre des molécules de solvant était trop grand pour être affiné avec un modèle discret. La procédure SQUEEZE a ensuite été appliquée, donnant 4 volumes de 616 Å³ et 258e- chacun, correspondant bien aux 252e- des 6 molécules de dichlorométhane attendues. Le complexe et les anions ont été affinés jusqu'à la convergence finale en utilisant l'ensemble de données modifié. L'aspect de la cristallisation du tube Schlenck n'a pas changé après quelques mois debout. Lorsque le même tube a été chauffé à 55 ° C pendant deux semaines, on a obtenu une poudre brunâtre avec quelques petits cristaux. Un contrôle des paramètres cellulaires de ces cristaux a donné des valeurs similaires à celles rapportées dans le tableau 2 ANNEXE 4 pour le [Fe(1-bpp)₂](TRISPHAT)₂

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Après ces résultats décevants avec les ligands pic et pyimn, nous avons décidé d'essayer des ligands tridentés connus pour favoriser la transition de spin.^[26] Un ligand tridentate ne serait généralement pas le premier choix en tant que précurseur de complexes hexacoordinés chiraux. Si l'on considère les ligands tridentés symétriques L de la symétrie C_{2v} tels que la 2,2': 6',2''terpyridine et les composés 2,6-(hétéroaryl) pyridine apparentés, les complexes ML₂ de métal bis(tridentate) résultants se rapportent au D_{2d} centrosymétrique. En fait, jusqu'à présent, la chiralité a été introduite dans des complexes de terpyridine métallique utilisant soit des substituants chiraux ^[27], soit des terpyridines substituées asymétriquement induisant ainsi des configurations Δ / Λ, ^[28] ou encore en reliant les deux ligands avec un court spacer afin de différencier l'espace autour des ligands et d'obtenir des objets chiraux axiaux qui peuvent être distingués par des méthodes spectroscopiques. ^[29]

L'utilisation de TRISPHAT comme contre-ion du complexe de transition de spin [Fe(1-bpp)₂]²⁺ devrait conduire à des matériaux chiraux où la chiralité n'est pas présente directement sur le complexe Fe (II) mais à l'absence de centres d'inversion et de miroirs

imposé par le contre-anion chiral, comme cela arrive avec des composés achiraux organiques.^[30] La réaction d'une solution de TRISPHAT et de 1-bpp dans un mélange de dichlorométhane et d'acétonitrile avec du sulfate de fer dans du méthanol donne en quelques jours des prismes jaune-orange bien définis. Nous avons réalisé une étude de diffraction des rayons X à température ambiante et immédiatement après, nous avons refroidi le cristal à 120K pour vérifier la présence éventuelle de la transition de spin. Nous pourrions résoudre et raffiner les deux structures de convergence dans le groupe spatial *Ccca* orthorhombique plutôt rare. L'unité asymétrique montre que nous avons obtenu le complexe attendu $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$ (voir la figure III.18 et le tableau 2 ANNEXE 4 pour plus de détails). L'atome de Fe se trouve sur une position spéciale de 222 symétries, et l'atome P sur un axe 2. Nous avons donc une unité asymétrique montrant seulement le quart du fragment cationique et la moitié du fragment anionique. Cela a été complété par des molécules de dichlorométhane désordonnées d'un et demi, raffinées en tant que modèles à deux sites mais avec un paramètre d'occupation raffiné unique pour les deux sites (voir la section expérimentale pour plus de détails).

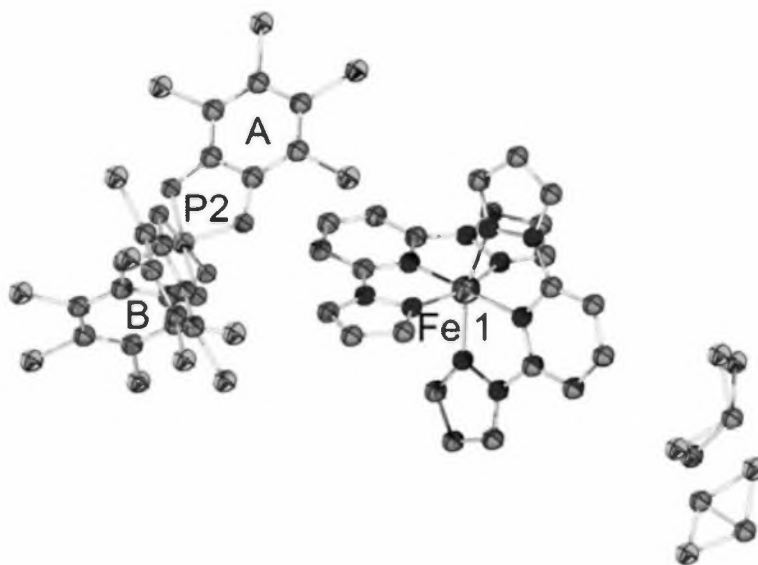


Figure III.18: Représentation des structures à 120 K de complexes $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$. L'anneau phényle TRISPHAT couché sur l'axe 2 a été marqué A, les deux autres anneaux liés symétrie B.

Contrairement à ce que l'on espérait, le complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$ est à bas-spin aux deux températures (les paramètres géométriques pertinents sont indiqués dans le

tableau III.4), avec des longueurs moyennes de liaison Fe-N de 1.953 (6) Å (120K) et 1.958 (6) Å (293K).^[17]

Une autre détermination structurale a ensuite été effectuée sur le même cristal à 360K. Les molécules de solvant dichlorométhane deviennent alors trop désordonnées pour être affinées avec un modèle discret, bien qu'une perte de solvant ne semble pas être le coupable, puisque la densité électronique éliminée avec la procédure SQUEEZE correspond exactement aux 24 molécules de dichlorométhane présentes dans la cellule, montrant que le cadre anionique / cationique forme une cage pour ces molécules de solvant. On observe que le cation reste à l'état bas-spin avec des longueurs moyennes de liaison Fe-N de 1,984 (7) Å. Comparé aux autres complexes à faible spin étudiés dans ce travail, le complexe 8, bien que de géométrie assez limitée en raison de la symétrie imposée par cristallographie, a des valeurs assez élevées des paramètres de distorsion Σ , à 90,0 (3) ° et ν , à 3,06 (à 120K). Néanmoins, en comparaison avec les complexes $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ précédemment publiés, pour lesquels les paramètres de distorsion ont été publiés ou que nous avons calculés pour l'état bas-spin, nous pouvons voir que les valeurs observées pour le complexe 8 sont similaires aux autres complexes bas-spin $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ structurellement caractérisés. En effet, les valeurs observées pour les phases HS sont plus élevées, et même beaucoup plus élevées pour les complexes qui ont été caractérisés comme étant piégés dans l'état HS.

Tableau III.4. Certaines longueurs des liaisons (Å) et angles (°) pour les complexes $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$ et $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{AcOEt})_6 \cdot (\text{MeOH})_2$. Les symboles sont les mêmes que dans le tableau 1.

Complex	$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$		$[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{AcOEt})_6 \cdot (\text{MeOH})_2$	
<i>T</i> (K)	120(2)	293(2)	360(2)	120(2)
Fe-N(1)/(N11)	1.988(2)	1.994(2)	1.926(3)	1.972(2)
Fe-N(3)/N(12)	1.883(3)	1.886(3)	2.013(2)	1.881(2)
<i>d</i> _{av}	1.953(1)	1.958(1)	1.984(1)	1.941(1)
Σ	90.0(3)	93.2(2)	103.0(3)	83.9(3)
<i>d</i> _{Fe-G}	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>IP</i>	9.6(1)	9.7(1)	10.0(1)	9.5(1)
ν	3.1	3.2	3.9	2.7

Nous avons ensuite examiné les interactions intermoléculaires pour rechercher la cause du manque de la transition de spin. Les principaux contacts intermoléculaires entre chaque cation et quatre TRISPHAT disposés tétraédriques autour du cation sont représentés. Fig. III.19. Il y a des liaisons hydrogène CH $\cdots$ O entre les trois atomes d'oxygène TRISPHAT face à une «pince» faite des deux atomes d'hydrogène en α de la liaison pontante pyridinepyrazole. La longueur des contacts entre les cations et les anions n'indique pas de fortes liaisons hydrogène^[31] qui pourraient expliquer l'état LS du complexe. De plus, un chlore de chaque anion TRISPHAT (sur le cycle phényle marqué A sur la figure III.18) pointe directement vers l'espace disponible entre les deux ligands 1-bpp tridentés, avec des interactions étroites $\pi \cdots \pi$ entre le chlore et les cycles aromatiques (la figure III.19). Ces contacts étroits entre les deux ligands sont susceptibles de bloquer toute expansion volumique du complexe qui irait jusqu'à la transition vers l'état de haut spin, et sont susceptibles d'être la cause de l'inhabituelle état de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$. Notez que le TRISPHAT C- La liaison Cl (5) est presque parfaitement alignée sur l'axe b (et orthogonale à l'axe de symétrie du TRISPHAT), avec un angle de seulement 2,0 (1) °. Les quatre anions TRISPHAT entrent alors dans des contacts similaires avec quatre autres cations, mais pas linéairement (angle Fe-P-Fe de 130,12 (1) °).

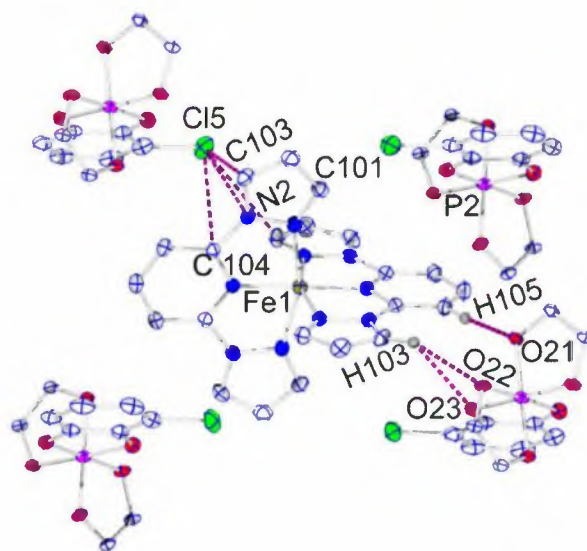


Figure III.19: Représentation des interactions intermoléculaires entre les cations et les anions TRISPHAT pour les complexes $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$ à 120K (en haut).

En considérant la structure le long de l'axe c (voir Fig. III.20), on peut voir que nous avons des couches en forme de losange 2D organisées parallèlement au plan (001), les cations constituant les sommets (angle au sommet de 70.9°). Des anions TRISPHAT tête-à-queue, alternativement au-dessus et en dessous du plan des cations, relient ces sommets. Les anneaux de phényle TRISPHAT A sont orientés orthogonalement à ces couches, pointant vers la couche. Les anneaux phénylés B sont suspendus au-dessus et en dessous de l'espace central de la grille de losange, pointant vers l'extérieur la couche, formant un espace protégé qui est rempli de molécules de solvant de dichlorométhane, elles-mêmes organisées en octaèdre. La conservation de bons diagrammes de diffraction des rayons X à monocristal à 360K montre que les molécules de solvant sont piégées très efficacement dans ces cavités, bien que la température soit bien au-dessus du point d'ébullition du dichlorométhane.

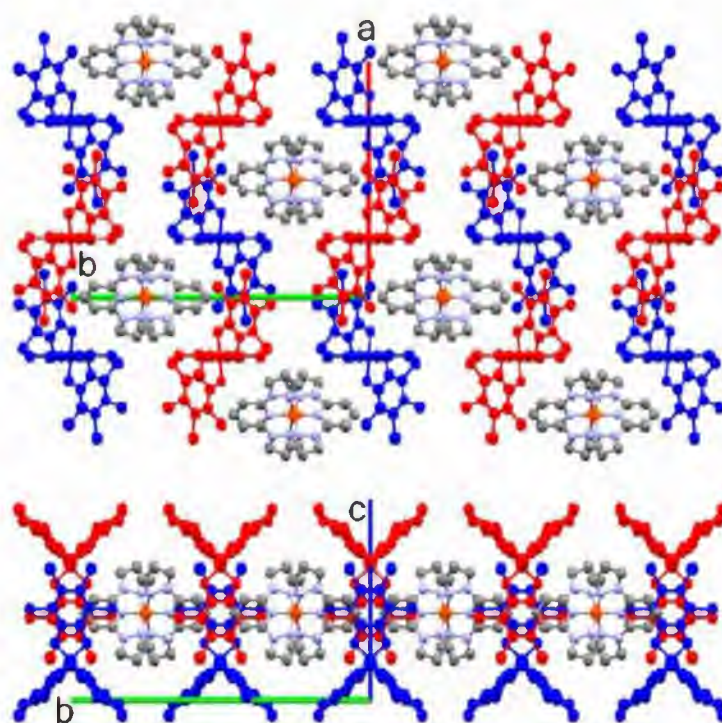


Figure III.20: la représentation Ball et du bâton de l'emballage cristallin à 120K pour le complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$ comme le montre le long de c (en haut). molécules TRISPHAT-dessus du plan de cations sont en rouge, les molécules TRISPHAT-dessous du plan de cations en bleu.

Les couches sont ensuite empilées l'une sur l'autre, avec des "bosses" d'une couche correspondant à une "cavité" dans la couche supérieure (ou inférieure), et vice-versa. Chaque anion TRISPHAT est lié à 3 autres anions (voir ANNEXE 4 Tableau 7). Le premier le long de [001] est l'image par le plan de glissement à travers ($\frac{1}{4}$, y, z), partageant le même axe 2. Le cycle phényle, marqué A sur la figure III.18, de cette image TRISPHAT pointe vers l'espace

entre les deux cycles phényle marqués B de l'anion de départ, avec des contacts Cl $\cdots$ Cl très courts à 3.347 (1) Å qui expliquent la cohésion de la structure.^[23] Les deux autres anions [100] sont reliés par des centres d'inversion au premier et les contacts sont assurés par les contacts Cl $\cdots$ Cl et Cl $\cdots$ O^[23] et l'empilage π des anneaux phénylés B. Il existe également un contact Cl $\cdots$ Cl entre un cycle phényle B et une molécule solvant dichlorométhane.

III.3.6 la chiralité des complexes métalliques Bis (tridentés)

La conclusion la plus intéressante de cette analyse d'emballage est que les centres d'inversion du groupe spatial Ccca sont tous positionnés entre les couches. La conclusion immédiate, qui peut être vérifiée visuellement sur chaque anion TRISPHAT de la figure III.21, est que les couches sont isochirales, c'est-à-dire que les configurations Δ et Λ des anions TRISPHAT sont séparées dans chaque couche. Puisque les contacts intralayer entre les anions sont médiés par les cations Fe (II), cela signifie qu'une certaine forme de reconnaissance chirale est en train de se produire, et que nous avons transformé le complexe de métal bis (tridentate) en une espèce chirale, sans aucune substitution.

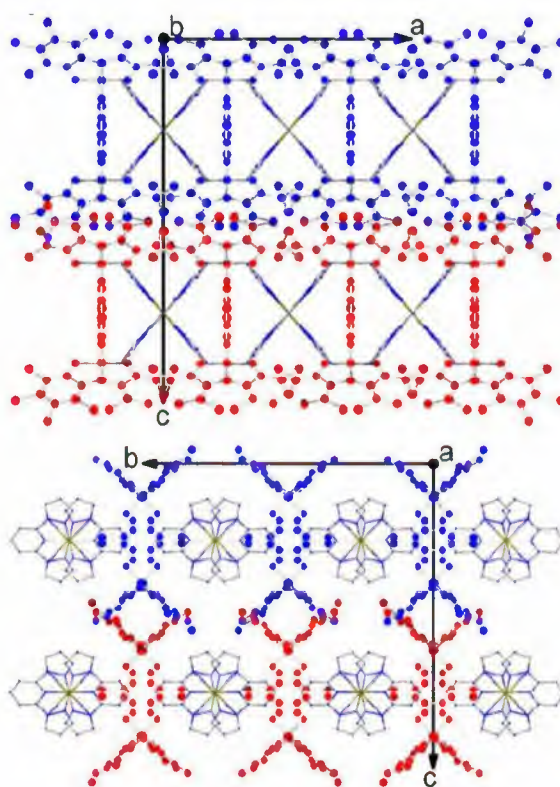


Figure III.21: Représentation de l'emballage cristallin à 120K pour le complexes $[\text{Fe}(1\text{-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$ comme le montre le long de b (en haut).-TRISPHAT molécules Δ sont en rougeboules et bâtonnets de la représentation, en bleu pour-TRISPHAT molécules Λ .Les cations sont attirés dans la représentation du fil.

III.3.6.1 Complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2$

a) Synthèses

Lors de la superposition d'une solution de méthanol 2mL de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7.\text{SO}_4$ (3.475mg, 12.5 μmol) sur une solution fraîchement préparée de 2,2': 6', 2''-terpyridine (5,832mg, 25 μmol) et TRISPHAT.HNBU_3 (23,874mg, 25 μmol) dans 3,5mL d'acétate d'éthyle, dans un tube de Schlenck sous azote, un précipité violet se forme immédiatement à l'interface. Après 1 à 2 jours, violet seul. La structure peut être résolue de manière satisfaisante et affinée dans le groupe spatial C_{cca} . L'unité asymétrique montre un motif identique au complexe 8, avec le ligand tpy à la place du ligand 1-bpp, bien que la position de Wyckoff l'atome de fer est maintenant a. Des molécules de solvant de co-cristallisation sont également présentes, et certaines molécules de méthanol et d'acétate d'éthyle ont pu être identifiées, bien qu'elles se soient révélées trop désordonnées pour être affinées avec un modèle discret. qui a été cristallisé avec des molécules CH_2Cl_2 de symétrie C_{2v} qui peuvent accueillir le sy opération mmetry du groupe spatial C_{cca} , le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2$ a été cristallisé avec des molécules de solvant de symétrie de groupe de point inférieur, expliquant ainsi le désordre. La procédure SQUEEZE a été de nouveau appliquée, donnant 4 volumes de 682 $\text{\AA}^3$ et 318e- chacun, qui ont ensuite été affectés aux molécules 324e- de 6 éthylacétate et 2 méthanol. Les fragments cationiques et anioniques ont ensuite été affinés jusqu'à la convergence finale en utilisant l'ensemble de données modifié.

b) Étude cristallographique et Propriétés magnétiques

Nous avons vérifié ce point avec l'archétype 2,2': 6', 2''-terpyridine (tpy), dont les complexes ont toujours été considérés comme achiral. La réaction d'une solution de tpy et de TRISPHAT dans de l'acétate d'éthyle avec une solution méthanolique de sulfate de fer donne en quelques jours des monocristaux de type plaque violette. L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à 120K, et la résolution et le raffinement de la structure dans (encore) le groupe spatial C_{cca} ont donné des résultats étonnamment similaires au complexe $[\text{Fe}(1\text{-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$. L'unité asymétrique obtenue confirme que nous avons obtenu le complexe attendu $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2$ (voir Fig. III.22 et ANNEXE 4 Tableau 2 pour plus de détails). De nouveau, le fragment cationique est sur une position spéciale de symétrie 222, et le fragment anionique sur un axe 2. Le complexe est également solvaté, mais aucun modèle discret n'a pu être affiné de façon satisfaisante.

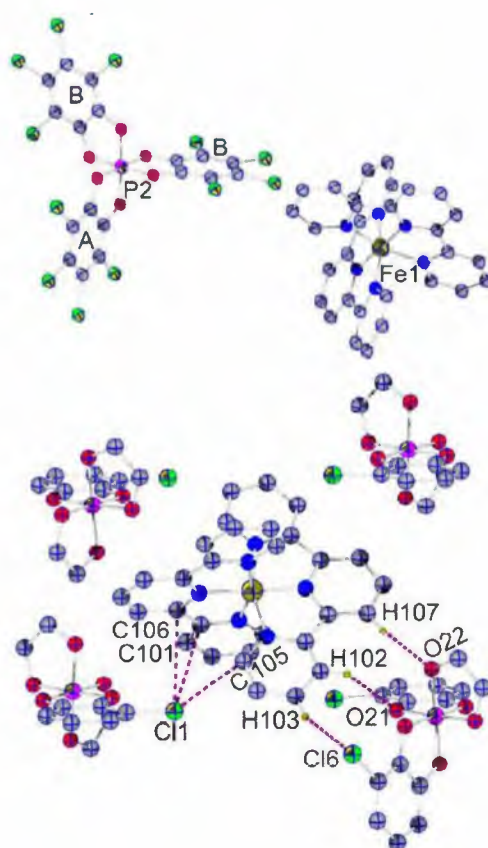


Figure III.22: Représentation de la structure à 120K, avec Atom a adopté le système de numérotation des complexes $[\text{Fe}(\text{tpa})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{AcOEt})_6 \cdot (\text{MeOH})_2$ ($[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{AcOEt})_6 \cdot (\text{MeOH})_2$) (haut). phényle anneaux TRISPHAT sur l'axe 2 ont été marqués A, la symétrie liées à d'autres cycles que B. Représentation des interactions intermoléculaires entre cations et anions TRISPHAT (en bas). atomes d'hydrogène et de chlore substitués par des cycles phényle TRISPHAT anions ont été omis pour plus de clarté à l'exception de ceux qui sont pertinents. ellipsoïdes de déplacement sont établis au niveau de la probabilité de 50%. longueurs des liaisons significatives (A) et angles

Les complexes $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ sont LS et ne présentent pas de transition de spin contrairement à leurs analogues de Co (II),^[58] sauf s'ils sont insérés comme dopants dans des matrices isostructurales d'autres métaux, auquel cas ils présentent une durée de vie étonnamment longue. états excités HS photo-induits.^[59] Ici, comme prévu, le complexe est à faible rotation (voir le tableau 4 pour les données pertinentes, comparé à d'autres complexes à faible spin dans ce travail), et déformé similairement au complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$. L'analyse de l'emballage fournit des résultats étonnamment similaires à complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$ (voir figure III.22, et ANNEXE 4 tableau 8), avec une organisation isochirale identique dans des couches parallèles au plan (001) (voir la figure III.23). Nous mettons en avant l'explication suivante, dérivée du travail effectué sur les complexes

octaédriques homogènes de monodentate évoqués ci-dessus ^[7] qui ont montré la possibilité de réduire la symétrie des complexes chiraux (twist de Bailar) de Oh à D3. Nous nous trouvons ici confrontés à une situation similaire, dans le sens où la symétrie des groupes de points des cadres $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ peut facilement être réduite de D2d à D2 par une simple rotation autour de l'axe central N-Fe-N (voir Schéma III.1).

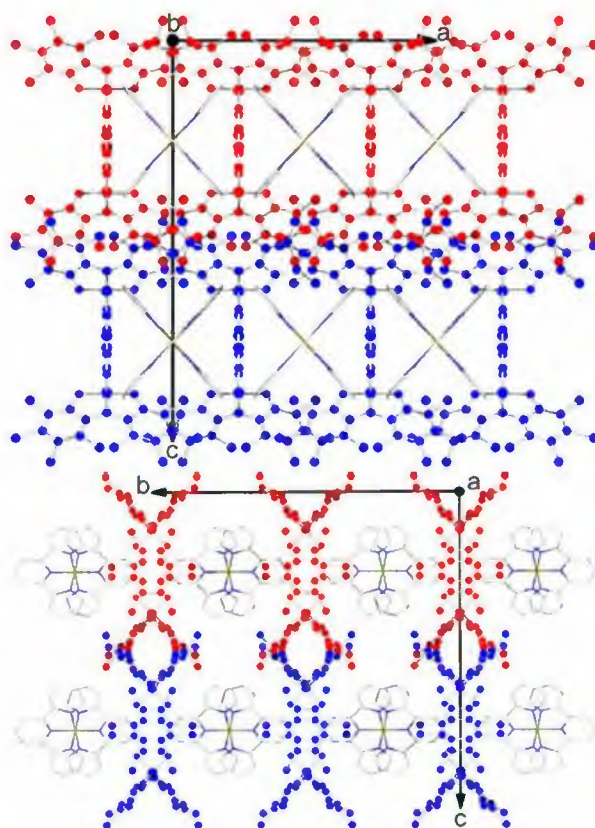


Figure III.23: Représentation de l'empilement cristallin à 120K pour le complexe.

$[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2 (\text{AcOEt})_6 (\text{MeOH})_2$ comme on le voit sur B (en haut), et comme on le voit sur un fond. -TRISPHAT molécules Δ sont en rouge boules et bâtonnets de la représentation, en bleu pour-TRISPHAT molécules Λ . Les cations sont attirés dans la représentation du fil.

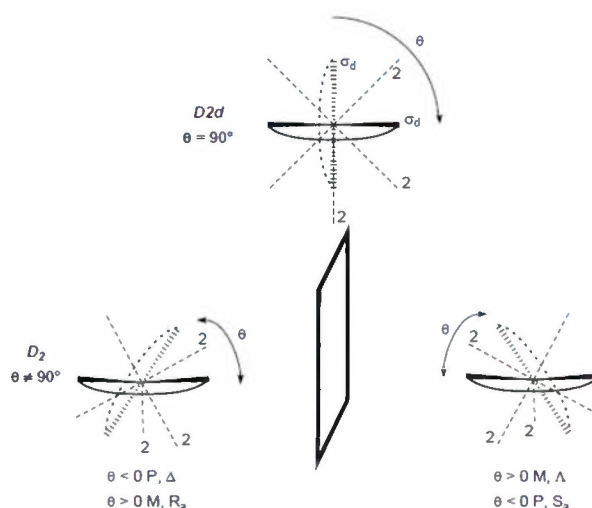


Schéma III. 1. Conformations d'une L_2M complexe pour un ligand L de symétrie C_2 . D_{2d} et symétries D_2 et de la nomenclature correspondant. Convention sur les lignes des mesures à partir Skew-O de l'arrière ligand, la convention chiralité axiale vers l'avant de ligand.

Plus précisément, si l'on considère un ligand tridenté L de symétrie C_{2v} tel que 1-bpp et tpy, le complexe ML_2 homoleptique avec deux ligands orthogonaux peut être décrit dans le groupe ponctuel D_{2d} centrosymétrique et comme tel être achiral. Mais si les ligands sont tournés les uns par rapport aux autres le long de l'axe commun C_2 , alors nous nous retrouvons avec un complexe appartenant au groupe de points D_2 chiraux, avec seulement les trois axes C_2 orthogonaux conservés. En solution cette rotation serait certainement dynamique et verrait un équilibre entre les deux atropisomères, mais à l'état solide on peut s'attendre à pouvoir geler une conformation et la faire préférer relativement à l'autre.

hélicoïdale (deux droites parallèles inclinées). Comme le montre le schéma III.1, le complexe est caractérisé par l'angle aigu entre les plans moyens des deux ligands. Nous pouvons suivre ensuite l'une des deux conventions de nomenclature, toutes deux sanctionnées par l'UICPA. La première est la convention de la ligne d'asymétrie pour les espèces hélicoïdales ^[34], conduisant à des conformations (Δ , Λ) (ou aux désignations P , M non-IUPAC). La seconde est la convention CIP pour les atropisomères axiaux.^[35] Fait intéressant, nous avons le même cas que les biphényles doublement pontés où tous les substituants sont égaux et les molécules appartiennent au groupe de points D_2 .^[36] Dans notre cas, on se retrouve avec des conformations (R_a , S_a) (ou non IUPAC les désignations M , P). Malheureusement, les angles considérés par chaque convention sont de signes opposés, et donc nous pouvons décrire le complexe comme P ou M en fonction de quelle convention est suivie! Cette notation doit donc être évitée, et nous avons choisi ici (arbitrairement) de suivre la convention de la droite oblique avec la notation (Δ , Λ).

En considérant le plan moyen FeN_3 pour chaque ligand tridenté, nous voyons que nous avons des angles entre plans de $86.70(6)^\circ$ à 120K (décroissant légèrement à $85.98(6)^\circ$ à 360K) pour le complexe 8, et $87.14(4)^\circ$ pour complexe 9. Pour les deux complexes, la conformation Λ est associée 4 et inversement à Δ -TRISPHAT. Nous avons souligné ci-dessus la faiblesse relative des liaisons hydrogène entre les anions TRISPHAT et les complexes. Il serait alors plus plausible que l'interaction par laquelle l'information chirale est transférée de l'anion au cation soit en fait l'insertion de l'atome de chlore du cycle phényle TRISPHAT marqué A entre les deux ligands tridentés du cation comme peut être vu sur la figure III.24 pour le complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2$. Il est donc clairement visible que le quadrant spatial occupé par l'atome de chlore correspond à l'angle obtus entre les plans moyens des ligands.

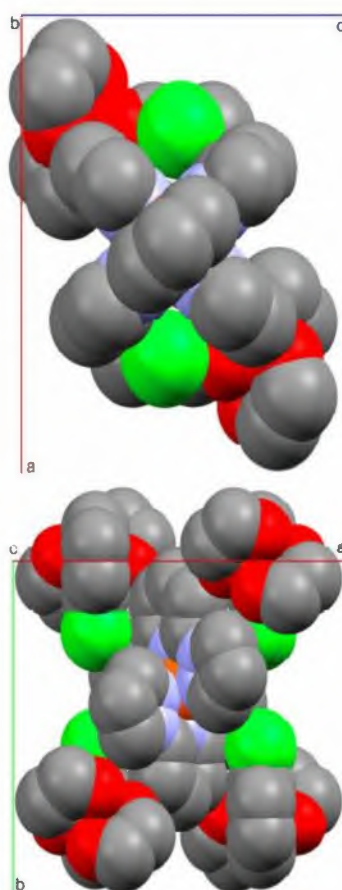


Figure III.24:. Interaction médiatisée par une Chiral Cl^{***} il Un contact entre anions et TRISPHAT-A-8. La représentation de van der Waals est observé le long b (en haut) et c (en bas). Atomes d'hydrogène et de chlore substitués par des cycles phényle TRISPHAT anions ont été omis pour plus de clarté à l'exception de ceux qui sont pertinents.

Cela signifierait que la chiralité du complexe est directement induite par les caractéristiques chimiques du contre-anion TRISPHAT. Avec des contre-ions achiraux normaux, $[\text{Fe}(\text{1-bpp})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ devraient alors se comporter comme des entités achirales et préférentiellement se cristalliser dans des groupes spatiaux avec des opérations d'inversion et de symétrie miroir. S'il est vrai que les espèces achirales peuvent néanmoins se cristalliser dans les groupes spatiaux de Sohncke, on considère généralement qu'elles forment des motifs chiraux lorsqu'elles sont empaquetées dans le cristal ^[37]. Un contrôle indirect de la nature chirale des 2 complexes consiste alors à vérifier l'occurrence des groupes spatiaux de Sohncke dans des structures similaires rapportées dans la CSD. Un point important doit cependant être abordé: la fréquence naturelle des groupes spatiaux de Sohncke pour les complexes de coordination. Certaines indications sont présentes dans la littérature sur leur fréquence pour les structures dans la CSD soit généralement (19%, avec une fréquence croissante quand la symétrie est augmentée)^[64] ou pour les composés organiques après exclusion des composés naturels (environ 8%). Néanmoins, nous n'avons trouvé aucune indication concernant les complexes de coordination. Nous avons ensuite effectué une étude rapide des 494228 structures déposées disponibles dans la CSD, ^[10] limitant aux structures où les coordonnées 3D étaient disponibles (voir le tableau 9 ANNEXE 4 pour des Informations supplémentaires). Une restriction supplémentaire à $R_1 \leq 0,075$ et aux structures non polymériques a été observée pour ne pas affecter les résultats de façon significative (voir le tableau 10 ANNEXE 4). ^[39]

Nous commenterons brièvement ces résultats. La fréquence globale de 17% des groupes spatiaux de Sohncke parmi les 454592 structures pour lesquelles des coordonnées 3D sont disponibles est étonnamment proche du résultat de 19% de 1994^[38], compte tenu de l'énorme augmentation des structures déposées. ^[40] Si l'on considère seulement les structures contenant du métal, soit en général, soit en se limitant aux métaux de transition ou même aux complexes hexacoordinés, il est tout à fait surprenant de constater que l'apparition de structures cristallisées dans les groupes spatiaux de Sohncke s'avère assez stable. % Lorsque l'on considère le sous-ensemble des complexes de métaux de transition coordonnés par six ligands à base d'azote, cette fréquence est quelque peu élevée à 11,5%. ^[41] Ces chiffres doivent cependant être considérés avec un certain soin: ces sous-ensembles de SDR n'ont pas été systématiquement inspectés pour éliminer les structures problématiques ou les composés chiraux, en raison du grand nombre de personnes impliquées. Néanmoins, cette stabilité

statistique par rapport à tant de structures et les changements négligeables apportés en excluant les structures polymères et de qualité médiocre ^[17d] nous portent à croire qu'un examen aussi rapide ne modifierait pas de manière significative les fréquences que nous avons trouvées. Si l'on considère le problème en question, si les complexes métalliques véritablement bis (tridentés) sont plutôt des espèces achirales, l'occurrence des groupes spatiaux de Sohncke dans les structures rapportées dans la CSD devrait être proche de 10%.

Nous avons ensuite recherché les complexes ML₂, avec L étant tpy, son dérivé hydroxyle 2,2':6',2''-terpyridine-4'-ol (4-tpyOH), 1-bpp et son 3-isomère 2,6-bis (pyrazol-3-yl) pyridine (3-bpp). La plupart des complexes tpy ^[42] et 4-tpyOH Co (II) ^[68] d'une part, et des complexes 1-bpp et 3-bpp Fe (II) ^[26] d'autre part, montrent SCO. Le tableau 5 présente les statistiques sur les structures trouvées, et le tableau 11 ANNEXE 4 indique les REFCODES de la SDR et certains paramètres des structures étudiées.

Comme on peut le voir, pour les ligands tpy, 4-tpyOH et 1-bpp, la fréquence des groupes spatiaux de Sohncke est significativement plus élevée que les 10% attendus. Les complexes du ligand 1-bpp cristallisent même de manière prédominante dans les groupes spatiaux de Sohncke. Ce comportement est clairement hors de la ligne pour les espèces vraiment achirales, et étonnamment cela n'a pas été noté dans les compilations antérieures axées sur le motif de l'embrasement de terpy. ^[44] Néanmoins, pour le ligand 3-bpp, les structures rapportées des complexes de métaux de transition sont toutes soit centrosymétriques, soit au maximum polaires. Nous avons examiné en détail ces structures, en particulier l'angle θ entre les plans moyens de FeN₃ (voir le tableau S22 dans les informations supplémentaires), afin de rechercher une corrélation possible pour les structures cristallisées dans les groupes spatiaux de Sohncke. Une telle corrélation n'est pas évidente, puisque les complexes dans les groupes spatiaux centrosymétriques montrent de fortes déviations de θ par rapport à la valeur achirale de 90 ° et inversement les complexes dans les groupes spatiaux de Sohncke montrent θ de 90 °. Notre conclusion est que les complexes de métaux bis (tridentés) considérés peuvent effectivement être considérés comme des espèces chirales lorsqu'ils s'écartent de la symétrie D_{2d}. Mais les effets sur la formation de cristaux ne sont pas forts, et d'autres facteurs peuvent facilement prendre le dessus en déterminant la centrosymétrie, d'autant plus que la barrière d'énergie de conversion Λ / Δ en solution est certainement assez faible.

En ce qui concerne la transition de spin, les SCO [Co(tpy)₂]²⁺ ont cristallisé tous dans des groupes spatiaux centrosymétriques. Une seule structure dans le groupe spatial P₂₁₂₁₂ peut être trouvée, clathrate {[Co(tpy)₂][(μ₂-CN)6(μ₂-NCS)₂Cu₆]}_n, sans propriétés magnétiques

rapportées. Deux complexes SCO $[\text{Co}(\text{4-tpyOH})_2]^{2+}$ chiraux sont trouvés, avec ClO_4^- et BF_4^- comme contre-anions. Les deux structures sont isomorphes. Fait intéressant, ce dernier composé montre également un polymorphe SCO centrosymétrique, qui se convertit irréversiblement à la forme chirale à 340 K.^[43b] Pour le ligand 1-bpp, les complexes $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (2 solvatomorphes et les solutions solides avec les dérivés du perchlorate) sont à la fois chirales et SCO. La solution solide est assez intrigante puisqu'en allant vers le complexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$, la structure finit par centrosymétrique et HS. La différence dans la formation de cristaux provoquée par la présence d'opérations de symétrie inadéquates est donc suffisante pour modifier complètement le comportement magnétique du complexe^[45].

Références

1. Z. S. Derewenda, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 246-258.
 2. S. E. Wolf, N. Loges, B. Mathiasch, M. Panthöfer, I. Mey, A. Janshoff, W. Tremel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 5618-5623. b) M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 3680-3832. c) N. Loges, S. E. Wolf, M. Panthöfer, L. Müller, M.-C. Reinnig, T. Hoffmann, W. Tremel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 3683-3686.
 3. H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807-1850.
 4. a) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 302-322. b) J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1183-1192. c) R. J. Warr, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9351-9362.
 5. a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143-1170. b) A. H. Hoveyda in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Second Revised and Enlarged Edition (Eds M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 257-269.
 6. H. Zabrodsky, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 462-473.
 7. a) S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1499-1503. b) P. Alemany, S. Alvarez, D. Avnir, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1952-1957. c) S. Alvarez, P. Alemany, D. Avnir, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 313.
 8. Complexes [TaMe₆]⁻, [NbMe₆]⁻, [Zr(SC₆H₄-4-OMe)₆]₂⁻
 9. a) T. Matsuura, H. Koshima, *J. Photochem. Photobiol. C* **2005**, 6, 7-24. b) I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, *Chirality* **2008**, 20, 330-336.
 10. G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 147-183.
 11. a) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.* **1962**, 5, 541-563. b) D. L. Portigal, E. Burstein, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 603-608.
 12. a) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493-494. b) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5081-5084.
 13. a) G. L. J. A. Rikken, J. Fölling, P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 236602/1-4. b) V. Kristić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11315-11319.
 14. D. B. Amabilino, J. Veciana, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 253-302.
 15. a) R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4633-4640. b) E. Coronado, C. Giménez-Saiz, J. M. Martínez-Agudo, A. Nuez, F. M. Romero, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2003**, 22, 2435-2440. c) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4810.
 16. C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 729-734.
 17. a) N. Domingo, P. Gerbier, J. Gómez, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Tejada, J. Veciana, *Polyhedron* **2003**, 22, 2355-2358. b) P. Gerbier, N. Domingo, J. Gómez-Segura, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Tejada, B. E. Williamson, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2455-2460. c) C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10022-10024. d) R. Singh, A. Banerjee, E. Colacio, K. Krishna Rajak, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4753-4762.
-

-
18. a) C.-F. Wang, D.-P. Li, X. Chen, X.-M. Li, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2009**, 6940-6942. b) E. Pardo, C. Train, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, C. Paulsen, *Chem. Commun.* **2010**, DOI: 10.1039/b920231e.
19. The one SCO complex identified as chiral, a Fe(III) dithiocarbamate homoleptic complex crystallizing in the $P2_1$ spacegroup (J. Albertsson, I. Elding, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, 33, 703-717.) shows in fact an asymmetric unit with two complexes of opposite helicities.
20. H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67-108.
21. J. K. McCusker, H. Toftlund, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 1797-1804.
22. R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 361-368.
23. a) Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1614-1618. b) Y. Ikuta, M. Ooidemizu, Y. Yamahata, M. Yamada, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7001-17. c) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8406-8416. d) Y. Sunatsuki, H. Ohta, M. Kojima, Y. Ikuta, Y. Goto, N. Matsumoto, S. Iijima, H. Akashi, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4154-4176. e) N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9304-9307.
24. D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.-M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271-281.
25. N. Bréfuel, S. Imatomi, H. Torigoe, H. Hagiwara, S. Shova, J.-F. Meunier, S. Bonhommeau, J.-P. Tuchagues, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8126-8135.
26. Spacegroups belonging to one of the 11 crystal classes allowing enantiomorphism, see H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 905-921.
27. T. Sato, K. Nishi, S. Iijima, M. Kojima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7211-7229.
28. a) H. Higashikawa, K. Okuda, J.-I. Kishine, N. Masuhara, K. Inoue, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1022-1023. b) H. Higashikawa, H. Honda, D. Urakami, J. Kishine, M. Akita, S. Hayami, K. Inoue, poster communication, 11th ICMM, Firenze, Italy, **2008**.
29. M. Mito, K. Iriguchi, H. Deguchi, J. Kishine, K. Kikuchi, H. Ohsumi, Y. Yoshida, K. Inoue, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 012406/1-4.
30. P. Fischer, F. Hache, *Chirality* **2005**, 17, 421-437.
31. a) M. Nakano, T. Nitta, K. Yamaguchi, B. Champagne, E. Botek, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4105-4111. b) S. Ohta, M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, R. Kishi, N. Nakagawa, B. Champagne, E. Botek, A. Takebe, S. Umezaki, M. Nate, H. Takahashi, S. Furukawa, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3633-3641. c) M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001-033004. d) H. Fukui, R. Kishi, T. Minami, H. Nagai, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, M. Nakano, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 8423-8429.
32. E. Meggers, *Chem. Eur. J.* **2009**, 16, 752-758.
-

-
33. a) J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, *Tet. Lett.* **1998**, 39, 4825-4828. b) J. Lacour, S. Constant, V. Hebbe, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3580-3588. c) F. Favarger, C. Goujon-Ginglinger, D. Monchaud, J. Lacour, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8521-8524. d) C. Pérollier, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Chirality* **2008**, 20, 313-324. e) S. Constant, J. Lacour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 250, 1-41.
34. a) J. J. Jodry, J. Lacour, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4297-4304. b) K. Sénéchal-David, L. Toupet, O. Maury, H. Le Bozec, *Cryst. Growth Design* **2006**, 6, 1493-1496. c) L. Mimassi, C. Cordier, C. Guyard-Duhayon, B. E. Mann, H. Amouri, *Organometallics* **2007**, 26, 860-864.
35. J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Halldimann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2379-2380. b) T. Bark, A. von Zelewsky, D. Rappoport, M. Neuburger, S. Schaffner, J. Lacour, J. Jodry, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4839-4845. c) J. J. Jodry, R. Frantz, J. Lacour, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3329-3331.
36. D. Monchaud, J. J. Jodry, D. Pomeranc, V. Heitz, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, J. Lacour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2317-2319.
37. M. Koenig, A. Kläbe, A. Muñoz, R. Wolf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 40-4.
38. J. Cavezzan, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, A. Kläbe, *Tet. Lett.* **1979**, 20, 795-798.
39. a) G. E. Ryschkewitsch, J. M. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7234-7238. b) N. C. Habermehl, P. M. Angus, N. L. Kilah, L. Norén, A. D. Rae, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1445-1462.
40. S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003** 125, 6795-6802.
41. Cambridge Structural database version 5.30, update 4 (September 2009): F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **2002**, 58, 380-388.
42. a) D. C. Craig, H. A. Goodwin, D. Onggo, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1147-1169. b) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1645-1663. c) A. T. Baker, N. J. Ferguson, H. A. Goodwin, A. D. Rae, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 623-638. d) J. Elhaïk, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2006**, 823-830.
43. M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2007**, 26, 3523-3576.
44. a) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527-622. b) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2546-2551. c) P. Guionneau, M. Marchivié, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97-128. d) B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
45. a) K. Miyoshi, S. Izumoto, H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 3475-3482. b) K. Miyoshi, S. Izumoto, K. Nakai, H. Yoneda, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4654-4657. c) T. Mizuta, K. Sasaki, H. Yamane, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1055-1064.
46. S. D. Bergmann, R. Frantz, D. Gut, M. Kil, J. Lacour, *Chem. Commun.* **2006**, 850-852.
47. T. Balic Zunic, I. Vickovic, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 305-306.
48. a) A. M. Greeaway, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8080-8084. b) B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214-6221. c) L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565-1571. d) M. Hostettler, K. W. Toernroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4589-4594.
-

-
49. a) G. A. Renovitch, W. A. Baker Jr., J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 6377-6378. b) B. A. Katz, C. E. Strouse, Inorg. Chem. **1980**, 19, 658-665.
50. a) F. F. Awwadi, R. D. Willett, K. A. Peterson, B. Twamley, Chem. Eur. J. **2006**, 12, 8952-8960. b) A. Gavezzotti, Mol. Phys. **2008**, 106, 1473-1485. c) T. T. Thu Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 3838-3841.
51. N. Bréfuel, S. Shova, J.-P. Tuchagues, N. Matsumoto, Chem. Lett. **2005**, 34, 1092-1093.
52. C. Papatriantafyllopoulou, E. Manessi-Zoupa, A. Escuer, S. P. Perlepes, Inorg. Chim. Acta **2009**, 362, 634-650.
53. M. A. Halcrow, Coord. Chem. Rev. **2005**, 249, 2880-2908.
54. U. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, Modern Terpyridine Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
55. A. von Zelewsky, Stereochemistry of coordination compounds, Wiley, Chichester, **1996**.
56. a) H. S. Chow, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, Dalton Trans. **2003**, 4568-4569. b) H. Shan Chow, E. C. Constable, R. Frantz, C. E. Housecroft, J. Lacour, M. Neuburger, D. Rappoport, S. Schaffner, New J. Chem. **2009**, 33, 376-385.
57. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 48-76.
58. a) S. Kremer, W. Henke, D. Reinen, Inorg. Chem. **1982**, 21, 3013-3022. b) B. N. Figgis, E. S. Kucharski, A. H. White, Aust. J. Chem. **1983**, 36, 1537-1561.
59. a) F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 3699-3700. b) H. Oshio, H. Spiering, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gülich, Inorg. Chem. **2001**, 40, 1143-1150. c) A. Hauser, C. Enachescu, M. Lawson Daku, A. Vargas, N. Amstutz, Coord. Chem. Rev. **2006**, 250, 1642-1652.
60. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005, The Royal Society of Chemistry, **2005**, IR-9.3.4.11.
61. G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 5384-5427.
62. K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl Jr., J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 1710-1733.
63. see SiO₂ in α -quartz or NaClO₃, for organic examples see ref 9.
64. a) C. P. Brock, J. D. Dunitz, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1994**, 242, 61-69. b) C. P. Brock, J. D. Dunitz, Chem. Mater. **1994**, 6, 1118-1127.
65. This can be understood since with the advent of 2D detectors in the mid-90s the average quality of structures has quite improved, see http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/statistics/entry_stats_hist.php4.
66. References 64 considered a set of 33586 structures, only 37% of the whole number of deposited structures in the CSD dataset at the time.
67. Comparing Fe, Mn, Co and Ru based complexes, the Sohncke spacegroups frequency is seen to be abnormally high for Co based complexes, which is likely to account for this small increase for MN₆ complexes. Fe, Mn and Ru are on the contrary in line with global figures with frequencies about 8-9%.
-

-
68. a) A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 9-10. b) A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **6** 45, 4413-4422.
69. a) M. L. Scudder, H. A. Goodwin, I. G. Dance, *New. J. Chem.* **1999**, 23, 695-705. b) J. McMurtrie, I. Dance, *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, 7, 216-229.
70. {[Co(**tpy**)₂][(μ_2 -CN)₆(μ_2 -NCS)₂Cu₆]}_n: YEZDOX; [Co(**4-tpyOH**)₂](ClO₄)₂: WOWZEN; [Co(**4-tpyOH**)₂](BF₄)₂: PEJHOC; [Fe(**1-bpp**)₂](BF₄)₂: XENBEX; [Fe(**1-bpp**)₂](BF₄)₂(MeNO₂)_{2.9}(H₂O): ADIYOB; [Fe(**1-bpp**)₂](ClO₄)_{0.44}(BF₄)_{1.56}: CIDJAB; [Fe(**1-bpp**)₂](ClO₄)_{1.13}(BF₄)_{0.87}: CIDJEF;
71. M. Zeggar, P. Rosa, unpublished results.
72. M. Ishihara, H. Togo *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1474-1480.
73. F. H. Herbststein, *Acta. Cryst. B* **2000**, 56, 547-557.
74. HKL (Denzo&Scalepack): Z. Otwinowski, W. Minor, *Macromol. Crystallogr. A* **1997**, 276, 307-326.
75. EvalCCD: A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 220-229. SADABS: G. M. Sheldrick, Version 2.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2003**. SORTAV: R.H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 396-397.
76. SHELX: G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, 64, 112-122.
77. WinGX: L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837-838.
78. MERCURY CSD 2.2: C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470. DIAMOND 3.2c: Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
79. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 563-571.
80. SQUEEZE: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46, 194-201.
81. PLATON: A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7-13.
-

Partie II

CHAPITRE IV

COUCHES MINCES

IV.1. Introduction

La technologie des composés nanométriques est essentiellement basée sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces. Ce type de matériau s'est fortement développé à la fin du 20^{ème} siècle, et est devenu l'une des voies les plus prometteuses aussi bien dans la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée, que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs. Leur réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie ^[1]. Dans ce chapitre un grand intérêt sera apporté aux couches minces (définition, historique, domaines d'applications, techniques de dépôts, ainsi que leurs propriétés).

IV.2. Couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support solide appelé substrat, dont l'une des dimensions (épaisseur) a été fortement réduite (**Figure.IV.1**). Cette faible mensuration donne la première caractéristique d'une couche mince. L'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau déposé. Une couche mince d'un même matériau déposée sur un substrat pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes ^[2].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces, est liée au fait que dans l'état massif, le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés sont négligées, tandis que dans une couche mince ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérantes ^[3]. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet bidimensionnelle sera important. Lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés d'un matériau massif ^[5].

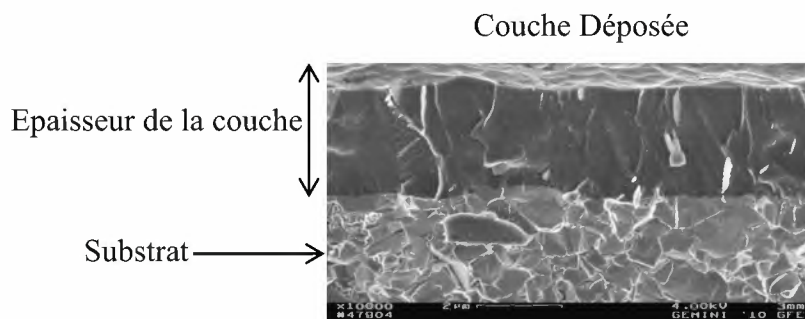


Figure. IV.1: Couche mince d'un matériau déposée sur un support solide.

L'histoire des couches minces a commencé avec l'élaboration des premiers miroirs d'argent obtenus par déposition par bain chimique (CBD). Cette technique a été réalisée par le chimiste allemand Justus Von Liebig en 1835 ^[6-7], qui déposa une fine couche d'argent métallique sur du verre, par réduction du nitrate d'argent en solution (**Figure. IV.2**).

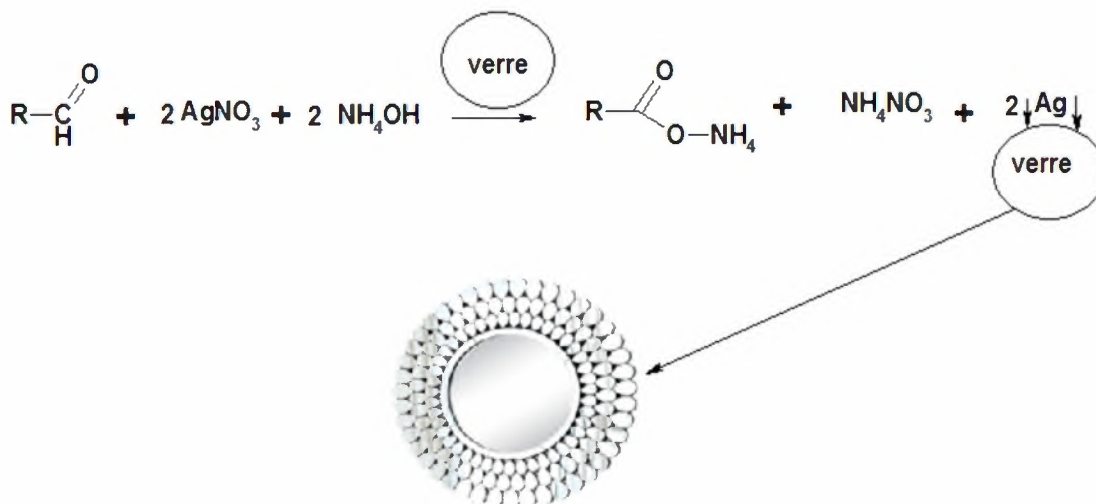


Figure.IV.2: Fabrication des premiers miroirs à partir de la réduction du nitrate d'argent en solution par bain chimique (CBD) (Liebig, 1835) ^[6-7].

Le premier film d'un composé semi-conducteur a été obtenu par CBD à partir de solutions de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), acétate de plomb $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}]$, sulfate de cuivre (CuSO_4), et tartrate d'antimoine déposés sur divers matériaux. Les films de PbS , CuS et SbS formés sont de couleurs brillantes ^[8].

En 1884, Emerson et Reynolds ^[9] ont réalisé un dépôt de films de PbS par réaction entre la thio-urée et le tartrate de plomb alcalin. Le sulfure métallique obtenu sur les parois du bûcher est sous forme de couches spéculaires. Les premières études d'empilements multicouches avec des rayons X remontent aux années 1930. A l'époque, le principal intérêt de ces multicouches, appelées « cristaux artificiels », était d'étendre le domaine d'étude des rayons X vers les grandes longueurs d'onde. La première multicouche a été attribuée à Dumond et Youtz, qui en 1935, ont élaboré et caractérisé un empilement or/cuivre ^[10].

En 1947, Szwarc découvrira le dépôt de films de parylène. Le matériau initial utilisé étant le p-xylène, ayant subi une pyrolyse à très haute température (1100°C) sous vide (2 Torr) cela a abouti à des films jaunâtres de parylène, insolubles avec un faible rendement ^[10].

Dès 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés. Le premier dépôt de CdS a été obtenu en 1961 et a été le matériau le plus utilisé pendant les années 1970. Dans les années 70 et 80, l'étude des miroirs multicouches XUV a d'abord été motivée par les applications sur rayonnement synchrotron telles que la microscopie X et par le développement des lasers X ^[11-13].

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses sont devenues plus utilisées en raison de leur faible coût de revient, et la facilité leurs techniques de réalisation. Seules des applications à base de couches minces très spécifiques, sont encore utilisées notamment dans la conception des réseaux de hautes précisions, et les circuits hyperfréquences ^[14].

En 1991, 35 composants ont été préparés par cette méthode, Parmi ces composants, nous citons: CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ et CuS. Les travaux sur les couches minces déposées chimiquement, ont été dopés par l'émergence des applications dans le domaine de l'énergie solaire ^[14-16].

En 2000, G. Catalon et al, ont Synthétisé par ablation laser sans recuit du NdNiO₃ sur NaGaO₃, SrTiO₃ et MgO. Les propriétés électriques les plus intéressantes ont été observées sur NdGaO₃ ^[17]. En 2001, O.Y.Gorbenko et al ^[18] déposèrent du NdNiO₃ sur des substrats en pérovskites (titanate de calcium: CaTiO₃), et ont obtenu la structure de la pérovskite sans recuit sur LaAlO₃.

En 2009, plusieurs groupes de recherche ont réussi à immobiliser des complexes organo-métalliques sur des supports solides. Notre groupe de recherche à réaliser l'adsorption des complexes de Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azo-résorcinol, sur un kaolin naturel chimiquement activé (**Schéma. IV.1**) ^[19].

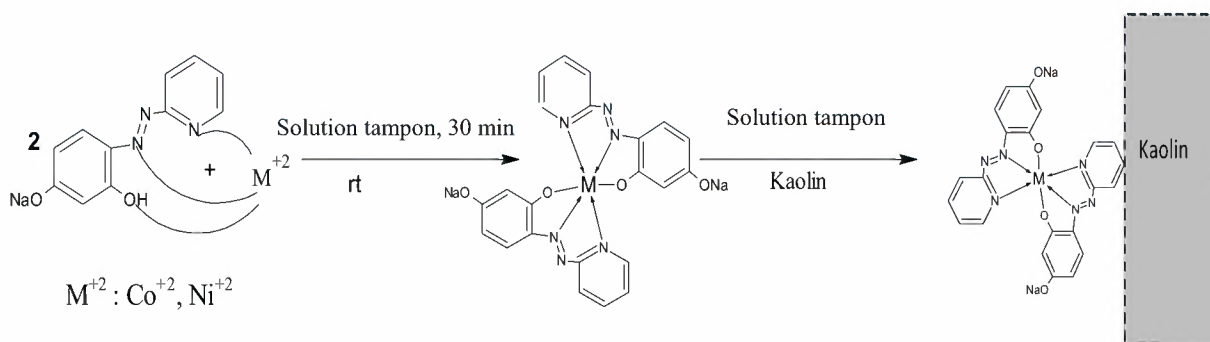


Schéma. IV.1: Adsorption des complexes Ni(II) et Co(II) avec la pyridyl-azo-résorcinol sur du Kaolin (H. Bendjeffal, 2009) ^[19].

Cette même année, M.E. Mahmoud et S.S. Haggag ^[20], ont réussi à déposer des couches minces à base de nanoparticules de Co(II)-8-hydroxyquinolate sur des lames en verre par bain chimique (CBD); et ont étudié leurs propriétés optiques (**Figure.IV.3**).

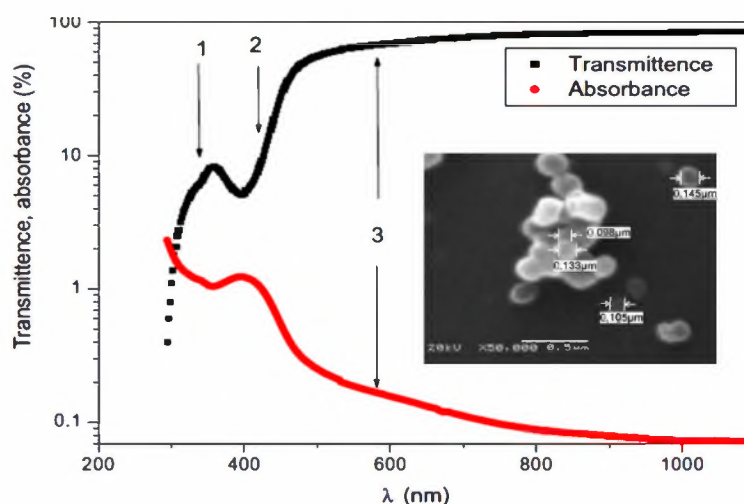


Figure.IV.3: Spectres d'absorbance/transmittance de couches minces à base de Co(II)-8-hydroxyquinolate (M.E. Mahmoud, 2009) ^[21].

S.Shi et al ^[22] ont réussi à élaborer des couches minces à base de complexes à transition de spin: $Fe(phen)_2(NCS)_2$ (phen: 1,10 phenanthroline), déposés sur Au/SiO_2 . Ces couches présentent les caractéristiques d'un semi-conducteur organique (**Figure.IV.4**).

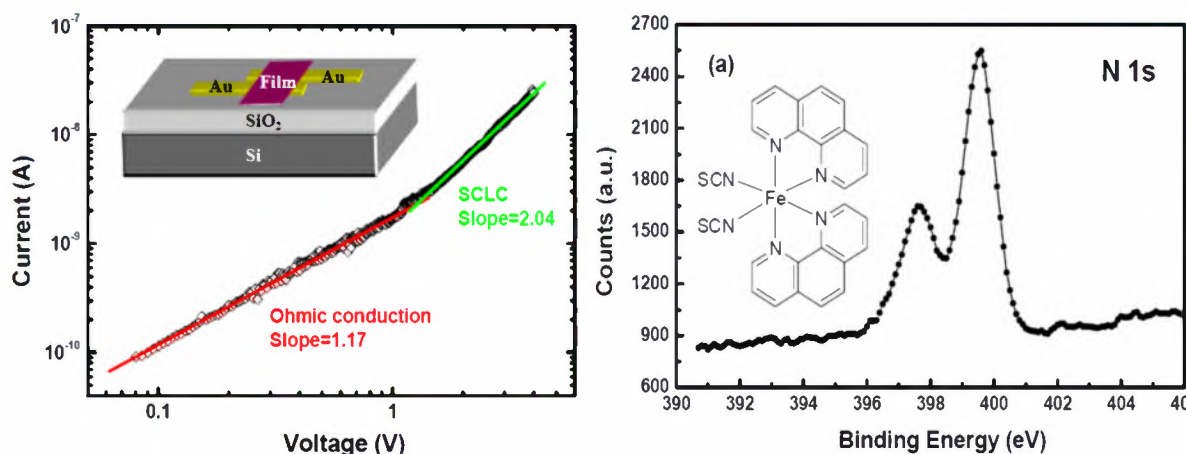


Figure.IV.4: Propriétés électriques des couches minces à base de complexes à transition de spin: $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ (S. Shi, 2009) ^[22].

En 2010, T. Hosokai et al ont étudiés les propriétés électroniques de couches minces à base des complexes de bis-azomethine-dye déposés sur SiO_2 ^[23]. Une année plus tard, I.T.S. Garcia et al ont étudié la photo-activité de couches minces de polycaprolactam (**Figure.IV.5**) dopées au complexe Eu(III)-phenylalanine ^[24].

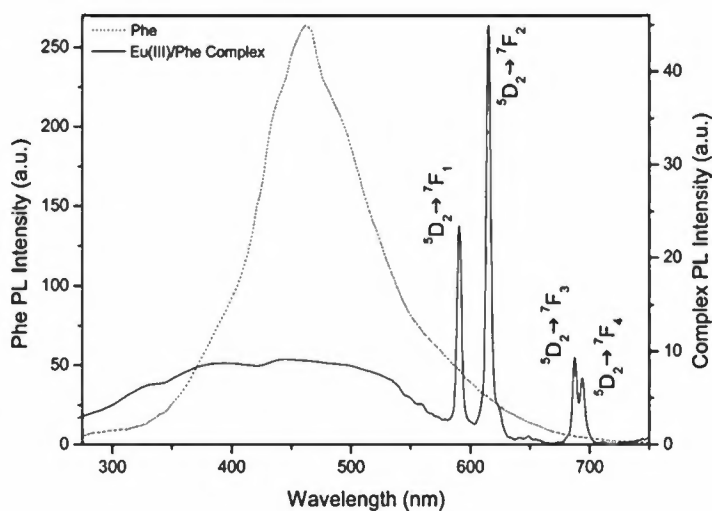


Figure.IV.5: Spectre d'émission du complexe Eu(III)-phenylalanine (I.T.S. Garcia, 2011) ^[24].

En 2012, A.A.M. Farag et S.M.S. Haggag ont étudié les propriétés optiques, électriques, et photovoltaïques de films minces élaborés à partir de la déposition du $\text{Zn(II)-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate}$ par la technique SILAR (successive ion layer adsorption and reaction) (**Figure.IV.6**) ^[25].

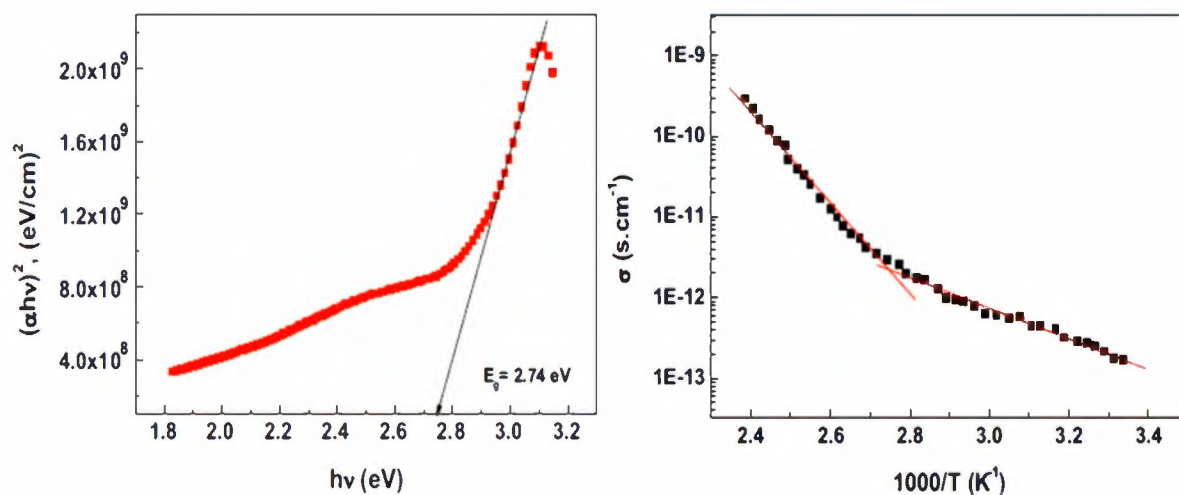


Figure.IV.6: Propriétés optiques et électriques des films minces de Zn(II)-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate (A.A.M. Farag, 2012) ^[25].

En 2013, N.A El-Ghamaz et al ^[26] ont étudié les liaisons métal-ligand, ainsi que les propriétés optiques des couches minces du complexe Cu-quinolin azodyes (**Schéma.IV.2**).

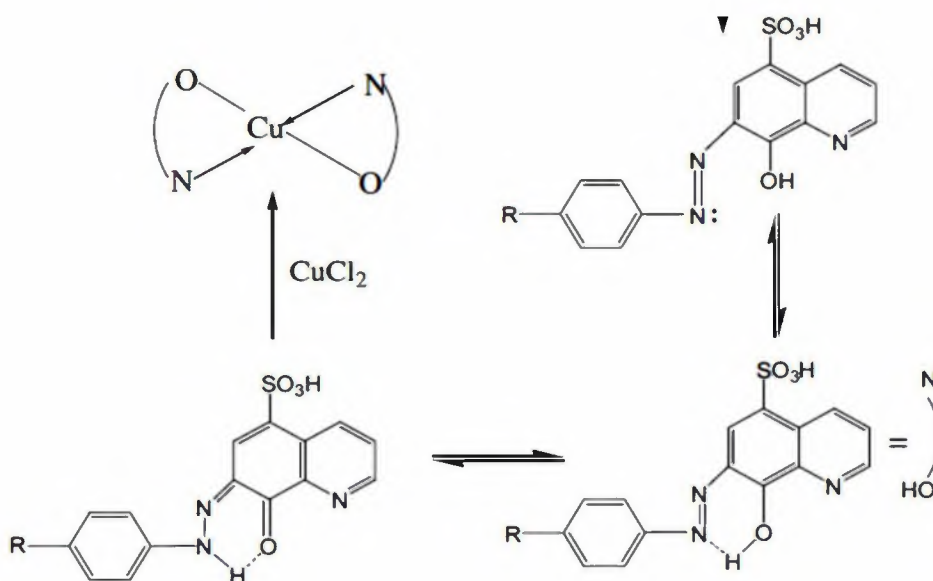


Schéma.IV.2: Mécanisme de formation du Cu-quinolin azodyes (N.A El-Ghamaz, 2013) ^[26].

En 2014, cette même équipe a réalisé l'étude de la déposition de films nanocristallins du Ni(II)-8-hydroxyquinolate (**Figure.IV.7**) ^[27].

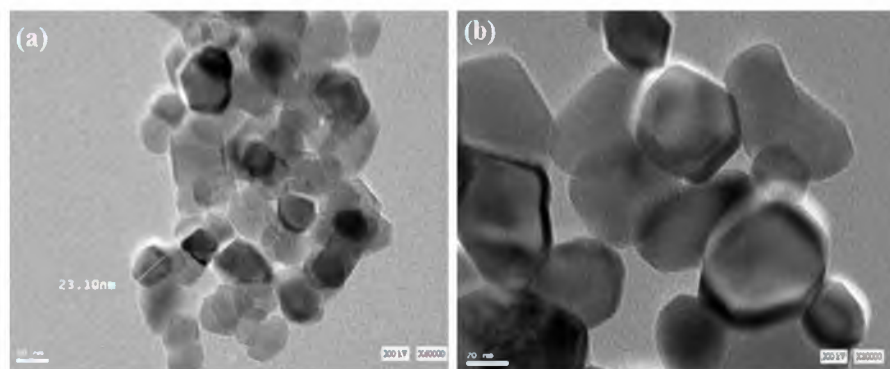


Figure.IV.7: Image du MET de couches nanocristallines d'oxyde de Nickel via Ni(II)-8-hydroxyquinolate (A.A.M. Farag, 2014) ^[27].

En 2015 M. Baik et col ^[27], ont fait l'étude des propriétés optiques et électriques des films minces à base de Co(II)-phthalocyanine déposés par utilisation du spin-coating (2000 tr/min, 60 min) sur une électrode d'ITO, supportée par des lames en verre (**Figure.IV.8**).

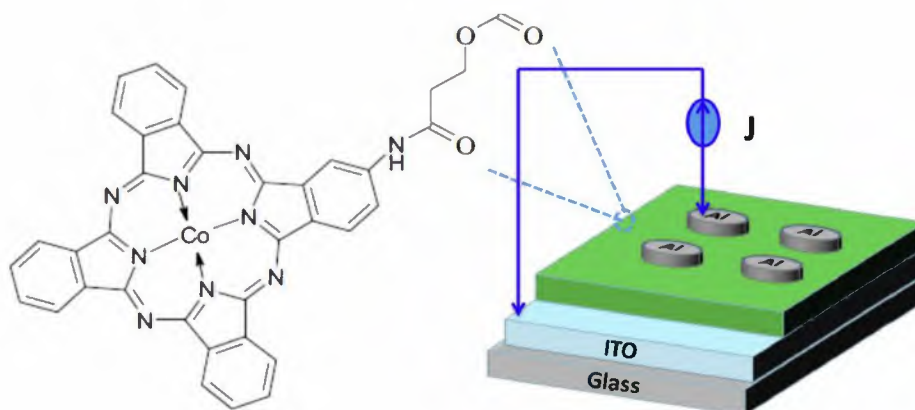


Figure.IV.8: Dépôt du Co(II)-phthalocyanine sur une électrode d'ITO (M.Baik, 2015) ^[28].

En 2016, P.A. Praveen et col ^[29], ont étudié l'effet du traitement thermique à (100°, 150° et 200° C), sur la stabilité des films minces du Co(II)-dichloro bis-(1H-Benzimidazole) et du Cu(II)-dichloro bis-(1H-Benzimidazole), déposés par CBD (**Figure.IV.9**). Cette étude a mis en évidence la combinaison des propriétés optiques du ligand organique et l'atome métallique (Co(II) et Cu(II)).

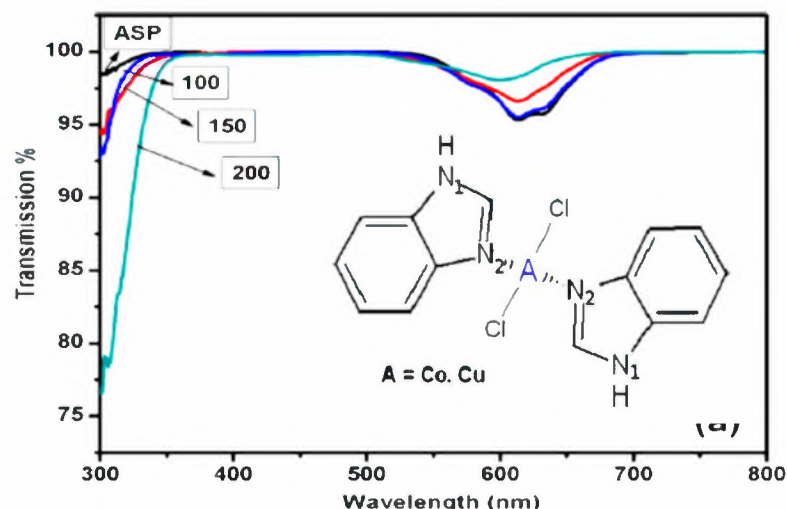


Figure.IV.9: Effet du traitement thermique sur la stabilité des films minces du Co(II)-dichloro bis-(1H-Benzimidazole) (P.A. Praveen, 2016) ^[29].

La synthèse des complexes de métaux de transition contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées constitue un exemple de ce type de matériaux ^[30-32]. La diversité des propriétés de ces composés est essentiellement liée à la nature chimique de l'élément azote, qui favorise une chimie de synthèse donnant accès à une grande panoplie de composés organiques, possédant des groupes coordonnants variables tels que: les fonctions amines, imines, oxazolidines, imidazoles, pyrazines, pyridines ^[33-36].

En 2011, A.A.M. Farag et al ^[37], ont été les premiers à évaluer les propriétés spectrales, optiques, électriques, et thermiques de films minces déposés de Ca(II)-quinoléine-8-hydroxy-5,7-dinitro. En 2012, H. Benzarouk et al ^[38], ont étudié l'influence des éléments dopants et leurs concentrations sur les propriétés électrochimiques de la microstructure de ZnO déposée sous formes de couches minces par pulvérisation pyrolyse.

En 2013, D.U. Onah et al ^[39] ont étudié les effets du recuit thermique sur le gap optique des nanocristallins CoO. En 2015, M. Akhtar et al ^[40] synthétisèrent le dépôt de la phase sulfure de nickel pur à partir de films minces Ni(II)-bis-(O-alkylxanthato) par le procédé d'aérosol assisté de dépôt chimique en phase vapeur (AACVD).

IV.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces est due essentiellement à l'utilisation économique des matériaux en rapport avec leurs propriétés physico-chimiques, la simplicité, et le coût des technologies mises en œuvre pour leur élaboration. Une grande panoplie de matériaux est utilisée pour élaborer ces couches minces: métaux, metalloïdes, alliages (binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), composés organo-métalliques, et les polymères ^[41].

La procédure employée pour l'élaboration d'une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat amorphe, ou un substrat monocristallin de silicium. Il en résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction ^[4].

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface: ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface, ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique). L'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises. Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie ^[5,6].

IV.4. Dépôt des complexes en couches minces

La différence essentielle entre un matériau à l'état massif et sous forme de couches minces est liée au fait que dans l'état massif, sont négligés le rôle des limites des propriétés, alors que dans une couche mince ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés d'un matériau massif ^[5].

Dans le cadre de notre travail, nous avons pu mettre en évidence des propriétés optiques intéressantes d'une matrice de complexes d'Ag (I) et Fe (II) en phase solide^[42-43]; les résultats obtenus montrent que de tels matériaux possèdent un fort potentiel en vue d'une éventuelle utilisation dans des dispositifs optiques.

Les travaux de M. E. Mahmoud et al ^[44] et H. Houjou et al ^[45] montrent clairement l'aptitude des complexes de Co(II), Ni(II) et Zn(II) obtenus sous forme de films minces à se comporter comme des semi-conducteurs. De telles propriétés n'ont été observées que dans le cas de certains complexes synthétisés à l'état solide. L'application de tels composés dans des dispositifs optiques et électriques, nécessite l'élaboration de ces matériaux hybrides sous forme de films minces.

La difficulté de la mise en application d'un tel procédé, réside dans la compatibilité entre la conservation des propriétés optique et électrique du complexe élaboré, et le procédé de déposition utilisé. Ces propriétés sont sensibles aux différents paramètres (l'épaisseur des couches, la nature du substrat, la cristallinité...). L'étude bibliographique montre que peu d'exemples relatifs à la synthèse de couches minces à base de complexes de métaux de transition ont été étudiés ^[44-48]. Plusieurs procédés physico-chimiques sont généralement utilisés pour la synthèse de couches minces.

IV.4.1. Dépôt des couches atomiques (ALD)

La déposition des couches atomiques est une technique d'élaboration de couches atomiques ultraminces. Le principe de cette technique consiste à exposer successivement la surface du substrat à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des films ultra minces; la déposition d'une couche atomique est réalisée en quatre étapes (**Figure.IV.10**)^[46]:

1. Injection du premier précurseur à l'état gazeux sur la surface du substrat pour former une monocouche constituée d'espèces chimisorbées et d'autres physisorbées.
2. Purge de la chambre de réaction par l'azote ultra pure pour éliminer toutes espèces n'ayant pas réagi, et les produits secondaires de la première réaction.
3. Injection du second précurseur gazeux sur la surface, et formation de la couche du matériau souhaité.
4. Purge des sous-produits de la réaction.

Par ailleurs, cette technique permet d'obtenir des couches de très faibles épaisseurs, et de haute pureté d'un très grand nombre de matériaux ^[46, 56].

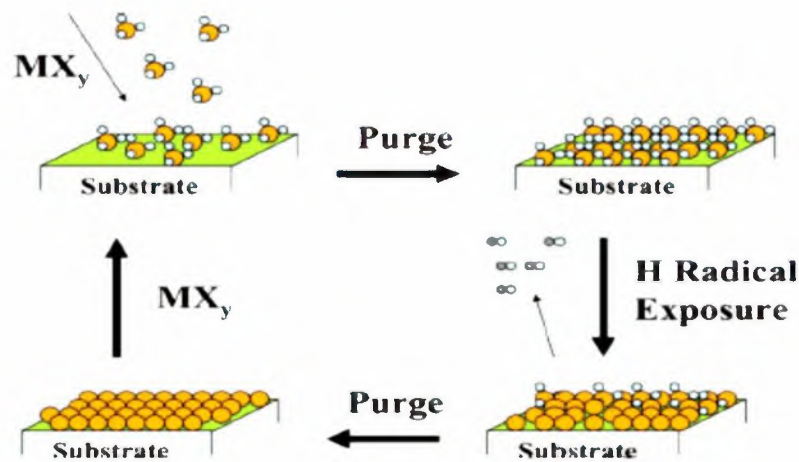


Figure.IV.10: Schéma descriptive de la déposition des couches atomiques (ALD) ^[46,55].

IV.4.2. Auto-assemblage moléculaire (molecular self-assembly)

Une monocouche auto-assemblée est un assemblage moléculaire formé spontanément par l'immersion d'un substrat approprié dans une solution composée de deux surfactant actif dans un solvant organique. Les deux surfactants les plus communs pour former des monocouches auto-assemblées sont les thiols sur l'or et les silanes sur les substrats en verre ou en quartz.

L'auto-assemblage des matériaux hybride s'effectue spontanément, c'est d'ailleurs l'un des intérêts principaux de cette méthode. En effet, en trempant tout simplement un substrat hydroxylé dans une solution de matériaux a déposé, les molécules s'adsorbent spontanément en surface, pour former un recouvrement moléculaire ^[47,56].

La première étape de l'auto-assemblage d'une monocouche doit être effectuée en milieu anhydre. La présence d'eau dans le système entraînerait la polymérisation des molécules en solution avant même l'ancrage en surface. Lorsque le système est anhydre, les groupements hydroxyles de la source réagissent avec les groupements alkoxyles (ou chloro) du silane pour former de robustes liens covalents Si-O-Si (**Figure. IV.11**) ^[47,56].

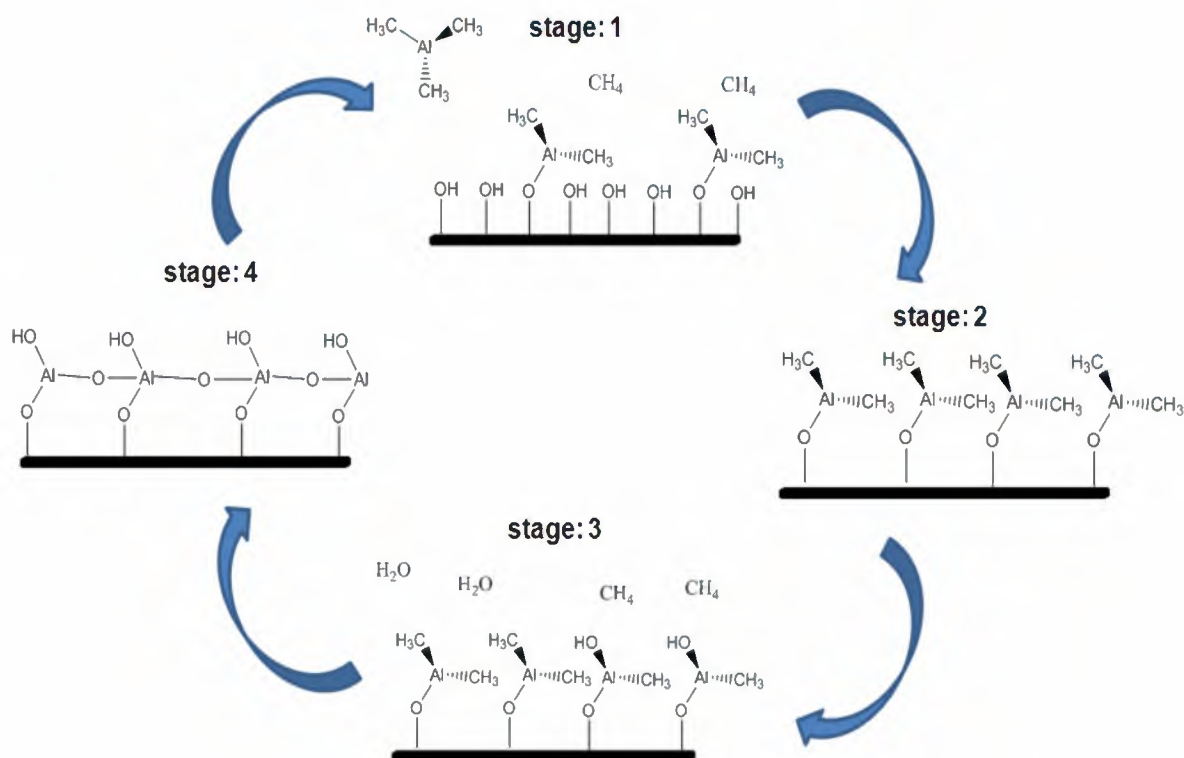


Figure. IV.11: Schéma descriptive de l'auto-assemblage moléculaire ^[56].

IV.4.3. Technique de Langmuir–Blodgett (LB)

Les monocouches de Langmuir Blodgett sont formées à l'interface aqueuse et transférées sur un support (**Figure.IV.12**). Après évaporation du solvant, ce matériau forme un film mono-moléculaire à la surface de l'eau. Une barrière mobile permet de comprimer ce film afin de ne laisser aucun espace libre sur la surface ^[57-59].

Toutes les molécules de complexes se disposent parallèlement les unes aux autres et de manière schématique, perpendiculairement au plan de la surface liquide, avec l'extrémité hydrophile au contact de l'eau. La surface du substrat est immergée perpendiculairement puis retirée doucement ^[57-59].

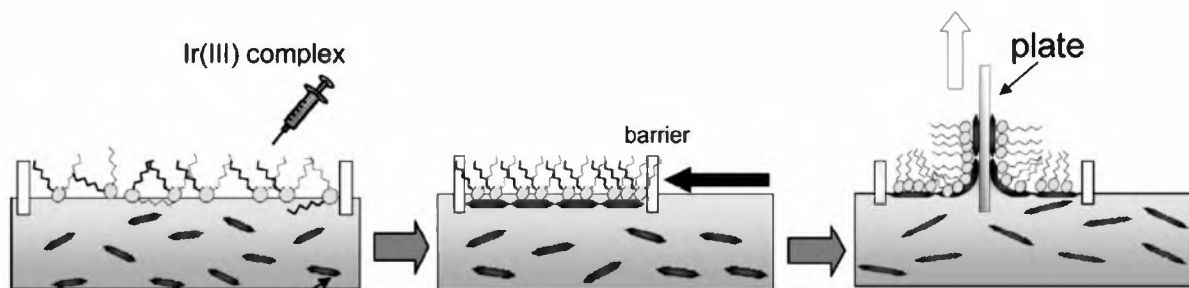


Figure.IV.12: Deposition des monocouches de Langmuir Blodgett.

IV.4.4. Spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer un fluide sur un support puis évaporer le solvant par centrifugation (**Figure.IV.13**). Néanmoins, dans le cas de fluides peu visqueux la surface obtenue est très irrégulière. Pour palier à ce problème le complexe peut être mélangé avec un polymère qui augmente la viscosité, mais l'inconvénient de cette méthode réside dans la perte d'une grande partie des propriétés électriques et optiques de ces films ^[49,60].

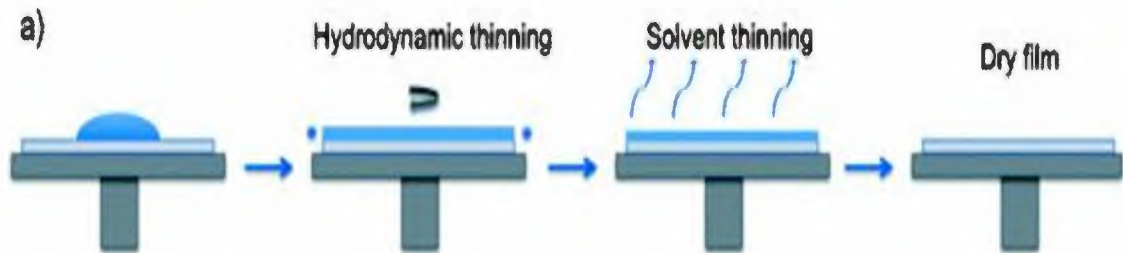


Figure.IV.13: Schéma descriptive de la déposition par spin-coating.

IV.4.5. Technique de dépôt par bain chimique (CBD)

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition: CBD), se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt utilisé: par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat (**Figure.IV.14**).

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène ^[50,52,60].

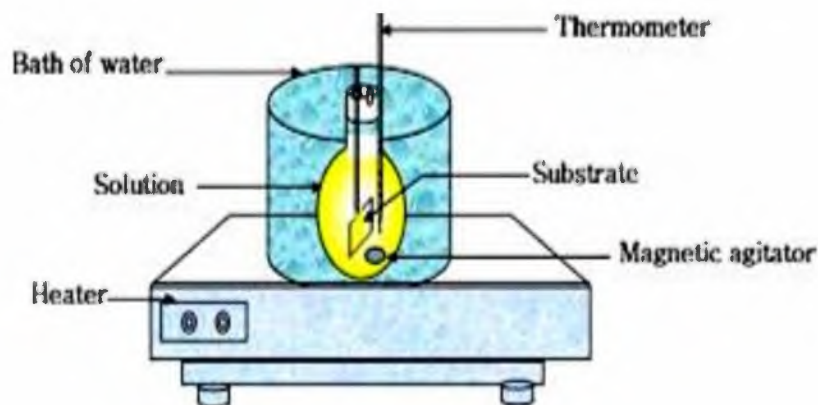


Figure.IV.14: Montage de déposition par bain chimique (CBD).

IV.4. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux, qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques, qui sont éventuellement dilués dans un gaz porteur, et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Plusieurs réactions chimiques sont provoquées, donnant un produit solide. Les autres produits sont gazeux et doivent être acheminés hors réacteur (**Figure.IV.15**).

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs^[60-62].

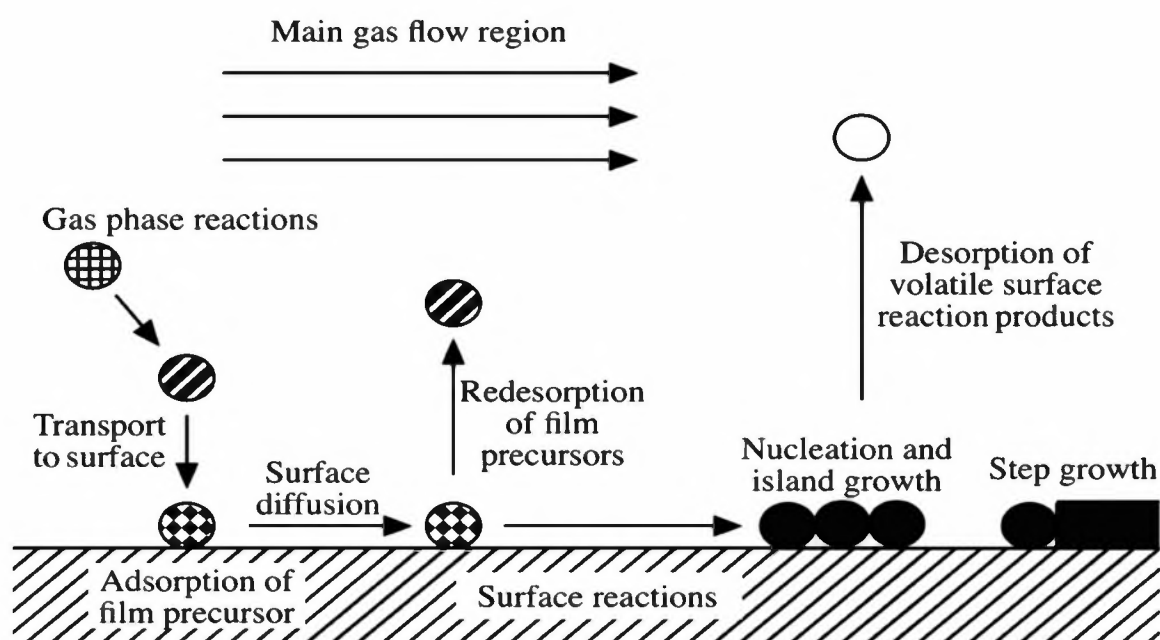


Figure.IV.15: Dépôt chimique en phase vapeur activée thermiquement.

IV.4.7. Méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction)

Dans notre travail, la méthode SILAR a été utilisée comme méthode de déposition pour l'élaboration de dépôts sous forme de couches minces, à base de complexes de Ag(I) et Fe(II). Cette méthode de déposition présente une facilité de mise en œuvre, un contrôle précis de l'assemblage moléculaire, et de l'épaisseur de la couche. Les références bibliographiques mettent en exergue différents types d'assemblage de couches minces obtenues pour différents complexes de cobalt et de Nickel^[52].

Cette méthode de déposition est basée sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution du précurseur sur la surface du substrat pour aboutir à la formation d'une couche

mince. Le substrat est immergé dans une solution contenant des cations (A^{+2}), rincé avec l'eau, puis immergé dans une solution anionique contenant les contre anions (X^-), et rincé une seconde fois. Ce cycle donne une monocouche, la répétition de ce cycle plusieurs fois permet d'atteindre l'épaisseur du film désirée (**Figure.IV.16**)^[52-55].

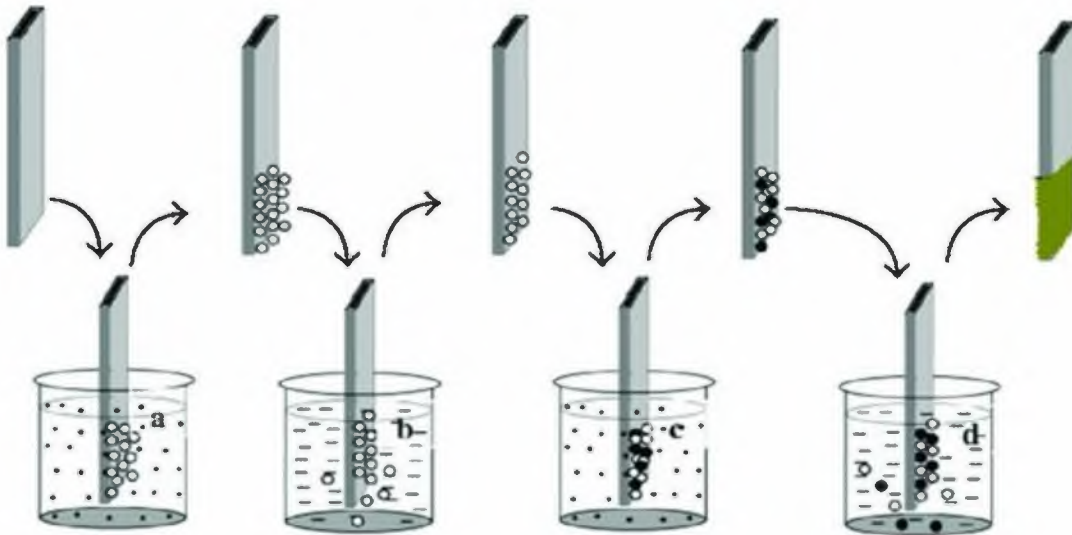


Figure.IV.16: Technique SILAR «successive ionic layer adsorption and reaction»^[52,55].

Le mécanisme de cette méthode repose sur quatre étapes:

a. Activation de la surface du substrat

L'activation de la surface du substrat permet de créer des sites actifs sur la surface du substrat, par traitement chimique (bases fortes); permettant une bonne adhésion de la première couche (couche d'accrochage) sur le substrat (**Figure.IV.17**).

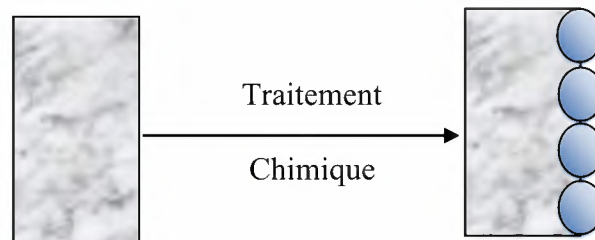


Figure.IV.17: Activation chimique de la surface du substrat.

b. Adsorption du précurseur cationique

L'adsorption des ions du précurseur cationique sur les sites activés de la surface du substrat (**Figure.IV.18**), est due aux forces d'attraction qui existe entre les ions et la surface du substrat. Ces forces d'attractions sont de nature chimiques et/ou électrostatiques. L'adsorption des ions du précurseur cationique dépend de la concentration, température de la solution, et la nature du substrat utilisé.

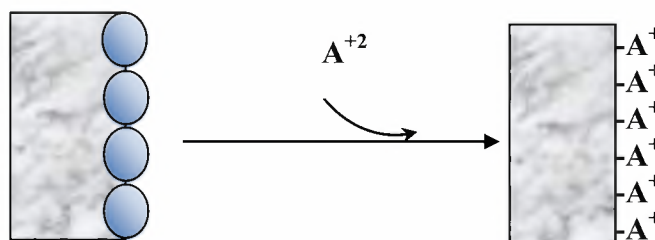


Figure.IV.18: Adsorption du précurseur cationique.

c. Réaction ionique

La réaction du précurseur anionique avec les cations pré-adsorbé forme une monocouche du matériau insoluble dans l'eau (**Figure.IV.19**) [52-54].

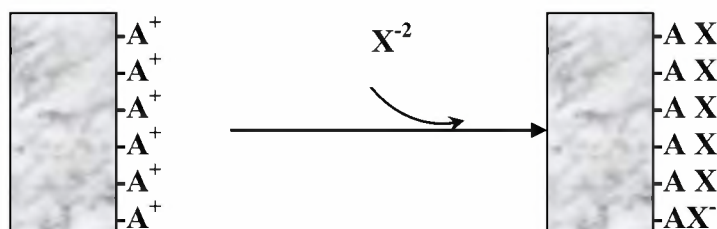


Figure.IV.19: Réaction des anions avec les cations pré-adsorbés sur la surface du substrat.

d. Rinçage

Le rinçage permet d'empêcher la contamination des solutions des précurseurs par précipitation du matériau à déposer, et évite la formation de clusters du matériau à déposer sur la surface du substrat (**Figure.IV.20**).

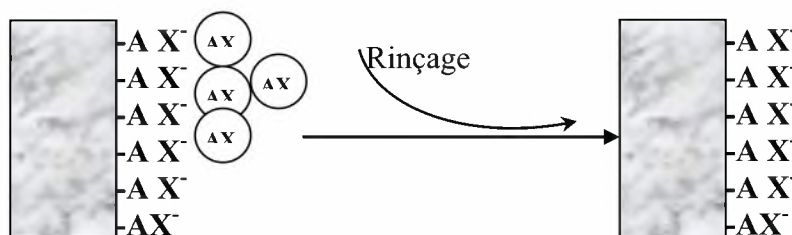


Figure.IV.20: Rinçage de couches obtenues.

Références

1. Lacaze Pierre Camille, Hermes Science Publications, Lavoisier, (2013).
2. A. Ferdi, Thèse de doctorat, Université d'Annaba, (2009).
3. K. Tawous, Thèse de doctorat, Université de Setif, (2009).
4. H. Moualkia, Thèse de doctorat, Université de Constantine. (2010).
5. O, Daranféd, Thèse doctorat, Université de Constantine, (2013).
6. Justus Liebig, Annalen der Chemie und und Pharmacie, 14 (2) (1835) 133.
7. Justus Liebig, Annalen der Chemie und Pharmacie, 98 (1) (1856) 132-139.
8. P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52 (1998) 313-344.
9. J. Emerson-Reynolds, J. Chem. Soc., Trans, 45 (1884) 162-165.
10. J.W.M. Dumond, J.P. Youtz, Phys. Rev. 48 (1935) 703.
11. V. Santucci, Thèse de doctorat, Université Toulouse, (2009).
12. E. Spiller, R. Feder, J. Topalian, D. Eastman, Science 191, (1976) 1172-1174.
13. [13] J. Kirz et al, Review of Scientific Instruments, 56, 1 (1985).
14. J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, Applied Physics Letters, 53(1988) 1750
15. K. Kamli, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2013).
16. H. Moualkia, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2010).
17. G. Catalan, R. M. Bowman, et J. M. Gregg, Physical Review B, 62 (2000) 7892.
18. O. Yu. Gorbenko, I. E. Graboy, M. A. Novozhilov, A. R. Kaul, G. Wahl, et V. L. Svetchnikov, Journal de Physique IV, 11 (2001) 247.
19. H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, N. Rebbani, Physics Procedia, (2009) 889-897.
20. M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, Polyhedron. 28 (2009) 181-187.
21. M.E. Mahmoud, S.S.Haggag, T.M. Abdel Fattah, Polyhedron, 28 (2009) 3407-3414.
22. S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J-B. Beaufrand, Appl. Phys. Lett, 95 (2009) 043303.
23. T. Hosokai et al, Chemical Physics Letters 487(2010) 67-70.
24. I. Teresinh, S. Garcia, P.V. Ribeiro, D.S. Corrêa, I. Michel Neto da Cunha, Neftali Lenin Villarreal Carreño, Eduardo Ceretta Moreira, Fabiano Severo Rodembusch, Appl. Surf. Sci, 258 (2011) 1437-1442.
25. A.A.M. Farag, S.M.S. Haggag, Spectrochimica Acta Part A, 93, (2012) 116-124.
26. N.A. El-Ghamaz, H.M. El-Mallah, Solid State Sciences, 22 (2013) 56-64.

-
27. A.A.M. Farag, M. K. Obada, M. E. Mahmoud, Polyhedron. 71 **(2014)** 75-84
 28. M. Braik, C. Dridi, M. Ben Ali, A. Alid, M.N. Abbasd, A. Errachide . Synthetic Metals, 209 **(2015)** 135-142
 29. P.A. Praveen, R.R. Babu, K. Jothivenkatachalam, K. Ramamurthi, Spectroc. Acta A. 150 **(2015)** 280-289.
 30. A. Togni, L. M. Venanzi, Angew. Angewandte Chemie International Edition, 33 **(1994)** 497-526.
 31. F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, Chemical Reviews. 100 **(2000)** 2159.
 32. K. Kalyanasundaram, Photophysics, Coordination Chemical, 46 **(1982)** 159-244.
 33. S. Roh, J. W. Bruno, Inorganic Chemistry, 25 **(1986)** 3105-3108.
 34. O. Renn, H. Ruegger , V. Gramlich, A, Martelleti, , Inorganica Chimica Acta, 240 **(1995)** 575-580.
 35. M. N. Kopylovich, V.Yu. Kukushkin, M. Fátima C. Guedes da Silva, M. Haukka, Perkin Transactions 1, **(2001)** 1569-1573.
 36. G. A. van Albada, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, Inorganic Chemistry. 34 **(1995)** 4910-4917.
 37. L. Cambi and L. Malatesta, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 70 **(1937)** 2067-2078.
 38. L. Cambi, A. Gagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, 13, **(1931)** 809.
 39. A. H. Ewald, I. Ross, A. H. White, R. L. Martin, The Royal Society physical sciences, 280 **(1964)**, 235.
 40. A. H. White, R. L. Martin, R. Roper, Australian Journal of Chemistry 17**(1964)** 294-303.
 41. A. Farag, S.M.S. Haggag, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 93 **(2012)** 116-124.
 42. H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune , J. C. Bernède, H. Bendjeffal, Superlattices and Microstructures, 52 **(2012)** 594-604.
 43. D.U. Onah et al, Chemistry and Materials Research, 3 **(2013)** 43-51.
 44. [M. Akhtar, N. Revaprasadu, M.A. Malik, Materials Science in Semiconducteur Processing, 30 **(2015)** 368-375.
 45. S. Hariech, Thèse de doctorat, Université de Constantine, **(2009)**.
-

-
46. H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F.Letard, F. Djazi, A. Abbaci , K. Guerfi Y. Bouhedja, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. **(2016)**
 47. H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Mater. Focus, 5 **(2016)**
 48. M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, Polyhedron, 28 **(2009)** 3407-3414.
 49. H. Houjou, M. Kamur, Y. Nagano, Organic Electronics: physics, materials, applications, 14 **(2013)** 3472- 3476.
 50. S. M. George, Chem. Rev, 110 **(2010)** 111-131.
 51. H. A. Robin, K. Marianna, W. Joost, R. Mikko, Advanced Materials, 19 **(2007)** 102-106.
 52. K. Kuroiwa, et al, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 44 **(2006)** 5192-5202.
 53. W. Xiao, G.Han, Z. Chen, Sensor Lett, 13 **(2015)** 501-505.
 54. B. Long, S. Cheng, ECS Solid State Letters, 3 **(2014)** 140-143.
 55. A. S. Abd-El-Aziz, Pittman, Charles U. Carraher, Springer Science, New York **(2008)**.
 56. D.B. Mitzi. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **(2009)**.
 57. R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, Current Applied Physics 13 **(2013)** 1661-1667.
 58. M.S.S. Haggag, A.A.M. Farag, M.A. Refea, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 102 **(2013)** 150-158.
 59. A. Helmaoui, A. Belghachi et A.V. Simachkevitch, Rev. Energ. Ren. : Physique Energétique **(1998)** 89-93.
 60. Yitzhak Mastai, *Materials Science - Advanced Topics*, InTech, **(2013)**.
 61. S. Acharya, J.P. Hill, Ariga, Advanced materials, 21 **(2009)** 2959-2981.
 62. X. Chen, Y.Okamoto, T.Yano, J.Otsuki, Journal of Separation Science, 30 **(2007)** 713-716.
 63. A. Barraud, A. Ruaudel, M. Vandevyver, Brevet français, 84 **(1984)** 07213.
 64. N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. T. Kamoun, 123 **(2010)** 620-624.
 65. J. Zhao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, , Applied Physics Letters, 53 **(1988)** 1750.
 66. Audrey Chapelle, université de Toulouse, France, **(2012)**.
-

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.2 Résultats et discussions

IV.2.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur la déposition des couches minces des complexes

a. Influence de la concentration des précurseurs sur la déposition des complexes

L'étude des spectres d'absorbance dans le domaine UV-Vis (180-800nm), a permis de suivre l'influence de la concentration des précurseurs sur la formation des couches minces des complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à 25°C, après 60 cycles de trempage-retrait, en utilisant SILAR comme méthode de déposition.

Cette étude a été réalisée à partir des solutions cationiques Ag^+ , Fe^{3+} et de contre-anions de concentrations de: 10^{-1} mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-3} mol/L et 10^{-4} mol/L. L'évolution de l'épaisseur des couches déposées a été suivie avec un profilomètre.

Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, et $d = f(C)$ (Figure.V.8– V.10), et rassemblés dans le **tableau.V.1**.

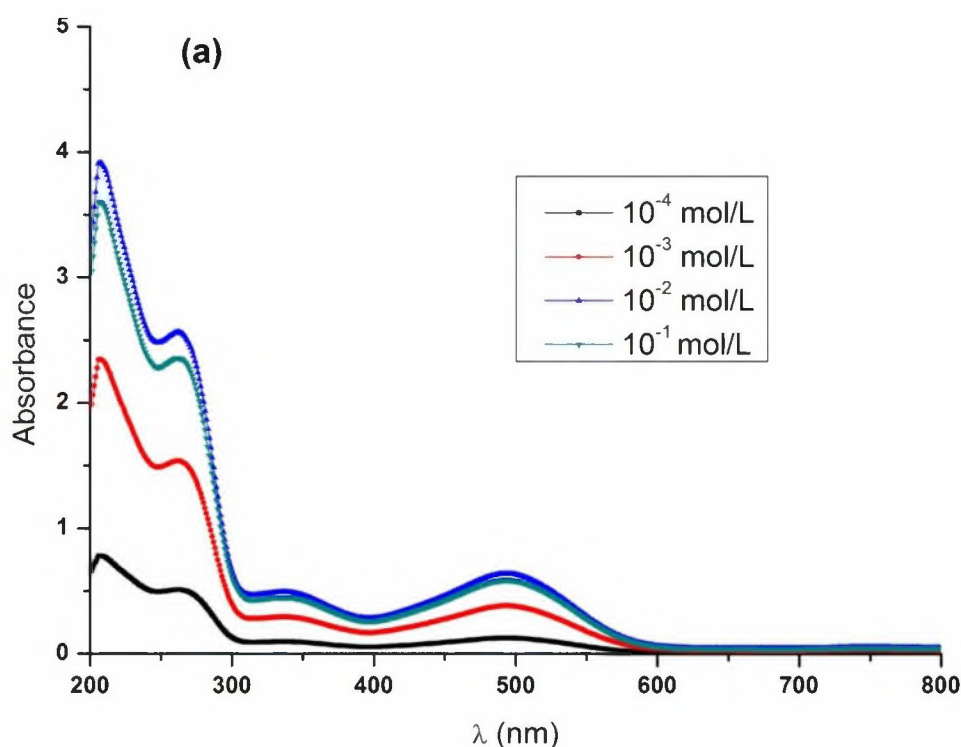


Figure.V.8: Spectres d'absorption de couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).

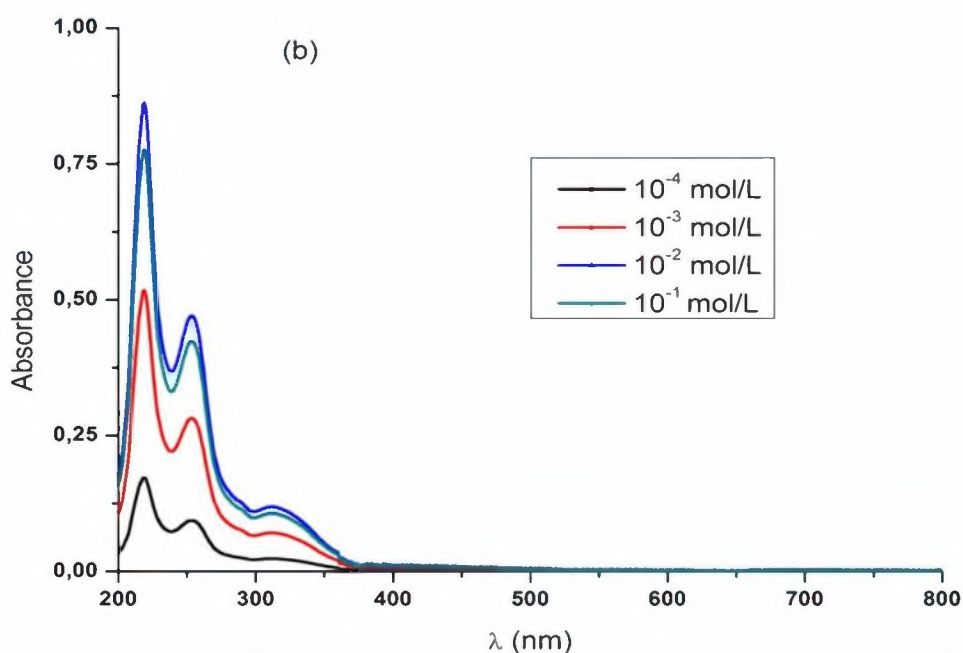


Figure.V.9: Spectres d'absorption de couches minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).

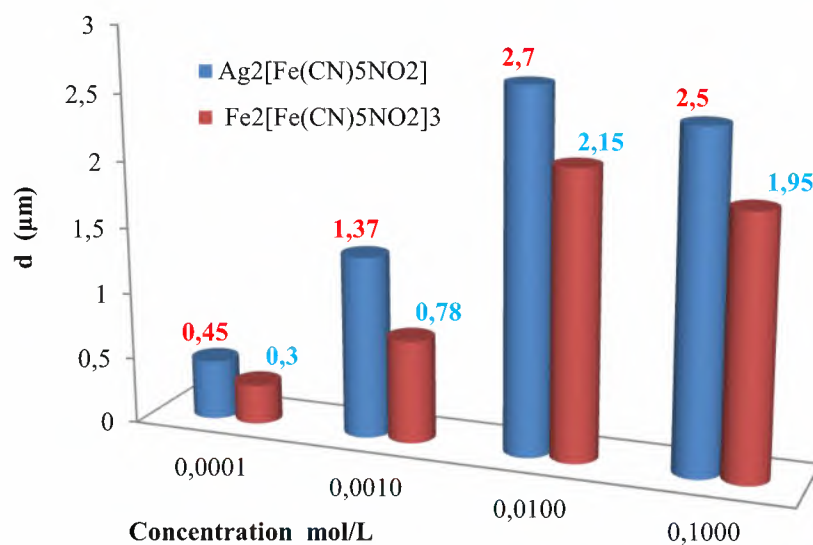


Figure.V.10: Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes concentrations ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $n_{\text{cycles}} = 60$).

Les spectres d'absorptions UV-Vis (**Figure.V.8, V.9, V.10**), des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ présentent des absorbances maximales aux longueurs d'onde respectives de (257nm, 350nm et 500nm), et (218nm, 254nm, 322nm). Les absorbances des couches étudiées augmentent de 10 fois lorsque les concentrations augmentent dans un même rapport (10^{-3} M à 10^{-2} M).

Cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées (**Figure.V.10**), qui se traduit par une augmentation des masses des films élaborés voir annexe **tableau.9**. Pour une concentration de 10^{-1} M en précurseurs, on observe une légère diminution de l'absorbance, ainsi que celle de l'épaisseur des couches minces déposées, cela est dû à la formation de grosses particules qui altèrent la qualité de l'adhésion des complexes élaborés à la surface du substrat ^[1-2]. Les meilleures dépôts ont été observés en utilisant des solutions de précurseurs de concentrations (10^{-2} M).

b. Influence du nombre de cycles sur la déposition des complexes du $M[Fe(CN)_5NO]$

L'étude de l'influence du nombre de cycles de trempage-retrait sur la déposition des complexes: $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ et $Fe_2[Fe(CN)_5NO]_3$, a été suivie par analyse spectrale dans le domaine UV-Vis (180-800nm), et par mesure de leur épaisseur.

Les couche minces du complexe de Ag(I) ont été déposées à 25°C, à partir des solutions cationiques de Ag^+ , et de contre-anion $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ de concentrations respectives de 10^{-2} M.

Cette étude a été réalisée sur les mêmes précurseurs ayant subi 30, 60 et 120 cycles de trempage-retrait. Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(n_{cycles})$ (**Figure.V.11**, **V.12**), et rassemblés dans le **tableau.2**.

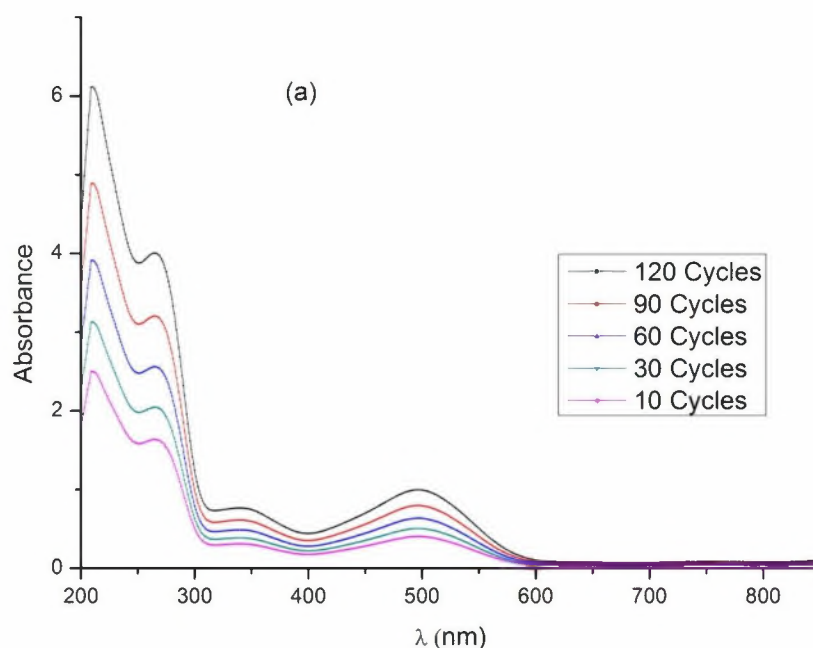


Figure.V.11: Spectres d'absorption des couche minces de $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ C$, $C = 10^{-2} M$).

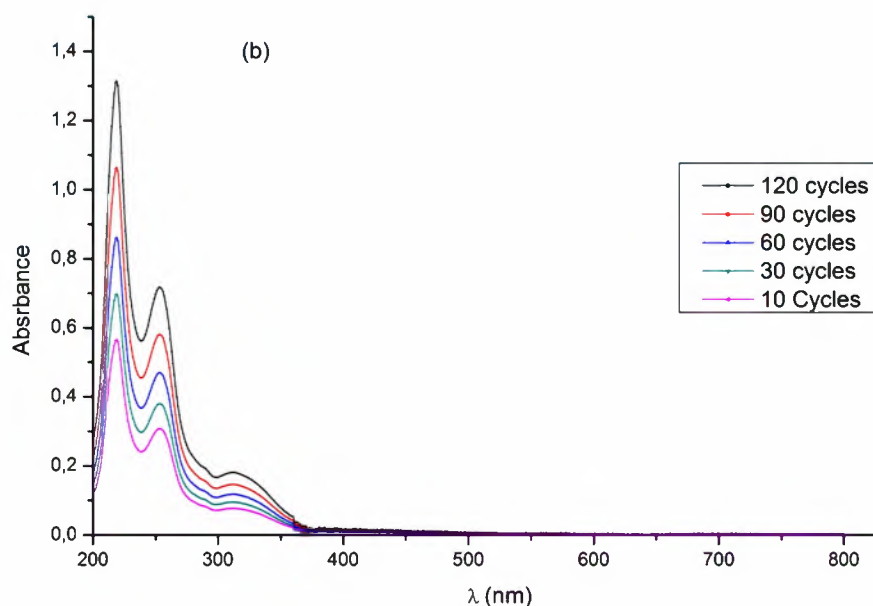


Figure.V.12: Spectres d'absorption des couche minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ \text{C}$, $C = 10^{-2} \text{M}$).

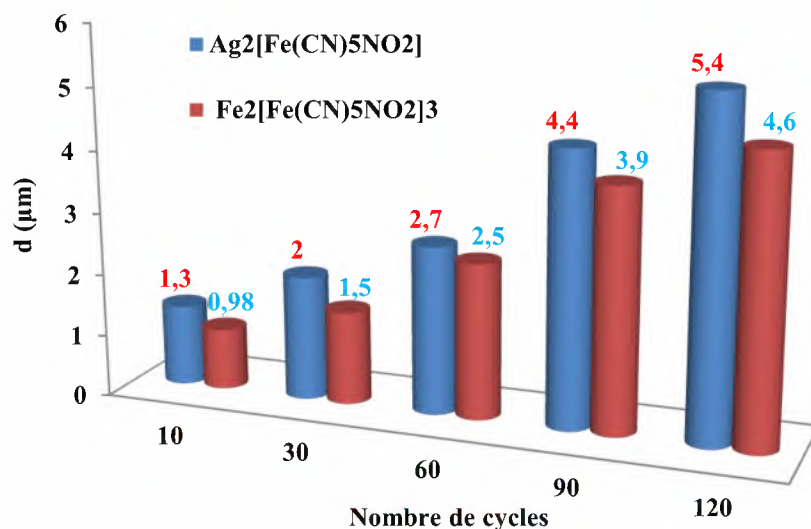


Figure.V.13: Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différents nombres de cycles ($T^\circ = 25^\circ \text{C}$, $C = 10^{-2} \text{M}$).

Les spectres d'absorption UV-Vis (**Figure.V.11, V.12**) des couches minces élaborées à base de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ montrent que les absorbances de ces dernières augmentent à peu près de 5 fois avec l'augmentation du nombre de cycles de trempage-retrait. Ce développement est due à une augmentation de l'épaisseur des couches déposées (**Figure.V.13**), qui se traduit par une augmentation sensible de leurs masses voir

annexe **tableau.10**. Les meilleurs résultats ont été obtenus après 120 cycles de trempage-retrait, avec des épaisseurs respectives des complexes déposés de: 5,4 μm et 4,6 μm ^[1-2].

c. Influence de la température sur la déposition des complexes

L'influence de la température des précurseurs sur la formation des couches minces des complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, déposées après 120 cycles de trempage-retrait à partir des solutions cationiques Ag^+ et Fe^{+3} , et des contre-anions préparés de concentrations respectives de 10^{-2} M ; a été réalisée dans le domaine UV-Vis (180-800 nm), et par détermination de l'épaisseur des couches déposées, Cette étude a été faite à différentes températures: (25°C, 35°C, 45°C et 55°C).

Les résultats obtenus sont illustrés par les dépendances $A = f(\lambda)$, $d = f(T^\circ)$ (**Figure.V.14-V.15**), et rassemblés dans le **tableau.V.1**, et $T = f(\lambda)$ voir annexe.

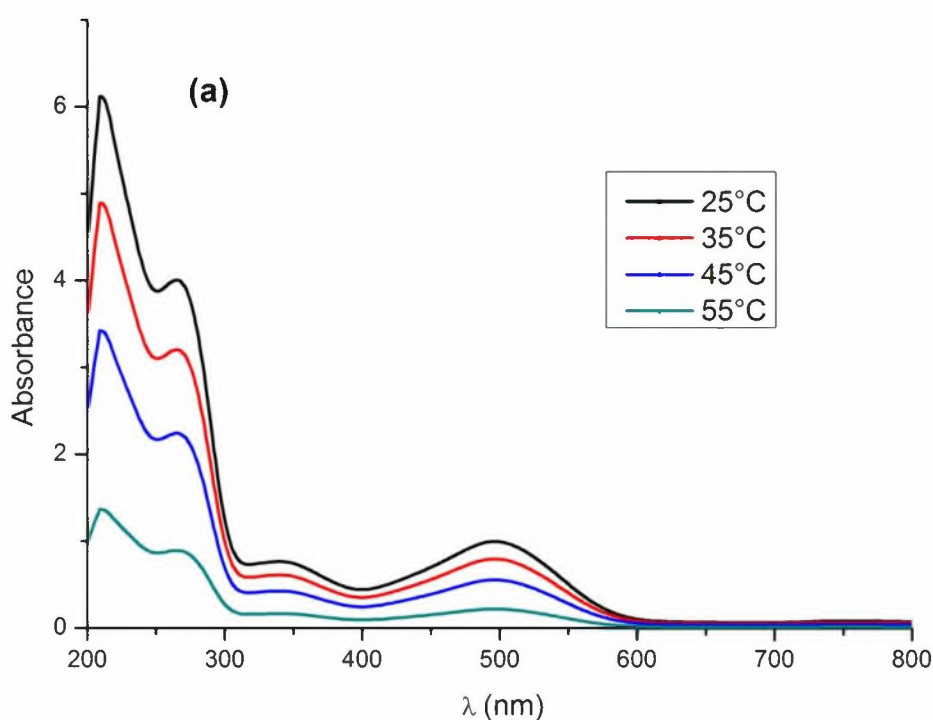


Figure.V.14: Spectres d'absorption des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à différentes températures ($n_{\text{cycles}} = 120$ cycles, $C = 10^{-2}$ M).

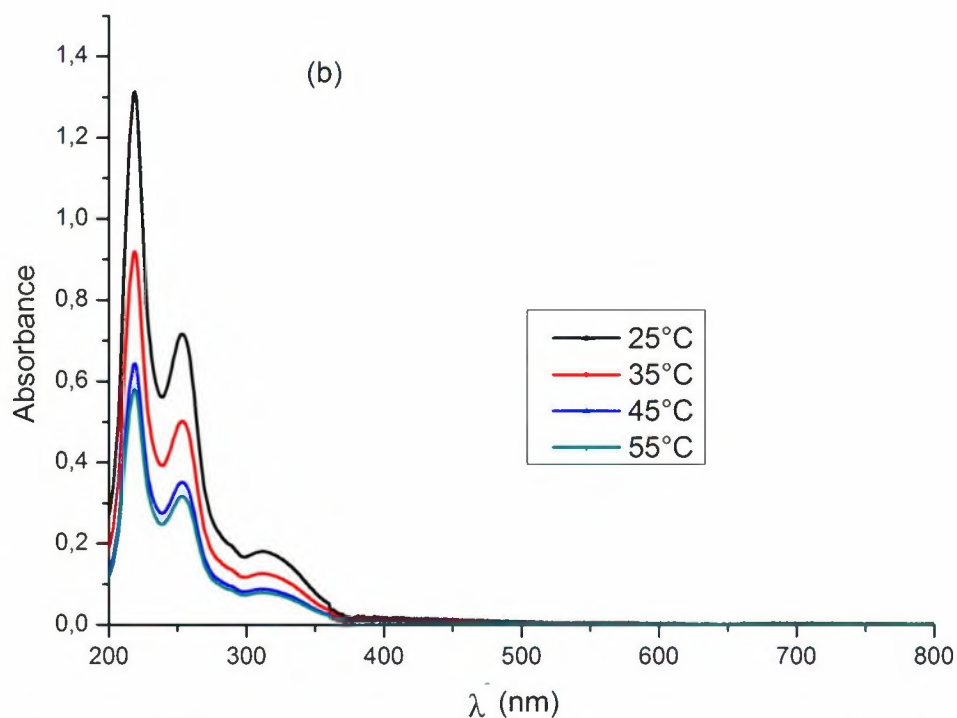


Figure.V.15: Spectres d'absorption des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes températures ($n_{\text{cycles}} = 120$ cycles, $C = 10^{-2}$ M).

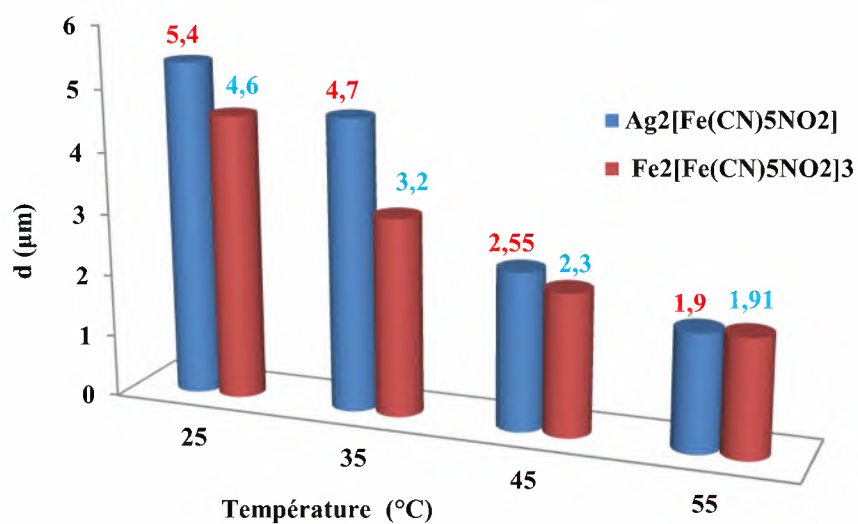


Figure.V.16: Evolution de l'épaisseur des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à différentes températures ($n_{\text{cycles}} = 120$ cycles, $C = 10^{-2}$ M).

Les spectres d'absorption UV-Vis (**Figure.V.14, V.15, V.16**) des couches minces de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, montrent qu'une augmentation de la température des solutions, provoque une diminution des absorbances des couches étudiées. Ce phénomène est dû à la diminution de l'épaisseur des couches déposées. Par ailleurs, une augmentation de la température de 10°C , provoque une altération de l'épaisseur de la couche déposée de 2 fois (**Figure.V.16**) ^[1-2].

Les meilleures dépositions pour tous les complexes étudiés, ont été obtenues à une température proche à la température ambiante (25°C).

Tableau.V.1: Conditions optimales de déposition des complexes de Ni(II).

Complexes	[C]	n_{cycles}	Température	d
$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10^{-2}	120	25	5,4
$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$	10^{-2}	120	25	4,6

IV.2.2. Caractérisations des couches minces des complexes déposés

a. caractérisation des couches des complexes par spectrométrie infrarouge

Les couches minces des complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, élaborées dans les conditions optimales déterminées précédemment ($T^\circ=25^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{ M}$, $n_{\text{cycles}}=120$), ont été caractérisées par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier, dans le domaine spectral ($400 - 4000\text{ cm}^{-1}$) en utilisant un spectromètre Shimadzu-8700. Les spectres des films étudiés, sont illustrés par la **figures.V.17, V.18**.

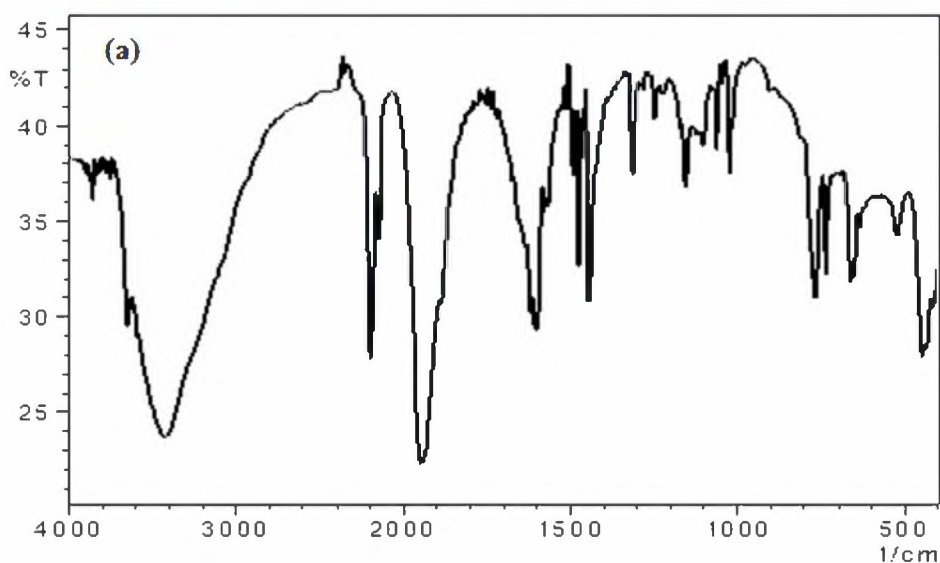


Figure.V.17: Spectres FTIR des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, déposés à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$).

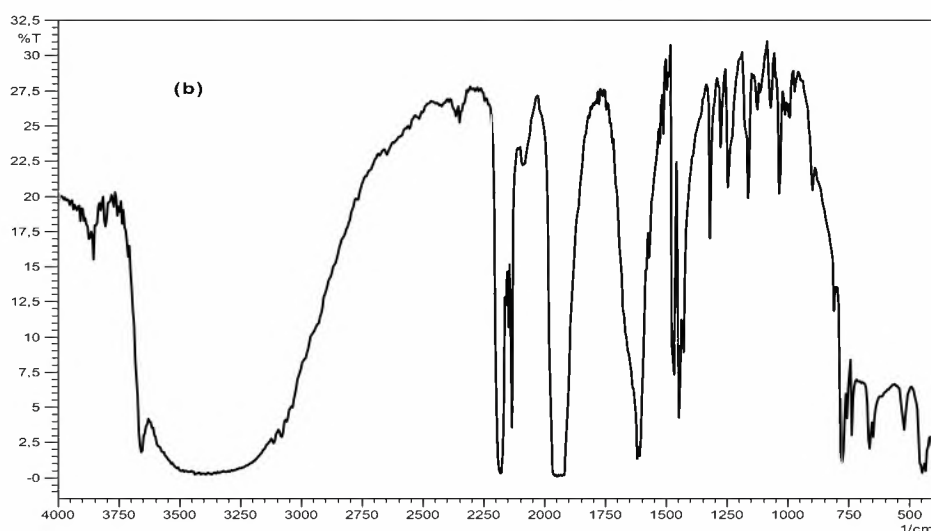


Figure.V.18: Spectres FTIR des complexes $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposés à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C = 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$).

La bande de vibration $\nu_{(-\text{CN})}$ (2000-2200) est une caractéristique des fonctions $-\text{CN}$ dans les cyano-complexes de métaux de transition ^[3-4]. Les spectres infrarouge montrent que le complexe $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ est caractérisé par une bande de vibration $\nu_{(-\text{CN})}$ à (2090 cm^{-1}), le complexe $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ présente une bande de vibration $\nu_{(\text{CN})}$ à (2180 cm^{-1}). La présence des bandes entour de 1900 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibration ($\nu\text{-SiO}$) and ($\nu\text{-SiOH}$) du substrat en verre ^[1-2].

b. Morphologie de la surface des couches déposées

La caractérisation par microscopie électronique (MEB), et par microscopie optique (MO), a permis d'observer la microstructure de la surface des couches minces à base des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, élaborées dans les conditions optimales ($T^\circ=20^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{ M}$, $n_{\text{cycles}} = 120$) (**Figure.V.19,V.20**).

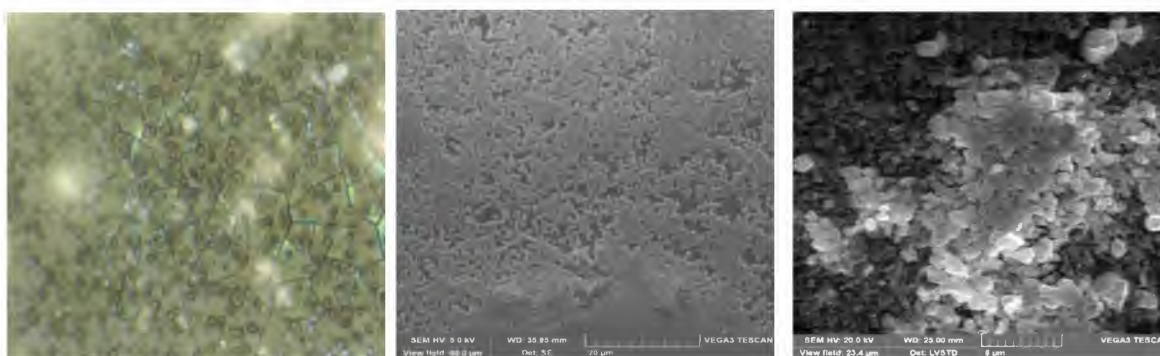


Figure V.19: Images du microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB), des couche mince de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ déposées à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C= 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$).

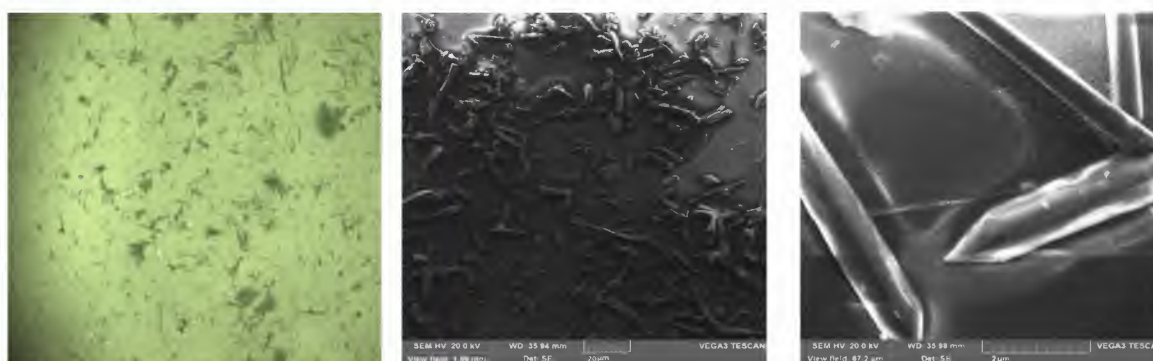


Figure V.20: Images du microscope optique et microscope électronique à balayage, des couche mince de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à ($T^\circ = 25^\circ\text{C}$, $C= 10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}} = 120$).

Les images montrent que la surface des films déposés présente une microstructure cristalline, formée par de nombreuses petites particules, réparties de façon homogène sur toute la surface. Dans le cas des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et, un taux de cristallinité assez élevé est observé avec une taille moyenne de grains de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$. Par contre dans le cas du $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, la surface de la couche présente un taux de cristallinité modeste, avec une taille moyenne de grains de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$ ^[1-2].

c. Caractérisations structurales des couches minces par DRX

L'étude morphologique a montrée précédemment que les couches minces des complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, présentent une structure cristalline. Pour une meilleure compréhension une étude cristallographique par diffraction de rayons X en incidence rasante a été conduite. Dans le cas des films déposés a base de complexes de Ag(I) et Fe(II), élaborés dans les conditions optimales ($T^\circ=20^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}}=120$ cycles). La figure.V.21 rassemble les diffractogrammes des complexes étudiés.

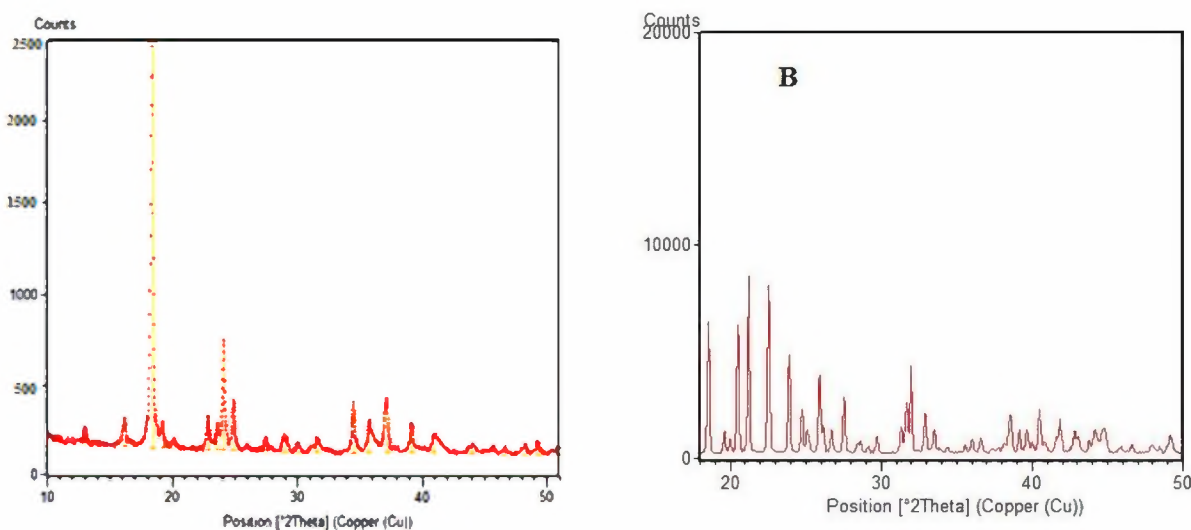


Figure.V.21: Spectres DRX des complexes **A:** $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, **B:** $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, déposées à ($T^\circ=25^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{ M}$ et $n_{\text{cycles}}=120$).

Les couches minces de cyanure d'argent et de fer(II) ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre avancé Bruker D8 à rayons X avec des angles de diffraction variant entre 8° et 50° . La **Figure.V.21** présentent des spectres typique de diffraction des rayons X des couches minces des ccomplexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ obtenue à température ambiante, avec 120 cycles de trempage et une concentration de précurseurs de 10^{-2} M .

Dans le cas de complexe $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ La diffraction observée atteint son maximum à $13,8^\circ$, $19,1^\circ$, $21,6^\circ$, $30,1^\circ$ et $35,5^\circ$ correspondent à la structure monoclinique de la couche mince Fer-Argent déposée avec des plans indexés de (010), (111), (210), (301), (640) et (212) (JCPDS-ICDDD#00-052-0366)^[24]. Cependant, l'aspect du pic large entre 15° et 24° peut dépendre de la structure amorphe du substrat en verre^[2].

Dans le cas du complexe $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ La diffraction observée atteint son maximum à $18,5^\circ$, 20° , 21° , 26° , 31° , 36° et $40,3^\circ$ correspondant aux plans indexés respectifs de (201), (103), (211), (104), (123), (124) et (323), correspondant à une structure orthorombique selon la référence ((JCPDF- ICDD# 00-052-0338).

IV.2.3. Propriétés optiques des couches minces des complexes déposés

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des couches minces élaborées et déposées sur des substrats transparents, de même elle permet l'estimation du gap optique et peut aussi permettre dans certains cas la détermination de l'épaisseur de l'échantillon, et même remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec les couches à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique des films investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante dans un domaine spectral allant de 180 nm à 900 nm ^[11-12].

La relation de Lambert-Beer permet de déterminer le coefficient d'absorption (α) selon les équations:

$$A = \epsilon \cdot d \cdot C \dots\dots\dots(1)$$

$$T = 10^{-A} \dots\dots\dots(2)$$

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(3)$$

A: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en l.mol⁻¹.cm⁻¹.

C : Concentration de la solution en mol/l.

T : Transmittance.

α : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur de la couche absorbante ^[11-12].

Dans le cas où la transmittance (T) est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par l'équation:

$$\alpha = 1 / d \ln (100 / T_{(\%)}) \dots\dots\dots(4)$$

Pour les transitions directes la dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) est exprimée par la relation:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (5)$$

A : Constante.

E_g : Gap optique (eV).

$h\nu$: Energie photonique.

En balayant tout le domaine d'énergie on établit la dépendance $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E = h\nu$). L'extrapolation de la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (où $\alpha = 0$), permet d'atteindre l'énergie de gap (E_g)^[11-12].

IV.2.3.1. Propriétés optiques des couches minces des complexes de Ag(I) et Fe(II)

Les dépendances $T=f(\lambda)$ des couches minces de complexes: $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ et $Fe_2[Fe(CN)_5NO]_3$, élaborées dans les conditions optimales (**Figure.V.22,V.23**) ($T=25^\circ C$, $C=10^{-2}$ M, $n_{cycles}=120$), ont permis de déterminer le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap (E_g).

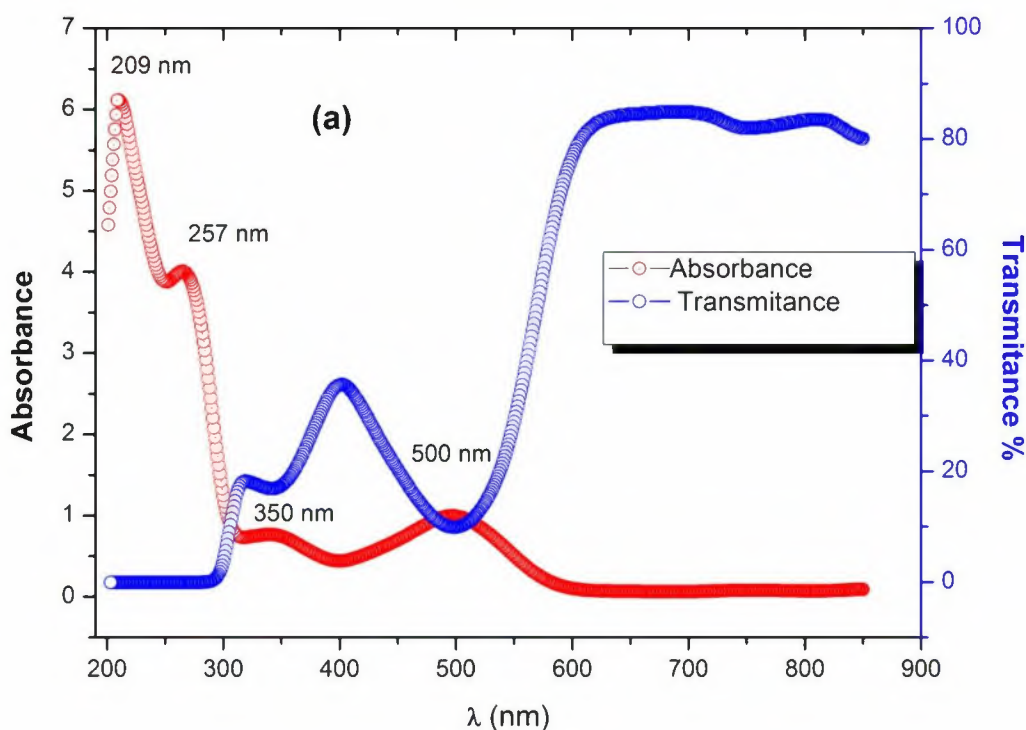


Figure.V.22: Spectres d'absorbance et de transmittance des couches minces de $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ déposées à ($T=25^\circ C$, $C=10^{-2}$ M, $n_{cycles}=120$).

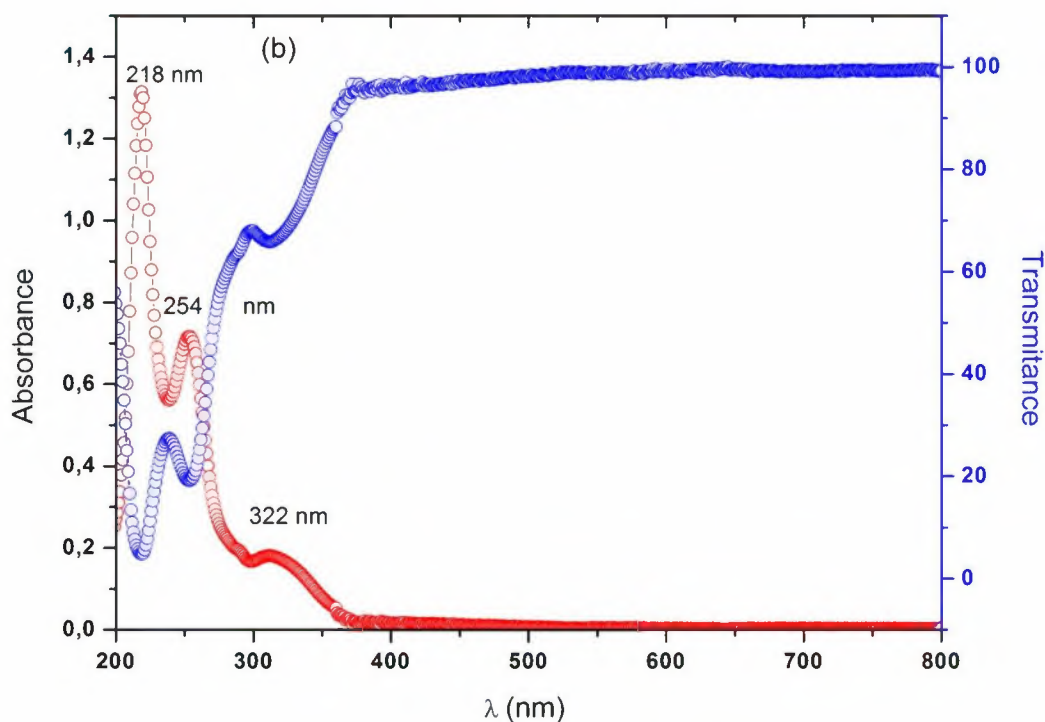


Figure.V.23: Spectres d'absorbance et de transmittance des couche minces de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposées à ($T=25^\circ\text{C}$, $C=10^{-2}\text{M}$, $n_{\text{cycles}}=120$).

Les spectres de transmittance des différentes couches de complexes de Ag(I) et Fe(II) montrent que pour des longueurs d'onde (350 nm-800 nm), les valeurs de la transmission augmentent et tendent vers des valeurs situées entre 100 et 50 %. Dans le domaine ($200\text{ nm} < \lambda < 350\text{ nm}$) une faible transmission est observée (10 à 15 %), correspondant à l'absorption fondamentale des complexes déposés ^[1-2].

La spectrophotométrie UV-Vis a été utilisée pour étudier les propriétés optiques à savoir: l'absorbance, types des transitions électroniques, et le gap optique des complexes élaborés et déposés sous formes de films.

Les spectres d'absorption et transmittance UV-Vis des films minces (**Figures V.22, V.23**) montrent que dans le cas des complexes de Fe(II) une bande intense est observée dans le domaine spectral (200 nm-300 nm). Ces fortes bandes d'absorptions sont principalement dues aux transitions électroniques (d-d, d- π^* , π -d, π - π^* , et n- π^*) ^[13-14].

En effet la coordination d'un ligand avec un atome métallique central engendre l'éclatement des orbitales "d", il en résulte une transition électronique "d-d".

Dans le cas des transitions électroniques " $d-\pi^*$ " et " $\pi-d$ ", leur origine est attribuée aux transferts de charges entre l'atome central métallique et le ligand.

Dans le cas des transitions électroniques " $\pi-\pi^*$ " et " $n-\pi^*$ ", elles sont observées entre les orbitales du système de ligand ^[13-14].

Les couches minces des complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ ont des absorbances maximales respectives à (238 nm, 241 nm et 245 nm), correspondant aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et/ou $n-\pi^*$ entre l'orbitale moléculaire (HOMO) et l'orbitale (LUMO) ^[1, 13-14].

L'étude des dépendances $\alpha = f(\Delta E)$ des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ déposés sous forme de couches minces, montrent que les coefficients d'absorption α des complexes étudiés, prennent des valeurs optimales dans l'intervalle du domaine d'énergie photonique se situant entre 4,5 eV et 6,0 eV. Les coefficients d'absorption trouvés sont du même ordre et proche de (3.10^4) (**Figure.V.24**) les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau.4**.

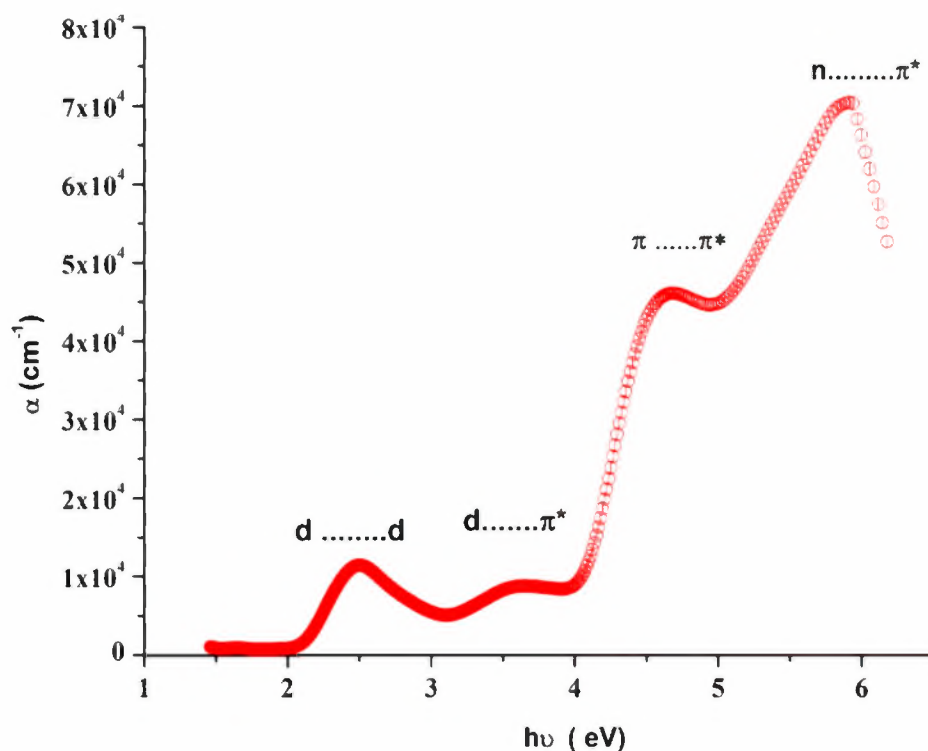


Figure. V.24: Variation du coefficient d'absorption α de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ en fonction de l'énergie photonique

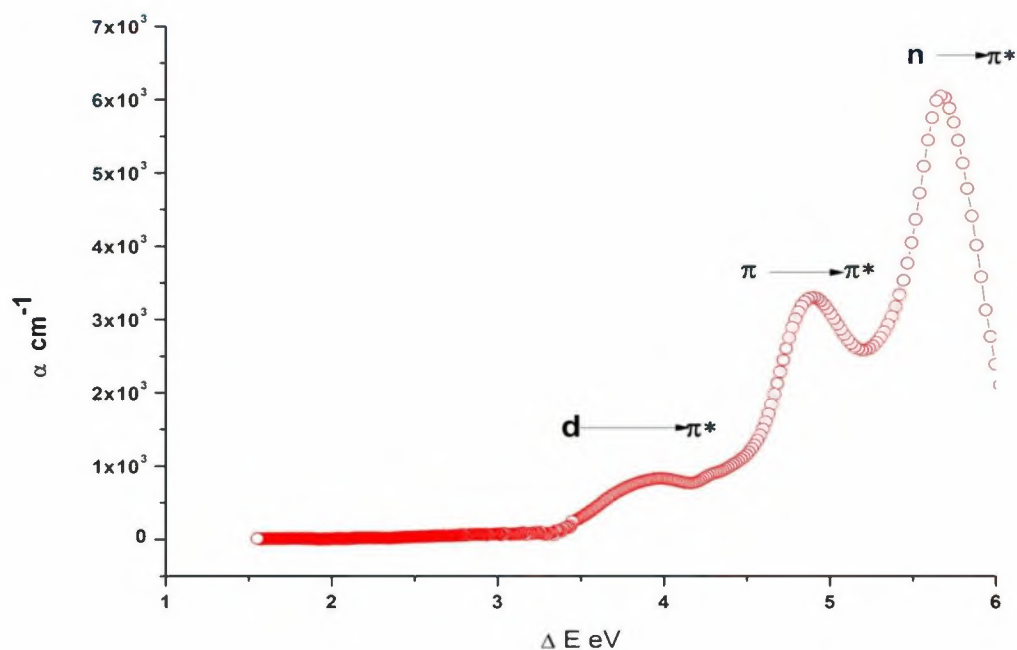


Figure. V.25: Variation du coefficient d'absorption α de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$ en fonction de l'énergie photonique

La longueur d'onde de transition électronique inter-bande (bande de valence-bande de conduction) se situe au voisinage de 250 nm, correspondant à la largeur de la bande interdite. L'intersection de la tangente de la dépendance $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses fournit E_g (Figure.V.26, V.27). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau.V.2**

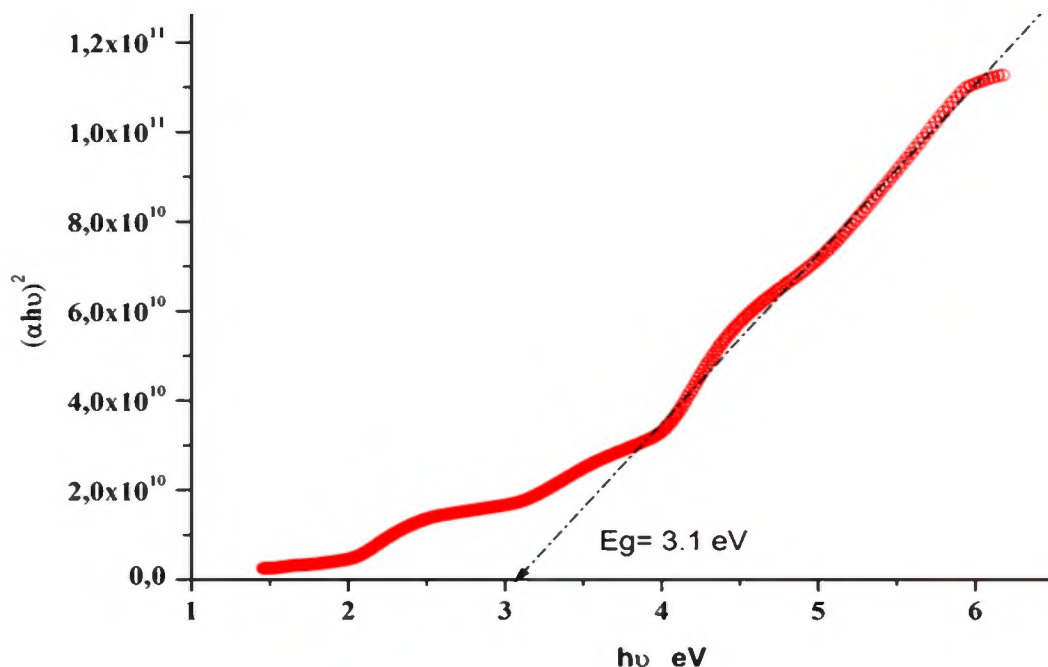


Figure. V.26: Détermination de l'énergie de gap de couche mince de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

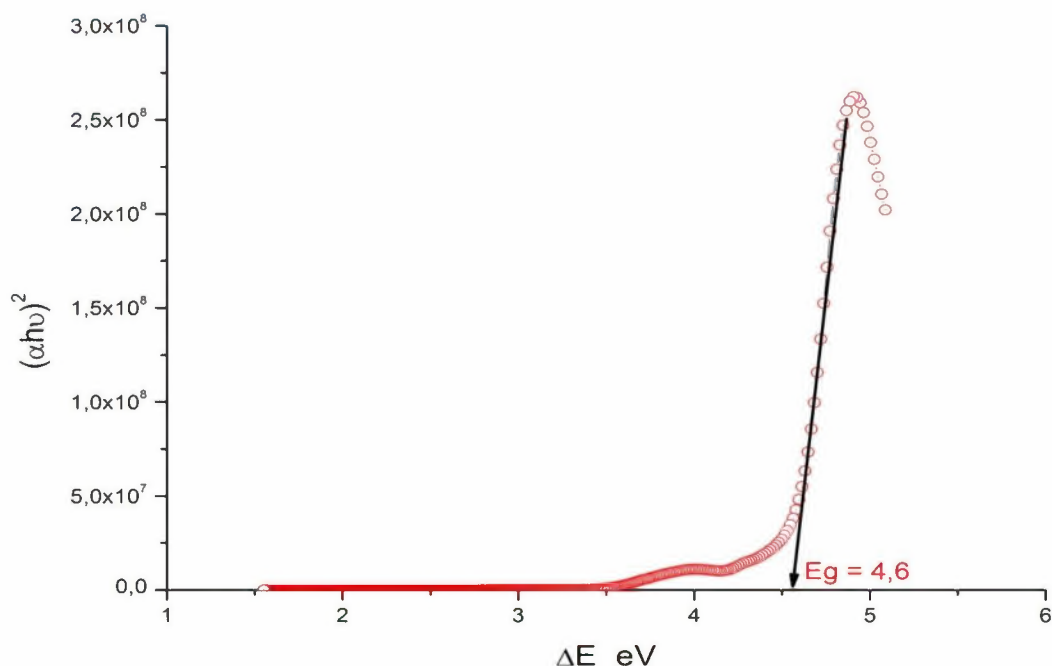


Figure. V.27: Détermination de l'énergie de gap E_g de couche mince de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$.

Dans le cas des complexes $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, déposés sous forme de films minces; en raison de leurs fortes absorbances dans le domaine UV (proche de 250 nm); l'énergie de gap prend les valeurs comprise entre 3,0 eV et 4,6 eV (**tableau.4**), conséquence d'une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction [13].

Les valeurs trouvées sont similaires à celles rapportés dans la littérature par M.A. Hussien et al [15-16].

Tableau.V.2: Coefficient d'absorption α et de l'énergie de gap E_g des complexes de $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ et de $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$.

Complexes	$\alpha_{\max} \cdot 10^4 (\text{cm}^{-1})$	E_g (eV)
$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	7.5	3.1
$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$	6.5	4.6

Selon la nature des cations utilisés et la cristallinité des complexes étudiés (**Figure.V.26, V.27**) l'énergie de gap peut être classée comme suit:

$$E_g(\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]) < E_g \text{ Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3.$$

Le maximum de l'énergie de gap est atteint dans les complexes à faible cristallinité, ceux à forte cristallinité ont des E_g faibles, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs à large gap optique.

Ces résultats permettent de classer les complexes élaborés comme semi-conducteurs inorganiques; en outre, les valeurs des écarts d'énergie appartiennent à la gamme des énergies très efficaces, les complexes étudiés peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour de nombreuses applications optiques ^[13-15].

Références

1. H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F.Letard, F. Djazi, A. Abbaci , K. Guerfi Y. Bouhedja, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. (2016).ID: 1137055 Doi:10.1080/15533174.2015.1137055.
2. H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja Mater. Focus, 5 (2016) Doi:10.1166/mat.2016.1339
3. K. Nakamoto, Front Cover. New York: John Wiley & Sons, (1963).
4. C.D. Patil, B.H. Jagadale, A.D. Lokhande, Synthetic Metals, 162 (2012) 1400-1405.
5. Wen, M.S. Baolei, B. Zhou, W. Qingsheng, J. Mater. Chem, 22 (2012) 11988-11993.
6. J. Xiang, J. Li, X. Zhang, J. Mater. Chem, 2 (2014) 16905-16914.
7. G. Junling, W. Xiaoling, J. Mater. Chem, 22 (2012) 11933-11942.
8. L. Guojian, C. Yongze, Q. Wangao, Vacuum, 106 (2014) 75-78.
9. A.K. Singh, S.R. Deo, G.S. Thool, R.S. Singh, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 41 (2011) 1346-1350.
10. S. Yu , W. Yang , L. Li , W. Zhang, Solar Energy Materials & Solar Cells, 144 (2016) 652-656.
11. H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune , J. C. Bernède, H. Bendjeffal, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.
12. Daranféd Ouarda, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2013).
13. R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, Coord. Chem. Rev, 250 (2006) 2093-2126.
14. M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, Polyhedron, 28 (2009) 3407-3414.
15. M.A.A. Hussien, H.N. Nawar, Journal of Molecular Structure, 1080 (2015) 162-168.
16. N.M. Hosny, M.A. Hussien, F.M. Radwan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132(2014)121-129.
17. M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, T.M. Abdel-Fattah, Polyhedron, 28 (2009) 181-187.
18. S.M.S. Haggag, E.I. Fathallah, M.E. Mahmoud, Polyhedron. 30 (2011) 1752-1759.
19. Christophe Ballif, thèse de doctorat école polytechnique Fédérale de Lausanne, (1998).
20. A.U. Ubale, A.S. Daryapurkar, R.B. Mankar, R.R. Raut, V.S. Sangawara, Materials Chemistry and Physics, 110 (2008) 180-185.
21. A.A.M. Farag, S.M.S. Haggag, Spectrochimica Acta PartA, 93(2012)116-124.
22. S.M.S. Haggag, E.I. Fathallah, M.E. Mahmoud, Polyhedron, 30 (2011) 1752-1759.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent travail nous avons abordé l'étude des complexes de coordination à base de fer(II) avec des anions phosphate(V) ; visant à obtenir des complexes chiraux à transition de spin. Nous avons obtenu un complexe de transition de spin avec l'anion racémique TRISCAT et le ligand pic. Les études par diffraction des rayons X ont montré qu'un degré de reconnaissance chirale peut être observé à l'état solide entre le complexe cationique et le contre-anion phosphate(V). Cette interaction a lieu le long du pseudo axe 3 du complexe, dont les études précédentes ont montré qu'il s'agissait du mode d'interaction préféré en solution.

Des complexes à bas-spin ont été obtenus avec l'anion racémique TRISPHAT et les ligands bipy et phén. Des espèces solvatées et non solvatées ont été observées. L'étude structurale de ces composés a montré qu'à l'état solide, l'interaction entre le complexe cationique et le contre-anion semble être plus forte dans le cas de la bipy que pour le phén. Inversement à ce qui a été mis en évidence par les études en solutions. L'interaction se produit de nouveau le long des pseudo-axes trois des complexes, et elle pourrait être structurellement liée à une combinaison de liaisons hydrogène et d'empilement π des cycles aromatiques. Finalement, il conduit pour le complexe bipy à emballer les cations et les anions dans des hélices isochirales supramoléculaires, à l'intérieur du cristal de l'espèce non résolue. Cet emballage isochiral est si efficace qu'en solution, les cristaux solvatés se transforment avec le temps en cristaux non solvatés.

Des complexes à haut spin ont été obtenus avec des ligands plus favorables pour la transition de spin, l'hexa-dentât H_2L^{2-Me} et les bidentées pic et pyimn. Pour le premier ligand, l'état de protonation du ligand est susceptible d'avoir une influence sur l'état de spin du complexe Fe(II) résultant. Pour ces derniers ligands, seuls des produits d'addition de sulfate et non les complexes homo-léptiques souhaités ont été obtenus.

Le ligand tridenté symétrique 1-bpp a donné avec l'anion TRISPHAT un complexe diamagnétique. Ce résultat était tout à fait inattendu à la lumière des nombreux complexes de transition de spin ou des complexes hot-spin déformés de 1-bpp et ces dérivés avec Fe(II). Les études structurales du complexe solvaté ont montré que l'état de Bas-spin était maintenu jusqu'à 360K, les molécules de solvant dichlorométhane étant très efficacement piégées dans

la structure cristalline. Une analyse détaillée de la structure ne permet pas d'expliquer clairement l'état de spin inhabituel du complexe. Néanmoins, il a été montré qu'il existe une ségrégation chirale des contre-anions TRISPHAT à l'intérieur du cristal. La même ségrégation a été trouvée dans le complexe isomorphe avec l'archétype ligand tpy.

Une étude approfondie de la base de données structurale de Cambridge a montré que des groupes spatiaux Sohncke pour les complexes homo-léptiques supposés achiraux de 1-bpp, tpy et 4-tpyOH apparentés sont anormalement élevées. Cette anomalie s'explique par la possibilité que les complexes métalliques bis(tridentate) D_{2d} subissent une certaine distorsion par rotation des deux ligands et abaissent la symétrie au groupe de points D_2 chiral. Une nomenclature pour cette forme insoupçonnée de chiralité dans les complexes métalliques est proposée. Certains de ces complexes de transition de spin chiraux non identifiés jusqu'à présent dans la littérature sont mis en évidence.

Dans la deuxième partie l'étude des couches minces à base de matériaux hybrides des complexes d'Argent monovalent et de Fer trivalent ont été déposées sur un substrat en verre par la méthode SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction). L'influence des paramètres physico-chimiques tel que: concentration des précurseurs, nombre de cycle et température sur les expériences de déposition a été étudiée. Les meilleurs résultats de déposition ont été obtenus après 120 cycles de trempage-retrait; à une température de 25°C (proche à la température ambiante), et avec une concentration de précurseurs de 10^{-2} M pour tous les complexes étudiés.

La caractérisation de la surface par microscope optique et microscope électronique des couches déposées dans les conditions optimales a montré que la surface des couches, présente une microstructure cristalline. Un taux de cristallinité élevé a été observé dans la majorité des cas des complexes déposés avec une taille de grains variant entre 1 μm et 5 μm pour les complexes de Argent et 5 μm et 3 μm dans le cas des complexes de Fer.

Au vu des résultats obtenus, la méthode SILAR demeure une méthode chimique appropriée pour la synthèse de films minces de bonne qualité.

L'analyse spectrale du comportement du coefficient d'absorption a révélé que les valeurs de l'énergie de gap calculées sont du même ordre que ceux mentionnées dans la littérature, et varient entre 3.1 eV et 4,6 eV. Le maximum du gap optique a été observé pour

les complexes à faible cristallinité; ceux à forte cristallinité ont des E_g faibles, permettant de les classer dans la gamme des semi-conducteurs à large gap optique.

A température ambiante les films des complexes étudiés présentent une résistivité variant entre ($0,95 \times 10^5$ et $1,9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$) pour les complexes: $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$, et avec des énergies d'activation similaires entre ($0,32 \text{ eV}$ et $0,34 \text{ eV}$).

Les résultats obtenus permettent de classer les complexes étudiés comme, semi conducteurs inorganiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau**.

Tableau: Paramètres optiques et électriques de la couche mince des complexes du Ag (I) et Fe (III) déposés dans les conditions optimales.

Complexes	C (M)	n_{cycles}	T° (°C)	λ_{max} (nm)	d (μm)	$\alpha \cdot 10^4$ (cm^{-1})	E_g (eV)	$\rho \cdot 10^5$ ($\Omega \text{ cm}$)	Ea (eV)
$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	10^{-2}	120	25	209	5,40	7,5	3,1	0,97	0,33
$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_3$	10^{-2}	120	25	218	4,60	6,5	4,6	0,95	0,33

Les valeurs de l'énergie de gap appartiennent à la gamme des énergies très efficaces, les complexes étudiés peuvent être considérés comme des matériaux potentiels pour d'éventuel applications optiques (cellule solaire, filtre optique , semi-conducteurs ...).

Les résultats obtenus sont certes encourageants, mais ne doivent toutefois pas laisser croire que le passage vers une cellule solaire fonctionnelle en couches minces à base des complexes étudiés est acquis. L'amélioration peut être apportée grâce à l'addition d'agents promoteurs, de la taille latérale et de l'épaisseur des cristallites des couches minces.

Une vitesse de croissance cristalline plus élevée grâce à l'addition d'impuretés a été observée dans de nombreux systèmes et est généralement attribuée à la formation d'îles tridimensionnelles, agissant ainsi comme centre de nucléation pour la croissance ultérieure.

Une prospection plus poussée et une expérimentation plus élaborée permettent dans un stade futur d'obtenir de meilleurs résultats.

Publications

Optical properties of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin films deposited on glass micro-slides using SILAR method

M. ZEGGAR^a, H. BENDJEFFAL^{b*}, H. MAMINE^a, A. DJEBLI^c, N. REBBANI^a, Y. BOUHEDJA^a

^aLaboratory of water treatment and valorization of industrial wastes, Badji-Mokhtar University, Algeria

^bHigher School of Professors for Technological Education, ENSET, Skikda, Algeria

^cCentre de recherche scientifique et technique en analyses physicochimiques, CRAPC, Tipaza, Algeria

This study is focused on the elaboration of Silver-Iron(II) nitrosyl cyanide thin films, using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method; the deposition has been performed on glass substrate after 120 dipping cycles using precursors solution of 10^{-2} mol.L⁻¹ at room temperature. The elaborate $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ thin films have been characterized using infrared spectroscopy, optical microscope, scanning electron microscope, and XRD. The optical study using UV-Vis spectrometry indicates that the obtained thin films has a large absorbance bonds on 209, 257, 350, and 500 nm corresponding to the fundamental electronic transitions between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), with an optical band gap energy of 3.1 eV.

(Received March 8, 2017; accepted November 28, 2017)

Keywords: Ag(I), Complexes, Fe(II), Optical properties, Thin films

1. Introduction

The elaboration of inorganic nanomaterials has gained much interest amongst the scientific community research activities, due to the multiplicity of their physicochemical properties such as chemical, magnetic, optical, electrical, and catalytical properties. Therefore, the preparation of these materials as thin films is considered as an important research topic in nanotechnology fields and related research subjects, photomagnetism, electrochromism, photovoltaic [1-5]. The thin films can be elaborate from various materials, such as hybrid polymers [6], Chalcogenide compounds [7,8] and transition metallic complexes, like iron(II) diketonate-diamine complex [9], cobalt phthalocyanine complexes [10], Fe(II) spin-crossover complexes [11], Nickel(II) and Cobalt(II)-bipyridine-cyano-complexes [1,4], Eu(III)-phenylalanine complex [12], Zinc(II)-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate complexes [13], copper(II)-azo complexes [14], Mg(II) and Ca(II)-8-hydroxy-5,7-dinitroquinolate complexes [15-16]. Interestingly, the elaboration of metallic-complexes thin layers has been studied using various deposition techniques, such as successive ionic layer adsorption and reaction [1,4], chemical bath deposition [17] Langmuir-Blodgett method [18]; atomic layer deposition method [19], molecular self-assembly deposition [20], adsorption [21], spin-coating technique [22]. However, the using a simple and not expensive technique, such as the successive ionic layer adsorption and reaction method that allow us to obtain homogeneity films, along with controlled thickness of the hybrid molecular materials. In our work, we study the optical properties of Silver-Iron(II)-cyanide complex deposited on glass substrates using SILAR method. The aim of our study was to elaborate the hybrid thin films of the light-sensitive propriety, and the height quality and

controlled thickness, as well as the deposition of these thin layers has been performed on micro-glass slides after 120 dipping cycles using cationic and anionic precursors solution of 10^{-2} mol/L at room temperature as shown in Fig. 1. The obtained Silver-Iron(II)-cyanide complex thin film were characterized using UV-Vis spectrometry, infrared spectroscopy, scanning electronic microscope, X-ray diffraction. The UV-V is spectral data which have been used to study optical properties, such as origin of electronic transition, gap's energy (E_g), and absorption coefficient (α) of as-deposited obtained Iron-Silver cyanide thin film [1,4].

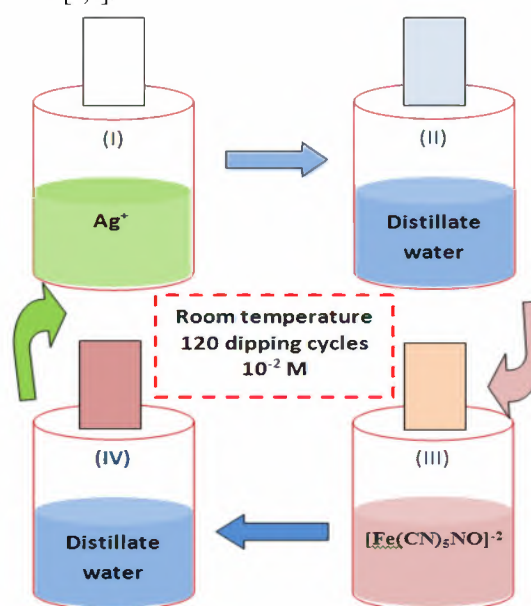


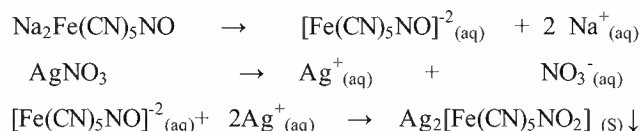
Fig.1. Deposition protocol of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide complex thin films using SILAR method

2. Experimental

The preparation of precursors solutions has been performed using potassium nitroprusside and silver nitrate, all chemical were provided by Merck. Therefore, to obtain good homogenous thin films, the micro glass substrates were cleaned in an ultra-sonic bath with a commercial detergent, and then rinsed with distilled water followed by dipping step in acetone for 10 min, to eliminate the organic waste. Finally, the whole was dried in vacuum at 105°C for 1 hour [1,4].

2.1. Thin films deposition

The preparation of $[\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ thin films has been realized as previously reported by Bendjeffal et al [1,4]. Briefly, the used substrate was immersed sequentially in a series of cationic and anionic solutions according to a well-defined elaboration procedure as shown in Figure.2; the glass substrate was dipped in beaker "I" containing the cationic solution of Ag^+ for 40s, then rinsed with distilled water in beaker "II" for up 10s, then immersed about 40s in beaker "III" containing the anionic solution of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, and finally rinsed with distilled water in beaker "IV". This protocol was repeated several times for 120 cycles. At the end of each deposition, the as-obtained pink complex thin film was dried in a oven at 105°C for few minutes [1,4]. The mechanism formation of Silver-Iron(II) nitrosyl complex thin films onto glass surface can be illustrated by Fig. 1 and via the following reactions:



3. Resultants and discussion

3.1. Infrared analyses

The transition metals cyano-complexes can be easily studied using infrared spectroscopy following the cyano vibration band (ν_{CN}) in the region of 2200-1900 cm^{-1} [1,4,23]. The study of the presence of (ν_{CN}) was carried

out using Shimadzu FTIR-8700 spectrometer. The infrared spectra of the Silver-Iron(II) nitrosyl cyanide thin films obtained at room temperature, 120 dipping cycles and 10^{-2} mol/L are given in Fig. 2. The FTIR spectra show vibration bands, respectively at 2100 cm^{-1} according to cyano-vibration band (ν_{CN}) characteristics of these materials. Moreover, the $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ infrared specter show another vibration bands at 1950, 1663 and 658 cm^{-1} are assigned to (ν_{NO}), (ν_{FeNO}), and ($\nu_{\text{Fe-NO}}$) [23].

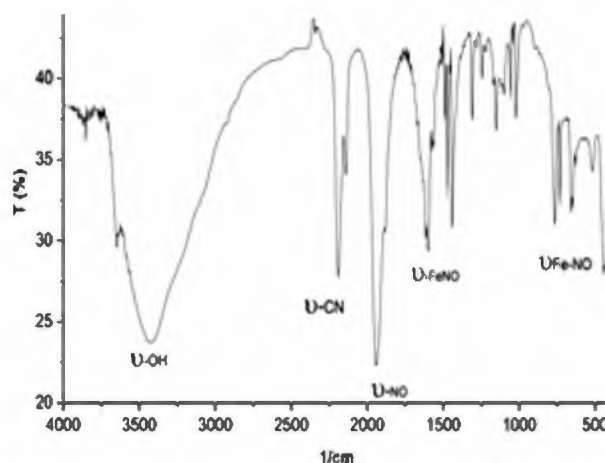


Fig. 2. Infrared spectra of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin film deposited on glass substrate at room temperature, 10^{-2} mol/L, and 120 depping cycles

3.2. Surface morphological studies

The morphology of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin film surface was characterized by an optical microscope and scanning electron microscope, which are considered to be one of the most important instrumentations in studying surface morphology of solid materials by direct two dimensional surface imaging [1-4]. Hence, The typical SEM and OM images of the surface morphology show that the surface of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide film has a crystalline and homogeneous microstructure with a particle size above of $1\mu\text{m}$ as shown in Fig. 3.

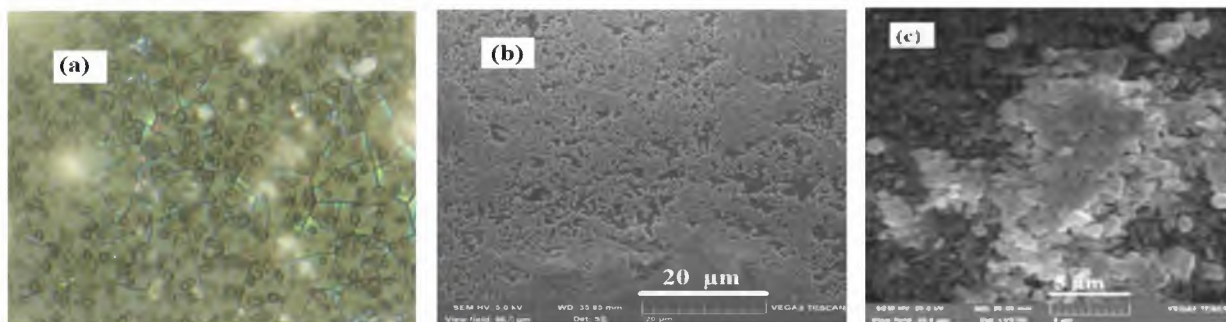


Fig. 3. Micrograph of optical microscope (a) and Scanning electron microscope (b,c) of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin film deposited on glass substrate at room temperature, 10^{-2} M, and 120 depping cycles

3.3. Structural study

The structure Silver-iron(II) nitrosyl cyanide thin film were studied using X-ray Bruker D8 advance diffractometer with varying diffraction angles between 8° and 80° . Fig.4 displays a typical X-ray diffraction patterns of $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ thin layer obtained at room temperature, with 120 dipping cycles and precursors concentration of 10^{-2} M. The observed diffraction peaks at 13.8° , 19.1° , 21.6° , 30.1° , and 35.5° correspond to the monoclinic structure of the deposited Iron-Silver thin film with indexed plans of (010), (111), (210), (301), (640), and (212) (JCPDS-ICDD#00-052-0366) [24]. However, the appearance of the broad peak between 15° and 24° may be depended on the amorphous structure of glass substrate [4].

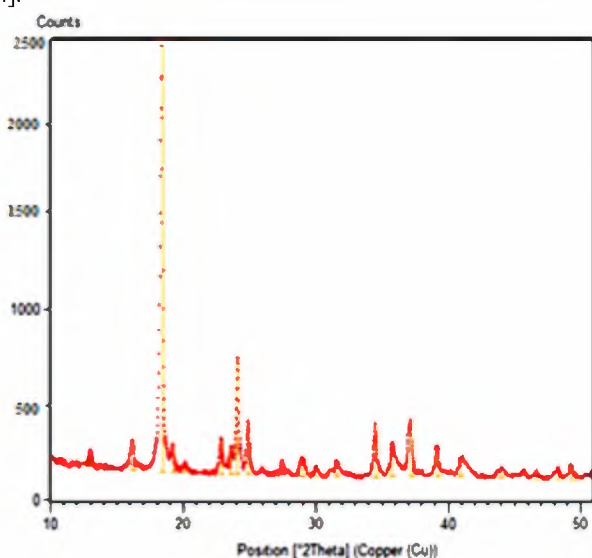


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin film deposited on glass substrate at room temperature, $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, and 120 dipping cycles

3.4. Optical properties

UV-Vis spectrophotometry was used to study the optical properties, such as light absorption, electronic transition and optical band gap of Iron-Silver nitrosyl cyanide thin films. The UV-Vis absorption spectra of the as-deposited thin films synthesized in optimal conditions Fig.5 show that all Iron-Silver cyanide thin films samples have large and intense bands between 200 nm - 300 nm. The strong absorption bands observed in this area are basically due to principle electronic transition states ($d \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$, $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$) as previously reported [1,25]:

From the coordination of the ligand along with the metallic central atom, there is a splitting of the "d" orbital resulting in excited $d \rightarrow d$ states, leading to the promotion of an electron within d orbital, which are essentially confined to the central metal. In the case of the " $d \rightarrow \pi^*$ " states, electronic transitions are due to charge transfer

between an excited electron of central metal and an anti-bonding orbital of the ligand. Meanwhile, the charge transfer starts from π bonding ligand system to the central metal (d) orbital in case of the " $\pi \rightarrow d$ " electronic transition. However, in the case of " $\pi \rightarrow \pi^*$ " or " $n \rightarrow \pi^*$ " states, electronic transitions are observed within ligand system orbitals. Noteworthy, the transition of an electron from a π -bonding or non-bonding orbital to the lowest unoccupied molecular orbital (π^*) gives rise to these electronic transitions [1,4].

As reported, the Silver-iron(II) nitrosyl cyanide thin layer has a maximal absorbance with large absorbance bonds on 209, 257, 350, and 500 nm due to the fundamental electronic transitions ranging between 200 nm - 600 nm, corresponding to $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$ and $d \rightarrow d$ electronic transition between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) [25,26].

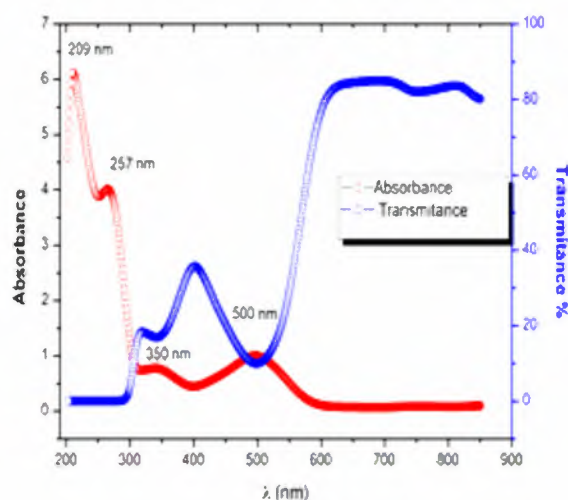


Fig. 5. Transmittance and absorption UV-Vis spectra of Silver-iron(II) nitrosyl cyanide thin layer deposited on glass substrate at (room temperature, 10^{-2} mol/L , and 120 dipping cycles)

The gap's energy and absorption coefficient were determined using the Transmittance and absorption spectra of as-obtained thin films at optimal conditions (room temperature, 10^{-2} mol/L , and 120 dipping cycles). Additionally, the information about direct transitions was determined from the analysis of the spectral dependence of the absorption near the fundamental absorption edges within the frame work of one electron [4]. Equations that relate the absorption coefficient (α) and the gap's energy (E_g) are as follow [1,3]:

$$\alpha = (1/d) \ln(100/T(\%)) \quad (1)$$

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Where " α " the absorption coefficient (cm^{-1}), "T" is the transmittance (%), "d" the thickness of the thin film (cm). The factor (A) depends on the transition probability, and it is assumed to be constant within the optical frequency

range, and E_g is the energy band gap value (eV) of the indicated transition ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$ and $d \rightarrow d$). The extrapolation of the straight line graphs $[(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)]$ to zero absorption ($\alpha = 0$) provides the gap's energy value.

Fig.6 displays the variation of the absorption coefficient (α) versus photon energy ($h\nu$) of the deposited complex thin film, this study shows that the obtained Silver-Iron(II) nitrosyl cyanide thin film present an height absorbance between 4 and 6 eV. Also, This study shows that the energy gap for Silver-Iron(II) nitrosyl cyanide thin film equals to 3.1 eV as shown in Fig.7. This value is similar to the obtained results of Bendjeffal [1]. These findings indicate that this complex has characteristics of semi-conductors. Moreover, the value of energy gaps belongs to the range of highly efficient photovoltaic materials. Hence, the studied complex can be considered as potential material for many optical applications [1].

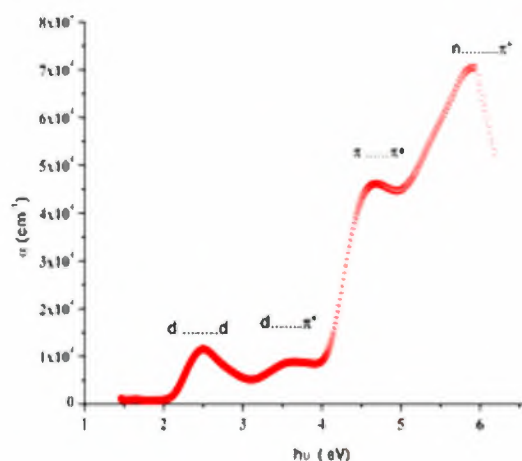


Fig. 6. Variation of the absorption coefficient (α) as a function of photon energy of Silver-Iron(II)cyanide thin film deposited on glass substrate

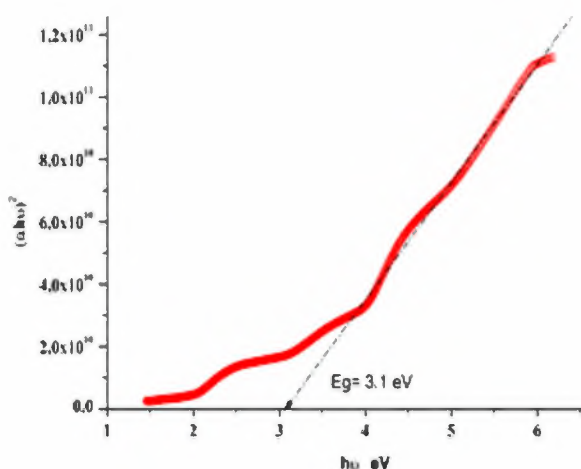


Fig. 7. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy of Silver-Iron(II)cyanide thin film deposited on glass substrate

4. Conclusion

In conclusion, thin films of Silver-Iron(II) nitrosyl cyanide were successfully deposited on glass slides using successive ionic layer adsorption and reaction method. A good deposition results were obtained after 120 cycles of dipping, with precursor's concentration of 10^{-2} mol/L at room temperature. The SEM characterization showed that as-deposited thin films have a crystalline microstructure with a grain size of more than $1\mu\text{m}$.

The XRD structural characterization also showed that the as-deposited complex thin layers have polycrystalline structure. On the other hand, the optical absorption analyses showed that the studied Silver-Iron(II)nitrosyl cyanide thin films have strong absorption bonds in UV-Vis area on 209, 257, 350, and 500 nm due to the fundamental electronic transitions ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$ and $d \rightarrow d$) electronic transition between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) with optical gap's energy (E_g) above 3.1 eV.

Acknowledgements

The author acknowledges the support provided by Dr. Fouzi Dahdouh, Higher School of Professors for Technological Education, ENSET- Skikda, Algeria for the completion of this work.

References

- [1] H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F.Letard, Y. Bouhedja, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Nano-Metal Chemistry **46**, 1741 (2016).
- [2] D. A. Mazon-Montijo, Journal of Solid State Science and Technology **2**, 465 (2013).
- [3] D. Shikhaa, J. K. Sharmaa, J. Sharmac, J. Optoelectron. Adv. M. **18**(1-2), 130 (2016).
- [4] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Mater. Focus **5**, 446 (2016).
- [5] K. P. Musselman et al, Nanoscale Horiz **2**, 110 (2017).
- [6] P. Podsiadlo et al, Coordination Chemistry Reviews **253**, 2835 (2009).
- [7] C.D. Lokhande, Materials Chemistry and Physics **27**, 1 (1991).
- [8] E. Aydin, N. Demirci Sankir, J. Optoelectron. Adv. M. **15**(1-2), 14 (2013).
- [9] J. E. Bratvold, G. Carraro, D. Barreca, Applied Surface Science **347**, 861 (2015).
- [10] M. Braik, C. Dridi, M. Ben Ali, A. Errachide: Synthetic Metals **209**, 135 (2015).
- [11] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, Applied Physics Letters **95**, 043303 (2009).
- [12] I. Teresinh, S. Garcia, P.V. Ribeiro, D. S. Corrêa, I. Michel Neto da Cunha, Appl. Surf. Sci **258**, 1437 (2011).

- [13] A. A. M. Farag, S. M. S. Haggag, *Spectrochimica Acta Part A* **93**, 116 (2012).
- [14] F. Huang et al, *Thin Solid Films* **483**, 251 (2005).
- [15] S. M. S. Haggag, A. A. M. Farag, M. E. Mohamed *Polyhedron* **30**, 2723 (2011).
- [16] A. A. M. Farag, S. M. S. Haggag, *Spectrochim. Acta Part A*, **82**, 467 (2011).
- [17] R. N. Bulakhe, N. M. Shinde: *Current Applied Physics* **13**, 1661 (2013).
- [18] S. Acharya, J.P. Hill, Ariga, *Advanced materials* **21**, 2959 (2009).
- [19] K. B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvag, *Dalton Transactions* **39**, 11628 (2010).
- [20] H. A. Robin, K. Marianna, W. Joost, *Advanced Materials* **19**, 102 (2007).
- [21] H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, N. Rebbani, *Physics Procedia* **2**, 889 (2009).
- [22] W. Xiao, G.Han, Z. Chen, *Sensor Lett.* **13**, 501 (2015).
- [23] K. Nakamoto: *Infrared spectra of inorganic compounds*, John Wiley (1963).
- [24] V. Venegas, A. Gomez, E. Reguera, *Powder Diffraction.* **14**, 219 (1999).
- [25] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2093 (2006).
- [26] M. A. Hussien, H. N. Nawar, F. M. Radwana, *J. Mol. Struct.* **162**, 1080 (2015).

*Corresponding author: bendjeffal_hacene@yahoo.fr

Design and Study of Structural Linear and Nonlinear Optical Properties of Chiral $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ Complexes

Ahmad Naim,^{†,○,✉} Yacine Bouhadja,[‡] Miguel Cortijo,^{†,§,✉} Elen Duverger-Nédellec,[†] Howard D. Flack,^{||,✉} Eric Freysz,^{*,⊥} Philippe Guionneau,[†] Antonio Iazzolino,^{⊥,¶} Amine Ould Hamouda,[⊥] Patrick Rosa,^{*,†,✉} Olaf Stefańczyk,^{†,▽} Angela Valentín-Pérez,^{†,§} and Mehdi Zeggar^{†,‡}

[†]ICMCB, CNRS, Université de Bordeaux, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

[‡]Department of Chemistry, University of Annaba, BP 12-23200 Sidi-Amarr, Algérie

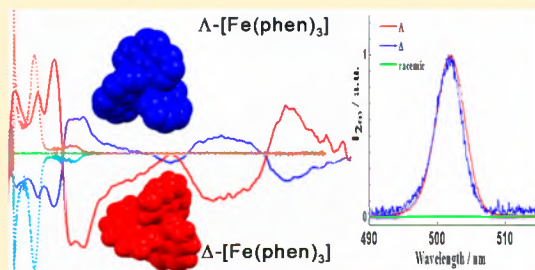
[§]CRPP, CNRS, Université de Bordeaux, UMR 5031, F-33600 Pessac, France

^{||}Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, Sciences II, Université de Genève, 30, Quai Ernest-Ansermet CH-1211 Geneva Switzerland

[⊥]LOMA, UMR CNRS 5798, 351 Cours de la Libération, FR-33405 Talence Cedex, France

[✉] Supporting Information

ABSTRACT: The dependence of nonlinear optical properties upon the spin state in molecular switches is still an unexplored area. Chiral $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complexes are excellent candidates for those studies because they are expected to show nonlinear optical properties of interest and at the same time show photoconversion to a short-lived metastable high-spin state by ultrafast optical pumping. Herein, we present the synthesis, crystallographic, and spectroscopic comparison of chiral $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complexes obtained with chiral anions, a new lipophilic derivative of the D_2 -symmetric $(\text{As}_2(\text{tartrate})_2)^{2-}$, and D_3 -symmetric tris(catechol)phosphate(V) (TRISCAT), tris(catechol)-arsenate(V) (TRISCAS), and 3,4,5,6-tetrachlorocatechol phosphate(V) (TRISPHAT). Complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISCAT})_2$ (**2**) and $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{X-TRISCAS})_2$ ($\text{X} = \text{rac}$ (**3**), Δ (**4**), Λ (**5**)) were found to be isomorphous in the $R32$ Sohncke space group with twinning by inversion correlated with the starting chiral anion optical purity. The structures show the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex interacting strongly along its 3-fold axis with two anions. Only the structure of a $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISPHAT})_2$ solvate (**6**) could be obtained, which showed no particular anion/cation interaction contrary to what was observed previously in solution. The $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{X-As}_2(\text{tartrate})_2)$ ($\text{X} = \Delta$ (**7**), Λ (**8**), and racemic mixture (**9**)) crystallizes in enantiomorphic space groups $P3_121/P3_221$ with the same solid-state packing. Dichroic electronic absorption studies evidenced racemization for all chiral complexes in solution due to ion pair dissociation, whereas the asymmetric induction is conserved in the solid state in KBr pellets. We evidenced on chiral complexes **4** and **5** strong nonlinear second harmonic generation, the intensity of which could be correlated with the complex electronic absorption.



INTRODUCTION

Photophysical properties of $\text{Fe}(\text{II})$ complexes with polyimine ligands, such as $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, or $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$, where *bipy* = 2,2'-bipyridine, *phen* = 9,10-phenanthroline, and *terpy* = 2,2':6',2''-terpyridine, have been the subject of intense scrutiny recently.^{1–6} These studies are of course of fundamental interest for the understanding of photophysics in 3d transition metal complexes but also have application in the understanding of optical writing/magnetic reading in spin crossover (SCO) compounds.⁷ Moreover, such complexes were thought to be potential substitutes for Grätzel-type dye-sensitized photovoltaic cells.⁸ Indeed, these diamagnetic low-spin d^6 diimine complexes are considered as models for $\text{Fe}(\text{II})$ SCO complexes that quite commonly present N_6 coordination spheres based on heteroaromatic ligands. Comparatively, SCO complexes usually show a much smaller zero-point energy difference ΔH_{HL} ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) between the high-spin (HS)

configuration for low ligand-field (LF) strength and the low-spin (LS) configuration for high LF strength.^{9,10} It is known for SCO complexes that in the solid state the low-temperature LS ground state may be photoconverted to a long-lived metastable HS state, the so-called light-induced excited spin-state trapping (LIESST) effect.^{11,12} It was shown even earlier that such photoconversion could take place in solution at approximately room temperature using pulsed irradiation with corresponding fast relaxations.¹³ $\text{Fe}(\text{II})$ LS polyimine complexes, although having much higher ΔH_{HL} ($\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$), nevertheless show the same conversion to a metastable HS state by ultrafast optical pumping with even faster corresponding relaxations.^{1,4,6,14–25} Although these compounds exhibit many interesting features for optical applications, their use in

Received: April 19, 2018



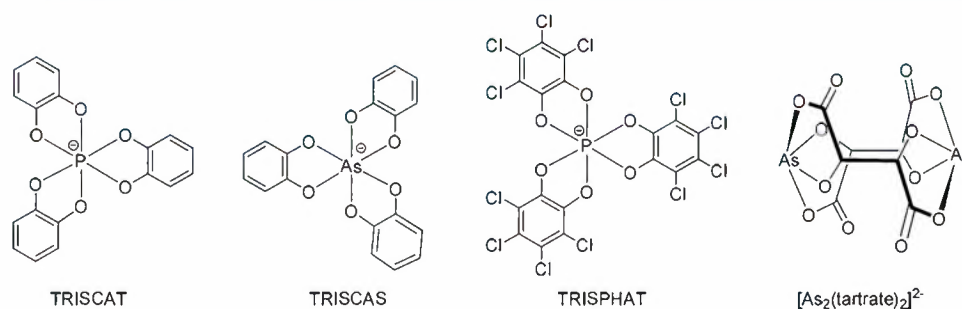


Figure 1. Schematic representation of D_3 -symmetric chiral anions (TRISCAT, TRISCAS, TRISPHAT) and D_2 -symmetric chiral arsenyl tartrate anion.

optics is still limited due to the centrosymmetry that most Fe(II) complexes with polyimine ligands usually adopt in solid state. This centrosymmetry prevents these compounds from exhibiting interesting properties such as piezoelectric and electro-optic effects as well as second-order nonlinear optical phenomena giving rise to second harmonic and sum frequency generation. For the application of Fe(II) complexes to be extended further, it is necessary to break their natural centrosymmetry.

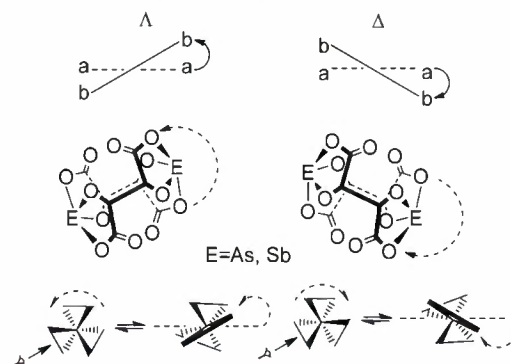
One strong point of molecular materials is the endless chemical playground they represent for grafting new properties. Notably, we have been investigating the combination of SCO and chirality for some years now,²⁶ a combination sometimes obtained by serendipity²⁷ and obtained rationally only using optically active ligands.^{27–34} Because of their extensively studied photophysics, the model complexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, or $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ were evident targets for attractive low-cost noncentrosymmetric materials showing nonlinear optical properties and for the study of their eventual dependence with the spin state of the complex. Indeed, some data were recently published on an SCO compound, but puzzlingly, the reported crystalline structure is centrosymmetric, and the magnitude of the effect reported was quite weak.³⁵ In light of those results, we decided to pursue the study of the chiral induction of the model complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ by a series of chiral anions.

We used two families of chiral anions (Figure 1): D_2 -symmetric anions based on cheap and easily available tartaric acid such as arsenyl/stibyl tartrate adducts and D_3 -symmetric anions, tris(catechol)phosphate(V) (TRISCAT), tris(catechol)arsenate(V) (TRISCAS), and 3,4,5,6-tetrachlorocatechol phosphate(V) (TRISPHAT). TRISCAT is easily accessible, but it epimerizes quickly in solution and loses its optical activity.³⁶ However, TRISCAS was reported to be stable in solution and was resolved to Δ and Λ isomers using cinchonine and cinchonidine alkaloids, respectively.^{37,38} Likewise, TRISPHAT was resolved with high diastereomeric excess using chiral alkaloids^{39,40} and has been used in asymmetric chemistry as resolving agent for high levels of induction or recognition in molecular^{41,42} or supramolecular processes.⁴³ Surprisingly, they have been used so far only sparsely for the synthesis of materials.⁴⁴ There are only a few reports of diastereoselective ion pairing of the TRISPHAT anion with diimine low-spin Fe(II) complexes either in solution^{41,42,45,46} or in the solid state.^{43,47,48}

On the other hand, the D_2 -symmetric As(III)⁴⁹ or Sb(III)⁵⁰ tartrate adducts were used in the past for the resolution of metal complexes,^{45,51–55} mainly through chiral HPLC^{53,56–58} with C_2 and C_3 association models proposed for the chiral

recognition of octahedral metal complexes by $[\text{Sb}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$.^{59,60} Their synthesis is based on easily available and cheap tartaric acid. Potassium (+)-antimonyl tartrate is even commercially available, but its insolubility in organic solvents limits severely its usefulness. The chirality of these anions can be simply labeled by extending the IUPAC skew line system (Scheme 1)⁶¹ with one line joining the

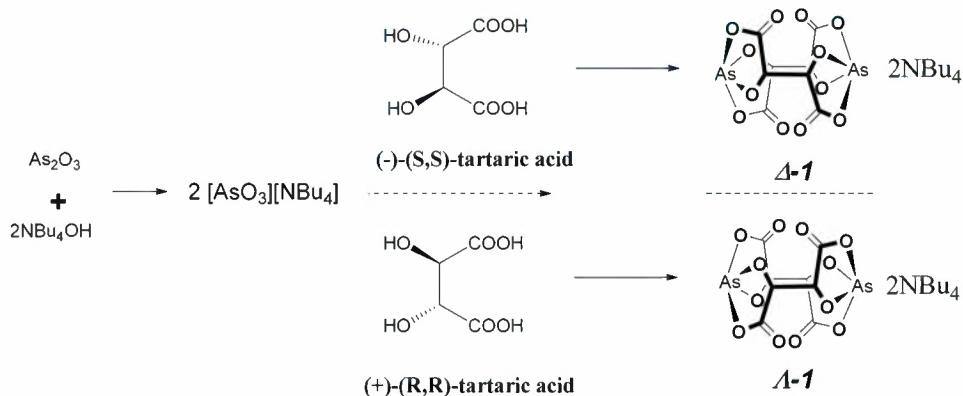
Scheme 1. Definitions of the Δ and Λ Configurations in Arsenyl/Stibyl Tartrate Anions and Octahedral Complexes



carboxylate-coordinated oxygen atoms of one tartrate ligand and the second line the 2-fold axis intersecting the As atoms.⁶² This is indeed similar to the accepted convention for tris(bidentate) octahedral complexes⁶³ when considering one ligand and the 3-fold axis of the complex (Scheme 1).⁶¹

Chiral $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complexes show strong nonlinear optical properties as shown in our recently published study on second-harmonic generation, its correlation with the electronic absorption spectrum, and sum-frequency generation for drop-cast films of the complex resolved with the arsenyl tartrate anion that is published elsewhere.⁶⁴ Herein, we present a full report on the synthesis and characterization in solution and in the solid state of such materials resolved with two families of anions (see table of compounds in the Supporting Information). Dichroic optical studies allowed us to compare the chiral induction in the solid state and in solution. Although optically pure complexes with TRISPHAT could not be isolated, complexes containing the TRISCAT and TRISCAS anions were shown to crystallize as inversion twins in the Sohncke R32 space group with the Flack/batch parameter being close to the optical purity of the starting anion. The arsenyl tartrate anions yielded instead structures in the enantiomorphic $P3_121/P3_221$ space groups. Those molecular materials, soluble in some common organic solvents, can be easily drop-cast as films. Nonlinear optical studies on drop-cast

Scheme 2. Synthetic Path to Chiral Anion 1



145 films of the complex resolved with the TRISCAS anion
 146 revealed very strong second-harmonic generation. The
 147 intensity of the signal monitored in the function of the
 148 excitation wavelength showed a strong correlation with the
 149 electronic spectrum and its dichroic counterpart. This work
 150 opens the way to novel studies at room temperature on
 151 nonlinear optical properties dependence upon modulation of
 152 the spin state⁶⁵ by ultrafast pumping.

153 ■ RESULTS AND DISCUSSION

154 Synthesis and Characterization of Chiral Anions.

155 Syntheses of TRISCAT, TRISCAS, and TRISPHAT were
 156 reproduced or adapted from previous literature and are
 157 reported in the [Supporting Information](#). Whereas synthesis
 158 of the arsenyl tartrate adducts readily yields Δ -1, Λ -1, or *rac*-1
 159 as confirmed by elemental analysis ([Scheme 2](#)), instead
 160 reactions with antimony trioxide did not give satisfactory
 161 analyses. In agreement with previously published structures for
 162 other derivatives of this dianion,^{49,50} they demonstrate D_2
 163 symmetry: $(-)-(S,S)$ -tartaric acid gives the Δ isomer, and the
 164 adduct with $(+)-(R,R)$ -tartaric acid is the Λ isomer,⁶² as shown
 165 by crystal structures solved in the Sohncke⁶⁶ $P2_12_12$ space
 166 group (see details in [Table S2](#) and [Figure S3](#)). Polarimetry and
 167 FTIR show that anion 1 in solution is likely to partially
 168 decoordinate but regains the D_2 structure upon solvent
 169 removal (see details in [Supporting Information](#)). Accordingly,
 170 a further study of the arsenic and antimony tartrate anions in
 171 solution by vibrational dichroic studies will be reported
 172 elsewhere.

173 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{TRISCAT}$ (2); TRISCAS: *rac* (3), Δ
 174 (4), Λ (5)). No Fe(II) complexes based on TRISCAT or
 175 TRISCAS have been previously reported in the literature, the
 176 only examples with TRISCAS being Cu(II) complexes.^{67,68}
 177 The synthetic procedure consisted in all cases in layering a
 178 methanolic iron sulfate solution over solutions of TRISCAT·
 179 HNu_3 or TRISCAS racemic/ Δ / Λ salts and 1,10-phenanthro-
 180 line (*phen*) in a mixture of methanol and dichloromethane.
 181 Red single crystals were formed in a few weeks. Diffraction
 182 data for $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISCAT})_2$ (2) and $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{X})_2$
 183 TRISCAS)₂ ($\text{X} = \text{rac}$ (3), Δ (4), Λ (5)) were collected. As
 184 shown by almost identical cell parameters among complexes
 185 2–5, they are isomorphous. The data could be satisfactorily
 186 integrated in the trigonal system, but scaling and merging
 187 could be performed in either the -3 or $-3m$ Laue class.

188 For selecting the correct space group within the correspond-
 189 ing point groups ($-3m$, $3m$, 32 , -3 , and 3) belonging to those
 190 two Laue classes, a data set collected on complex 4 integrated

in trigonal settings but scaled and merged in point group $P1$
 was further analyzed (see details and Table S16 in the
[Supporting Information](#)).⁶⁹

The intensity data were then sorted into sets of 12
 reflections symmetry-equivalent under point group $-3m$, of
 which 45 complete sets were obtained. We calculated then for
 each point group R_{merge} for $|F_{\text{obs}}|^2$, A , and D (A and D being the
 average and the difference of Friedel opposites, respec-
 tively).^{70–76} There was a clear preference for noncentrosym-
 metric point groups 3 and 32. Systematic extinctions led to
 potential $R3$ and $R32$ space groups, respectively. The structures
 could be solved in either space group. Full convergence
 required the inclusion of an inversion twin law for all
 complexes 2–5, and final refinement statistics were systemati-
 cally slightly better for the $R32$ space group. The X-ray
 crystallographic refinement data for complexes 2–5 are shown
 in [Table S9](#). Flack parameters were obtained after full
 convergence of the structures: for complexes 2–5, it deviates
 significantly from zero at 0.45(2), 0.473(15), 0.163(13), and
 0.277(2), respectively. Those values were apparently close to
 the optical purity of the starting anion: TRISCAS diastereo-
 meric excesses were 0% for 2 and 3, 88% for 4, and 66% for 5.
 Nevertheless, when we performed a second synthesis of
 complex 4 with an 86% de batch of Δ -TRISCAS, the resulting
 crystal analyzed yielded a Flack parameter statistically equal to
 zero (complex 4a at $-0.006(3)$), evidencing that the link
 between crystals and starting anion optical purity is not
 completely straightforward.

The fact that complexes 2 and 3 did not crystallize in a
 centrosymmetric space group as expected led us to check the
 veracity of the existence of these inversion twins. Indeed, it has
 been found true that most noncentrosymmetric crystal
 structures with Flack parameter values between 0.25 and
 0.75 published in *Acta Cryst. C* in 2011 and 2012 were in fact
 twinned by inversion.^{77–79} We thus analyzed the data further
 with refinement completed without the twin law for complexes
 3 and 4 (see more details and Figures S7 and S8 in the
[Supporting Information](#)). Observed and modeled data were
 then separated in centric and acentric reflexions.^{70–79} The
 slopes given by the plots of D_{obs} (difference for paired observed
 Friedel reflections) vs D_{single} (difference for paired Friedel
 reflections calculated from a single domain model) were in
 perfect agreement with the Flack parameter issued from the
 least-squares refinement including the racemic twin law,
 evidencing that those compounds are indeed racemic twins.
 One must note that crystals observed under polarized light did
 not evidence macroscopic domains of opposite handedness.

The inversion twin implies then the presence of microscopic domains of opposite handedness that are intimately mixed. The global description of all crystal structures is similar. As expected, the interaction of the bulky TRISCAT or TRISCAS counterions with the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ system does not modify the spin state of the tris-phenanthroline iron(II) system. The average iron–nitrogen bond distance is $\text{Fe}-\text{N}_{\text{avg}} \approx 1.97 \text{ \AA}$ corresponding to the LS state due to the strong σ -donating and π -back bonding capabilities of the ligand molecule.⁸⁰ The $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex and two TRISCAT/TRISCAS anions form triads by interacting strongly along the complex 3-fold axis (Figure 2); the distances between iron and anion being $d_{\text{Fe-P}} = 5.6889(8) \text{ \AA}$ and $d_{\text{Fe-As}} = 5.7162(16) \text{ \AA}$ for complexes 2 and 3, respectively.

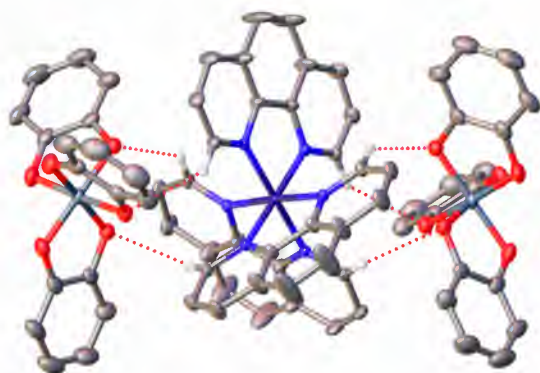


Figure 2. Axial interactions of two Δ -TRISCAS with the 1,10-phenanthroline α acidic hydrogens of a $[\Lambda\text{-Fe}(\text{phen})_3]$ complex in complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISCAS})_2$ (3).

Each complex is surrounded by six anions, forming a shell along the crystallographic c axis (see more details in Figure S11) with each anion of this shell itself part of another triad. Those triads are staggered alternatively above and below (Figure 3). The dichloromethane molecules fill the void spaces

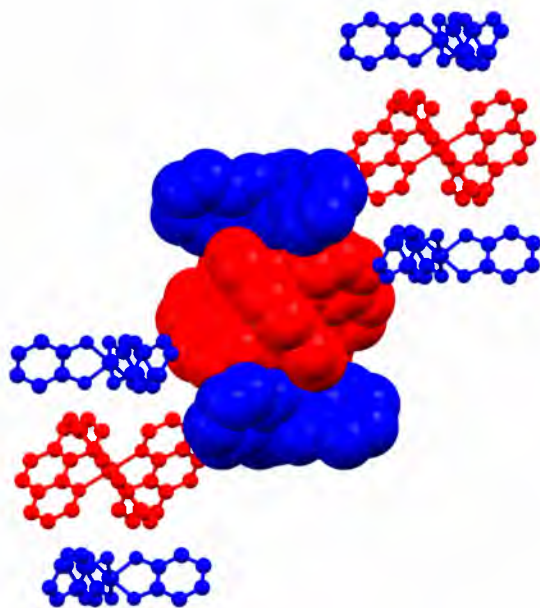


Figure 3. Staggered interactions between a given triad (van der Waals representation, Δ TRISCAS in blue and Λ Fe(II) in red) and two triads of its shell, as seen perpendicularly to the c axis.

between the triads. The average contacts and distances between cations and anions for complexes 2–5 are very similar (Table S10). We observe heterochiral interactions within the triads mediated mainly through hydrogen bonding between the α -acidic hydrogens of the phenanthroline ligand and the oxygen atoms of the anion ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O} \approx 3.3 \text{ \AA}$) and some aromatic carbons ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_{(\pi)} \approx 3.5\text{--}3.7 \text{ \AA}$) completed by a strong oxygen–carbon π – π interaction ($\text{O}_{(\pi)}\cdots\text{C}_{(\pi)} \approx 3.1\text{--}3.2 \text{ \AA}$). X-ray powder diffractograms for complexes 3–5 confirmed that the crystalline phases we evidenced are the only ones present: experimental and calculated diffraction patterns from the corresponding X-ray structures agree perfectly (Figure S12).

While trying to obtain drop-cast films for the NLO measurements described below, solutions of twinned crystals of 3 and 4 in acetonitrile yielded isostructural solvatomorphs as acetonitrile-solvated crystal structures (4b–5b and 4c–5c, Table S13). Spontaneous resolution occurs, yielding conglomerates of enantiopure crystals. This is in contrast with the recently reported copper complexes resolved using the TRISCAS anion, which evidenced enhanced racemization of the anion in a mixture of dichloromethane and acetonitrile.⁶⁷ Nevertheless, with R32 being an achiral Sohncke space group, crystals of opposite handedness show achiral morphologies and cannot be sorted mechanically.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISPHAT})_2$ (6). As we mentioned, there have been a few reports studying the chiral induction of the TRISPHAT anion on some diimine Fe(II) complexes, but those were limited to solution studies (NMR and CD measurements).^{41,42,45,46} To obtain structural data, we obtained crystals in a few days by layering a methanol solution of iron(II) sulfate over a solution of the *phen* ligand and the corresponding salt of TRISPHAT anion. When using *rac*-TRISPHAT, we observed two distinct crystals morphologies: on one hand, hard deep-red well-defined prisms, and on the other hand, crumbly red-orange flat crystals. With enantiopure Δ -TRISPHAT, only the flat orange crystals were obtained, whereas a Λ -TRISPHAT batch with a low de excess, thus containing a significant amount of the racemate, again yielded a mixture of phases. Despite many trials, only the hard-red prisms allowed us to solve and refine the corresponding structure in the centrosymmetric monoclinic $C2/c$ space group. The reaction with Δ -TRISPHAT would have suggested that the red-orange phase may be the looked-for non-centrosymmetric one and that some spontaneous resolution may occur even with the racemic anion. Unfortunately, this phase is very fragile and likely to be very heavily solvated and crystals do not survive either manipulation or being outside the mother liquor. Dichroic spectra measured in a 99:1 $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$ mixture did not show any signal, though this solvent mixture was reported to yield >95% de for TRISPHAT.^{41,42} The centrosymmetric structure corresponds to the expected Fe(II) complex (see Figure 4 and Table S14 for further details) with half of it and a TRISPHAT anion making up the asymmetric unit. This phase is also heavily solvated, with huge solvent-accessible spaces accounting for almost 1/3 of the unit cell volume, and the SQUEEZE procedure⁸¹ had to be applied to allow a satisfactory refinement, yielding $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$ (6) ($4 \leq n \leq 16$).

The low-spin Fe(II) complex has an average Fe–N bond length of $1.982(1) \text{ \AA}$. When looking at the crystal packing, with the provision that interactions with the solvent molecules cannot be analyzed due to disorder, no particularly relevant

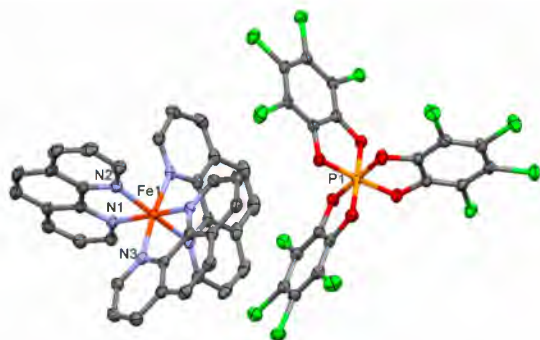


Figure 4. Complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{rac-TRISPHAT})_2$ (**6**) measured at 120 K. H atoms have been omitted for clarity with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

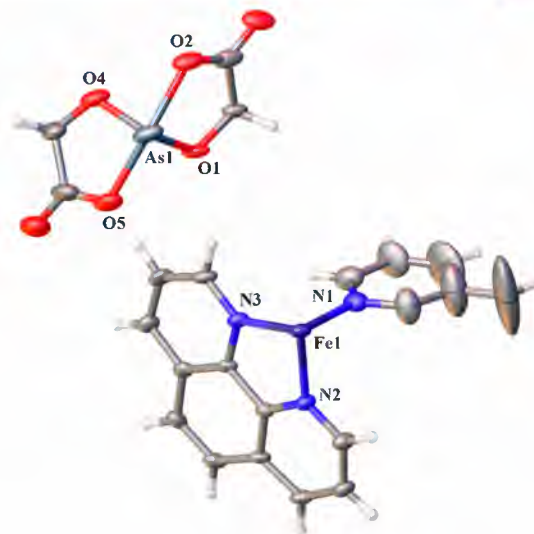


Figure 5. Asymmetric unit of complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{As}_2(\text{tartrate})_2)$ (**9**) at 120 K. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

9.5 Å). This is opposite to the isostructural $[\Lambda\text{-Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-Sb}_2(\text{tartrate})_2)$ complex where the Fe–Sb distances of the four nearest anions are unequal (5.884 and 6.233 Å) and two other anions are at longer distances (9.80 Å).⁵²

The four closest anions are interacting with the cationic complex along two of the 2- and 3-fold symmetry axes of the complex (Figure 6). The homochiral interaction is mediated

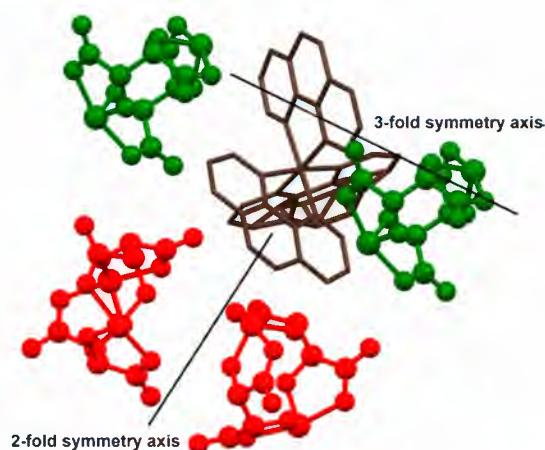


Figure 6. Interaction of the four closest $[\Delta\text{-As}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$ anions with $[\Delta\text{-Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ along 3- and 2-fold symmetry axes of complex **7**.

through hydrogen bonds between the oxygen atoms of the tartrate and hydrogen atoms of the aromatic rings of the complex ($\text{O}_{\text{anion}} \cdots \text{C-H}_{\text{complex}} \approx 3.146(4)$ Å, $3.337(3)$ Å). These distances are similar to those found for antimonyl tartrate ($\text{O}_{\text{anion}} \cdots \text{C-H}_{\text{complex}} \approx 3.198(4)$ Å, $3.317(3)$ Å).

Powder X-ray diffractograms measured for complexes **7–9** show an excellent match between experimental and calculated patterns from the single-crystal structures (Figure S18), confirming the presence of one single phase in the bulk product.

Electronic Absorption and Circular Dichroism of Complexes 2–5 and 7–9. The *tris*-chelation of a metal by

386 conjugated aromatic ligands is well understood, leading to
 387 exciton splitting⁸² of the three degenerate ligand $\pi-\pi^*$
 388 transitions in the UV region in a so-called CD couplet with
 389 opposite rotatory strengths with a pattern correlated with the
 390 helicity of the ligand's disposition.⁸³ Indeed, the intensity of
 391 the two dichroic bands is induced by the helical disposition of
 392 the $\pi-\pi^*$ transitions and the resulting charge displacement by
 393 Coulombic coupling. Reference spectra are available for
 394 TRISCAS (water solution):^{84,85} two $\pi-\pi^*$ catechol transitions
 395 were observed in water solution at 220 and 276 nm, but only
 396 the high-energy transition has dipole moments oriented in
 397 such a way to interact and give a couplet. Only the couplet
 398 low-energy component could be measured at 226 nm with a
 399 positive Cotton effect ($\Delta\epsilon = +68 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) for the Λ
 400 configuration.^{84,85}

401 We measured CD spectra for both anion **1** and the easily
 402 accessible $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{tartrate})_2]$ (Figures S19–S21) as compared
 403 to published spectra of tartrate. Dianionic tartrates show bands
 404 at 194 and 211 nm assigned to $n-\pi^*$ and $n-\sigma^*$ forbidden
 405 transitions of the carboxylate groups with no excitonic
 406 coupling seen outside supramolecular packings.^{86–88} The CD
 407 spectra in water for $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{tartrate})_2]$ and MeCN for anion **1**
 408 show instead two excitonic couplets: one at lower energies,
 409 centered at 223 nm for $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{tartrate})_2]$ and at 219 nm for
 410 anion **1**; the second one at 200 and 197 nm, respectively. In
 411 both cases, excitonic couplets are of positive (respectively
 412 negative) chirality for the Λ (respectively Δ) anion
 413 configuration, which upon inspection of the crystal structures
 414 do not correspond to the coupling of the transitions observed
 415 for dianionic tartrate. This combined with the observed
 416 bathochromic shift supports that electronic transitions are
 417 different for As and Sb tartrate adducts with the deprotonated
 418 hydroxyls of the tetraanionic tartrates likely to play a role.
 419 Anion **1** is sparingly soluble in water, and the corresponding
 420 spectra are seen to be strikingly similar to those of
 421 $(\text{NBu}_4)_2(\text{tartrate})$, supporting that according to the solvent
 422 partial or total decoordination of the tartrate may occur.
 423 Further dichroic studies in solution will be reported elsewhere.
 424 In the solid state (Figure S22), KBr pellets of Δ -**1** and Λ -**1**
 425 show what could be part of excitonic couplets below 230 nm.
 426 The difference in the Cotton effect between Δ -**1** and Λ -**1** is
 427 likely due to inevitable experimental errors in preparing the
 428 KBr pellets. To the best of our knowledge, no further CD
 429 spectra were previously reported for tartrate adducts with
 430 As(III) or Sb(III).

431 Reference spectra are available for $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ in water
 432 solution: one $\pi-\pi^*$ phen transition was observed to give a
 433 couplet at 260 and 272 nm, which are A_2 and E coupled in the
 434 D_3 symmetry point group.⁸⁹ The two bands show the opposite
 435 Cotton effect, negative at 272 nm for the Δ configuration and
 436 inversely positive for the Λ configuration ($\Delta\epsilon = +715 \text{ L mol}^{-1}$
 437 cm^{-1}), confirmed from the crystallographic structure of $[\Lambda$ -
 438 $\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.⁵²

439 Electronic spectra for complexes **2–5** and **7–9** in
 440 acetonitrile solutions are shown in Figures 7 and 8 with
 441 further details in Figure S23 to Table S26 in the Supporting
 442 Information. The TRISPHAT asymmetric induction toward
 443 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ in solution has been extensively studied by
 444 circular dichroism and ^1H NMR,^{41,42} so we studied the
 445 effectiveness of optically active TRISCAS toward the same
 446 cation. Efficient asymmetric induction was evidenced toward
 447 robust dinuclear helicate copper(II) species, but it was pointed
 448 out that asymmetric induction was affected by the possible

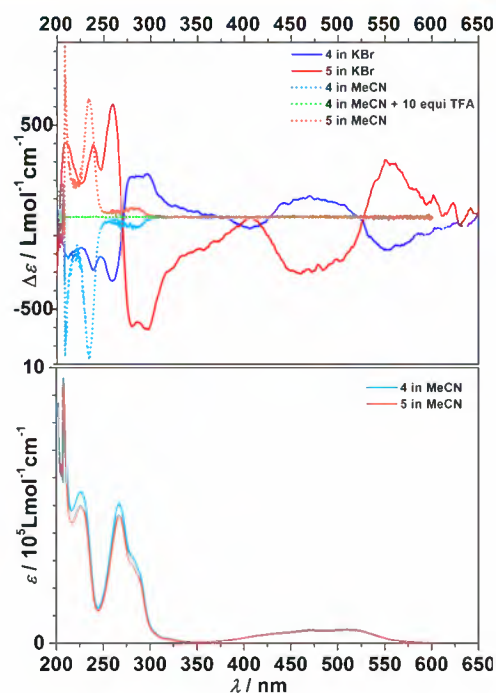


Figure 7. (top) CD spectra: **4** (blue shades) and **5** (red shades) in KBr pellets (full lines) and in acetonitrile solution (short dotted line); and **4** in acetonitrile solution + 10 eq TFA (short dotted green line); (bottom) corresponding UV–visible spectra of **4** and **5** in acetonitrile solution.

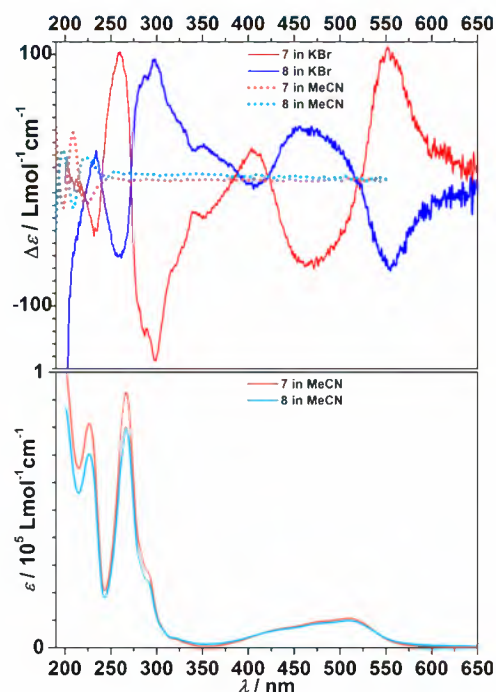


Figure 8. (top) CD spectra: **7** (red shades) and **8** (blue shades) in KBr pellets (full lines) and in acetonitrile solution (short dotted line); (bottom) corresponding UV–visible spectra of **7** and **8** in acetonitrile solution.

protonation of the anion and the donating character of the solvent.^{67,68}

The $[\text{FeN}_6]^{2+}$ core is known for its lability.⁵¹ Nevertheless, we measured the CD spectra in acetonitrile for complexes **4**

453 and **5** (Figure 7, top) and complexes **7** and **8** (Figure 8, top). It
454 is clear from Figures 7 and 8 that in acetonitrile solution no
455 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ MLCT bands are present. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]$ -
456 $(\text{TRISCAS})_2$ (Figure 7) shows only three Cotton effects at
457 209, 234, and 280 nm ($\Delta\epsilon$ of +1004, +643, and +50 L mol^{-1}
458 cm^{-1} , respectively, for **4**), inverted for **5** ($\Delta\epsilon$ of -758, -755,
459 and -48 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively). Those features
460 correspond only approximately to the TRISCAS catechol
461 $\pi-\pi^*$ transitions reported previously.⁸³ Indeed, the couplet
462 reported at 220 nm is not apparent here, and transitions appear
463 to be much more intense. Nevertheless, Λ/Δ -TRISCAS
464 alkaloid salts when measured in acetonitrile instead of water
465 were seen to show transitions with pronounced hypsochromic
466 shifts and enhanced intensities (Figure S27). The low-energy
467 band of the couplet is shifted to 206 nm, the uncoupled
468 transition to 235 nm, and a further transition is seen at 280 nm
469 with $\Delta\epsilon = -96, -46$, and $-3 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ and +151, +73,
470 and +5 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for cinchoninium (Δ -TRISCAS) and
471 cinchonidinium (Λ -TRISCAS), respectively. The absence of
472 any Cotton effect corresponding to the MLCT bands in the
473 visible region and the similarity with the anion CD spectra
474 indicates for the complex that dissociation of the ion pair
475 occurs with subsequent racemization of the Δ - or $[\Lambda$ -
476 $\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complexes through the well-known Bailar or
477 R  y-Dutt twist mechanisms.⁹⁰ The link of these UV features
478 with TRISCAS is confirmed by the complete loss of optical
479 activity for the $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-TRISCAS})_2$ solution (Figure 7)
480 upon addition of a few drops of trifluoroacetic acid: the acidic
481 racemization of Δ -TRISCAS is well documented.⁹¹ For
482 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{As}_2(\text{tartrate})_2)$, the CD spectra for **7** and **8**
483 (Figure 8) are clearly very similar to the ones we recorded for
484 anion **1** in MeCN (Figure S20). The ion-pair dissociation and
485 subsequent quick racemization observed here is puzzling
486 because antimonyl(tartrate) was used to prepare optically pure
487 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ samples on which dichroic spectra were
488 originally measured in much more polar water.⁸⁹

489 We also checked whether any chiral induction could be seen
490 in solution by recording ^1H NMR spectra for complexes **3** and
491 **4** in CD_3CN and $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (Figures S28). In both cases,
492 spectra are seen to differ for hydrogen atoms in ortho and para
493 positions from the spectrum recorded for $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ in
494 CD_3CN ,⁹² suggesting close ion pairing in solution. Never-
495 theless, the absence of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ MLCT bands in the CD
496 measurement in both acetonitrile and acetone would indicate
497 that this interaction is not close enough to prevent
498 racemization of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. The low solubility of complex
499 **4** in nonpolar solvents prevented studying the effect of the
500 polarity of the solvent.

501 As shown by the crystal structure, there is clearly an efficient
502 asymmetric induction in the solid state. Although measure-
503 ment of dichroic spectra in the solid state is usually very tricky
504 due to macroscopic anisotropies such as linear dichroism and
505 birefringence, which may be of similar or greater amplitude
506 than the CD signal, and which may couple with nonideal
507 characteristics of the polarization modulation,⁹³ dispersion of
508 microcrystalline powder in KBr pellets partially solves this
509 issue.⁹⁴ We measured CD spectra of KBr pellets with
510 complexes **4** and **5** (7.2 mmol/dm^3 , thickness = 0.35 mm) at
511 room temperature (Figure 7). The $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ MLCT
512 bands are observed this time as alternating bands at 555, 470,
513 and 405 nm ($\Delta\epsilon$ of -178, +114, and -61 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$,
514 respectively, for **4**, and mirroring intensities of +284, -291,
515 and -0.5 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for **5**).

The intense $\pi-\pi^*$ absorption bands in the UV region (200– 516
400 nm) correspond to electronic transitions of TRISCAS and 517
1,10-phenanthroline that are overlapping. Nevertheless, 518
couplets for both chromophores can be observed. Indeed, for 519
complex **4**, the couplet corresponding to the high-energy $\pi-\pi^*$ 520
phen transitions is observed at 280 and 260 nm ($\Delta\epsilon$ +220 and 521
-346 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively), its sign corroborating the Λ 522
configuration observed in the X-ray structure. Surprisingly, the 523
low-energy transition gives significant dichroic signal at 296 524
nm ($\Delta\epsilon$ +236 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). The Δ -TRISCAS catechol 525
couplet high-energy component is observed at 212 nm ($\Delta\epsilon$ 526
-226 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) with the uncoupled transition at higher 527
wavelength at 238 nm ($\Delta\epsilon$ -287 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). The Λ - 528
TRISCAS complex **5** shows correspondingly opposite $\Delta\epsilon$ 529
values: -595 and +611 (*phen* couplet), +608 (296 nm), +395 530
(catechol couplet), and +391 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (238 nm). When 531
recrystallizing the complex in acetonitrile, the CD spectrum of 532
a KBr pellet prepared from a single crystal showed very similar 533
CD spectra to the parent compound (Figure S29). $\Delta\epsilon$ values 534
for the single-crystal pellet are puzzlingly very close to the ones 535
obtained from the starting complex prior to recrystallization, 536
which supposedly was less optically pure. 537

Mirror image CD spectra for KBr pellets of **7** and **8** are 538
shown in Figure 8. The $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ MLCT bands are again 539
observed at approximately 555, 470, and 405 nm ($\Delta\epsilon$ of +97, 540
-67, and +24 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively, for **7** and -70, +40, 541
and -6 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively, for **8**). In the UV range, 542
five Cotton effects are seen at 350, 298, 285, 260, and 233 nm 543
($\Delta\epsilon$ -30, -142, -119, +102, and -38 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, 544
respectively, for **7** and +27, +96, +81, -59, and +19 L mol^{-1} 545
 cm^{-1} , respectively, for **8**). The 285 and 260 nm are the high- 546
energy *phen* couplet and its sign corresponding to the 547
crystallographic Δ - and $[\Lambda\text{-Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ for complexes **7** and 548
8, respectively. The lower energy transition at 298 nm was 549
already observed in complexes **4** and **5**, but the well-defined 550
feature at 350 nm was not present and remains unexplained. 551
The higher Cotton effect at 233 nm may be linked to the 552
 $[\text{As}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$ dianion. 553

Second-Harmonic Generation Experiments. As dis- 554
cussed above, one of the main interests in the use of chiral 555
anions is that they will ensure that a given material will 556
crystallize in a noncentrosymmetric space group that may 557
exhibit second-order nonlinear optical properties. We checked 558
that indeed the chiral complexes we synthesized exhibit such 559
properties by performing second harmonic generation (SHG) 560
experiments. The principle of these experiments is very simple: 561
exciting the sample with intense laser pulses; the second- 562
harmonic signal (SHS) is recorded at the exit of the sample or 563
in reflection at its surface. In short, the experimental setup we 564
used is as follows. Laser pulses provided at 60 kHz repetition 565
rate by an optically parametric amplifier were focused on the 566
sample by means of a 20 cm focal length lens. The energy of 567
160 fsec pulses, tunable in the 0.6–2.4 μm spectral range, can 568
be as high as 60 μJ . The SHS generated is collected in 569
transmission at the exit of the sample, and it is focused at the 570
entrance slit of a spectrometer connected to a CCD camera. 571
To reject the light at the fundamental laser frequency, a filter 572
was inserted in front of the spectrometer. 573

Samples were prepared by drop casting a small volume of 574
solutions of complexes **4** and **5** (see Supporting Information 575
for further details). We found that acetonitrile solutions 576
resulted in the formation of rather large microcrystallites. With 577
N,N-dimethylformamide instead, we observed rather good 578

quality films on the dried samples with small crystallites no larger than a few micrometers in size randomly dispersed (see Figures S30 and S31). Preservation of the molecular structure was evidenced by Raman spectroscopy on those films as compared with bulk single-crystals, and conservation of the structure was checked by X-ray diffraction (see Figure S32). The spectra of the normalized SHS we recorded for films prepared from $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-TRISCAS})_2$ (4) and $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-TRISCAS})_2$ (5) when the excitation wavelength is fixed at $\lambda = 1004$ nm are displayed in Figure 9. These spectra

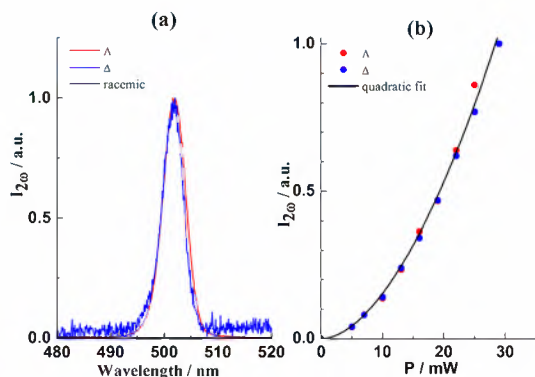


Figure 9. (a) Spectra of the SHS recorded for the two enantiomers (4 and 5) and the racemic mixture (3) excited by femtosecond pulses centered at $\lambda = 1050$ nm. (b) Evolution of the SHS intensity versus the intensity of the fundamental pulse. The blue and red dots are the experimental data for the two enantiomers; the straight line is a fit considering a quadratic dependence.

are centered at $\lambda/2 = 502$ nm (Figure 9a). Moreover, as expected for a non-phase-matched optical second-order nonlinear phenomena, the amplitude SHS in both samples evolves as the square of the fundamental pulse intensity (Figure 9b). This ensemble of results clearly indicates that the recorded signal indeed results from SHG. We have performed the same experiment on a drop-cast of a racemic solution of $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TRISCAS})_2$ (3). Under the same experimental conditions, we could not detect any SHG signal. This experiment confirms that the racemic sample is not optically active and therefore does not exhibit any second-order nonlinear optical properties.

Finally, we also measured the evolution of the SHS when we tuned the central wavelength of the excitation pulses. The SHS we recorded at $\lambda = 1050$ nm is displayed against the signal we recorded at $\lambda = 1350$ and 800 nm (Figure 10). These three signals were normalized against the signal we recorded in α -quartz under the same experimental conditions. This latter crystal belongs to the 32 space group and thus exhibits the same nonlinear coefficients than $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-TRISCAS})_2$ (4) and $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-TRISCAS})_2$ (5) microcrystallites under study. Moreover, the second-order optical susceptibility of α -quartz is almost flat over the whole visible and near IR spectral range. At variance with the SHS we recorded in α -quartz, the SHS we recorded for either $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-TRISCAS})_2$ (4) or $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-TRISCAS})_2$ (5) strongly increases as we tune the central wavelength of the laser pulses toward $\lambda = 1050$ nm. As previously mentioned, these two samples present a small and broad absorption peak centered at $\lambda = 520$ nm related to the d-d transition of iron(II) that overlaps with the more intense MLCT absorption band due to the phenanthroline ligand.

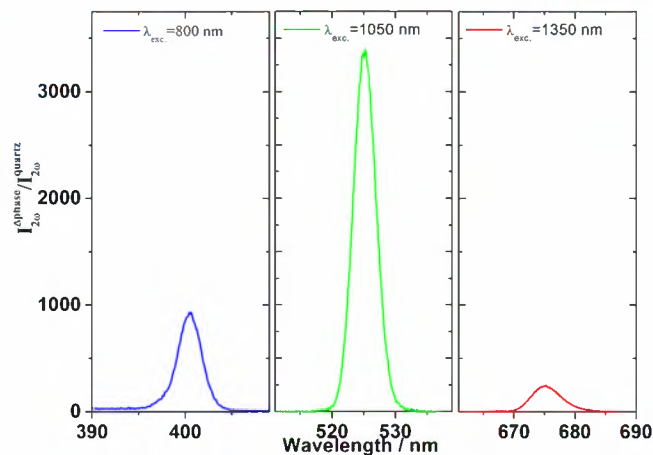


Figure 10. (a) Spectra of the SHS recorded in $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-TRISCAS})_2$ 4 under the same experimental conditions when the excitation wavelength is centered at $\lambda = 800$, 1050, and 1350 nm, respectively. These signals are normalized against the signal recorded in α -quartz under the same experimental conditions.

Hence, the increase of the SHS when the excitation wavelength is $\lambda \approx 1050$ nm is related to the resonant enhancement of the second-order susceptibility of this material. We published elsewhere extensive details about the experimental setup, a more detailed study on films made of 7 and 8 of the SHG dependence on the irradiation wavelength and the possibility of performing sum frequency generation on two femtosecond laser pulses, a property with applications in nonlinear optics.⁶⁴ Overall, complexes 4, 5, 7, and 8 present similar NLO characteristics. Indeed, the behavior and spectral dependence we have observed in the visible range is due to the MLCT transitions, which have similar intensities for all those complexes.

CONCLUSIONS

As initially desired, the use of a variety of chiral anions based on hexavalent P/As(V) (TRISCAT, TRISPHAT, TRISCAS) and tetravalent As(III) ($[\text{As}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$) has allowed us to perform the chiral resolution of the well-known $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex. TRISCAS and a new lipophilic derivative of $[\text{As}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$ we synthesized⁹⁵ allow easy resolutions by selective crystallization. We found that TRISCAS yields dichloromethane solvates that crystallize in the Sohncke space group R32 as inversion twins with molar fractions reflecting the initial optical purity of the chiral anion. Recrystallization in acetonitrile yields the corresponding acetonitrile solvate, which spontaneously resolves. Instead, the $[\text{As}_2(\text{tartrate})_2]^{2-}$ anion yields methanol/dichloromethane solvates that crystallize in the enantiomorphic P3₂1/P3₂1 space groups even when starting from a racemic mixture of the chiral anion. With the chiral anion TRISPHAT, we observed racemization of the anion in solution, which prevented resolution of the complex.

Dichroic spectroscopic studies evidenced the racemization of the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex in solution, whereas chiral induction was preserved in the solid state upon (re-)crystallization. To study the second-order nonlinear optical properties, we also tested the dropcasting of those complexes. We showed that using *N,N*-dimethylformamide solutions allow easy growth of good-quality films. Preservation of the chiral character of the complex was evidenced by very strong signals

in second-harmonic generation experiments when irradiated with femtosecond laser pulses. Interestingly, the second-harmonic signal intensity dependence with the excitation wavelength hinted at a resonant enhancement of the second-order susceptibility of this material. The $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ photophysics is presently very much studied, and we are now exploring the possibility of photoconverting the complex to its metastable HS state by ultrafast pumping and then checking SHG in that transient state. Preliminary results show that it is a good candidate for an ultrafast switch for nonlinear optics, and they will be reported elsewhere in due course.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01089.

Experimental details of anions and complex synthesis and physical characterization: crystallographic data, electronic absorption, dichroic and NMR spectra, details on second-harmonic generation experiments, imaging, X-ray diffraction, and Raman spectra of drop-casts films (PDF)

Accession Codes

CCDC 1580166–1580181 and 764110 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: patrick.rosa@icmcb.cnrs.fr.

*E-mail: eric.freysz@u-bordeaux.fr.

ORCID

Ahmad Naim: 0000-0002-0746-6335

Miguel Cortijo: 0000-0002-3970-0720

Patrick Rosa: 0000-0001-5670-2624

Present Addresses

[○]A.N.: COBRA UMR 6014 Bâtiment IRCOF, 1 Rue Tesniere, 76821 Mont St. Aignan Cedex, France

[¶]A.I.: Faculté des Sciences Appliquées, Département Aérospatiale et Mécanique, Université de Liège, Quartier Polytech 1 allée de la Découverte 9 4000 Liège 1, Belgium

[▽]O.S.: Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Notes

The authors declare no competing financial interest.

[#]Died February 2017.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CNRS, the University of Bordeaux, the Conseil Régional de Nouvelle Aquitaine, the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 706556 CHIMMM (postdoctoral fellowship for M.C.), the ANR project CHIOTS ANR-11-JS07-013-01 (PR, PhD fellowship for A.N.). The authors warmly thank L. Etienne and A. Fargues for technical assistance.

■ REFERENCES

- (1) Zhang, W.; Alonso-Mori, R.; Bergmann, U.; Bressler, C.; Chollet, M.; Galler, A.; Gawelda, W.; Hadt, R. G.; Hartsock, R. W.; Kroll, T.; et al. Tracking Excited-State Charge and Spin Dynamics in Iron Coordination Complexes. *Nature* **2014**, *509* (7500), 345–348.
- (2) Sousa, C.; De Graaf, C.; Rudavskiy, A.; Broer, R.; Tatchen, J.; Etinski, M.; Marian, C. M. Ultrafast Deactivation Mechanism of the Excited Singlet in the Light-Induced Spin Crossover of $[\text{Fe}(\text{2,2-Bipyridine})_3]^{2+}$. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (51), 17541–17551.
- (3) Papai, M.; Vanko, G.; de Graaf, C.; Rozgonyi, T. Theoretical Investigation of the Electronic Structure of Fe (II) Complexes at Spin-State Transitions. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 509–519.
- (4) Vankó, G.; Bordage, A.; Pápai, M.; Haldrup, K.; Glatzel, P.; March, A. M.; Doumy, G.; Britz, A.; Galler, A.; Assefa, T.; et al. Detailed Characterization of a Nanosecond-Lived Excited State: X-Ray and Theoretical Investigation of the Quintet State in Photoexcited $[\text{Fe}(\text{Terpy})_2]^{2+}$. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5888–5902.
- (5) Tribollet, J.; Galle, G.; Jonusauskas, G.; Deldicque, D.; Tondusson, M.; Letard, J. F.; Freysz, E. Transient Absorption Spectroscopy of the Iron(II) $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ complex: Study of the Non-Radiative Relaxation of an Isolated Iron(II) Complex. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *513* (1–3), 42–47.
- (6) Gallé, G.; Jonusauskas, G.; Tondusson, M.; Mauriac, C.; Letard, J. F.; Freysz, E. Transient Absorption Spectroscopy of the $[\text{Fe}(\text{2 CH}_3\text{-Phen})_3]^{2+}$ complex: Study of the High Spin $\leftrightarrow$ Low Spin Relaxation of an Isolated Iron(II) Complex. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 82–88.
- (7) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235* (Spin Crossover in Transition Metal Compounds III), 221–249.
- (8) Monat, J. E.; McCusker, J. K. Femtosecond Excited-State Dynamics of an Iron(II) Polypyridyl Solar Cell Sensitizer Model. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (17), 4092–4097.
- (9) Hauser, A. Ligand Field Theoretical Considerations. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233* (Spin Crossover in Transition Metal Compounds I), 49–58.
- (10) Gülich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233* (Spin Crossover in Transition Metal Compounds I), 1–47.
- (11) Decurtins, S.; Gülich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105* (1), 1–4.
- (12) Hauser, A. Intersystem Crossing in the $[\text{Fe}(\text{Ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ Spin Crossover System (Ptz= 1-propyltetrazole). *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (4), 2741–2748.
- (13) McGravey, J. J.; Lawthers, I. Charge-Transfer Absorption Band. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906–907.
- (14) Lemke, H. T.; Kjær, K. S.; Hartsock, R.; Van Driel, T. B.; Chollet, M.; Glowina, J. M.; Song, S.; Zhu, D.; Pace, E.; Matar, S. F.; et al. Coherent Structural Trapping through Wave Packet Dispersion during Photoinduced Spin State Switching. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (May), 15342.
- (15) Zerdane, S.; Wilbraham, L.; Cammarata, M.; Iasco, O.; Rivière, E.; Boillot, M.-L.; Ciofini, I.; Collet, E. Comparison of Structural Dynamics and Coherence of D–d and MLCT Light-Induced Spin State Trapping. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (7), 4978–4986.
- (16) Sousa, C.; Llunell, M.; Domingo, A.; de Graaf, C. Theoretical Evidence for the Direct 3 MLCT-HS Deactivation in the Light-Induced Spin Crossover of Fe(II)–polypyridyl Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (4), 2351–2355.
- (17) Field, R.; Liu, L. C.; Gawelda, W.; Lu, C.; Miller, R. J. D. Spectral Signatures of Ultrafast Spin Crossover in Single Crystal $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3](\text{PF}_6)_2$. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (15), 5118–5122.
- (18) Auböck, G.; Chergui, M. Sub-50-Fs Photoinduced Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3]^{2+}$. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (8), 629–633.
- (19) Brady, C.; McGarvey, J. J.; McCusker, J. K.; Toftlund, H.; Hendrickson, D. N. Time-Resolved Relaxation Studies of Spin

- 787 Crossover Systems in Solution. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235 (Spin
788 Crossover in Transition Metal Compounds III), 1–22.
- 789 (20) Juban, E. A.; Smeigh, A. L.; Monat, J. E.; McCusker, J. K.
790 Ultrafast Dynamics of Ligand-Field Excited States. *Coord. Chem. Rev.*
791 **2006**, 250 (13–14), 1783–1791.
- 792 (21) Gawelda, W.; Pham, V. T.; Van Der Veen, R. M.; Grolimund,
793 D.; Abela, R.; Chergui, M.; Bressler, C. Structural Analysis of Ultrafast
794 Extended X-Ray Absorption Fine Structure with Subpicometer Spatial
795 Resolution: Application to Spin Crossover Complexes. *J. Chem. Phys.*
796 **2009**, 130 (12), 1–9.
- 797 (22) Gawelda, W.; Pham, V. T.; Benfatto, M.; Zaushtsyn, Y.; Kaiser,
798 M.; Grolimund, D.; Johnson, S. L.; Abela, R.; Hauser, A.; Bressler, C.;
799 Chergui, M. Structural Determination of a Short-Lived Excited
800 Iron(II) Complex by Picosecond X-Ray Absorption Spectroscopy.
801 *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (5), 6–9.
- 802 (23) Gawelda, W.; Cannizzo, A.; Pham, V.-T.; van Mourik, F.;
803 Bressler, C.; Chergui, M. Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of $[\text{Fe}^{\text{II}}$
804 $(\text{Bpy})_3]^{2+}$ in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (26), 8199–
805 8206.
- 806 (24) Consani, C.; Prémont-Schwarz, M.; Elnahhas, A.; Bressler, C.;
807 Van Mourik, F.; Cannizzo, A.; Chergui, M. Vibrational Coherences
808 and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
809 *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48 (39), 7184–7187.
- 810 (25) Bressler, C.; Milne, C.; Pham, V.-T.; Elnahhas, A.; van der
811 Veen, R. M.; Gawelda, W.; Johnson, S.; Beaud, P.; Grolimund, D.;
812 Kaiser, M.; et al. Femtosecond XANES Study of the Light-Induced
813 Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex. *Science* **2009**, 323
814 (5913), 489–492.
- 815 (26) Naim, A. *Rational Design, Synthesis and Characterization of*
816 *Chiral Spin Crossover Compounds*; Université de Bordeaux, 2016.
- 817 (27) Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging Trends in Spin
818 Crossover (SCO) Based Functional Materials and Devices. *Coord.*
819 *Chem. Rev.* **2017**, 346, 176–205.
- 820 (28) Hashibe, T.; Fujinami, T.; Furusho, D.; Matsumoto, N.;
821 Sunatsuki, Y. Chiral Spin Crossover Iron(II) Complex, $\text{Fac-}\Lambda$ -
822 $[\text{Fe}(\text{HLR})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ (HLR = 2-Methylimidazol-4-yl-Meth-
823 ylideneamino-R-(+)-1-Methylphenyl). *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 375
824 (1), 338–342.
- 825 (29) Wang, Q.; Venneri, S.; Zarrabi, N.; Wang, H.; Desplanches, C.;
826 Létard, J.-F.; Seda, T.; Pilkington, M. Stereochemistry for Engineering
827 Spin Crossover: Structures and Magnetic Properties of a Homochiral
828 vs. Racemic $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ Complex. *Dalt. Trans.* **2015**, 44
829 (15), 6711–6714.
- 830 (30) Burrows, K. E.; McGrath, S. E.; Kulmaczewski, R.; Cespedes,
831 O.; Barrett, S. A.; Halcrow, M. A. Spin States of Homochiral and
832 Heterochiral Isomers of $[\text{Fe}(\text{PyBox})_2]^{2+}$ Derivatives. *Chem. - Eur. J.*
833 **2017**, 23 (38), 9067–9075.
- 834 (31) Acha, R. T.; Pilkington, M. Probing the Structural Changes
835 Accompanying a Spin Crossover Transition in a Chiral $[\text{Fe}(\text{scp})_2(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$ Macrocycle by X-Ray Crystallography.
836 *CrystEngComm* **2015**, 17 (46), 8897–8905.
- 837 (32) Sekimoto, Y.; Karim, M. R.; Saigo, N.; Ohtani, R.; Nakamura,
838 M.; Hayami, S. Crystal Structures and Spin-Crossover Behavior of
839 Iron(II) Complexes with Chiral and Racemic Ligands. *Eur. J. Inorg.*
840 *Chem.* **2017**, 2017 (7), 1048.
- 841 (33) Qin, L.-F.; Pang, C.-Y.; Han, W.-K.; Zhang, F.-L.; Tian, L.; Gu,
842 Z.-G.; Ren, X.; Li, Z. Spin Crossover Properties of Enantiomers, Co-
843 Enantiomers, Racemates, and Co-Racemates. *Dalt. Trans.* **2016**, 45
844 (17), 7340–7348.
- 845 (34) Bartual-Murgui, C.; Pineiro-López, L.; Valverde-Munoz, F. J.;
846 Munoz, M. C.; Seredyuk, M.; Real, J. A. Chiral and Racemic Spin
847 Crossover Polymorphs in a Family of Mononuclear Iron(II)
848 Compounds. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (21), 13535–13546.
- 849 (35) Bonhommeau, S.; Lacroix, P. G.; Talaga, D.; Bousseksou, A.;
850 Seredyuk, M.; Fritsky, I. O.; Rodriguez, V. Magnetism and Molecular
851 Nonlinear Optical Second-Order Response Meet in a Spin Crossover
852 Complex. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (20), 11251–11255.
- 853 (36) Cavezzan, J.; Etemad-Moghadam, G.; Koenig, M.; Kläbe, A.
854 ISOMERISATION DE COMPOSES OU PHOSPHORE HEXA-
855 COORDINE OPTIQUEMENT ACTIFS: MISE EN EVIDENCE
856 D'UN PROCESSUS IRREGULIER. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (9),
857 795–798.
- 858 (37) Rosenheim, A.; Plato, W. Optically Active Tribenzene
859 Catechol-Arsenic Acid. *S. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1925**, 58 (9),
860 2000–2009.
- 861 (38) Ryschkewitsch, G. E.; Garrett, J. M. Synthesis of Asymmetric
862 Boron Cations and Resolution with $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3^-$ Anion. *J. Am.*
863 *Chem. Soc.* **1968**, 90 (26), 7234–7238.
- 864 (39) Lacour, J.; Ginglinger, C.; Favarger, F. Asymmetric Recognition
865 of TRISPHAT Anion. Unusually High Difference in Reactivity of the
866 Pseudoenantiomers of Cinchona Alkaloids. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39
867 (27), 4825–4828.
- 868 (40) Favarger, F.; Goujon-ginglinger, C.; Monchaud, D.; Bozec, L.;
869 Inorg, H. E. J. Large-Scale Synthesis and Resolution of [Tris
870 (Tetrachlorobenzenediolato) Phosphate (V)] Anion Ure 1], First
871 Identified by Allcock in the Crude Reaction Mixture of Tricyclic
872 Hexachlorocyclotriphosphazene and Pyrocatechol. *J. Org. Chem.*
873 **2004**, 69 (24), 8521–8524.
- 874 (41) Jodry, J. J.; Frantz, R.; Lacour, J. Supramolecular Stereocontrol
875 of Octahedral Metal-Centered Chirality. Ligand Modulation. *Inorg.*
876 *Chem.* **2004**, 43 (11), 3329–3331.
- 877 (42) Reddy G N, M.; Ballesteros-Garrido, R.; Lacour, J.; Caldarelli,
878 S. Determination of Labile Chiral Supramolecular Ion Pairs by
879 Chromatographic NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**,
880 52 (11), 3255–3258.
- 881 (43) Jodry, J. J.; Lacour, J. Efficient Resolution of a Dinuclear Triple
882 Helicate by Asymmetric Extraction/Precipitation with TRISPHAT
883 Anions as Resolving Agents. *Chem. - Eur. J.* **2000**, 6 (23), 4297–4304.
- 884 (44) Sénéchal-David, K.; Toupet, L.; Maury, O.; Le Bozec, H.
885 Supramolecular Solid-State Interactions between Helicene-like
886 Terpyridinium Cation and Tris(Tetrachloro-Benzenediolato)-
887 Phosphate(V) (TRISPHAT) Anion. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6 (6),
888 1493–1496.
- 889 (45) Lacour, J.; Jodry, J. J.; Ginglinger, C.; Torche-Haldimann, S.
890 Diastereoselective Ion Pairing of TRISPHAT Anions and Tris(4,4'-
891 Dimethyl-2,2'-Bipyridine)Iron(II). *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37
892 (17), 2379–2380.
- 893 (46) Bark, T.; Von Zelewsky, A.; Rappoport, D.; Neuburger, M.;
894 Schaffner, S.; Lacour, J.; Jodry, J. Synthesis and Stereochemical
895 Properties of Chiral Square Complexes of Iron(II). *Chem. - Eur. J.*
896 **2004**, 10 (19), 4839–4845.
- 897 (47) PÉROLIER, C.; BERNARDINELLI, G.; LACOUR, J. Sugar
898 Derived Hexacoordinated Phosphates: Chiral Anionic Auxiliaries with
899 General Asymmetric Efficiency. *Chirality* **2008**, 20 (July), 313–324.
- 900 (48) Monchaud, D.; Jodry, J. J.; Pomeranc, D.; Heitz, V.; Chambron,
901 J. C.; Sauvage, J. P.; Lacour, J. Ion-Pair-Mediated Asymmetric
902 Synthesis of a Configurationally Stable Mononuclear Tris(Diimine)-
903 Iron(II) Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41 (13), 2317–2319.
- 904 (49) Bott, R. C.; Smith, A. G.; Sagatys, B. D. S.; Lynch, D. E.;
905 Kennard, C. H. L. Group 15 Complexes with α -Hydroxy Carboxylic
906 Acids: 7 * The Preparation and Structure Determination of Sodium
907 (+) -Tartrato Arsenate (III), $[\text{Na}_8\text{As}_{10}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_8(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{19}] \cdot \text{N}$; Silver (I) (+) - Tartrato Arsenate. *Aust. J.*
908 *Chem.* **2000**, 53 (12), 917–924.
- 909 (50) Palenik, R. C.; Abboud, K. A.; Palenik, G. J. Bond Valence
910 Sums and Structural Studies of Antimony Complexes Containing Sb
911 Bonded Only to O Ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358 (4), 1034–
912 1040.
- 913 (51) Dwyer, F. P.; Gyrfas, E. C. The Resolution of the Tris
914 o,Phenanthroline Ferrous Ion and the Oxidation of the Enantiomorphous
915 Forms. *J. Proc. R. Soc. New South Wales* **1949**, 83, 263–265.
- 916 (52) Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Ueki, T. Crystal Structure of L-
917 Tris(1,10-Phenanthroline) Iron(II) Bis(Antimony(III)d-Tartrate) Oc-
918 tahydrate. *Inorg. Chem.* **1973**, 12 (7), 1641–1646.
- 919 (53) Watson, R. T.; Jackson, J. L.; Harper, J. D.; Kane-maguire, K.
920 A.; Kane-maguire, L. A. P.; Kane-maguire, N. A. P. Cis-[Ru(Phen)-
921 2(CH₃CN)₂]²⁺. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 5–7.
- 922 (54) Koda, S. No Title. *J. Sci. Hiroshima Univ. A* **1987**, 51, 113.
- 923
- 924

- (55) Matsumoto, K.; Kawaguchi, H.; Kuroya, H.; Kawaguchi, S. The Crystal Structure of (–)589-Acetylacetonatobis-(Trimethylenediamine)Cobalt(III) Arsenic(V) (+)-Tartrate Monohydrate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2424–2428.
- (56) Sarma, B. D.; Bailar, J. C. The Stereochemistry of Complex Inorganic Compounds. XVIII. A New Method for the Preparation of Inorganic Complexes in Their Optically Active Forms. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5480–5482.
- (57) Sakaguchi, U.; Tomioka, K.; Kashiara, T.; Yoneda, H. Structure, Thermal Racemization, and Ion Association of the [1,1,1-Tris(5a-Mino-2-Azapentyl)Ethane]Cobalt (III) Complex. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 463–467.
- (58) Yamazaki, S.; Yoneda, H. CHROMATOGRAPHIC STUDY OF OPTICAL RESOLUTION. IV. COMPLETE RESOLUTION OF THE NEUTRAL COMPLEX, MERIDIONAL ISOMER OF TRIS(B-ALANINATO)COBALT(III). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, *15*, 195–197.
- (59) Miyoshi, K.; Izumoto, S.; Nakai, K.; Yoneda, H. Mechanism of Chiral Recognition of Octahedral Metal Complexes Effected by Bis(Mu-d-Tartrato)Diantimonate(III) Anion in Solution. 2. Cage Complexes of the Type [Co(N)6]3+. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4654–4657.
- (60) Miyoshi, K.; Izumoto, S.; Yoneda, H. Mechanism of Chiral Recognition of Octahedral Metal Complexes Effected by Bis(Mu-d-Tartrato)-Diantimonate(III) Anion in Solution. I. Association Models and Their Application to Some [Co(N)6]3+-Type Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3475–3482.
- (61) IUPAC; Jensen, K. A. Tentative Proposals for Nomenclature of Absolute Configurations Concerned with Six-Coordinated Complexes Based on the Octahedron. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (1), 1–5.
- (62) See, e.g., structure DKSTBR in the CSD, where R,R-tartrates give a torsion angle between coordinated O atoms and the 2-fold axis bisecting the tartrates of +81.15° corresponding to the Λ enantiomer, while S,S-tartrates give –82.51° and the Δ enantiomer.
- (63) IUPAC; Moss, G. P. BASIC TERMINOLOGY OF STEREO-CHEMISTRY. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), 2193–2222.
- (64) Iazzolino, A.; Hamouda, A. O.; Naim, A.; Stefanczyk, O.; Rosa, P.; Freys, E. Nonlinear Optical Properties and Application of a Chiral Spin Crossover Compound. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 161908.
- (65) Ohkoshi, S. I.; Takano, S.; Imoto, K.; Yoshikiyo, M.; Namai, A.; Tokoro, H. 90-Degree Optical Switching of Output Second-Harmonic Light in Chiral Photomagnet. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (1), 65–71.
- (66) We follow here the IUCr convention for space groups exempt of improper rotations, see, e.g., http://reference.iucr.org/dictionary/Sohncke_groups.
- (67) Lemus, L.; Guerrero, J.; Costamagna, J.; Lorca, R.; Jara, D. H.; Ferraudi, G.; Oliver, A.; Lappin, A. G. Resolution and Characterization of Helicate Dimer and Trimer Complexes of 1,3-Bis(9-Methyl-1,10-Phenanthroline-2-Yl)Propane with Copper(I). *Dalt. Trans.* **2013**, 42 (32), 11426.
- (68) Habermehl, N. C.; Angus, P. M.; Kilah, N. L.; Noren, L.; Rae, A. D.; Willis, A. C.; Wild, S. B. Asymmetric Transformation of a Double-Stranded, Dicopper (I) Helicate Containing Achiral Bis (Bidentate) Schiff Bases. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (4), 1445–1462.
- (69) Flack, H. D. Absolute-Structure Determination: Past. *Chimia* **2014**, *68* (1), 26–30.
- (70) Flack, H. D.; Shmueli, U. The Mean-Square Friedel Intensity Difference in P1 with a Centrosymmetric Substructure. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2007**, *63* (3), 257–265.
- (71) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. Applications and Properties of the Bijvoet Intensity Ratio. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (4), 484–493.
- (72) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. The Use of X-Ray Crystallography to Determine Absolute Configuratio. *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
- (73) Shmueli, U.; Flack, H. D. Concise Intensity Statistics of Friedel Opposites and Classification of the Reflections. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2009**, *65* (4), 322–325.
- (74) Flack, H. D.; Sadki, M.; Thompson, A. L.; Watkin, D. J. Practical Applications of Averages and Differences of Friedel Opposites. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2011**, *67* (1), 21–34.
- (75) Parsons, S.; Pattison, P.; Flack, H. D. Analysing Friedel Averages and Differences. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2012**, *68* (6), 736–749.
- (76) Parsons, S.; Flack, H. D.; Wagner, T. Use of Intensity Quotients and Differences in Absolute Structure Refinement. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2013**, *69* (3), 249–259.
- (77) Flack, H. D.; Bernardinelli, G.; Clemente, D. A.; Linden, A.; Spek, A. L. Centrosymmetric and Pseudo-Centrosymmetric Structures Refined as Non-Centrosymmetric. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, *62* (5), 695–701.
- (78) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. Centrosymmetric Crystal Structures Described as Non-Centrosymmetric: An Analysis of Reports in Inorganica Chimica Acta. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (1), 383–387.
- (79) Flack, H. D. Absolute-Structure Reports. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69* (8), 803–807.
- (80) Goodwin, H. A. Spin Crossover in Iron(II) Tris(Diimine) and Bis(Terimine) Systems. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233* (Spin Crossover in Transition Metal Compounds I), 59–90.
- (81) Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9–18.
- (82) Harada, N.; Nakanishi, K.; Berova, N.; Overview, H. Electronic CD Exciton Chirality Method: Principles and Applications. In *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*; Berova, N., Polavarapu, P. L., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; John Wiley & Sons, 2012; Vol. 2, pp 115–166.
- (83) Kaizaki, S. Applications of Electronic Circular Dichroism to Inorganic Stereochemistry. In *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*; Berova, N., Polavarapu, P. L., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; John Wiley & Sons, 2012; Vol. 2, pp 451–471.
- (84) Mason, J.; Mason, S. F. Electronic Absorption and Circular Dichroism Spectra and Absolute Stereochemistry of Tris-Catechyl-Arsenate(V) Ion. *Tetrahedron* **1967**, *23* (4), 1919.
- (85) Ito, T.; Kobayashi, A.; Marumo, F.; Saito, Y. The Absolute Configuration of (–)589-Tris(1,2-Benzene-Diolato)Arsenate(V) Ion, (–)589-[As(Cat)3]–. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 1097–1102.
- (86) BRIZARD, A.; BERTHIER, D.; AIMÉ, C.; BUFFETEAU, T.; CAVAGNAT, D.; DUCASSE, L.; HUC, I.; ODA, R. Molecular and Supramolecular Chirality in Gemini-Tartrate Amphiphiles Studied by Electronic and Vibrational Circular Dichroisms. *Chirality* **2009**, *21*, E153–E162.
- (87) Zhang, Z.; Yao, S.; Li, Y.; Clerac, R.; Lu, Y.; Su, Z.; Wang, E. Protein-Sized Chiral Fe 168 Cages with NbO-Type Topology H NMR (Figure S14; See Supplementary Information). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (No.c), 14600–14601.
- (88) Hoffmann, M.; Grajewski, J.; Gawronski, J. Extending the Applications of Circular Dichroism in Structure Elucidation: Aqueous Environment Breaks the Symmetry of Tartrate Dianion. *New J. Chem.* **2010**, *34* (9), 2020.
- (89) McCaffery, A. J.; Mason, S. F.; Norman, B. J. Optical Rotatory Power of Co-Ordination Compounds. Part XII Spectroscopic and Configurational Assignments for the Tris-Bipyridyl and -Phenanthroline Complexes of the Di- and Tri-Valent Iron-Group Metal Ions. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1428–1441.
- (90) Rzepa, H. S.; Cass, M. E. In Search of the Bailar and Ra^y – Dutt Twist Mechanisms That Racemize Chiral Trischelates: A Computational Study of Sc III, Ti IV, Co III, Zn II, Ga III, and Ge IV Complexes of a Ligand Analogue of Acetylacetonate. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 451–457.
- (91) Kolp, B.; Viebrock, H.; von Zelewsky, A.; Abeln, D. Crystal Structure Analysis and Chiral Recognition Study of Δ -[Ru(Bpy) 2 (Py) 2][(+)-O, O'-Dibenzoyl-d-Tartrate]-12H 2 O and Λ -

- 1062 [Ru(Bpy) 2 (Py) 2][(–)- O, O ‘-Dibenzoyl- 1 -Tartrate]·12H 2 O.
1063 *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (6), 1196–1198.
- 1064 (92) Pazderski, L.; Pawlak, T.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Szlyk, E.
1065 ¹H NMR Assignment Corrections and ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR
1066 Coordination Shifts Structural Correlations in Fe(II), Ru(II) and
1067 Os(II) Cationic Complexes with 2,2-Bipyridine and 1,10-Phenanthro-
1068 line. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, 48 (6), 450–457.
- 1069 (93) Kuroda, R. Chirality in Crystals. In *Engineering of Crystalline*
1070 *Materials Properties*; Novoa, J. J., Ed.; Springer, 2008; pp 251–270.
- 1071 (94) Kuroda, R.; Harada, T.; Shindo, Y. A Solid-State Dedicated
1072 Circular Dichroism Spectrophotometer: Development and Applica-
1073 tion. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72 (10), 3802–3810.
- 1074 (95) Srinivasan, A.; Cortijo, M.; Bulicanu, V.; Naim, A.; Clérac, R.;
1075 Saintavit, P.; Rogalev, A.; Wilhelm, F.; Rosa, P.; Hillard, E. A.
1076 Enantiomeric Resolution and X-Ray Optical Activity of a Tricobalt
1077 Extended Metal Atom Chain. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 1136–1143.

Annexes

ANNEXE 1 - TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

ATG – Analyse Thermogravimétrique

L'appareil de mesure (TAG 24) permet une mesure de la perte de masse. Après une purge vide-azote, l'échantillon est placé dans l'enceinte pendant 3h à pression atmosphérique. Une première montée en température est réalisée à raison de 2 K.min⁻¹ jusqu'à 105 °C. L'échantillon est laissé 2h à cette température avant retour à température ambiante.

Spectroscopie Infrarouge

Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil Perkin Elmer-Paragon 1000 à transformée de Fourier. La gamme de mesures est de 4400 à 400 cm⁻¹. Le matériau à analyser est dispersé à raison de 3 % massique dans du KBr. L'ensemble est broyé puis mis sous presse pour réaliser une pastille d'épaisseur ~ 1 mm.

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5E à double faisceau (un pour la référence, l'autre pour l'échantillon) sur une gamme de longueur d'onde de 400 à 1000 nm. Les spectres ont été obtenus par transmission à partir d'un échantillon transparent du matériau à analyser.

Analyses élémentaires

• *Analyse centésimale CHNS*

Les analyses élémentaires C, H, N et S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEATM 1112. L'échantillon (1 à 2 mg) est conditionné minutieusement dans des capsules d'étain, puis placé dans un four d'oxydation / réduction à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température élevée, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaires. Ces mêmes gaz subissent plusieurs réductions. Ils sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible.

- **ICP Inductively Coupled Plasma - Torche à Plasma**

L'ICP est une méthode d'analyse chimique permettant de doser de nombreux éléments. Une préparation préalable de l'échantillon est réalisée.

Dissolution en milieu acide :

L'échantillon (prise d'essai de l'ordre de 2 à 10 mg) est pesé de façon précise. 2 à 3 ml d'acide nitrique sont ensuite ajoutés afin de dissoudre le produit. La solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 ml et complétée avec de l'eau déminéralisée. Un calibrage adapté de l'appareil est réalisé avec 3 étalons + 1 blanc en fonction de la concentration en élément à analyser. De nombreux métaux peuvent être analysés : Cs, Co, W, Fe, Ni, Cu, etc. ainsi que des éléments plus légers tels que le B ou le K. La gamme d'analyse de l'appareil va de ~30 ppb à 100 ppm.

Appareil – fonctionnement :

La solution est injectée dans l'appareil vers une chambre de nébulisation par un nébuliseur. Un aérosol (mélange de gaz et de gouttes) est formé sous une pression d'argon de 0,7 bar. Les gouttes se subdivisent en gouttelettes en entrant en collision avec la paroi de la chambre. Ce même aérosol, finement divisé, est envoyé vers une torche à plasma. Sous induction d'un champ magnétique, les éléments sont ionisés, excités. L'excès d'énergie est libéré sous forme de photons, qui seront caractéristiques d'un élément donné, à une longueur d'onde donnée. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un réseau polychromateur. L'intensité de l'élément recherché est alors comparée à la gamme d'étalon préalablement préparée pour l'élément considéré.

RMN – Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker (400 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, calibrés par rapport au solvant deutéré employé ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7,27$ ppm et $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,63$ ppm). Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s = singulet, d = doublet et t = triplet.

Point de fusion

Les points de fusion des produits ont été mesurés sur un banc de Köfler ($60\text{ }^\circ\text{C} < F < 350\text{ }^\circ\text{C}$) préalablement étalonné.

ANNEXE 2 - TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES

MET – Microscopie Electronique à Transmission

Le microscope électronique en transmission utilisé est un appareil JEOL, JEM-2000FX. Le principaux éléments sont les suivants : un canon à électrons (un filament de monocristal de LaB₆), des lentilles magnétiques (projetent l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent), et un système de détecteurs d'électron. Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10⁻⁷ mbar pour le détecteur CDD à 10⁻¹⁰ mbar pour la source d'électrons. La résolution de l'appareil est de 2 à 3 nanomètres. Le microscope est équipé d'un détecteur de rayons X pour effectuer des analyses dispersives en énergie (EDX en anglais pour *energydispersive X-ray spectroscopy*).

Diffraction de Rayons-X sur poudre et sur monocristaux

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisées par E. Lebraud à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en θ avec un pas de 0,02° et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes. Les pics de diffraction ont été dépouillés à l'aide des logiciels DICVOLGV et TREOR.

Deux lois principales permettent l'exploitation d'un diffractogramme ; la loi de Bragg et la loi de Scherrer. La première permet d'indexer les raies en 2θ (angle de diffraction), la seconde nous donne la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des raies.

- La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistant. $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques, appelée distance réticulaire, θ l'angle de diffraction complémentaire à l'angle d'incidence, n l'ordre d'interférence (entier naturel) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

- La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille L , on obtient donc non pas un pic de Dirac à un θ précis, mais un pic de la largeur intégrale β centré en θ . $\beta(\text{rad}) = \lambda / \langle L \rangle \cdot \cos\theta$

Largeur intégrale : largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré.

Domaine cohérent : à ne pas confondre avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule

doit contenir un ou plusieurs domaines. On note $\langle L \rangle$ la valeur moyenne de la taille apparent de la particule. Si on assimile la particule à une sphère, alors le rayon R de la sphère est :

$$R = 2\langle L \rangle / 3$$

Les données de diffraction X sur monocristal ont été enregistrées l'aide d'un diffractomètre Brüker-Nonius K-CCD ($\lambda = 0,7170 \text{ \AA}$). Les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des programmes SHELX-97 et SIR97 dans l'environnement γ WINGX.

ANNEXE 3 - TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA TRANSITION DE SPIN

Réflectivité optique

L'étude de la TS de matériaux possédant un thermochromisme peut être suivie par une étude par réflectivité. Selon la gamme de température, deux appareils ont été adaptés pour analyser ce phénomène.

• *Réflectivité Hélium*

Cet appareil enregistre le phénomène de TS entre 10 et 280 K. La régulation thermique est assurée selon le positionnement de l'échantillon dans l'enceinte d'hélium. En effet, il existe dans la partie haute de la bouteille un gradient de température variant de la température « proche ambiante » (290 K) jusqu'à la température de l'hélium liquide (4,2 K).

En faisant varier la position d'un échantillon dans cette zone d'hélium gazeux, on peut donc balayer une très large gamme de température. Concernant l'analyse, une fibre optique de longueur d'onde prédéfinie est placée axialement au dessus de la surface de l'échantillon. Le faisceau recueilli est traité par ordinateur. Différentes informations sont obtenues à savoir le spectre de réflectivité totale, celui pour deux longueurs d'onde prédéfinies et enfin le spectre d'absorption en fonction des longueurs à différentes températures. Cet appareil est particulièrement bien adapté pour sélectionner la longueur d'onde qui permettra de photocommuter au mieux le matériau sous forme de poudre.

• *Réflectivité Azote*

L'étude peut se réaliser entre 150 et 395 K. Elle est complémentaire de l'expérience de réflectivité hélium et permet d'analyser les propriétés thermochromes sur une gamme en température la plus large possible. Seule la réflectivité totale de l'échantillon est obtenue à partir d'un faisceau issu d'une lampe halogène de 100 W. Le signal reçu est sondé à un gradient de température de 2 K.min⁻¹. La température est ajustée par deux pôles de résistance *via* un système cryogénique à l'azote liquide.

Susceptomètre azote

Les propriétés magnétiques ont été étudiées grâce à un susceptomètre azote Brüker. Cet appareil permet de mesurer la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température. On place un échantillon (environ 15 mg pesés avec exactitude dans une nacelle en verre) entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation à l'azote liquide de 77 K < T < 360 K) pour un champ magnétique appliqué fixé à 1 T. Cette mesure nous permet donc d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité moléculaire en fonction de la température.

Spectroscopie RAMAN

L'analyse a été réalisée sur un appareil Princeton, le gradient en température est de 1 K.min⁻¹.

Un système cryogénique à l'azote liquide assure le refroidissement et la stabilisation de la température. Le faisceau laser utilisé émet à 514,5 nm (longueur d'onde proche de la bande dabs de l'ion fer(II) à 540 nm), la puissance mesurée au niveau du substrat est de 8,1 mW.cm².

ANNEXE 4 : SCHEMA DE NUMEROTATION ATOMIQUE ET DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Tableau 1.

Résumé des données cristallographiques et détails de raffinement Pour [Fe(L)₃](TRISCAT)₂, L = bipy (1) et pic (2), pour [Fe(L)₃](TRISPHAT)₂, L = bipy (3), phen (4),

Complex	1.MeOH.H ₂ O	2.(MeOH) ₂		3	3.(CH ₂ Cl) ₃ . MeOH	4.(CH ₂ Cl) ₄
Empirical formula	C ₆₇ H ₅₄ FeN ₆ O ₁₄ P ₂	C ₅₆ H ₅₆ FeN ₆ O ₁₄ P ₂		C ₆₆ H ₂₄ Cl ₂₄ FeN ₆ O ₁₂ P ₂	C ₁₄₀ H ₆₈ Cl ₆₀ Fe ₂ N ₁₂ O ₂₆ P ₄	C ₇₆ H ₃₂ Cl ₃₂ FeN ₆ O ₁₂ P ₂
Formula weight(g.mol ⁻¹)	1284.95	1154.86		2061.5	4696.85	2473.38
Crystal system	monoclinic	triclinic		triclinic	triclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)		<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> (Å)	13.937(2)	12.195(3)	12.051(3)	13.947(1)	15.343(3)	25.435(2)
<i>b</i> (Å)	16.148(2)	12.605(4)	12.426(4)	15.481(1)	24.767(5)	17.176(2)
<i>c</i> (Å)	27.036(3)	19.252(6)	18.865(5)	17.668(1)	26.128(5)	23.786(2)
α (°)	90	82.868(8)	83.218(8)	91.366(2)	80.776(4)	90
β (°)	101.404(2)	72.322(8)	72.865(8)	95.689(2)	84.890(7)	109.202(2)
γ (°)	90	81.828(8)	81.647(8)	101.098(2)	83.642(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	5964.4(11)	2780.9(14)	2662.4(12)	3721.4(4)	9714(3)	9813.4(14)
<i>Z</i>	4	2		2	2	4
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.431	1.379	1.441	1.84	1.606	1.674
μ (mm ⁻¹)	0.381	0.400	0.418	1.175	1.071	1.117
Temperature (K)	293(2)	293(2)	100(2)	150(2)	100(2)	120(2)
<i>F</i> (000)	2664	1024		2044	4664	4904
Crystal habit	prisme rouge	plaque orange	plaque verte	rouge	rouge rubis	prisme rouge
Crystal size (mm ³)	0.3x0.22x0.15	0.38x0.25x0.08		0.38x0.2x0.1	0.2x0.2x0.04	0.28x0.2x0.2
θ _{min} /θ _{max} (°)	3.07/27.46	3.22/27.48	2.66/27.44	2.38/32.07	2.02/27.5	1.86/30.04
Meas./Obs./Indep.	26569/8457/	17959/	20474/8439/	47735/19881/	76393/26384/ 44115	37927/10939/
Reflections	13587	7502/ 12156	11288	25841		14317
<i>R</i> _{int}	0.049	0.043	0.042	0.035	0.056	0.032
Restraints/Parameters	0/813	0/716	0/716	0/1000	0/2005	0/528
Goodness-of-fit	1.04	1.04	1.09	1.11	1.03	1.03
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] [%]	0.061/0.145	0.054/0.134	0.063/0.164	0.092/0.258	0.083/0.222	0.044/0.131
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.113/0.171	0.102/0.158	0.089/0.179	0.113/0.268	0.127/0.243	0.058/0.138
Residual density	0.72/-0.43/0.06	0.29/-0.46/	1.30/-0.72/	2.66/-0.82/0.19	1.14/-1.24/0.16	0.62/-0.59/ 0.13
Max/min/rms (e Å ⁻³)		0.06	0.09			

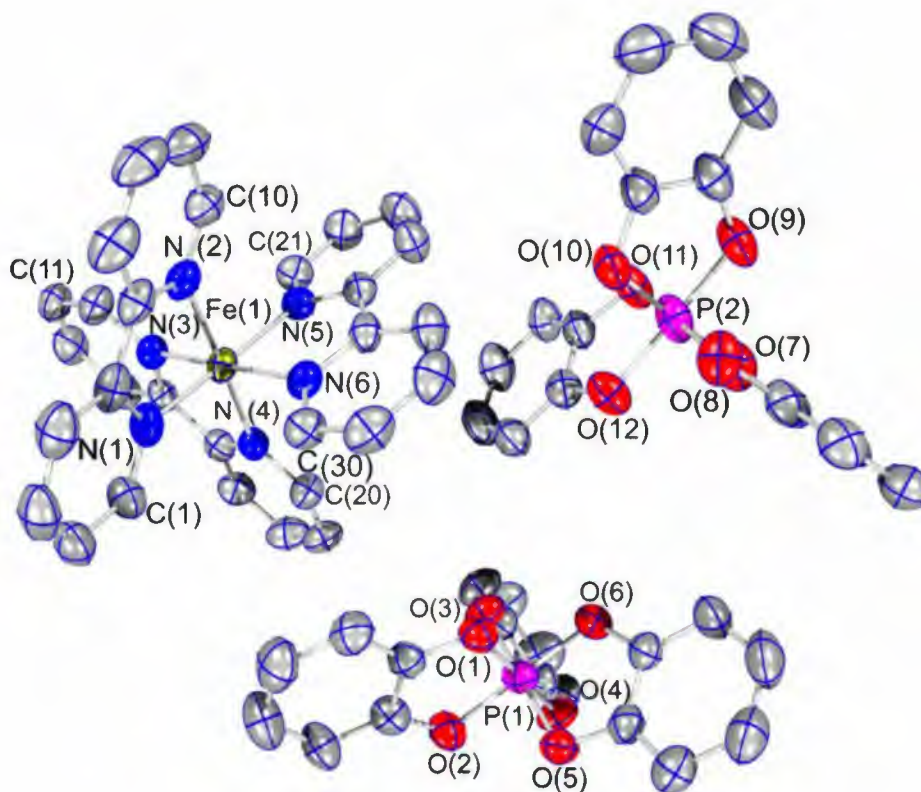
Tableau 2.

Résumé des données cristallographiques et détails d'affinement pour [{Fe(pic)₂(μ-SO₄-κ²O,O')}]_n (6), [Fe(pyimn)₂(SO₄-κ²O,O')] (7), [Fe(1-bpp)₂](TRISPHAT)₂ (8) et [Fe(tpy)₂](TRISPHAT)₂ (9).

Complex	6.MeOH	7	8.(CH ₂ Cl) ₆	.	9.(AcOEt) ₆ .(MeOH) ₂
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₀ FeN ₄ O ₅ S	C ₁₆ H ₁₈ FeN ₆ O ₄ S	C ₆₄ H ₃₀ Cl ₃₆ FeN ₁₀ O ₁₂ P ₂		C ₉₂ H ₇₈ Cl ₂₄ FeN ₆ O ₂₆ P ₂
Formula weight(g.mol ⁻¹)	400.24	446.27	2524.97		2652.19
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic		orthorhombic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	<i>C</i> cca (#68)		<i>C</i> cca (#68)
<i>a</i> (Å)	12.862(2)	17.045(11)	16.2832(5)	16.416(2)	16.516(2)
<i>b</i> (Å)	7.730(1)	7.877(6)	22.853(1)	23.074(2)	23.020(2)
<i>c</i> (Å)	17.248(3)	14.023(10)	23.958(1)	24.137(2)	24.252(2)
α (°)	90	90		90	90
β (°)	97.679(4)	112.26(2)		90	90
γ (°)	90	90		90	90
<i>V</i> (Å ³)	1699.3(4)	1742(2)	8914.9(6)	9142.6(13)	9220.2(13)
<i>Z</i>	4	4	4		4
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.564	1.701	1.881	1.834	1.819
μ (mm ⁻¹)	1.042	1.025	1.349	1.315	1.304
Temperature (K)	250(2)	260(2)	120(2)	270(2)	360(2)
<i>F</i> (000)	832	916	4992	4992	5376
Crystal habit	prisme jaune	prisme orange		prisme jaune-orange	parallélépipède violet
Crystal size (mm ³)	0.4x0.12x0.06	0.18x0.16x0.08		0.45x0.38x0.25	0.43x0.38x0.08
θ _{min} /θ _{max} (°)	3.2/27.5	4.7/27.5	3.4/30.02	2.95/32.02	1.73/27.5
Meas./Obs./Indep.	12561/3450/3871	6558/1644/1979	49371/6018/6508	38041/5976/7886	34717/4092/5300
Reflections					
<i>R</i> _{int}	0.026	0.028	0.021	0.034	0.028
Restraints/Parameters	0/219	0/128	6/305	6/305	0/244
Goodness-of-fit	1.05	1.11	1.09	1.05	1.08
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] [%]	0.031/0.080	0.040/0.094	0.0622/0.1954	0.062/0.193	0.062/0.194
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.036/0.084	0.053/0.102	0.066/0.201	0.080/0.21	0.072/0.205
Residual density	0.53/-0.39/0.06	0.68/-0.46/0.07	1.56/ -2..58/0.21	1.00/ -1.31/0.12	0.57/ -0.55/0.14
Max/min/rms (e Å ⁻³)					0.54/ -0.43/0.07

Tableau 3 :

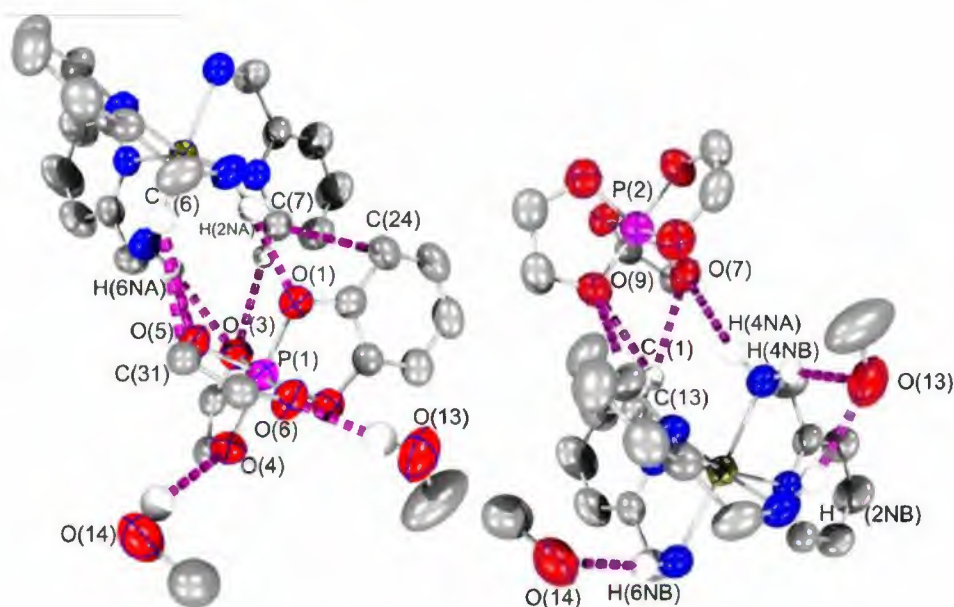
Schéma de numérotation atomique, distances intermoléculaires les plus courtes entre les cations, les anions TRISCAT et les molécules de solvant pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Atom 1	Position	Atom 2	Position	Distance (Å)
complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.				
C8	x,y,z	O8	-x,1/2+y,1/2-z	3.106(5)
C21	x,y,z	O7	1-x,1/2+y,1/2-z	3.159(4)
C28	x,y,z	O15 (eau)	x,y,z	3.189(6)
C13	x,y,z	O11	1-x,1/2+y,1/2-z	3.185(4)

Tableau 4 :

Schéma de numérotation des atomes, géométrie des contacts intermoléculaires les plus courts (distances, angles) entre les cations, anions TRISCAT et molécules de solvant pour le complexe $[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{TRISCAT})_2 \cdot 2\text{MeOH}$, face 1 (à gauche) et face 2 (à droite).

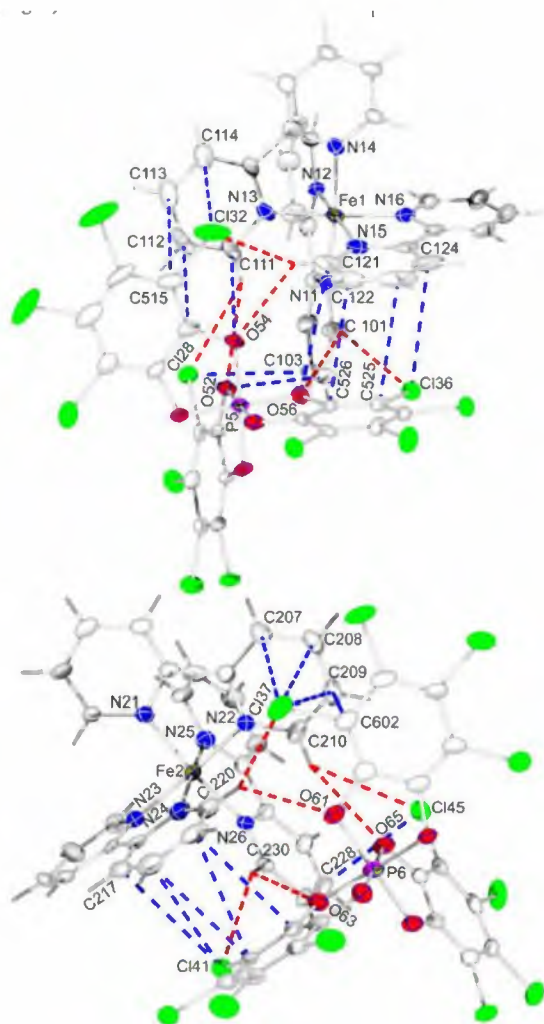


Atom 1	Position	Atom 2	Atom 3	Position	Distance (Å)	Angle(°)
Complex 2.2MeOH, RT structure						
1 st face						
Fe1	x,y,z	P1		x,y,z	5.414(1)	
O5	x,y,z	N6 (amine)		x,y,z	3.299(3)	
O5	x,y,z	H6NA	N6	x,y,z		140.8(2)
O3	x,y,z	N6 (amine)		x,y,z	3.234(3)	
O3	x,y,z	H6NA	N6	x,y,z		155.61(1)
C7	x,y,z	O3		x,y,z	3.572(4)	
C7	x,y,z	C24		x,y,z	3.392(5)	
O1	x,y,z	N2 (amine)		x,y,z	3.114(3)	
O1	x,y,z	H2NA	N2	x,y,z		172.7(2)
C6	x,y,z	O5		x,y,z	3.504(4)	
O4	x,y,z	O14 (MeOH)		x,y,z	3.065(4)	
O4	x,y,z	H14w	O14	x,y,z		155.0(2)
O6	x,y,z	O13 (MeOH)		x,y,z	2.759(3)	
O6	x,y,z	H13w	O13	x,y,z		173.1(2)
2 nd face						
Fe1	x,y,z	P2		1+x,y,z	5.867(2)	
O13 (MeOH)	1-x,1-y,1-z	N2 (amine)		x,y,z	3.075(3)	
O13	1-x,1-y,1-z	H2NB	N2	x,y,z		158.8(2)
O13 (MeOH)	1-x,1-y,1-z	N4 (amine)		x,y,z	3.078(4)	
O13	1-x,1-y,1-z	H4NB	N4	x,y,z		160.0(2)
O7	1+x,y,z	N4 (amine)		x,y,z	3.472(3)	
O7	1+x,y,z	H4NA	N4	x,y,z		142.7(2)
C13	x,y,z	O7		1+x,y,z	3.463(4)	
C13	x,y,z	O9		1+x,y,z	3.202(4)	
C1	x,y,z	O9		1+x,y,z	3.338(4)	
O14 (MeOH)	1-x,2-y,1-z	N6 (amine)		x,y,z	3.053(5)	

O14	1-x,2-y,1-z	H6NB	N6	x,y,z	170.7(2)
Complex 2.2MeOH, 100K structure 1 st face					
Fe1	x,y,z	P1		x,y,z	5.390(2)
O5	x,y,z	N6 (amine)		x,y,z	3.211(4)
O5	x,y,z	H6NA	N6	x,y,z	137.2(2)
O3	x,y,z	N6(amine)		x,y,z	3.239(4)
O3	x,y,z	H6NA	N6	x,y,z	149.2(2)
C7	x,y,z	O3		x,y,z	3.402(4)
C7	x,y,z	C24		x,y,z	3.452(5)
O1	x,y,z	N2 (amine)		x,y,z	3.174(4)
O1	x,y,z	H2NA	N2	x,y,z	156.3(2)
C6	x,y,z	O5		x,y,z	3.506(5)
O4	x,y,z	O14 (MeOH)		x,y,z	2.941(4)
O4	x,y,z	H14A	O14	x,y,z	160.4(2)
O6	x,y,z	O13 (MeOH)		x,y,z	2.737(4)
O6	x,y,z	H13A	O13	x,y,z	164.8(2)
2 nd face					
Fe1	x,y,z	P2		1+x,y,z	5.812(2)
O13 (MeOH)	1-x,-y,1-z	N2 (amine)		x,y,z	2.955(4)
O13	1-x,-y,1-z	H2NB	N2	x,y,z	169.0(2)
O13 (MeOH)	1-x,-y,1-z	N4 (amine)		x,y,z	3.071(4)
O13	1-x,-y,1-z	H4NB	N4	x,y,z	167.4(2)
O7	1+x,y,z	N4 (amine)		x,y,z	3.487(4)
O7	1+x,y,z	H4NA	N4	x,y,z	135.5(2)
C13	x,y,z	O7		1+x,y,z	3.297(4)
C13	x,y,z	O9		1+x,y,z	3.099(4)
C1	x,y,z	O9		1+x,y,z	3.328(4)
O14 (MeOH)	1-x,1-y,1-z	N6 (amine)		x,y,z	3.040(6)
O14	1-x,1-y,1-z	H6NB	N6	x,y,z	166.4(2)

Tableau 5 :

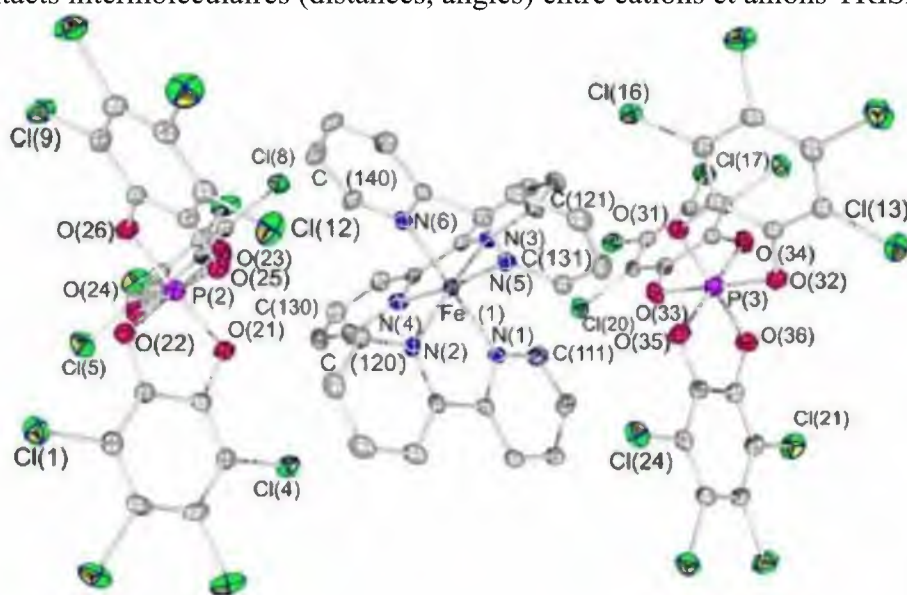
Schéma de numérotation des atomes pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3\text{MeOH}$ (Fe1 en haut et Fe2 en bas, interactions hydrogène en rouge pointillé et les empilement π en pointillé bleu), géométrie des contacts intermoléculaires (distances, angles) entre cations et anions TRISPHAT.



Atom 1	Position	Atom 2	Atom 3	Position	Distance (Å)	Angle(°)
Fe(1)						
P5	x, y, z	Fe1		x, y, z	6.137(2)	
O56	x, y, z	C101		x, y, z	3.278(6)	
O56	x, y, z	H101	C101	x, y, z		124.1(3)
Cl36	x, y, z	C101		x, y, z	3.498(6)	
Cl36	x, y, z	H101	C101	x, y, z		132.0(4)
O52	x, y, z	C111		x, y, z	3.642(6)	
O52	x, y, z	H111	C111	x, y, z		130.9(3)
Cl28	x, y, z	C111		x, y, z	4.071 (6)	
Cl28	x, y, z	H111	C111	x, y, z		135.7(3)
O54	x, y, z	C121		x, y, z	3.309(6)	
O54	x, y, z	H121	C121	x, y, z		127.2(3)
Cl32	x, y, z	C121		x, y, z	3.610(6)	
Cl32	x, y, z	H121	C121	x, y, z		134.1(4)
O52	x, y, z	C101		x, y, z	3.565(6)	
O52	x, y, z	C102		x, y, z	3.452(6)	
C506	x, y, z	C102		x, y, z	3.558(7)	
Cl28	x, y, z	C103		x, y, z	3.461(6)	
O54	x, y, z	C111		x, y, z	3.629(6)	
C516	x, y, z	C112		x, y, z	3.549(7)	
C515	x, y, z	C112		x, y, z	3.370(7)	
Cl32	x, y, z	C113		x, y, z	3.424(6)	
Cl32	x, y, z	C114		x, y, z	3.456(6)	
O56	x, y, z	C121		x, y, z	3.545(6)	
C526	x, y, z	C122		x, y, z	3.361(9)	
C525	x, y, z	C122		x, y, z	3.383(9)	
C525	x, y, z	C123		x, y, z	3.38(1)	
Cl36	x, y, z	C124		x, y, z	3.562(8)	
Fe(2)						
P6	x, 1+y, z	Fe2		x, y, z	6.460(2)	
O65	x, 1+y, z	C210		x, y, z	3.885 (6)	
O65	x, 1+y, z	H210	C210	x, y, z		128.8(3)
Cl45	x, 1+y, z	C210		x, y, z	3.968(6)	
Cl45	x, 1+y, z	H210	C210	x, y, z		136.0(3)
O61	x, 1+y, z	C220		x, y, z	3.463(6)	
O61	x, 1+y, z	H220	C220	x, y, z		125.2(3)
Cl37	x, 1+y, z	C220		x, y, z	3.541(6)	
Cl37	x, 1+y, z	H220	C220	x, y, z		133.3 (3)
O63	x, 1+y, z	C230		x, y, z	3.607(6)	
O63	x, 1+y, z	H230	C230	x, y, z		124.5(3)
Cl41	x, 1+y, z	C230		x, y, z	3.751(5)	
Cl41	x, 1+y, z	H230	C230	x, y, z		138.7(3)
Cl37	x, 1+y, z	C207		x, y, z	3.550(5)	
Cl37	x, 1+y, z	C208		x, y, z	3.465(6)	
Cl37	x, 1+y, z	C209		x, y, z	3.564(6)	
C602	x, 1+y, z	C209		x, y, z	3.450(7)	
O61	x, 1+y, z	C210		x, y, z	3.995(6)	
Cl41	x, 1+y, z	C217		x, y, z	3.600(8)	
Cl41	x, 1+y, z	C218		x, y, z	3.511(8)	
C612	x, 1+y, z	C218		x, y, z	3.465(9)	
C612	x, 1+y, z	C219		x, y, z	3.453(9)	
C611	x, 1+y, z	C219		x, y, z	3.491(9)	
O63	x, 1+y, z	C219		x, y, z	3.669(9)	
Cl45	x, 1+y, z	C228		x, y, z	3.367(6)	
Cl45	x, 1+y, z	C227		x, y, z	3.630(5)	
O65	x, 1+y, z	C229		x, y, z	3.660(6)	

Tableau 6 :

Schéma de numérotation atomique pour la géométrie complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{TRISPHAT})_2$, les contacts intermoléculaires (distances, angles) entre cations et anions TRISPHAT.

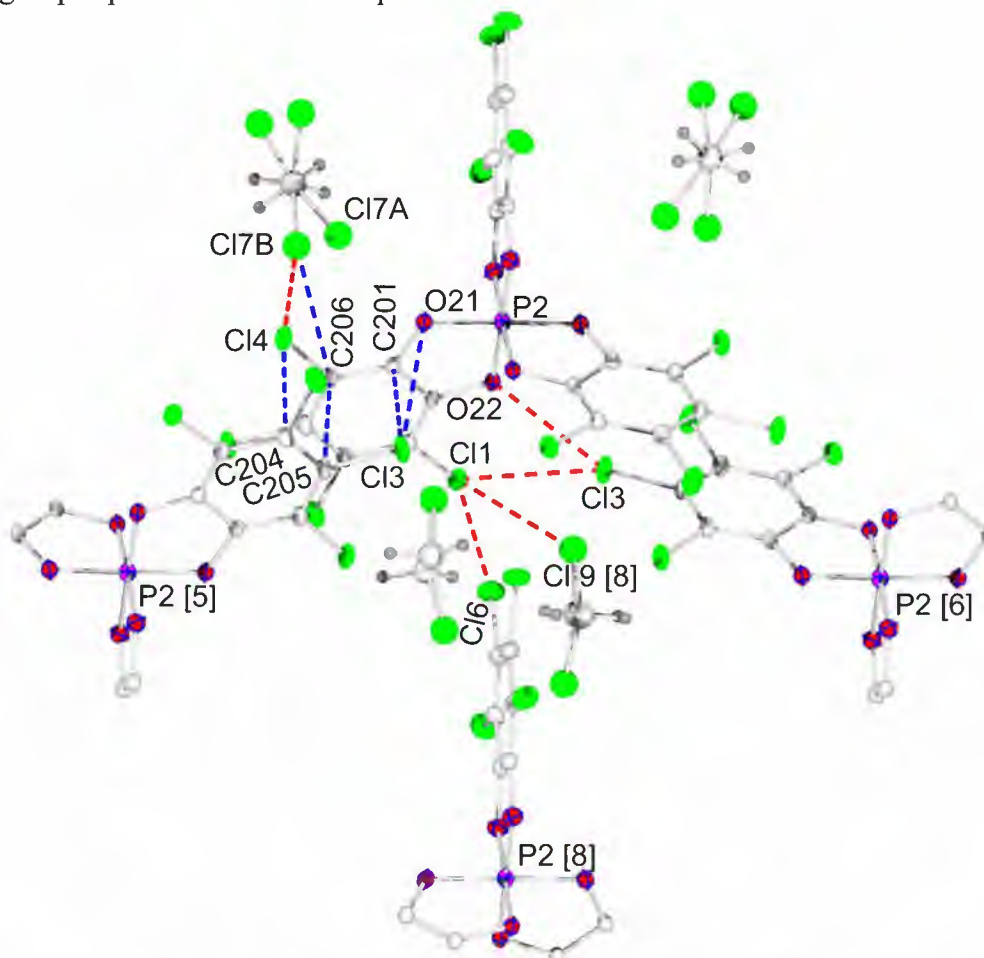


Atom 1	Position	Atom 2	Position	Distance (Å)	Angle (°)
1 st face					
P2	$x, y, -1+z$	Fe1	x, y, z	6.148(2)	
O25	$x, y, -1+z$	C120	x, y, z	3.383(7)	
O25	$x, y, -1+z$	H120	x, y, z		128.0(3)
Cl12	$x, y, -1+z$	C120	x, y, z	3.749(7)	
Cl12	$x, y, -1+z$	H120	x, y, z		124.1(4)
O21	$x, y, -1+z$	C130	x, y, z	3.349(6)	
O21	$x, y, -1+z$	H130	x, y, z		122.6 (3)
Cl4	$x, y, -1+z$	C130	x, y, z	3.540(6)	
Cl4	$x, y, -1+z$	H130	x, y, z		133.1(4)
O23	$x, y, -1+z$	C140	x, y, z	3.280(7)	
O23	$x, y, -1+z$	H140	x, y, z		108.2(3)
Cl8	$x, y, -1+z$	C140	x, y, z	3.535(6)	
Cl8	$x, y, -1+z$	H140	x, y, z		134.7(3)
O21	$x, y, -1+z$	C120	x, y, z	3.586(8)	
C201	$x, y, -1+z$	C119	x, y, z	3.54(1)	
C206	$x, y, -1+z$	C119	x, y, z	3.57(1)	
C206	$x, y, -1+z$	C118	x, y, z	3.62(1)	
Cl4	$x, y, -1+z$	C118	x, y, z	3.623(8)	
Cl4	$x, y, -1+z$	C117	x, y, z	3.623(8)	
O23	$x, y, -1+z$	C130	x, y, z	3.648(7)	
C207	$x, y, -1+z$	C129	x, y, z	3.529(9)	
C212	$x, y, -1+z$	C129	x, y, z	3.622(9)	
C212	$x, y, -1+z$	C128	x, y, z	3.546(9)	
Cl8	$x, y, -1+z$	C128	x, y, z	3.616(8)	
Cl8	$x, y, -1+z$	C127	x, y, z	3.619(7)	
O25	$x, y, -1+z$	C140	x, y, z	3.633(6)	
O25	$x, y, -1+z$	C139	x, y, z	3.422(7)	
C213	$x, y, -1+z$	C139	x, y, z	3.509(8)	
C218	$x, y, -1+z$	C138	x, y, z	3.468(9)	
Cl12	$x, y, -1+z$	C137	x, y, z	3.551(6)	
2 nd face					

P3	1-x, 1-y, 1-z	Fe1		x, y, z	6.152(2)
O33	1-x, 1-y, 1-z	C111		x, y, z	3.289(7)
O33	1-x, 1-y, 1-z	H111	C111	x, y, z	117.3(3)
Cl20	1-x, 1-y, 1-z	C111		x, y, z	3.535(6)
Cl20	1-x, 1-y, 1-z	H111	C111	x, y, z	130.0(4)
O31	1-x, 1-y, 1-z	C121		x, y, z	3.462(8)
O31	1-x, 1-y, 1-z	H121	C121	x, y, z	121.6(4)
Cl16	1-x, 1-y, 1-z	C121		x, y, z	3.703(8)
Cl16	1-x, 1-y, 1-z	H121	C121	x, y, z	140.1(4)
O35	1-x, 1-y, 1-z	C131		x, y, z	3.302(7)
O35	1-x, 1-y, 1-z	H131	C131	x, y, z	134.7(3)
Cl24	1-x, 1-y, 1-z	C131		x, y, z	3.562(6)
Cl24	1-x, 1-y, 1-z	H131	C131	x, y, z	121.4(40)
O35	1-x, 1-y, 1-z	C111		x, y, z	3.587(8)
O35	1-x, 1-y, 1-z	C112		x, y, z	3.577(9)
C313	1-x, 1-y, 1-z	C112		x, y, z	3.454(9)
C318	1-x, 1-y, 1-z	C113		x, y, z	3.38(1)
Cl24	1-x, 1-y, 1-z	C113		x, y, z	3.563(8)
Cl24	1-x, 1-y, 1-z	C114		x, y, z	3.406(7)
O31	1-x, 1-y, 1-z	C131		x, y, z	3.499(6)
O31	1-x, 1-y, 1-z	C132		x, y, z	3.629(7)
C301	1-x, 1-y, 1-z	C132		x, y, z	3.581(8)
C306	1-x, 1-y, 1-z	C132		x, y, z	3.639(9)
Cl16	1-x, 1-y, 1-z	C133		x, y, z	3.632(6)
O33	1-x, 1-y, 1-z	C121		x, y, z	3.650(8)
O33	1-x, 1-y, 1-z	C122		x, y, z	3.636(8)
C307	1-x, 1-y, 1-z	C122		x, y, z	3.549(9)
C312	1-x, 1-y, 1-z	C122		x, y, z	3.61(1)
C312	1-x, 1-y, 1-z	C123		x, y, z	3.496(9)
Cl20	1-x, 1-y, 1-z	C123		x, y, z	3.502(7)
Cl20	1-x, 1-y, 1-z	C124		x, y, z	3.536(7)

Tableau 7 :

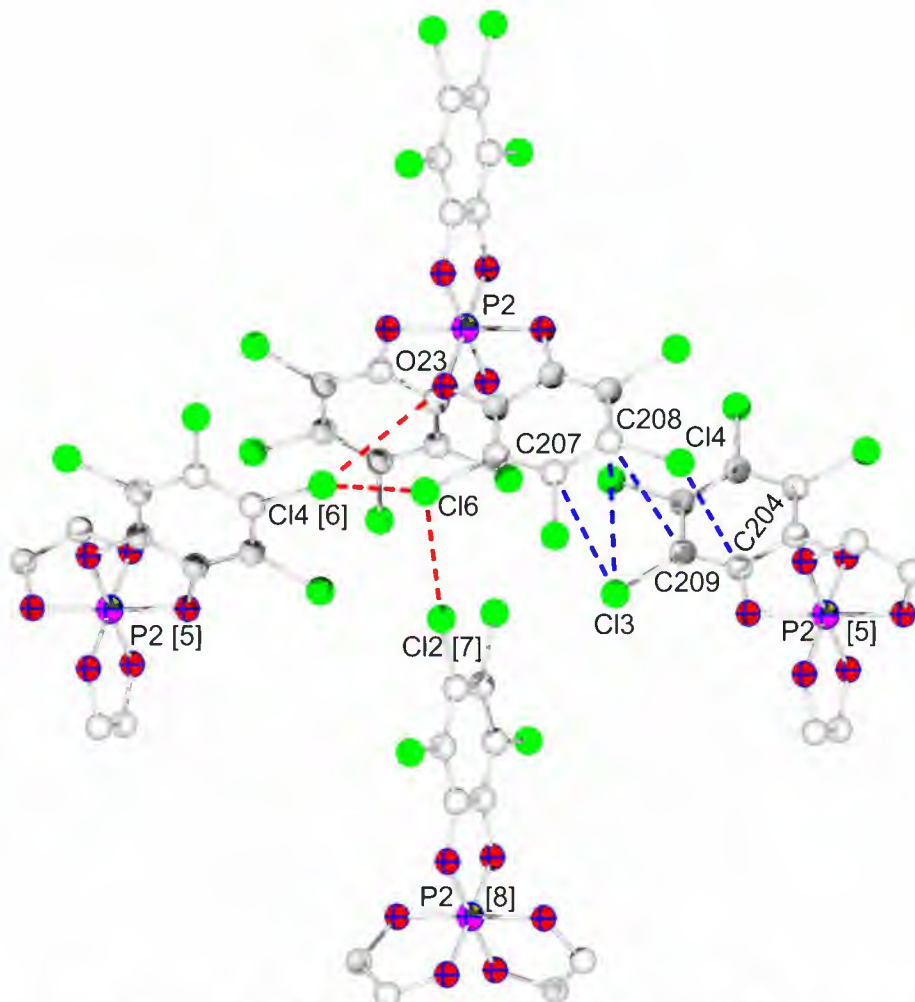
Schéma de numérotation des atomes, contacts intercouches (en rouge Cl---Cl et Cl---O, en bleu contacts π -empilement) entre les anions TRISPHAT et les molécules de solvant pour les complexes : $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{TRISPHAT})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$. L'opération de symétrie correspondante pour le groupe spatial Ccca1 est indiquée entre crochets..



Atom 1	Position	Atom 2	Atom 3	Position	Distance (Å)	Angle(°)
Complex 8. $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_6$						
Cl1	x, y, z	Cl6 [8]		$1/2 - x, y, 1/2 + z$	3.347(1)	
Cl1	x, y, z	Cl9 (CH_2Cl_2)		$1/2 - x, y, 1/2 + z$	3.483(3)	
Cl1	x, y, z	Cl3 [6]		$-1/2 + x, y, 2 - z$	3.369(1)	
O22	x, y, z	Cl3 [6]		$-1/2 + x, y, 2 - z$	3.192(2)	
Cl4	x, y, z	Cl7B (CH_2Cl_2)		x, y, z	3.384(8)	
C206	x, y, z	Cl7B (CH_2Cl_2)		x, y, z	3.352(7)	
C201	x, y, z	Cl3 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.478(3)	
C206	x, y, z	Cl3 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.623(3)	
C206	x, y, z	C205 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.601(4)	
Cl4	x, y, z	C205 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.515(3)	
Cl4	x, y, z	C204 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.536(3)	
O21	x, y, z	Cl3 [5]		$1 - x, -y, 2 - z$	3.570(2)	

Tableau 8 :

Schéma de numérotation des atomes, contacts intercouches entre les anions TRISPHAT pour le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{TRISPHAT})_2(\text{AcOEt})_6(\text{MeOH})_2$. L'opération de symétrie correspondante pour le groupe spatial $Ccca$ est indiquée entre crochets.



Atom 1	Position	Atom 2	Atom 3	Position	Distance (Å)	Angle(°)
Complex 9. (AcOEt) ₆ (MeOH) ₂						
Cl6	x,y,z	Cl2 [7]		x,1-y,1/2+z	3.314(1)	
Cl6	x,y,z	Cl4 [6]		1/2+x,y,2-z	3.4448(9)	
O23	x,y,z	Cl4 [6]		1/2+x,y,2-z	3.354(2)	
C207	x,y,z	Cl3 [5]		-x,1-y,2-z	3.561(3)	
C208	x,y,z	Cl3 [5]		-x,1-y,2-z	3.695(3)	
C208	x,y,z	C209 [5]		-x,1-y,2-z	3.578(4)	
Cl4	x,y,z	C209 [5]		-x,1-y,2-z	3.500(3)	
Cl4	x,y,z	C204 [5]		-x,1-y,2-z	3.452(2)	
Cl6	x,y,z	C104 (cation)		x,y,1+z	3.684(3)	
Cl6	x,y,z	H104 (cation)	C104	x,y,1+z		147.3(2)
Cl6	x,y,z	C103 (cation)		1/2-x,1/2-y,1-z	3.733(3)	
Cl6	x,y,z	H103 (cation)	C103	1/2-x,1/2-y,1-z		156.6(2)

Tableau 9 :

Détermination de la fréquence des groupes spatiaux Sohncke pour différentes familles de structures rapportées dans la base de données Cambridge Structural version 5.30, mise à jour 4 (septembre 2009) (total de 494228 structures).

Type of structure	3D coordinates available	No metal	>1 Metal (M)	>1 Transition Metal (TM)	>1 (M)L ₆	>1 (TM)L ₆	>1 (TM)N ₆	>1 FeL ₆	>1 FeN ₆	>1 MnN ₆	>1 CoN ₆	>1 RuN ₆
Total	454592	179248	275344	228055	101927	90216	8357	10120	1712	462	1645	973
Sohncke spacegroups	76714	48677	28037	23216	9674	8527	960	778	159	36	317	90
Percentage	16.9	27.2	10.2	10.2	9.49	9.45	11.5	7.68	9.29	7.79	19.3	9.25

Tableau 10 :

Mêmes fréquences mais à l'exclusion des structures polymères et des structures pour lesquelles $R_1 > 0,075$.

Type of structure	3D coordinates available	No metal	>1 Metal (M)	>1 Transition Metal (TM)	>1 (M)L ₆	>1 (TM)L ₆	>1 (TM)N ₆	>1 FeL ₆	>1 FeN ₆	>1 MnN ₆	>1 CoN ₆	>1 RuN ₆
Total	364050	152932	211118	177117	73783	65896	6117	7473	1266	322	1233	737
Sohncke spacegroups	63379	41829	21550	18164	6909	6154	691	569	127	23	231	66
Percentage	17.4	27.4	10.2	10.3	9.36	9.34	11.3	7.61	10	7.14	18.7	8.96

Tableau 11

Liste alphabétique REFCODE pour les complexes $M(tpy)_2$, $M(4-tpyOH)_2$, $M(1-bpp)_2$ et $M(3-bpp)_2$, avec R₁, symbole et numéro du groupe spatial, valeurs Z et Z', température d'étude, année de publication, formule abrégée, Δ/Λ confirmation, angle signé correspondant θ entre plans moyens MN₃, et spin rapporté de l'État. Les complexes dans les groupes spatiaux de Sohncke sont indiqués en caractères gras.

REFCODE	R ₁	Spacegroup	Z	Z'	T(K)	Year	Formula	Δ/Λ	θ (°)	SS	
M(tpy) ₂											
BEJPUB	4.8	P-421c	114	2	0.25	295	1982	[Cu(tpy) ₂](PF ₆) ₂	/	±90	
BEJPUB01	8.09					293	2004		/	±90	
BETRUO	4.79	P212121	19	4	1	296	2003	[Fe(tpy) ₂][FeCl ₄] ₂ (CH ₂ Cl) ₂	Δ	-89.56(33)	
BIKJUA	11.2	P212121	19	4	1	295	1982	[Ni(tpy) ₂](PF ₆) ₂	Δ	-88.67(54)	
BINZAA	4.95	I41/a	88	8	0.5	180	2004	[Ni(tpy) ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	/	±90	
BIYJOI01	3.49	P42/n	86	2	0.25	243	2001	[Co(tpy) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	/	±90	
CAPRIU	6.9	P-1	2	2	1	295	1983	[Co(tpy) ₂]Cl ₃ (H ₂ O) ₁₁	Δ/Λ	±89.48(3)	
CAPSAN	4.9	I41/a	88	8	0.5	295	1983	[Co(tpy) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O)	/	±90	
CASXID	3.5	P42/n	86	2	0.25	120	1983	[Co(tpy) ₂](H ₂ O) ₂	/	±90	
CASXID01	5.1					295	1983		/	±90	
CAZJUJ	5.6	P21/c	14	4	1	294	2005	[Ru(tpy) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₈	Δ/Λ	±89.76(13)	
CIVBUF	6.95	Cc	9	4	1	173	2007	{[Co(tpy) ₂][(μ ₂ -C ₂ O ₄) ₂ Cl(H ₂ O)Mn(C ₂ O ₄)Cr](H ₂ O)(MeOH) _{0.5}] _n }	Δ/Λ	±89.68(19)	
CIVCAM	11.25	P21/n	14	4	1	113	2007	{[Co(tpy) ₂][(μ ₂ -C ₂ O ₄ -K ⁺) ₄ (μ ₂ -C ₂ O ₄ -K ⁺) ₂ (H ₂ O) ₂ Mn ₂ Cr ₂](H ₂ O) ₅ (MeOH) _{0.5}] _n }	Δ/Λ	±89.28(25)	
DANMOU	4.8	P21	4	2	1	295	1985	[Fe(tpy) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O)	Λ	+89.44(16)	
EYIMOO	5.79	P-1	2	2	1	293	2004	[Zn(tpy) ₂](S ₂ O ₈) ₂ (H ₂ O) ₂ (DMF)	Δ/Λ	±89.20(12)	
FADJAW	5.8	I41/a	88	8	0.5	295	1986	[Co(tpy) ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	/	±90	
FIWNOP	4.16	P21/n	14	4	1	293	2005	[Ni(tpy) ₂](TCNQ) ₂	Δ/Λ	±88.41(3)	
FIWNIV	4.96	P21/c	14	4	1	293	2005	[Cu(tpy) ₂](TCNQ) ₂	Δ/Λ	±89.42(15)	
FOHQAU	3.4	P21/c	14	4	1	173	1999	[Ir(tpy) ₂](PF ₆) ₃	Δ/Λ	±89.75(5)	
GOGDIP	3.4	I41/a	88	8	0.5	295	1998	[Ru(tpy) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) _{1.1}	/	±90	
GOGDOV	4.9	P21/n	14	4	1	295	1998	[Os(tpy) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	Δ/Λ	±89.76(19)	
IFASIS	2.74	P21/c	14	4	1	90	2008	{[Co(tpy) ₂][(μ ₁₀ -H ₆ C ₃ O ₈ P ₂) ₂ (μ ₂ -OH)(μ ₂ -O) ₄ O ₁₀ Mo ₅](H ₂ O)) _n }	Δ/Λ	±89.82(8)	
LIDTVO	3.45	P42/n	86	2	0.25	298	2007	[Zn(tpy) ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	/	±90	
LOCREA	5.86	P21/c	14	4	1	295	1999	[Ru(tpy) ₂](PF ₆) ₃ (acetone)	Δ/Λ	±87.92(19)	
LOCRIE	3.72	Fdd2	43	32	2	153	1999	[Ru(tpy) ₂]	Δ/Λ	±84.76(19),	

MEVSEL	5.3	P21/c	14	4	1	293	2001	[Mn(<i>tpy</i>) ₂](S ₄ O ₆)(H ₂ O) ₃	Δ/Λ	±84.81(17)	
NACPOW	5.78	Pbcn	60	4	0.5	295	1996	[Co(<i>tpy</i>) ₂](BPh ₄) ₂ (PhNO ₂)	Δ/Λ	±89.63(8)	
NELKEU	6.29	I41/a	88	8	0.5	293	2001	[Cu(<i>tpy</i>) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O)	/	±86.92(12)	
RAHDAG	3.41	P-1	2	2	1	293	2004	[Ni(<i>tpy</i>) ₂][(μ ₂ -Cl) ₂ (CN) ₄ Hg ₂]	Δ/Λ	±90.00(22)	
SAVPUB	2.44	Pnca	60	4	0.5	173	2005	[Zn(<i>tpy</i>) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	Δ/Λ	±87.58(6)	
SIBWEF	6.8	P-1	2	2	1	295	1990	[Cu(<i>tpy</i>) ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₃]	Δ/Λ	±85.78(17)	
SIWFIN	6.5	P-1	2	2	1	153	1991	[Mn(<i>tpy</i>) ₂](I ₃) ₂	Δ/Λ	±88.62(34)	
SUVGAR	5.43	P41	76	8	2	100	1999	[Ru(<i>tpy</i>) ₂](PF ₆) ₂ (MeCN) ₂	Λ,Λ	+88.74(16), +88.34(15)	
TERPCO	12	P-1	2	2	1	295	1976	[Co(<i>tpy</i>) ₂](NCS) ₂ (H ₂ O) ₂	Δ/Λ	±87.70(1)	
TERPCO01	6.4					295	1976		Δ/Λ	±87.93(1)	
TERPCR	5.9	Cc	9	4	1	295	1979	[Cr(<i>tpy</i>) ₂](ClO ₄) ₃ (H ₂ O)	Δ/Λ	±86.48(4)	
TERPCR10	5.2					295	1982		Δ/Λ	±86.63(4)	
TERPYC01	6.6	I41/a	88	8	0.5	295	1978	[Cu(<i>tpy</i>) ₂](NO ₃) ₂	/	±90	
TPYCOB	9	P-1	2	2	1	295	1974	[Co(<i>tpy</i>) ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₃]	Δ/Λ	±87.27	
ULEHUO	5.58	P-1	2	2	1	295	2003	[Fe(<i>tpy</i>) ₂](C ₆ Cl ₄ O ₂)(H ₂ O) ₆	Δ/Λ	±89.94(9)	
VIPMOX	3.73	P21/n	14	4	1	150	2007	{[Co(<i>tpy</i>) ₂][(μ ₂ -I) ₄ Bi ₂]} _n	Δ/Λ	±89.78(21)	
VIPMUD	2.62	P21/n	14	4	1	150	2007	{[Fe(<i>tpy</i>) ₂][(μ ₂ -I) ₄ Bi ₂]} _n	Δ/Λ	±89.75(15)	
VOQFUD	6.11	P21/n	14	4	1	293	2009	[Co(<i>tpy</i>) ₂](C(CN) ₃) ₂	Δ/Λ	±89.40(7)	
XAHLIC	5.03	P21/n	14	4	1	223	2004	[Mn(<i>tpy</i>) ₂](I ₃) ₂ (H ₂ O) ₃	Δ/Λ	±89.97(7)	
XALVOU	5.67	P21/n	14	4	1	150	2005	[Ni(<i>tpy</i>) ₂](PF ₆) ₂ (DMF)	Δ/Λ	±89.05(6)	
XAJVUA	7.4	P212121	19	4	1	150	2005	[Ni(<i>tpy</i>) ₂](PF ₆) ₂ (acetone)	Δ	-89.08(10)	
XAMMUU	5.45	I41/a	88	8	0.5	173	2005	[Ni(<i>tpy</i>) ₂](NO ₃) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	/	±90	
XENWAO	5.07	P43	78	4	1	243	2001	[Mn(<i>tpy</i>) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	Δ/Λ	+90.00(11)	
XENWES	4.35	P21	4	2	1	243	2001	[Fe(<i>tpy</i>) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) _{0.5}	Δ	-89.30(7)	
XIPDOP	6.23	P-1	2	4	2	293	2001	[Ni(<i>tpy</i>) ₂](S ₂ O ₆)(H ₂ O) ₄	Δ/Λ	±88.90(10), ±89.89(9)	
YEZDIR	7.21	P21212	18	2	0.5	293	2007	{[Ni(<i>tpy</i>) ₂][(μ ₂ -CN) ₆ (μ ₂ -NCS) ₂ Cu ₆]} _n	Λ	+86.60(20)	
YEZDOX	7.7	P21212	18	2	0.5	293	2007	{[Co(<i>tpy</i>) ₂][(μ ₂ -CN) ₆ (μ ₂ -NCS) ₂ Cu ₆]} _n	Δ	-86.43(20)	
ZARNIP	6.5	P21	4	2	1	295	1995	[Ni(<i>tpy</i>) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O)	Λ	+89.82(24)	
ZIMBUS	5.2	P21/n	14	4	1	295	1995	[Fe(<i>tpy</i>) ₂][(C ₅ H ₃ N(COO) ₂) ₂ Fe] ₂ (MeOH) ₂	Δ/Λ	±89.42(15)	

M(4-*tpyOH*)₂

CAPXUN	5.3	P-1	2	2	1	294	2005	[Fe(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂ (H ₂ O)	Δ/Λ	±88.88(7)	
CAPYEE	4.1	P-1	2	2	1	294	2005	[Ru(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂ (H ₂ O)	Δ/Λ	±88.19(8)	
CAPYIC	5.1	P21	4	2	1	294	2005	[Cu(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂ (H ₂ O)	Δ	-89.32(12)	
CAPYOI	4.6	P212121	19	4	1	294	2005	[Ni(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂	Λ	+89.65(13)	
MIWQAL	4.65	P21/n	14	4	1	150	2008	[Mn(4-<i>tpyOH</i>) ₂](ClO ₄) ₂	Δ/Λ	±89.56(4)	
MIWQAL01	3.3					100			Δ/Λ	±89.55(4)	
NAVSEX	3.94	P-1	2	2	1	173	2005	[Ni(4-<i>tpyOH</i>) ₂](N(CN) ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	Δ/Λ	±89.87(5)	
PEJHOC	6.59	P21	4	2	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂ (H ₂ O)	Δ	-89.45(11)	
PEJHOC01	9.5	P-1	2	2	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄) ₂ (H ₂ O)	Δ/Λ	±88.38(19)	
PEJHUI	5.3	P-1	2	2	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](BF ₄)(SiF ₆) _{0.5} (MeOH)	Δ/Λ	±88.66(7)	
PEJHUI01	4.98					105			Δ/Λ	±88.78(6)	
PEJJAQ	8.45	P21/c	14	4	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](SiF ₆)(MeOH) ₃ (H ₂ O)	Δ/Λ	±88.13(11)	
PEJJEU	6.91	P21/c	14	4	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂][(SCN) ₄ Co](MeOH) _{0.5}	Δ/Λ	±89.57(14)	
PEJJIY	4.78	P21/c	14	4	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](I ₃) ₂ (H ₂ O) ₅	Δ/Λ	±89.42(19)	
PEJJOE	4.88	P21/c	14	4	1	293	2006	[Co(4-<i>tpyOH</i>)(4-<i>tpyO</i>)](PF ₆)	Δ/Λ	±88.01(8)	
WOWZEN	4.68	P21	4	2	1	295	2001	[Co(4-<i>tpyOH</i>) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O)	Λ	+89.42(13)	

M(1-*bpp*)₂

ADIYOB	5.07	P212121	19	8	2	150	2002	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](BF ₄) ₂ (MeNO ₂) _{2.5} (H ₂ O)	Λ,Λ	+87.74(9), -89.62(11)	
ADIYUH	3.35	C2/c	15	4	0.5	120	2002	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](PF ₆) ₂	Δ/Λ	±73.42(3)	
CIDJAB	4.56	P21	4	2	1	300	2007	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](ClO ₄) _{0.44} (BF ₄) _{1.56}	Λ	+89.55(7)	
CIDJAB01	4.97					150			Λ	+89.91(7)	
CIDJEF	5.01	P21	4	2	1	300	2007	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](ClO ₄) _{1.13} (BF ₄) _{0.87}	Δ	-89.80(7)	
CIDJEF01	3.98					150			Δ	-89.82(6)	
CIDJEF02	3.18	C2/c	15	4	0.5	150	2007	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](ClO ₄) _{1.88} (BF ₄) _{0.32}	Δ/Λ	±75.08(4)	
ECELA	4.89	P2/c	13	4	1	150	2006	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](I ₃) _{1.5} I _{0.5}	Δ/Λ	±86.29(11)	
ECELEE	4.39	Pca21	29	8	2	300	2006	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂][(C ₂ H ₁₁ BO ₂) ₂ Co] ₂ (MeNO ₂) _{0.75}	Δ/Λ	±88.54(14)	
ECELEE01	7.65					150			Δ/Λ	±88.56(20)	
GAPSA	3.76	C2/c	15	4	0.5	150	2005	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](ClO ₄) ₂	Δ/Λ	±75.68(4)	
GAPSO	2.91	C2/c	15	4	0.5	150	2005	[Fe(1-<i>bpp</i>) ₂](SbF ₆) ₂	Δ/Λ	±73.69(5)	
NEQZUE	2.59	P21	4	2	1	150	2001	[Ni(1-<i>bpp</i>) ₂](BF ₄) ₂	Λ	+89.86(4)	
NERBIV	4.63	P21	4	2	1	290	2001	[Co(1-<i>bpp</i>) ₂](BF ₄) ₂	Δ	-89.89(8)	
PEFQIA	4.78	P21	4	2	1	223	1998	[Cu(1-<i>bpp</i>) ₂](BF ₄) ₂	Λ	+89.65(18)	

PEFQIA01	2.24		4	2	1	50	1999		Δ	-89.79(4)	
PEFQIA02	2.72		4	6	3	31			$\Delta\Delta\Delta$	-89.46(6), -89.97(6), -89.77(6)	
PEFQIA03	5.29		4	2	1	350	2002		Δ	+89.78(11)	
PEFQIA04	4.54					300			Δ	+89.83(9)	
PEFQIA05	4.55					250			Δ	+89.83(9)	
PEFQIA06	4.8					200			Δ	+89.92(9)	
PEFQIA07	4.34					150			Δ	+89.88(7)	
PEFQIA08	2.17					100			Δ	-89.82(3) ^[1]	
XENBEX	4	P21	4	2	1	295	2001	$[\text{Fe}(1\text{-}b\text{pp})_2](\text{BF}_4)_2$	Δ	-89.61(6)	
XENBEX01	4.46					375			Δ	-89.82(6)	
XENBEX02	4.62					240			Δ	-89.78(9)	
XENBEX03	3.11					150			Δ	-89.92(5)	
XENBEX04	3.15					30	2003		Δ	-89.95(5)	LS
XENBEX05	2.96					30			Δ	-88.33(4)	HS
XENBEX06	3.35					300	2007		Δ	-89.66(4)	HS
XENBEX07	2.98					150			Δ	-89.91(5)	LS
XIMSIV	4.61	P21	4	2	1	250	2002	$[\text{Zn}(1\text{-}b\text{pp})_2](\text{BF}_4)_2$	Δ	-89.99(8)	
XIMSIV01	5.14					300			Δ	-89.77(10)	
XIMSIV02	3.84					200			Δ	-89.63(7)	
XIMSIV03	4.57					150			Δ	-89.55(8)	
XIMSIV04	4.01					150			Δ	+89.49(7) ^[2]	
XIMSIV05	4.35					150			Δ	-89.17(7)	
M(3-bpp)₂											
CAZJET	6.3	Pba2	32	4	1	294	2005	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	Δ/Δ	$\pm 89.90(25)$	
CAZJOD	5.2	Pba2	32	4	1	294	2005	$[\text{Ru}(3\text{-}b\text{pp})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	Δ/Δ	$\pm 89.81(25)$	
EDATOT	12.81	P21/n	14	4	1	150	2007	$\{[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)_6\text{Cr}_2\text{Mn}_2](\text{pyridine})(\text{MeOH})\}_n$	/	/	
GIVZAN	7.59	P-1	2	2	1	180	2007	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}]_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	Δ/Δ	$\pm 89.98(17)$	
GIVZER	4.45	P-1	2	4	2	180	2007	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}]_2(\text{MeOH})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	Δ/Δ	$\pm 88.21(6)$, $\pm 89.21(6)$	
GIVZIV	8.15	P21/a	14	4	1	180	2007	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}]_2(\text{MeOH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$	Δ/Δ	$\pm 84.31(18)$	
ILACON	6.83	Pca21	29	4	1	293	2003	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$	Δ/Δ	$\pm 88.83(18)$, $\pm 89.71(18)$	
ILACUT	4.99	Pca21	29	4	1	293	2003	$[\text{Co}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	Δ/Δ	$\pm 89.95(9)$, $\pm 89.58(9)$	
ILADAA	4.59	Pca21	29	4	1	293	2003	$[\text{Ni}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	Δ/Δ	$\pm 89.89(7)$, $\pm 89.74(7)$	
LAQYIM	4.19	P-1	2	4	2	180	2005	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Δ/Δ	$\pm 86.69(9)$, $\pm 86.62(8)$	
LAQYIM01	5.38	P-1	2	2	1	180	2005	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Δ/Δ	$\pm 86.70(9)$	
MITJU	5.53	C2/c	15	8	1	150	2008	$[\text{Ru}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{PF}_6)_2(\text{MeCN})_2(\text{Et}_2\text{O})_2$	Δ/Δ	$\pm 89.95(9)$	
MOLVOY	3.9	P21/c	14	2	0.5	293	2002	$[\text{Cu}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{BF}_4)_2(\text{SiF}_6)(\text{MeOH})_6$	Δ/Δ	$\pm 89.72(6)$	
NEMSAZ	8.2	P-1	2	2	1	294	2000	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Δ/Δ	$\pm 89.71(18)$	
NEMSED	3.5	P-1	2	2	1	294	2000	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{NCSe})_2$	Δ/Δ	$\pm 89.80(8)$	
NEMSIH	5.6	Pn	7	8	4	294	2000	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{NCSe})_2(\text{MeNO}_2)_{0.25}(\text{H}_2\text{O})$	Δ/Δ	$\pm 88.95(32)$	
NUPNIV	4	P-1	2	2	1	295	1997	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	Δ/Δ	$\pm 88.84(8)$	
UJEDOC	4.4	Pnca	60	8	1	100	2003	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{CN})_6(\text{NO})\text{Fe}]$	Δ/Δ	$\pm 86.40(3)$	
UJEDOC01	3.4	P4/ncc	130	4	0.25	294	2003		Δ/Δ	$\pm 82.32(9)$	
WEYVUR	2.5	P-1	2	2	1	295	1994	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$	Δ/Δ	$\pm 89.90(11)$	
WEYWAY	7.1	C2/c	15	8	1	295	1994	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2](\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	Δ/Δ	$\pm 88.92(17)$	
SOJKUY	5.82	P21/c	14	4	1	180	2008	$[\text{Fe}(3\text{-}b\text{pp})_2][(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{Se}_2)_2\text{Cu}]_2(\text{MeCN})_3$	Δ/Δ	$\pm 86.26(21)$	

Notes : 1] La structure PEFQIA08 a été mesurée sur un cristal différent de PEFQIA03 à 07 (voir habit de cristal).

2] La structure XIMSIV04 a été mesurée sur un cristal différent de XIMSIV à XIMSIV05 (voir habit de cristal).